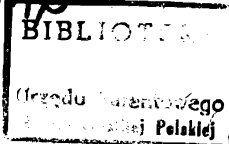


Warszawa, dnia 14 kwietnia 1950 r.



A43 b 23/46



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33796

Kl. 71 a, 31/02

Ciba Société Anonyme
(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób wyrobu z materiał trudno zapalnego sztywnych kapek do obuwia

Zg  szono 13 stycznia 1942 r.

Udzielono 22 sierpnia 1949 r.

Pierwszeństwo: 28 lutego 1941 r. (Szwajcaria)

Znany jest sposób nasycania materia  w w  knistych, zwi  szcza tkaniny do wyrobu kapek (nosków) do obuwia roztworem nitrocelulozy lub celuloиду oraz suszenia ich.

Te mniej więcej sztywne materiały nie mog   być stosowane w tym stanie do wyrobu kapek do obuwia, lecz muszą być uprzednio zm  kczono w celu nadania im potrzebnej elastyczności. Uskutecznia się to przez zanurzenie materiału na kapki w jednym ze znanych organicznych rozpuszczalników estrów celulozowych. Ester celulozowy p  czniejc   nadaje materiałowi   adana elastyczno  , dzięki czemu można z niego ukszta  towa   kapk  , dopasowując ją do kształtu wyrobianego obuwia. Po ulotnieniu si   rozpuszczalnika z materiału t  o  onego na formie, co wymaga w temperaturze pokojowej dlu  szego czasu, kapka twardnieje, zachowując kształt nadany jej za pomocą użytej formy.

Celuloid i jego rozpuszczalniki organiczne (aceton, octan etylowy lub butylowy, alkohol,

benzyna i podobne rozpuszczalniki) są, jak wiadomo, materiałami nadzwyczaj łatwopalnymi i stosowanie ich zarówno przy wyrobie materia  w na kapki, jak i przy wyrobie z niego kapek do obuwia powodowało już ciężkie wypadki. Już przy niezbędnym ścinaniu kapek za pomocą obracających się tarcz szmerglowych następuje wskutek iskrzenia zapalenie się materiału, co może spowodowa   oparzenie si   palców robotnika i nawet pożar przez przerzucenie ognia na taki materiał umieszczony obok.

Następujący po tym zabieg zm  kczania materiału kapkowego za pomocą rozpuszczalników organicznych (acetonu, estrów, alkoholu lub benzyny) może również spowodowa   niebezpieczeństwo pożaru, jak też wyziewy takich rozpuszczalników są dla robotników bardzo uciążliwe i częściowo szkodliwe dla zdrowia. Ponadto strata drogiego rozpuszczalnika znacznie zwiększa koszty produkcji.

Wobec tego szukano zastępczego materiału

kapkowego, który przede wszystkim nie byłby łatwopalnym i nadawałby się możliwie do obróbki w roztworach wodnych.

Wiadomo, że materiał nasycony zwykłym roztworem kleju i wysuszony nadaje się do wyrobu kapek podobnie jak materiał traktowany roztworem celulozoidu. Materiał ten wykazuje jednak tę niedogodność, że po zastosowaniu go do wyrobu obuwia jest wrażliwy na działanie wody. Obuwie, zaopatrzone w tego rodzaju kapki usztywniające, jest więc wrażliwe na wilgoć.

Stwierdzono, że można uniknąć wszystkich tych niedogodności dotychczasowych sposobów, to znaczy, wytworzyć trudno zapalny materiał kapkowy, posiadający zaletę celulozoidowego materiału kapkowego, nierozpuszczalnego w wodzie, przez zastosowanie wodnych roztworów pewnych syntetycznych utwardzalnych żywicy sztucznych.

Jak wiadomo, niektóre żywiczne produkty kondensacji aldehydu mrówkowego wykazują takie właściwości, iż tworzą początkowo postać rozpuszczalną w wodzie, którą następnie można przeprowadzić w postać nierozpuszczalną w wodzie, to jest można ją utwardzić przez ogrzewanie lub przez dodanie środków utwardzających już w temperaturze pokojowej lub umiarkowanie podwyższonej.

Oczywiście do powyższego celu nadają się takie produkty kondensacji, które można utwardzać w warunkach wymaganych przy wyrobie obuwia.

Przed wszystkim utwardzanie i suszenie kapek należy wykonywać w formie w temperaturze pokojowej w ciągu 8 — 12 godzin. Nie można utwardzać kapek np. przy stosowaniu wielu żywic w temperaturze wyższej, gdyż nie da się to połączyć z przebiegiem sposobu wyrobu obuwia. Ponadto utwardzone kapki muszą być odporne na działanie wody, to jest przy zwilżaniu ich nie powinny mięknąć.

Wytwarzanie materiału do wyrobu kapek sztywnych jak i ukształtowanych z niego kapek oraz utwardzanie produktów kondensacji uskutecznia się w sposób poniżej podany.

