

Warszawa, 12 września 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



C 08c 17/10

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23366.

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Kl. 39 b, 9.

39 b 2 17/10

Sposób wyrobu przedmiotów porowatych z kauczuku.

Zgłoszono 15 maja 1935 r.

Udzielono 12 czerwca 1936 r.

Pierwszeństwo: 17 maja 1934 r. (Niemcy).

Istnieje wiele sposobów wyrobu gumy gąbczastej z wodnych zawiesin kauczuku. Jeden z tych sposobów polega np. na tem, że mleko kauczukowe miesza się z węglanami rozpuszczalnymi, następnie przez dodanie kwasów rozkłada się węglany, dzięki czemu wytwarza się CO_2 i równocześnie ścina się mleko kauczukowe i tak otrzymaną masę, zawierającą pęcherzyki gazu, wulkanizuje się. Według innego sposobu wodną zawiesinę kauczuku miesza się z zasadami organicznymi i drobno sproszkowanym węglanem amonowym w stanie stałym, ogrzewając następnie tę mieszaninę aż do rozkładu soli amonowej i ścięcia się zawiesziny kauczukowej. Szereg sposobów otrzymywania gumy gąbczastej polega na tem, że wodną zawiesinę kauczuku, ewentualnie z odpowiednimi dodatkami, prze-

prowadza się przez trzepanie w pianę, którą się następnie utwardza i ewentualnie wulkanizuje. Według innego sposobu miesza się zawiesinę kauczuku z małą ilością rozpuszczalnika kauczuku, masę tę poddaje skrzepnięciu i wulkanizuje. Do wyrobu gumy gąbczastej o bardzo małych porach stosuje się szereg sposobów, według których zawiesinę kauczuku zamienia się na zawierającą wodę galaretę, następnie wulkanizuje się, unikając przytem straty wody. Istnieje również sposób, polegający na tem, że ziarna materiału, rozpuszczalnego w wodzie, powstałe przez rozpadnięcie się tego materiału przy zetknięciu się z wodą, oblewa się czułą na działanie ciepła zawiesiną kauczuku, poczem poddaje się zawiesinę skrzepnięciu i następnie usuwa się ziarna z masy przez wymywanie wodą.

Sposób według wynalazku niniejszego polega na tem, że do wodnej zawiesiny kauczuku dodaje się ciał, które, jak np. nadtlenek wodoru albo nadtlenki sodu lub potasu, albo nadsole, jak np. nadboran sodu, przy zetknięciu się z zawiesiną kauczuku lub przy ogrzewaniu wydzielają tlen, wskutek czego w zawieszynie kauczukowej wytwarza się tlen tak, że masa zawiesiny kauczukowej napełnia się pęcherzykami gazu, poczem utwardza się powstałą pianę, ewentualnie po nadaniu jej pożądaných kształtów.

Zabieg ten może być przyspieszany przez dodawanie katalizatorów, powodujących odszczepianie tlenu, np. przez dodawanie soli żelaza lub hemoglobiny.

Najlepiej jest przeprowadzać sposób, używając takich zawiesin kauczuku, które oprócz ciał, odszczepiających tlen, zawierają dodatki, nadające tym zawieszinom własności krzepnięcia na rodzaj galarety przy ogrzewaniu lub nawet przy pozostawieniu ich na pewien czas w spokoju. Stosowanie tego rodzaju dodatków pozwala na utwardzenie piany przez ogrzewanie lub też przez odstawienie jej na pewien czas. Jeżeli nie stosuje się dodatków tego rodzaju, to utwardzenie piany można osiągnąć przez jej wysuszenie, gdyż wyjątkowo duża trwałość piany, wytworzonej sposobem według wynalazku, pozwala na jej wysuszenie, nie powodując niszczenia pęcherzykowej budowy piany.

Ciała, wydzielające tlen, mogą być dodawane w postaci roztworu np. jako roztwór nadtlenku wodoru lub nadboranu sodowego, jak również i w postaci ciał stałych, np. nadtlenek sodu — w postaci proszku. Przy stosowaniu ciał stałych osiąga się w zasadzie większe pory, aniżeli przy stosowaniu roztworów. Ewentualnie można stosować równocześnie roztwory i ciała stałe.

Czas, potrzebny do wytworzenia piany po dodaniu ciał, wydzielających tlen, jest

różny w zależności od ilości i właściwości dodanych ciał. Czas ten może wynosić od ułamka minuty do kilku minut, np. od pół minuty do 5 minut, ewentualnie jednak może być znacznie dłuższy.

Aby nadać zawieszinom kauczuku zdolność krzepnięcia na zimno w postaci galarety po upływie pewnego czasu ich stania lub też wskutek ogrzewania, można do nich wprowadzać znane dodatki, np. fluorki potasowcowo-krzemowe lub tlenek cynku wraz z solami amonowemi. Bardzo dobrym środkiem do spowodowania wrażliwości zawiesin kauczuku na działanie ciepła, okazał się dodatek niepoddanej pęcznieniu skrobi sproszkowanej. Zawieszinę kauczuku można uczynić wrażliwą na działanie ciepła lub też nadać jej właściwość krzepnięcia po pewnym czasie przez pozostawienie jej w spokoju również w ten sposób, że do zawiesiny oprócz ciał, wydzielających tlen, dodaje się również aldehydu mrówkowego. Aldehyd mrówkowy podlega w tych warunkach utlenieniu na kwas mrówkowy, który powoduje ścięcie się zawiesiny kauczuku, czyli stwardnienie piany.

Kształtowanie masy kauczukowej z wytworzonymi pęcherzykami może być przeprowadzane w dowolny znany sposób, za pomocą form odlewniczych lub nurnikowych, przez powleknięcie lub natryskiwanie form masą. Takie porowate masy kauczukowe nadają się dobrze do pokrywania niem tkanin, np. do pokrywania dolnej strony dywanów warstwą gumy porowatej. Natryskiwanie zawiesiny kauczukowej na odpowiednie podkłady można przeprowadzać np. w ten sposób, że ciała, wydzielające tlen, wprowadza się do zawiesiny kauczuku na krótko przed napełnieniem nią pistoletu natryskowego. Ciała, wydzielające tlen, można również wprowadzać do zawiesiny kauczukowej już w samym pistolecie natryskowym.

Pod zawieszinami kauczukowemi należy rozumieć wszelkiego rodzaju zawiesziny

kauczuku i podobnych ciał, jak np. gutaperki i balaty, oraz kauczuku syntetycznego. Zawiesiny naturalne, jak np. mleko kauczukowe, mogą posiadać stężenie naturalne lub też wytworzone sztucznie. Zawiesiny mogą być stosowane w postaci wulkanizowanej, lub też, o ile ma być stosowana późniejsza wulkanizacja, może być do nich dodawany środek wulkanizujący. Zawiesiny mogą zawierać zwykłe dodatki np. ciała wypełniające, środki, zapobiegające starzeniu się, barwniki, i t. d. Okazało się, że szczególnie odpowiedniami zawiesinami kauczuku są zawiesiny, zawierające wolny wodorotlenek potasowcowy.

Wulkanizowanie stężonej masy kauczukowej może być przeprowadzane w gorącym powietrzu lub też w gorącej wodzie, albo wreszcie w przesyconej parze wodnej. W obu tych ostatnio wymienionych przypadkach osiągana porowatość masy jest większa, aniżeli w pierwszym przypadku, gdyż poza makroporami, powodowanymi pęcherzykami tlenu, powstają jeszcze mikropory.

Przykład I.

200 części 40%-owego amonjakalnego mleka kauczukowego,

10 części tlenu cynku,

3 części siarki,

1 część środka, przyspieszającego wulkanizację (Vulkazitu I P extra)

miesza się i miele w młynku do farb. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się 5 części 40%-owego roztworu nadtlenu wodoru i miesza się.

Mieszaninę wlewa się następnie do odpowiedniego kształtu miski i ogrzewa w komorze ogrzewczej tak długo w temperaturze 40°C, aż utworzy się z tej mieszaniny gąbka pożądanej objętości i porowatości. Gąbkę tę można wyjąć z komory ogrzewczej bez naruszenia jej kształtu, przyczem kształt ten nie ulega zmianie również po jej ostudzeniu. Gąbkę tę wulkanizuje się najlepiej w wodzie.

Gąbkę można otrzymać o mniejszych lub większych porach w zależności od czasu ogrzewania mieszaniny.

Przykład II.

130 części stężonego mleka kauczukowego o zawartości 75% substancji suchej, znanego pod nazwą Revertex,

5 części tlenu cynku,

3 części siarki,

1 część środka, przyspieszającego wulkanizację (Vulkazitu I P extra),

8 części niepoddawanej pęcznieniu skrobi,

1 część barwnika,

0,5 części zwykłej hemoglobiny

miesza się i przepuszcza przez młynek do farb. Następnie dodaje się 4 części 15%-owego roztworu nadtlenu wodoru i miesza. Mieszanina przechodzi po niewielu minutach w postać słabej piany, którą natryskuje się spodnią stroną dywanu warstwą o grubości 2 mm, poczem dywan ogrzewa się do mniej więcej 100°, wskutek czego warstwa ta krzepnie. Po osuszeniu poddaje się ją wulkanizacji.

Przykład III. Jeżeli pragnie się otrzymać pokrycie tkaniny warstwą o większych porach, aniżeli według przykładu II, to zamiast wymienionej w tym przykładzie mieszaniny można zastosować mieszaninę następującą:

130 części 73%-owego Revertex'u,

10 części tlenu cynku,

3 części siarki,

1 część środka, przyspieszającego wulkanizację (Vulkazitu I P extra)

10 części niepoddawanej pęcznieniu skrobi,

1 część barwnika i

1,5 części nadtlenu potasu.

Mieszaninę tę dobrze się miele i miesza. Dalsze postępowanie jest takie same, jak podano w przykładzie II.

Przykład IV. W celu wytworzenia

twardej porowatej płytki gumowej w rodzaju skóry można postępować, jak podano poniżej. Wytwarza się mieszaninę, składającą się ze

- 130 części 73%-owego Revertex'u,
- 5 części tlenku cynku,
- 12 części siarki,
- 1 części środka, przyspieszającego wulkanizację (Vulkazitu I DM).

Mieszaninę tę przerabia się w młynku do farb, a następnie zadaje trzema częściami 15%-owego roztworu nadtlenu wodoru. Po utworzeniu się piany i na krótko przed dalszą obróbką wprowadza się do tej mieszaniny 2 części 50%-owej zawiesiny Na_2SiF_6 . Następnie masę tę wlewa się do form płytkowych i pozwala jej tam zakrzepnąć, poczem po zakrzepnięciu wulkanizuje się ją w parze wodnej.

Przykład V. Wytwarzanie twardej porowatej płyty gumowej może się odbywać w sposób następujący. Przygotowuje się mieszaninę z

- 130 części 73%-owego Revertex'u,
- 5 części tlenku cynku,
- 30 części siarki,
- 2 części środka, przyspieszającego wulkanizację (Vulkazitu I D),

którą po przemieleniu w młynku do farb zadaje się 5 częściami 15%-owego roztworu nadtlenu wodoru. Po utworzeniu się piany wlewa się mieszaninę do formy i poddaje w tej formie suszeniu w temperaturze 80 — 100°C, poczem po wysuszeniu mieszaninę wulkanizuje się.

Przykład VI. W celu wytworzenia piłki, w całej swej masie składającej się z gąbki kauczukowej, przygotowuje się mieszaninę z

- 130 części 73%-owego Revertex'u,
- 10 części tlenku cynku,
- 3 części siarki,
- 1 części środka, przyspieszającego wulkanizację (Thiuramu),
- 10 części 38%-owego roztworu azotanu amonu lub octanu amonu.

Po przemieleniu tej mieszaniny w młynku do farb zadaje się ją trzema częściami 15%-owego roztworu nadtlenu wodoru i po utworzeniu się piany wlewa się mieszaninę do kulistej formy żelaznej, składającej się z dwóch półkul, z których jedna posiada zamykany otwór. Po zamknięciu otworu ogrzewa się formę w temperaturze poniżej 100°C, np. 40 — 90°C, aż pienista masa zakrzepnie. Wulkanizację można przeprowadzić po wyjęciu półki z formy, najlepiej w gorącej wodzie.

Przykład VII. Gąbkę toaletową można wytworzyć w sposób następujący. Mieszaninę ze

- 130 kg Revertex'u,
- 10 kg tlenku cynku,
- 3 kg siarki,
- 1 kg środka, przyspieszającego wulkanizację (Vulkazitu I P extra)

miele się w młynku kulowym. Dodaje się 5 litrów 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego oraz 5 litrów 15%-owego roztworu nadtlenu wodoru. Mieszaninę wlewa się do półkulistych misek w ilościach, potrzebnych do utworzenia gąbki, i umieszcza się je następnie na $\frac{1}{2}$ godziny w suszarce, ogrzanej do temperatury 90°C. Po upływie tego czasu z masy tworzy się gąbka i w takiej postaci krzepnie. Gąbkę wyjmuje się z miseczki i wulkanizuje przez $\frac{1}{2}$ godziny we wrzącej wodzie.

Przy nalewaniu pianowej masy do formy kulistej nie potrzeba wypełniać formy całkowicie. Odpowiednie odmierzanie ilości masy pianowej jest środkiem do regulowania wielkości porów w gąbce kauczukowej, to znaczy, że powstają tem większe pory, im mniej masy wlewa się do formy.

W zasadzie przedmioty z gąbczastej gumy, wytworzone według sposobu niniejszego, posiadają zewnątrz powłokę, znacznie mniej porowatą, niż wewnątrz przedmiotu, a nawet prawie szczelną. Jeżeli pożądane jest otrzymanie powierzchni równie poro-

watej, jak wewnątrz masy gąbczastej, to przez obróbkę zapomocą dmuchawy piaskowej lub też przez obtaczanie można usunąć zewnętrzną skórkę kauczukową z zamkniętymi porami w warstwie powierzchniowej lub też można skrajać części zewnętrzne masy gąbczastej. Można jednak również zapobiec powstawaniu szczelnej powierzchni przez przeprowadzanie krzepnięcia piany kauczukowej nie w zetknięciu ze ściankami metalowymi, a w zetknięciu ze ściankami formy, pokrytymi najlepiej wilgotną okładziną z tkaniny lub papieru.

Sposób według wynalazku posiada dużo zalet. Tak np. przez zastosowanie obliczonej ilości dodawanych ciał, wydzielających tlen, można regulować w pożądanym sposobie porowatość wytwarzanych przedmiotów. W przeciwieństwie do sposobu wytwarzania gumy gąbczastej, opartego na działaniu soli amonowych, sposób według wynalazku wykazuje tę zaletę, że można stosować niższe temperatury, można go np. również przeprowadzać w temperaturze pokojowej. Sole amonowe, jak np. węglan amonu i azotan amonu, rozkładają się natomiast w dostatecznej mierze dopiero w temperaturach powyżej 100°C. Sposób, według którego w zawiesinach kauczukowych wydziela się tworzący pęcherzyki dwutlenek węgla przez działanie w cieple kwasem na węglany, posiada szereg wad. Kwas działa ścinająco na zawieszinę kauczukową, poza tem wskutek niemożności dokładnego i dostatecznie szybkiego wprowadzenia kwasu przez zmieszanie podczas dodawania go, tworzą się miejscami kluski, a otrzymana w cieple piana opada przy ostygnięciu. Poza tem kwas wywiera ujemny wpływ na wulkanizację i na właściwości gotowych wyrobów. W ogólności można powiedzieć, że im wyższa jest temperatura, w której wytwarza się pianę, tem większą wykazuje ta piana skłonność do kurczenia się przy ochładzaniu i ewentualnie do opadnięcia wogóle. Niezbędne jest zatem

przy wytwarzaniu wyrobów z piany w wyższych temperaturach przeprowadzanie działania gazów i wulkanizowania w jednym zabiegu, o ile nie stosuje się form zamkniętych, i przeprowadzanie jednej czynności natychmiast po drugiej, co powoduje trudności. Sposób według wynalazku nie nastęrcza tego rodzaju trudności; poza tem zaś odznacza się tem, że jego przeprowadzanie nie wymaga żadnych urządzeń kosztownych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu przedmiotów porowatych z kauczuku, np. gąbek kauczukowych, gąbczastych płytek kauczukowych, gąbczastych pitek kauczukowych, z wodnych zawiesin kauczuku przez przeprowadzanie tych zawiesin w pianę wskutek dodawania ciał, wytwarzających pęcherzyki gazowe, i przez następne utwardzanie piany, ewentualnie po ukształtowaniu jej, znamienny tem, że do wytwarzania pęcherzyków gazowych stosuje się substancje, wydzielające tlen, np. roztwory takich ciał, jak dwutlenek wodoru lub nadboran sodu, albo nadtlarki potasowcowe w proszku, lub też jednocześnie roztwory i ciała stałe.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że ciał, wydzielających tlen, dodaje się do zawiesziny kauczukowej, ewentualnie w obecności katalizatorów, sprzyjających wydzielaniu się tlenu, a następnie zezwala się na samorzutne wydzielenie się tlenu lub też wywołuje i przyspiesza je np. przez ogrzanie i po przejściu mieszaniny w stan piany, ewentualnie po ukształtowaniu jej, utwardza się tę pianę i ewentualnie wulkanizuje.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że do zawiesin kauczukowych, ewentualnie po przeprowadzeniu ich w pianę, dodaje się ciał, zdolnych do powodowania jej utwardzenia wskutek ogrzewa-

nia lub nawet przez stanie przez pewien czas.

4. Sposób według zastrz. 3, znamien-ny tem, że jako ciało, powodujące wrażliwość masy na działanie ciepła, stosuje się niepoddaną spęcznieniu skrobię sproszkowaną.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, w zastosowaniu do wytwarzania podkładów dywanów lub tkanin, znamien-ny tem, że u-

twierdzenie i wulkanizowanie piany przeprowadza się po nałożeniu warstwy piany od spodu na dywany, maty lub podobne tkaniny.

Metallgesellschaft
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.