



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

235581
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 K 5/34

(22) Prihlásené 03 09 83
(21) (PV 6518-83)

(40) Zverejnené 13 08 84

(45) Vydané 15 02 87

(75)
Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE, DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA,
TRUCHLIK ŠTEFAN RNDr., ŽILINA, MIKEL MIROSLAV, BISKUPICE,
ŠUBERT JIŘÍ, GOTTWALDOV, POLIEVKA MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA,
KABÁTOVÁ VIERA ing., LETZ ŠTEFAN ing., ŽILINA, GAŠKO PAVOL ing.,
STRÁŽSKE, PROCHÁZKA BOHUMIL ing., FRIDRICH FRANTIŠEK ing.,
MICHALOVCE, BARŇÁK ŠTEFAN ing., HUMENNÉ,
TANUŠKOVÁ KORNÉLIA ing., BRATISLAVA

(54) Nadúvadlo na báze zmesi 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-
-tetraazacyklooktánu s azodikarbonamidom

1

2

Vynález sa týka výroby nadúvadla na báze zmesi 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu s azodikarbonamidom, pričom nadúvadlo môže obsahovať i modifikujúce zložky. Hmotnostný pomer nitrózoamínovej zložky k azodikarbonamidu sa pohybuje od 10:1 do 1:1 a pomer hmotností oboch aktívnych zložiek k ostatným zložkám nadúvadla je väčší, ako 0,5:1. Nadúvadlo je použiteľné na ťahčenie produktov gumárenskej, no predovšetkým však plastikárskej technológie.

Vynález sa týka výroby nadúvadla na báze zmesi 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu s azodikarbonamidom.

Lahčenie rôznych výrobkov z gumy alebo plastických hmôt je atraktívne nielen z hľadiska úspory často drahej makromolekulárnej suroviny, ale i z hľadiska získania lepších, resp. nových užitočných vlastností produktov gumárenskej a plastikárskej technológie.

Voľba lahčiaceho činidla (nadúvadla) je daná predovšetkým povahou lahčeného materiálu a teplotným režimom jeho spracovania a v neposlednej miere potom i požadovanými užitočnými vlastnosťami finálneho výrobku. Širokému sortimentu technicky významných makromolekulárnych materiálov korešponduje pomerne široký sortiment substancií alebo zmesí na ich báze, aplikovaných ako nadúvadla. Pre danú lahčnú kompozíciu je aplikované vo veľkej väčšine jedno, menej často dve individuálne dávované nadúvadla; výroba a aplikácia nadúvadiel na báze dvoch či viacerých aktívnych zložiek je v technickej praxi veľmi málo rozšírená.

Tento vynález sa týka výroby zmesného nadúvadla s aktívnymi zložkami 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánom a azodikarbonamidom, pričom nadúvadlo môže obsahovať i ďalšie — modifikujúce zložky. Hmotnostný pomer prvej menovanej aktívnej zložky ku druhej je 10:1 až 1:1 a pomer hmotností oboch aktívnych zložiek k ostatným zložkám nadúvadla je väčší, ako 0,5:1.

Výhodou tohto vynálezu je predovšetkým možnosť voľbou vzájomného pomeru aktívnych zložiek, kvality a kvantity modifikujúcich aditív, v pomerne širokom rozmedzí ovplyvňovať užitočné vlastnosti rezultujúceho nadúvadla. Pritom sa dá súčasne doceliť veľmi jemná štruktúra pórov v lahčenom materiáli, ktorú nie je možné dosiahnuť aplikáciou technicko-ekonomicky dostupného 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu samotného. Pri aplikácii nadúvadla podľa tohto vynálezu v gumárenskej technológii figuruje azodikarbonamid súčasne ako dezodoračná zložka, čo je ďalšou výhodou vynálezu.

Ako modifikujúce zložky je pri výrobe nadúvadla podľa tohto vynálezu možné aplikovať aditíva, bežné pri výrobe nadúvadiel na báze 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, s výhodou však vodone rozpustné močovinoformaldehydové kondenzáty a/alebo substance, generované od oxidu, včítanie upravených a/alebo neupravených oligomérov polyetylentereftalátu.

Získ plyných produktov z termolýzy aktívnych zložiek nadúvadla podľa tohto vynálezu je pri lahčení ovplyvniteľný aplikáciou katalyzátorov dekompozície azodikarbonamidu, ako sú akcelerátory na báze derivátov 1,2,4-triazolu, niektoré terc. amíny a pod.

Postup podľa tohto vynálezu je dokumentovaný nasledujúcimi príkladmi, ktoré však v žiadnom prípade nevyklučujú možnú variabilitu postupu.

Príklad 1

Z technického 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (kódovo ďalej označovaný DNPT) a technického azodikarbonamidu (kód ADK) je pripravená sypká zmes o obsahu (% hmot.): 71,42 % DNPT a 28,58 % ADK (hmotnostný pomer prvého ku druhému 2,49:1). Pomocou neizotermickej diferenčnej termickej analýzy (DTA), pracujúcej s rýchlosťou lineárneho vzostupu teploty 5 °C/min, meracím rozsahom 1 mV na škálu stupnice a navážkami vzorku 80 až 90 mg boli zistené počiatky exotermických rozkladov pri:

- východiskovom DNPT
134,1 °C (viď i príklad 4)
- východiskovom ADK
143,9 °C (viď i príklad 4)
- zmesi 117,5 °C

Príklad 2

Z východiskových surovín ako v príklade 1, polyetylenglykolu so strednou molekulovou hmotnosťou 600 (PEG-600) a vody je pripravená pasta o zložení (% hmot.): 54,75 percenta DNPT, 22,2 % ADK, 15,2 % PEG-600 a 7,79 % vody. Pomocou DTA ako v príklade 1 je u tejto pasty nájdené:

- počiatok exo-rozkladu 85,2 °C
- počiatok endo-zmeny
vyparovania vody 95,9 °C
- pík vyparovania vody 113,1 °C

Príklad 3

Z východiskových surovín ako v príklade 1, vodonerozpustného práškoveho močovinoformaldehydového kondenzátu, v priemere korešpondujúceho tetrametylentereftalátu, a oligomérov polyetylentereftalátu s obsahom 7,5 % hmot. etylenglykolu je pripravená polosypká zmes o zložení (% hmotnostných): 28,86 % DNPT, 11,44 % ADK, 28,86 % močovinoformaldehydového kondenzátu, 27,74 % oligomérov polyetylentereftalátu a etylenglykolu a 3,1 % vody. Pomocou DTA ako v príklade 1 je nájdený počiatok exotermického rozkladu pri 79,9 °C a jeho pík pri 129,6 °C.

Príklad 4

Z východiskových surovín ako v príklade 1, z oligomérov polyetylentereftalátu ako v príklade 3 a gumárenského kaolínu je pripravená polosypká zmes o zložení (% hmotnostných): 40 % DNPT, 20 % ADK, 20 %

kaolínu a 20 % oligomérov polyetyléntereftalátu s etylénglykolom. Pomocou DTA ako v príklade 1 je nájdený počiatok exotermického rozkladu pri 80,1 °C a jeho pík pri 130,6 °C.

Pomocou neizotermickej diferenčnej termickej analýzy na prístroji Derivatograf Q 1500 D, pracujúcim s rýchlosťou lineárneho vzostupu teploty 5 °C/min, meriacím rozsahom 0,1 mV na škálu stupnice a navážkami vzoriek 50–70 mg je u tejto zmesi nájdené:

počiatok endo-zmeny	20 °C
pík endo-zmeny	61 °C
počiatok exo-rozkladu	78 °C
pík exotermického rozkladu	173 °C

pričom z derivovaného priebehu exotermie je badateľná zmena kinetiky uvoľňovania tepla pri 123 °C (pík rozkladu 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu) a pri teplote 137 °C. Pri východiskovom azodikarbonamide je pomocou uvedeného prístroja nájdený počiatok exotermického rozkladu 150 °C s píkom tohto rozkladu pri 192 °C. Východiskový 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán (DNPT) je analogicky charakterizovaný počiatkom exotermického rozkladu pri 138 °C s píkom tohto rozkladu pri 172 °C.

Príklad 5

Z východiskových surovín ako v príklade 3 je pripravená polosypká zmes o zložení (% hmot.): 35,2 % DNPT, 4,1 % ADK, 31,1 % percenta močovinoformaldehýdového kondenzátu a 29,6 % oligomérov polyetyléntereftalátu s etylénglykolom. Pomocou DTA na prístroji Derivatograf Q 1500 D ako v príklade 4 je nájdené:

počiatok endo-zmeny	18 °C
pík endo-zmeny	70 °C
počiatok exotermického rozkladu	84 °C
pík exotermického rozkladu	184 °C

pričom z derivovaného priebehu exotermie je badateľná zmena kinetiky uvoľňovania tepla pri 126 °C (pík rozkladu DNPT) a pri teplote 153 °C.

Príklad 6

Z východiskových surovín ako v príklade 1, gumárenského kaolínu a vody je pripravená polosypká zmes o zložení (% hmot.): 40 % DNPT, 20 % ADK, 32 % kaolínu a 8 % vody. Pomocou DTA na prístroji Derivatograf Q 1500 D ako v príklade 4 je nájdené:

počiatok endo-zmeny	22 °C
pík endo-zmeny	48 °C
počiatok exotermického rozkladu	114 °C
pík exotermického rozkladu	173 °C

pričom z derivovaného priebehu exotermie je badateľná zmena kinetiky uvoľňovania tepla pri 158 °C (pík rozkladu DNPT).

Príklad 7

Z východiskových surovín ako v príklade 3 a vody je pripravená polosypká zmes o zložení (% hmot.): 29,75 % DNPT, 11,0 % ADK, 28,55 % močovinoformaldehýdového kondenzátu, 29,0 % oligomérov z výroby polyetyléntereftalátu s etylénglykolom a 1,7 % percenta vody. Pomocou DTA na prístroji Derivatograf Q 1500 D ako v príklade 4 je nájdené:

počiatok endo-zmeny	25 °C
pík endo-zmeny	68 °C
počiatok exotermického rozkladu	80 °C
prvý pík exotermického rozkladu	132 °C
druhý pík exotermického rozkladu	185 °C

Hmotnostné úbytky (integrované), korešpondujúce jednotlivým zmenám v DTA-zázname sú:

endo-zmena	5,88 %
prvá exoterma	30,88 %
druhá exoterma	17,67 %

Pomocou DTA ako v príklade 1 je nájdený počiatok exotermického rozkladu pri 79,9 °C a jeho pík pri 129,6 °C.

Príklad 8

Zmesi podľa príkladov 4, 5 a 6 sú za štandardných podmienok testované z hľadiska ľahčenia gumárenských výrobkov, a to vo vzťahu ku komerčnej dezodorovanej zmesi Chempor PC-65 (pozostáva z 65 % hmot. 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 20,5 % hmot. komplexu močoviny s metylolmočovinou, resp. metylénbismočovinou a 14,5 % hmot. vody). Je posudzované vmiešavanie nadúvadíel do gumárenskej zmesi, rastové vlastnosti, bezpečnosť vulkanizácie, dezodoračná schopnosť a štruktúra pórov. Číselné hodnoty výsledkov prezentuje tabuľka č. 1, v ktorej sú uvedené i za štandardných podmienok stanovené plynové čísla skúmaných zmesí.

Vmiešavanie zmesí podľa príkladov 4, 5 a 6 do gumárenskej zmesi na dvojvalci je dobré, len nadúvadlo podľa príkladu 4 mierne lepí na zadný valec.

Dezodoračné vlastnosti zmesí podľa príkladov 4, 5 a 6 sú porovnateľné s dezodoračnými vlastnosťami komerčnej zmesi Chempor PC-65.

Štruktúra pórov, posudzovaná na rezu ľahčenej vulkanizovanej platničky je pri zmesi podľa príkladu 4 rovnaká, ako pri aplikácii zmesi Chempor PC-65, pri zmesi podľa príkladu 6 je táto štruktúra lepšia ako v prípade aplikácie komerčnej zmesi

Chempor PC-65 a pri zmesi podľa príkladu
5 je štruktúra pórov veľmi jemná, nesrov-

nateľne lepšia, ako pri aplikácii zmesi Chem-
por PC-65.

Tabulka č. 1

Výsledky k příkladu 8

Z m e s	Plynové číslo zmesi	Plynové číslo (ml · g ⁻¹) v prepočte na 1 % hmot. sumy aktivních složek zmesi	Návažok (g) zmesi na 1 kg gumárenskéj zmesi	Rastové vlastnosti pre vulkanizáciu pri 155 °C		Spracovateľská bezpečnosť (s)
				relativny rozmer vzorky po 8 min vulkanizácie	rozmery platničiek (cm) z tvárnice 22 × 22 × 8 po 11 min vulkanizácie	
podľa příkladu 4	98,6	1,643	28,5	0,95	31,0 × 31,0 × 14,5	1080
podľa příkladu 5	82,6	2,088	43,5	0,92	28,4 × 28,4 × 13,3	900
podľa příkladu 6	102,3	1,705	28,5	0,96	30,5 × 30,6 × 15,3	1170
Chempor PC-65	115,5	1,785	24,0	1,00	32,5 × 32,5 × 15,5	768

PREDMET VYNÁLEZU

Nadúvadlo na báze zmesi 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu s azodikarbonamidom, obsahujúce prípadne i modifikujúce zložky, vyznačujúce sa tým, že hmotnostný pomer 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu k azodikarbon-

amidu je 10:1 až 1:1, s výhodou je 8,58:1 až 2:1, pričom pomer sumy hmotností aktívnych zložiek nadúvadla k sume ostatných zložiek zmesi je väčší, ako 0,5:1, s výhodou je rovný alebo väčší ako 0,64:1.