Materiał włóknisty, przeznaczony do wyrobu kapek, nasycy się wodnym roztworem produktów kondensacji, a następnie suszy w temperaturze pokojowej lub umiarkowanie podwyższonej, np. w temperaturze 60 — 70°C (przykład I).

Przy wyrobie kapek z takiego materiału nadaje się mu żadaną plastyczność za pomocą wodnego roztworu środka utwardzającego, wskutek czego produkt kondensacji zamienia się w temperaturze pokojowej na postać nierozpuszczalną, przez co jednocześnie osiąga się usztywnienie gotowej kapki.

W pewnych okolicznościach sposób można jeszcze wykonać tak, iż materiał włóknisty nasycy się wodnym roztworem produktu kondensacji z dodatkiem środka utwardzającego i w tym stanie, to jest bez uprzedniego suszenia, stosuje do wyrobu sztywnych kapek. Ponieważ trwałość tego rodzaju roztworu jest ograniczona, przeto dalszą obróbkę materiału kapkowego, w celu zapobieżenia przedwczesnemu stwardnieniu go, należy uskutecznić możliwie szybko.

Wobec tego sposoby pracy, stosowane w przemyśle obuwniczym, wyłączają zastosowanie do tego celu przede wszystkim produktów kondensacji fenolu i aldehydu mrówkowego, gdyż do ich utwardzenia są konieczne bądź stosowanie wyższej temperatury, bądź też stężonego kwasu niszczącego tkaninę.

Natomiast stwierdzono, że do tego celu nadają się żywice szeregu karbamidowego, przy czym rozumie się tu produkty kondensacji aldehydu mrówkowego z mocznikiem, tiomocznikiem, cyjanamidem, dwucyjanodwuamidem lub mieszaniną tych składników. Materiały kapkowe, nasycone tymi produktami kondensacji, dają się utwardzać przez zwilżenie roztworami wodnymi, zawierającymi odpowiedni kwaśny środek utwardzający, w temperaturze pokojowej lub nieco wyższej, to jest dają się przeprowadzać w postać, która przeciwstawia się działaniu wilgoci przy zwykłym zastosowaniu.

Szczególnie nadają się do tego celu formaldehydowe produkty kondensacji szeregu aminotrójazyń, a mianowicie najkorzystniej 2, 4, 6-trójamino — 1, 3, 5-trójazyny (melaminy). Materiały włókniste, nasycone tymi żywicami, twardnieją i stają się odporne nie tylko na działanie wody zimnej, lecz również gorącej a nawet wrzącej. Jako produkty kondensacji można stosować zamiast 2, 4, 6-trójamino — 1, 3, 5-trójazyny (melaminy) również produkty odamidowania melaminy, jak melam, 2-chloro — 4, 6-dwuamino — 1, 3, 5-trójazynę, 2-oksy — 4, 6-dwuamino — 1, 3, 5-trójazynę, (amelinę) i podobne związki lub mieszaniny różnych aminotrójazyń. Może być również stosowana mieszanina żywicy karbamidu i aminotrójazyń lub mieszanina produktów kondensacji, zawierająca co najmniej jeden składnik karbamidowy i jeden składnik aminotrójazyńowy.

Jako środki utwardzające nadają się zarówno wolne kwasy, jak również i kwaśne sole lub związki, które w warunkach ich stosowania odszczepiają kwasy. Do powyższego celu nadają się zwłaszcza lotne kwasy organiczne, jak kwas mrówkowy lub sole amonowe, np. chlorek amonowy.

nowy, siarczan amonowy, fosforan amonowy lub rodanek amonowy i podobne związki.

Do wyrobu kapek, usztywnionych sposobem według wynalazku niniejszego, nadają się najrozmaitsze materiały włókniste, np. jedno- lub dwustronnie skosmacony lub spilśniony materiał bawełniany, wiskoza lub inne sztuczne materiały włókniste, nasiąkliwa tekstura celulozowa, tekstura filcowa, bawełniana tekstura filcowa lub mieszanina wspomnianych materiałów lub podobne materiały.

Rozumie się, że do roztworów nasycających lub utwardzających można dodać, w razie potrzeby, materiałów wypełniających, barwników, środków zapobiegających pochłanianiu wody, środków zmiękczających lub środków podobnych.

Wynalazek został wyjaśniony za pomocą następujących przykładów, nie ograniczających jednak przedmiotu wynalazku.

Przykład I. Skosmaconą lub spilśnioną tkaninę bawełnianą nasycy wodnym roztworem produktu kondensacji aldehydu mrówkowego i 2, 4, 6-trójamino- 1, 3, 5-trójazyny, otrzymanego przez ogrzewanie 1 mola aminotrójazyny z 3 mólami 30%-owego aldehydu mrówkowego do temperatury około 80°C dopóty, dopóki próbka mieszaniny nie wykaże po rozcieńczeniu z trzykrotną ilością wody zmętnienia w postaci mleka. Następnie taką mieszaninę suszy się w suszarce powietrznej w temperaturze 60 — 70°C. Rozumie się, że do nasycającego roztworu można dodać środków wypełniających, jak kredy, litoponu, bieli cynkowej lub podobnych materiałów, jak również odpowiednich środków zmiękczających, np. wodnych roztworów oleju tureckiego, mydła lub wodnych emulsji olejów, tłuszczów, parafiny lub materiałów podobnych.

Po wysuszeniu materiał jest gotów do wyrobu sztywnych kapek. Zawiera on rozpuszczalny w wodzie produkt kondensacji aldehydu mrówkowego i aminotrójazyny.

Przy wyrobie sztywnych kapek wysuszony i odpowiednio wykrojony i ścięty materiał zwilża się w temperaturze pokojowej lub nieco wyższej, np. 40°C, wodnym roztworem, zawierającym niezbędne katalizatory do utwardzania produktu kondensacji w celu uodpornienia go na działanie wody. Nada się do tego celu np. wodny 10%-owy roztwór 85%-owego kwasu mrówkowego lub 10%-owy roztwór siarczuanu amonu.

Po krótkiej chwili kapka mięknie i w stanie plastycznym zostaje natychmiast naciągnięta na formę. Użyty przy zwilżaniu środek utwardzający działa jednocześnie utwardzająco na produkt kondensacji, powodując usztywnienie kapki. Tak

wykonana kapka jest odporna na działanie wody zimnej i ciepłej.

Przykład II. Tak samo, jak w przykładzie I, stosuje się jako środek nasycający wodny roztwór produktu kondensacji mocznika i aldehydu mrówkowego, otrzymanego przez kondensację 1 mola mocznika z 2 mólami aldehydu mrówkowego w słabo kwaśnym roztworze, trwającą dopóty, aż próbka z podwójną objętością wody da osad w temperaturze pokojowej. Następnie zagęszcza się otrzymany roztwór do 65% zawartości ciała stałego i przeprowadza się dalszą kondensację produktu w temperaturze 76 — 80°C w roztworze obojętnym do lepkości okrągło 15.10³ centipoizów. Jako środek utwardzający stosuje się 5 — 10%-owy wodny roztwór chlorku amonowego.

Otrzymane w ten sposób sztywne kapki, pozostawione przez noc w zimnej wodzie, nie zmieniają się, mięknią jednak po włożeniu do wody, ogrzanej do temperatury 60°C, po upływie około 3 godzin.

Przykład III. Stosując w pozostałych takich samych warunkach jak w przykładzie II mieszaninę 2 części żywicy mocznikowej, otrzymanej sposobem według przykładu II, i 3 części żywicy z melaminy i aldehydu mrówkowego, otrzymuje się sztywne kapki, odporne na działanie wody również w temperaturze 60°C.

Przykład IV. Zastosowano roztwór nasycający, otrzymany w sposób następujący: 100 części otrzymanego według przykładu II roztworu żywicy z mocznika i aldehydu mrówkowego o lepkości 15.10³ centipoizów rozcieńcza się 200 częściami wody i zadaje 5%-owym roztworem chlorku amonowego.

Materiał włóknisty, np. nasiąkliwa tekstura celulozowa lub tekstura z wełnianego filcu nasycy się tym roztworem i bez uprzedniego suszenia formuje się z niego sztywne kapki. Utwardzanie przeprowadza się jak opisano w przykładzie I. Otrzymane kapki odpowiadają pod względem swej odporności na działanie wody kapkom otrzymanym według przykładu II.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyrobu z materiału trudno zapalnego sztywnych kapek do obuwia, znamienny tym, że materiał włóknisty nasycy się wodnym roztworem formaldehydowego produktu kondensacji, twardejacego w obecności środka utwardzającego w temperaturze pokojowej lub nieznacznie wyższej i z tak otrzymanego materiału formuje się kapki w obecności środka utwardzającego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że środek utwardzający dodaje się do nasycającego roztworu i z materiału nasyczonego tym roztworem bezpośrednio wykonuje się kapki bez uprzedniego suszenia tego materiału.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w pierwszym stadium materiał włóknisty nasycza się wodnym roztworem produktu kondensacji w nieobecności środka utwardzającego i suszy, a następnie w drugim stadium, przebiegającym w pewnym odstępie czasu, materiał ten zwilża się wodnym roztworem, zawierającym środek utwardzający i natychmiast nadaje się mu kształt kapki.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że jako utwardzalny produkt kondensacji stosuje się formaldehydowy produkt kondensacji szeregu aminotrójazynowego, najkorzystniej 2, 4, 6-trójamino- 1, 3, 5-trójazyny (melaminy).
5. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że jako utwardzalny produkt kondensacji stosuje się formaldehydowy produkt kondensacji szeregu karbaminowego, najkorzystniej produkt kondensacji z mocznikiem, ewentualnie w połączeniu z formaldehydowym produktem kondensacji szeregu aminotrójazynowego.

Ciba Société Anonyme

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy