



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

227916

(11) (B1)

(22) Prihlásené 28 01 82
(21) (PV 579-82)

(51) Int. Cl.³

C 08 K 5/34

(40) Zverejnené 25 03 83

(45) Vydané 15 05 86

(75)
Autor vynálezu

DIMUN MILAN ing., MALČOVSKÝ EUGEN ing., PRIEVIDZA, MIKEL MIROSLAV,
LUDKOVICE, ŠUBERT JIŘÍ, GOTTWALDOV, ZEMAN SVATOPLUK ing.,
PROCHÁZKA BOHUMIL ing., MICHALOVCE

(54) Dezodoračná prísada

1

Vynález sa týka použitia uretánov ako dezodoračnej, popřípade i aktivujúcej prísady pri výrobe a/alebo aplikácii nadúvadla na báze 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.

V posledných rokoch sa venovala (franc. patenty 2 354 360, 2 416 243, NSR patent 2 723 446, jap. patenty 73-37 346, 73-37 347, 73-92 541, čs. patenty 121 445, 154 357, 196 956, 196 957, čs. autorské osvedčenia 227 904, 227 912, 227 914) a i nemalá pozornosť dezodorácii nadúvadiel na báze 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu. Tieto nadúvadla pri tepelnom rozklade uvoľňujú reaktívne fragmenty, ktoré vzájomnou kombináciou, resp. chemickou interakciou, s komponentmi gumárenskej zmesi vytvárajú nepríjemne páchnuce zlúčeniny dusíka. Páchnuce substancie zostávajú po rozklade v gumárenských výrobkoch, čo je jedným z nedostatkov aplikácie nadúvadiel na tejto báze.

Odstránenie nepríjemného zápachu produktov termolýzy 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu je možné v rôznom rozsahu zabrániť prídavkom látok, ktoré majú schopnosť podliehať N-Manichovej kondenzácii so štruktúrne príhodným komponentom.

Z tých, ktoré sú známe z praxe a literatúry je potrebné spomenúť použitie močoviny o jemnej zrnitosti alebo zmesi močoviny s polyolmi, melamínou, nižších vodorozpustných kondenzátov formaldehydu s močovinou alebo melamínom /dimetylolmočoviny, resp. trimetylolmelamínu) samostatne alebo v zmesi s parafinickým olejom a etylénglykolom, ďalej nitro- a kyanoguanidínu, guanidínnitrátu, guanidíntiokyanátu, kyseliny kyanúrovej, trihydrazíno-s-triazínu, tetrahydroimidazo-/4,5-d/-imidazol-2,5-/1H,3H/-diónu, aktivovaných vodnerozpustných produktov kondenzácie formaldehydu s močovinou, sulfonovaných zlúčenín lignínu, derivátov trimetylolpropánu a pod.

227916

Niektoré z uvedených dezodoračných prísad sú ťažko dostupné a ich hlavné nedostatky spočívajú v znižovaní fyzikálnej stability najmä v nepriaznivom ovplyvnení tepelnej stability, ďalej v rozvrstvení alebo segregácii, aglomerácii a tvrdnutí výrobku.

Uvedené a iné nedostatky známych dezodoračných prísad odstraňuje tento vynález, podľa ktorého je ako dezodoračnej prísady pri výrobe a/alebo aplikácii nadúvadla na báze 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, použité uretánov, s výhodou difenylmetán-4,4'-diizopropylkarbamátu, butyl-N-fenylkarbamátu, izopropyl-N-fenylkarbamátu alebo ich zmesi.

Výhodou tohto vynálezu je tá skutočnosť, že aplikované uretány sú jednak technicky ľahko dostupné a ich prídavok sa nijak zvlášť neprejaví na znížení stability. Zefektívnenie je možné docieľiť využitím odpadov z výroby uretánov. Na základe výsledkov je možné ďalej konštatovať, že v priebehu skladovania nie sú kompozície s obsahom dezodoračnej prísady náchylné aglomerovať alebo spiekať sa takým spôsobom, že by časť nadúvadla konvertovala na relatívne aglomerované tvrdé hrudy oproti požadovanému roztierateľnému nadúvadlu.

Podľa vynálezu je možné aplikovať široké rozmedzie množstva aspoň jedného uretánu, ako dezodoračnej prísady, ktoré sa väčšinou pohybuje od 0,1 až do 40 % hmot., s výhodou 5,0 až 32,0 % hmot. na celkovú hmotnosť nadúvadla.

Použitie uretánov v zmysle tohto vynálezu nebolo doposiaľ v literatúre popísané a je dokumentované nasledujúcimi príkladmi.

Pr í k l a d 1

Z technického 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu s obsahom 1,8 % hmot. vody, polypropylénového oleja so strednou molekulovou hmotnosťou 800 a difenylmetán-4,4'-diizopropylkarbamátu je v hnietiči pripravená zmes so zložením (% hmot.): 63,8 % 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 1,2 % vody, 3 % polypropylénového oleja a 32,0 % difenylmetán-4,4'-diizopropylkarbamátu. Táto zmes je sypká a svoju konzistenciu nemení ani po 6-mesačnom skladovaní pri teplote 22 až 24 °C.

Stabilita zmesi je posudzovaná na báze izotermicky špecifikovaných indukčných periód vzbuchu v teplotnom rozmedzí 190 až 220 °C a z nich vypočítaných aktivačných energií vzbuchu (E) a extrapolovanej hodnoty indukčnej periódy vzbuchu pri 100 °C (τ_{100}):

- samotná zmes: $E = 72,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\tau_{100} = 7\,675,5 \text{ s}$
- v zmesi s komponentami gumárenskej zmesi: $E = 44,99 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\tau_{100} = 500,9 \text{ s}$
- pre východzí 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán: $E = 45,33 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\tau_{100} = 744,1 \text{ s}$
- v zmesi s komponentami gumárenskej zmesi: $E = 37,90 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\tau_{100} = 210,7 \text{ s}$

Pr í k l a d 2

Z 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu a polypropylénového oleja ako v príklade 1, ďalej z difenylmetán-4,4'-dietylkarbamátu a tetraboritanu sodného je v hnetišti pripravená zmes so zložením (% hmot.): 63,8 % 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 6,33 % bezvodého tetraboritanu sodného, 6,87 % vody, 8,0 % polypropylénového oleja a 15,0 % difenylmetán-4,4'-dietylkarbamátu. Táto zmes je polopastovitá a svoju konzistenciu nemení ani po 6-mesačnom skladovaní pri teplote 22 až 24 °C. Jej stabilné charakteristiky, stanovené ako v príklade 1, sú:

- samotná zmes: $E = 70,96 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\text{Tau}_{100} = 8\,629,8 \text{ s}$

v zmesi s komponentami gumárenskej zmesi: $E = 63,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\text{Tau}_{100} = 2\,089,0 \text{ s}$

Pr í k l a d 3

Z 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu a polypropylénového oleja ako v príklade 1, gumárenského kaolínu a butyl-N-fenylkarbamátu je pripravená zmes so zložením (% hmot.): 63,8 % 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 2,2 % vody, 19,0 % kaolínu, 10,0 % butyl-N-fenylkarbamátu a 5 % polypropylénového oleja. Zmes je sypká a svoju konzistenciu nemení ani po 6-mesačnom skladovaní pri teplote 22 až 24 °C. Jej stabilné charakteristiky, stanovené ako v príklade 1, sú:

- samotná zmes: $E = 64,85 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\text{Tau}_{100} = 3\,952,1 \text{ s}$

- v zmesi s komponentmi gumárenskej zmesi: $E = 43,45 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\text{Tau}_{100} = 403,5 \text{ s}$

Pr í k l a d 4

Z 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu a kaolínu ako v príklade 3, minerálneho oleja a izopropyl-N-fenylkarbamátu je pripravená zmes so zložením (% hmot.): 78,0 % 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 9,5 % kaolínu, 1,9 % vody, 5,0 % izopropyl-N-fenylkarbamátu a 5,6 % minerálneho oleja. Zmes je sypká (nepráší) a svoju konzistenciu nemení ani po 6-mesačnom skladovaní pri teplote 22 až 24 °C. Jej stabilné charakteristiky, stanovené ako v príklade 1, sú:

- samotná zmes: $E = 61,20 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\text{Tau}_{100} = 1\,890,2 \text{ s}$

- v zmesi s komponentami gumárenskej zmesi: $E = 39,81 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\text{Tau}_{100} = 326,8 \text{ s}$

Pr í k l a d 5

Vplyv nadúvadíel podľa príkladov 1, 2 a 3 na vulkanizačný systém gumárenskej zmesi je sledovaný vo vzťahu ku komerčnému výrobku Chempor PC-65 (obsahuje 65 % hmot. 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 20,5 % hmot. komplexu metylolmočoviny s močovinou, resp. s metylénbismočovinou a 14,5 % hmot. vody) ako štandardu pre teplotu vulkanizácie 155 °C pomocou rheometru "Cone Rheometer" typ 100. Výsledky ukazuje tabuľka:

Nadúvadlo	$M_{\min}/Nm/$	$M_{\max}/Nm/$	$t_{bl}/s/$	$t_{v90}/s/$	$t_A/s/$
Chempor PC-65	6,6	20,0	320	780	230
Zmes podľa príkladu 1	5,9	18,0	372	910	295
Zmes podľa príkladu 2	5,8	16,9	270	730	185
Zmes podľa príkladu 3	5,6	17,0	380	913	290

kde

$M_{\min}$ je minimálny krútiaci moment

$M_{\max}$ je maximálny krútiaci moment

t_{bl} je spracovateľská bezpečnosť

t_{v90} je doba optimálnej vulkanizácie

t_A je doba počiatku uvoľňovania plynov (rozkladu zmesi)

V zmesi podľa príkladu 2 sa negatívne prejavuje prítomnosť tetraboritanu sodného na daný vulkanizačný systém. Zmesi podľa príkladov 1, 2 a 3 sa lepšie zamiešavajú do gumárenskej zmesi ako Chempor PC-65 a ich dezodoračný účinok je porovnateľný so štandardom.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Použitie uretánov, s výhodou difenylmetán-4,4'-diizopropylkarbamátu, butyl-N-fenylkarbamátu, izopropyl-N-fenylkarbamátu alebo ich zmesí, ako dezodoračnej prísady pri výrobe a/alebo aplikácii nadúvadla na báze 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetrazacyklooktánu.