

Opublikowano dnia 10 grudnia 1956 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 38482

Kl. 39 ~~10/04~~

Imperial Chemical Industries Limited
Londyn, Wielka Brytania

396 5/18
MKP B 29 h 9/02

Sposób wytwarzania wyrobów plastycznych wzmocnionych materiałem włóknistym

Patent trwa od dnia 13 czerwca 1952 r.

Pierwszeństwo: 15 czerwca 1951 r. (Wielka Brytania)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania wyrobów plastycznych wzmocnionych materiałem włóknistym, a zwłaszcza wyrobów plastycznych wzmocnionych włóknami, nitkami, przędzą, tkaniną i podobnymi wyrobami składającymi się z aromatycznych poliestrów.

W patencie brytyjskim nr 610170 opisano wzmocnione wyroby plastyczne utworzone z gumy naturalnej, lub syntetycznej albo z syntetycznych materiałów plastycznych, przy czym zastosowano wzmacniający materiał zawierający lub składający się z włókna, przędzy, tkaniny albo materiału o podobnej budowie, utworzony z aromatycznego poliestru wytwarzanego z wyżej spolimeryzowanych estrów linowych, otrzymywanych przez ogrzewanie glikoli o wzorze $HO/CH_2/n OH$, w którym n oznacza liczbę całkowitą, większą od 1, lecz nie przekraczającą 10, z kwasem tereftalowym lub z jego pochodną zdolną do tworzenia wysoko spolimeryzowanych estrów.

Przykładami takich wysoko spolimeryzowanych estrów o łańcuchu prostym są estry otrzymywane z kwasu tereftalowego lub z jego pochodnej tworzącej ester i z glikolu etylenowego, trójmetylenowego, czterometylenowego, sześciometylenowego i dziesięciometylenowego. Z tych poliestrów najlepszy jest tereftalan polietylenowy.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania wyrobów plastycznych wzmocnionych materiałem włóknistym rodzaju opisanego w patencie brytyjskim, nr 610170, przy czym aromatyczny poliestr poddaje się wstępnej obróbce, która wywołuje znaczne zwiększenie siły wiązania pomiędzy aromatycznym poliestrem i gumą lub materiałem plastycznym.

Wiadomo z patentów brytyjskich nr nr 609943 609945 i 609948, że aromatyczne poliestry słabo wchłaniają wodne roztwory lecz można je barwić pewnymi barwnikami, zwłaszcza w obecności środka wywołującego pęcznienie aromatycznych poliestrów.

Stwierdzono, że wstępne traktowanie aromatycznych poliestrów barwnikami i (lub) środkiem wywołującym pęcznienie znacznie podwyższa siłę wiązania między aromatycznym poliestrem i gumą lub materiałem plastycznym wytwarzanym według patentu nr 610170.

Barwniki lub środki wywołujące pęcznienie aromatycznych poliestrów są przytoczone w patentach brytyjskich nr nr 609943, 609945 i 609948, a mianowicie barwniki do barwienia jedwabiu odcinowego, którymi są aminoantrachinony i aminoazobenzeny oraz ich pochodne, barwniki do futer, którymi są fenyleneodwuaminy i aminofenole, barwniki zasadowe, np. barwniki trójfenylometanowe, azynowe, oksyazy-nowe, tioazy-nowe i azowe zawierające grupy aminowe, leukozwiązki estrów siarkowych barwników kadziowych; barwniki azowe, fenole, np. fenol, m-krezol, m-metoksyfenol, β -naftol; aminy np. α naftyloamina, guanidyna, anilina i sole anilinowe, rozpuszczalne w wodzie; kwa-sy karboksylowe, np. kwas β -naftoesowy, kwas salicylowy i kwas metakrylowy; amidy, np. dwumetyloformamid, dwuetyloformamid, dwumetyloacetamid, p-toluenosulfonamid i me-lamina; alkohole, np. alkohol benzylowy; ke-tony, np. acetofenon i cykloheksanon; nitryle kwasów, np. glutarowego, adypinowego, mleko-wego, cyjanohydryna etylenu oraz inne sub-stancje, np. nitrobenzen, czterochloroetan, fos-foran trójkrezyli i czterometylosulfon.

Wstępną obróbkę można dokonać, stosując barwnik lub środek wywołujący pęcznienie poliestru aromatycznego w postaci włókna, przędzy, tkaniny lub materiału o podobnej bu-dowie w roztworze wodnym lub rozproszynie, najkorzystniej w podwyższonej temperaturze, np. 80–100°C i używając jednego ze sposobów znanych.

Potraktowanego wstępnie aromatycznego po-liestru można następnie użyć jako materiału wzmacniającego w sposób opisany w patencie brytyjskim nr 610170. Można go zastosować sam lub w połączeniu z dodatkowymi materia-łami wzmacniającymi na przykład do wyrobu opon, węży gumowych, pasów, balonów, łódek — dinghi, zbiorników do paliwa i wody, prze-pon i innych wyrobów.

Do związania włókna, przędzy, tkaniny lub materiału podobnego z gumą i materiałem po-dobnym można stosować zwykłe klejwa, np. polizocyjaniany, w sposób opisany w patencie brytyjskim nr 574903, związki rezorcyny z for-maldehydem, np. wymienione w patentach nr nr 477380 i 613931; związki melaminy z for-

maldehydem, np. wymienione w patentach Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2423428 i związki otrzymane przez oddziaływanie wza-jemne estrów acetylooctowych i podobnych na polizocyjaniany, lub poliamin na ketony, dwu-ketony, estry acetylooctowe i podobne, jak opi-sano w patencie brytyjskim nr 654331.

Wynalazek jest przedstawiony za pomocą przykładów, lecz nie ogranicza się do nich. W przykładach części i procenty są częściami i procentami wagowymi.

Przykład I. 5 części sznurów do opon z tereftalanu polietylenowego płucze się w ką-pieli wodnej, zawierającej 0,02% produktu kon-densacji tlenku alkylofenyloetylenowego i 0,01% amoniaku, w temperaturze 60°C w ciągu 20 minut. Sznury wyjmuje się z kąpieli, wyży-ma, przemywa wodą i następnie traktuje w kąpieli, składającej się z 0,05 części 4-nitro-4'-aminoazobenzenu i 250 części wody, w tem-peraturze 85°C w ciągu 90 minut. Sznury wyjmuje się z kąpieli przemywa wodą i suszy. Traktowane w ten sposób sznury zanurza się następnie w 3%-owym roztworze p, p' — dwu-korboimidodwufenylometanu w chlorku mety-lenu i suszy w piecu w ciągu 30 minut w tem-peraturze 100°C. Tak obrobione sznury są go-towe do przerobienia na wyroby złożone. Gumę wzmocnioną można wytworzyć w sposób na-stępujący:

Tworzy się podkładkę o wymiarach 190,5 x 635 x 3,2 mm z następującej miesza-niny:

kauczuku (w arkuszach)	— 100	części
tlenku cynku	— 50	"
kwasu stearynowego	— 2	"
dziegciu sosnowego	— 2,5	"
siarki	— 2,75	"
merkaptobenzotiazolu	— 0,75	"
środka zapobiegającego utlenianiu	— 1	"
(produkt kondensacji fenolu z aldehydem)		

Pokrywa się ją następnie z jednej strony 340,2 g płótna bawełnianego uprzednio pokrytego tą samą mieszaniną przez wcieranie i gładzenie. Potraktowane sznury układa się równo-legle na niepokrytej płótnem stronie podkładki i ogrzewa w odpowiedniej formie w ciągu 30 minut w temperaturze 141°C.

Podobnie wyprażone podkładki wytwarza się stosując sznur do opon z tereftalanu poliety-le-nowego, który nie był w żadnym stadium trak-towany, a także stosując sznur do opon, trak-towany tylko dwuizocyjanianiem.

Następnie przeprowadzono próby przywierania na trzech podkładkach przy zastosowaniu maszyny Goodbrand'a do badania rozciągłości. Przeciętne obciążenie w kilogramach na centymetr szerokości sznurów do opon wymagane do wyrwania sznurów z gumy pod kątem 180° przy prędkości 10 cm/min mierzy się w temperaturze pokojowej. Wartości przywierania traktowanych i nietraktowanych sznurów są następujące:

Obciążenie w kg/cm szerokości w temperaturze pokojowej	
Traktowane sznury	— 71,3
nietraktowane sznury	— 17,9

sznury traktowane tylko dwuizocyjanianem 23,6

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I zastępując 4-nitro-4'-aminoazobenzen, 1-metyloaminoantrachinonem i stosując dwuizocyjanian w domieszce z roztworem ksylenowym następującej mieszaniny:

kauczuku	— 100	części
tlenku cynku	— 5	"
sadzy	— 47,5	"
kwasu stearynowego	— 3	"
siarki	— 3	"
merkaptobenzotiazolu	— 0,85	"

w takiej proporcji, aby stosunek tej mieszaniny do dwuizocyjanianu wynosił 2:1.

Obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wynosi 89 kg/cm szerokości, a sznurów niefarbowanych traktowanych tylko dwuizocyjanianem — 53,5 kg/cm szerokości.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie II zastępując 1-metyloaminoantrachinon, 1,4-dwu (β-hydroksyetyloamino) -5,8-dwuhydroksyantrachinonem i dwuizocyjanian — p, p', p'' — trójkarbimido-trójfenylometanem. Obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wynosi 83 kg/cm szerokości, a sznurów niefarbowanych traktowanych tylko trójizocyjanianem — 57 kg/cm szerokości.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie I zastępując 4-nitro-4'-aminoazobenzen — 1,4-dwuamino-5-nitroantrachinonem i 3%-owy roztwór dwuizocyjanianu — 3%-ową rozproszyną wodną produktu reakcji technicznego p, p' — dwuizocyjanianu dwufenylometanowego i estru acetylooctowego w obecności śladów estru sodoacetylooctowego, składającego się z N, N'-bis- (α-karboetoksyacetoacetylo) p,p'-dwuaminodwufenylometanu, i ogrzewając traktowany sznur w ciągu 30 minut w temperaturze 115°C. Obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wynosi 62,4 kg/cm szerokości,

a niefarbowanych sznurów traktowanych produktem reakcji dwuizocyjanianu i estru acetylooctowego — 35,7 kg/cm szerokości.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie III zastępując 1,4-dwuamino-4-nitroantrachinon — 1,4-dwuaminoantrachinonem. Obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wynosi 88 kg/cm szerokości. Nie farbowane sznury traktowane tylko trójizocyjanianem wytrzymują tylko 57 kg/cm szerokości.

Przykład VI. Postępuje się jak w przykładzie II zastępując 1-metyloaminoantrachinon — 2,4-dwunitro-4'-hydroksydwufenyloaminą. Obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wynosi 78,3 kg/cm szerokości. Niefarbowane sznury traktowane tylko dwuizocyjanianem wytrzymują tylko 53,5 kg/cm szerokości.

Przykład VII. 5 części sznurów do opon z tereftalanu polietylenowego płucze się tak, jak opisano w przykładzie I. Sznury wyjmuje się z kąpieli, wyżyma, płucze wodą i następnie traktuje w ciągu 90 minut w kąpieli składającej się z 500 części wody i 50 części β — naftolu w temperaturze 85°C. Sznury wyjmuje się z kąpieli, przemywa wodą i suszy. Następnie zanurza się je w rozproszynie wodnej żywicy rezorcynowo-formaldehydowej w naturalnym mleczku kauczukowym, posiadającym zawartość substancji stałych około 6 % i suszy przed połączeniem z mieszkanką o dużej zawartości tlenku cynku, opisaną w przykładzie I. Obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wynosi 103 kg/cm szerokości, a nie traktowanych sznurów 17,9 kg/cm szerokości.

Przykład VIII. Postępuje się jak w przykładzie VII zastępując β-naftol — m-nitro-p-toluidyną, a rozproszynę żywicy rezorcynowo-formaldehydowej — roztworem dwuizocyjanianu, opisanym w przykładzie II i wiążąc oraz badając jak w przykładzie I. Obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wynosi 67,8 kg/cm szerokości. Niefarbowane sznury traktowane tylko dwuizocyjanianem wytrzymują tylko 57 kg/cm szerokości.

Przykład IX. Postępuje się jak w przykładzie VII stosując 2,5 części eteru β-naftolometylowego w 250 częściach wody zamiast wodnego roztworu β-naftolu. Następnie traktuje się sznury rozproszyną żywicy rezorcynowo-formaldehydowej, jak opisano w przykładzie VII i po wysuszeniu łączy z mieszkanką o dużej zawartości tlenku cynku opisaną w przykładzie I. Obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wynosi 89 kg/cm szerokości. Nie tra-

ktowane sznury wytrzymują 17,9 kg/cm szerokości.

Przykład X. 2 części sznurów do opon z tereftalanu polietylenowego płucze się w sposób opisany w przykładzie I. Sznury wyjmują się z kąpeli, wyżyma, przemywa wodą i następnie traktuje w ciągu 20 minut w kąpeli, składającej się z 0,08 części pirokatechiny i 60 części wody, w temperaturze 90°C. Sznury wyjmują się z kąpeli i dodaje się do niej 0,04 części fenylennodwuaminy rozpuszczonej w 4 częściach wody. Sznury natychmiast umieszcza się ponownie w wytworzonej kąpeli i traktuje w ciągu dalszych 30 minut w temperaturze 90°C. Następnie wyjmują się sznury, przemywa zimną wodą i suszy. Z kolei zanurza się je w wodnej rozproszynie żywicy rezorcynowo-formaldehydowej w naturalnym mleczku kauczukowym, zawierającym substancji stałych około 6% i suszy przed połączeniem z mieszkanką o dużej zawartości tlenu cynku opisaną w przykładzie I. Obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wynosi 83 kg/cm szerokości.

Przykład XI. 2 części sznurów do opon z tereftalanu polietylenowego płucze się jak opisano w przykładzie I. Sznury wyjmują się z kąpeli, wyżyma, przemywa wodą i traktuje w ciągu 45 minut w kąpeli, składającej się z 0,02 części zieleni malachitowej AS (Colour Index No 657) w 50 częściach wody, w temperaturze 95°C. Sznury wyjmują się z kąpeli, płucze i suszy. Następnie zanurza się je w wodnej rozproszynie żywicy rezorcynowo-formaldehydowej w naturalnym mleczku kauczukowym, zawierającym około 6% substancji stałych i suszy przed połączeniem z mieszkanką o dużej zawartości tlenu cynku opisaną w przykładzie I. Obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wynosi 67,8 kg/cm szerokości.

Gdy doświadczenia te powtórzyć w obecności 1 części β — naftolu dodanej do kąpeli farbiarskiej i traktować ufarbowane sznury żywicą rezorcynowo-formaldehydową w naturalnym mleczku kauczukowym, jak opisano powyżej, i połączyć z mieszkanką o dużej zawartości tlenu cynku, opisaną w przykładzie I, wówczas obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wynosi 98 kg/cm szerokości.

Przykład XII. Sznury do opon z tereftalanu polietylenowego barwi się barwnikiem Solledon Orange R S' (Schultz Farbstoff Tabellen, nr 1349) jak opisano w patencie brytyjskim nr 609948 przykład VI. Przepłukane i wysuszone sznury traktuje się następnie żywicą rezorcynowo-

nowo-formaldehydową w naturalnym mleczku kauczukowym, jak opisano w przykładzie X, i łączy się z mieszkanką o dużej zawartości tlenu cynku, opisaną w przykładzie I. Obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wynosi 59 kg/cm szerokości.

Przykład XIII. 2 części sznurów do opon z tereftalanu polietylenowego płucze się jak opisano w przykładzie I i następnie traktuje się w ciągu 30 minut, w temperaturze 90°C, w kąpeli przygotowanej w sposób następujący: 0,35 części β — hydroksynaftanilidu zarabia się na pastę z 0,6 częściami tureckiego oleju czerwonego i 0,2 częściami gorącej wody. Następnie dodaje się 10 części wrzącej wody, 1 część rozpuszczonego wodorotlenku sodu, 1 część β — naftolu i dopełnia wodą do 50 części. Następnie wyjmują się z kąpeli traktowane sznury wyżyma i zanurza na 15 minut w kąpeli składającej się z dwuazowanej 5-chloro-o-toluidyny w 50 częściach wody w temperaturze pokojowej. Sznury wyjmują się z kąpeli, przemywa wodą i suszy. Wysuszone sznury po traktowaniu ich żywicą rezorcynowo-formaldehydową w naturalnym mleczku kauczukowym, jak opisano w przykładzie X, łączy się z mieszkanką o dużej zawartości tlenu cynku, opisaną w przykładzie I. Obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wynosi 67,8 kg/cm szerokości.

Przykład XIV. 2 części sznurów do opon z tereftalanu polietylenowego płucze się i suszy jak w przykładzie I. Następnie traktuje się je w ciągu 45 minut, w temperaturze 95°C, w kąpeli utworzonej z 0,12 części p-nitrobenzenoazo- α — naftyloaminy, 1,2 części β — naftolu i 60 części wody. Sznury wyjmują się z kąpeli, przemywa i następnie traktuje w ciągu 10 minut zakwaszonym wodnym roztworem azotynu sodowego. Sznury wyjmują się z kąpeli, płucze i zanurza w kąpeli składającej się z 0,1 części kwasu β —hydroksynaftoesowego, 1 części kwasu octowego i 60 części wody. Po 20 minutach w temperaturze pokojowej wyjmują się sznury, przemywa wodą i suszy. Następnie sznury traktuje się mieszaniną żywicy rezorcynowo-formaldehydowej i mleczka kauczukowego, jak opisano w przykładzie X i łączy z mieszkanką o dużej zawartości tlenu cynku, opisaną w przykładzie I. Obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wynosi 59 kg/cm szerokości.

Przykład XV. Postępuje się jak w przykładzie VII zastępując wodną rozproszynę żywicy rezorcynowo-formaldehydowej w mlecz-

ku kauczukowym, mieszaniną mleczka kauczukowego i kazeiny zawierającą 2% kazeiny i 6% kauczuku, do której dodaje się 10% węgla-
nu sodu na wagę kazeiny, do rozpuszczenia kazeiny. Po wypłukaniu sznurów w powyższej mieszaninie suszy się je w temperaturze 100°C i łączy z mieszaną o dużej zawartości tlenku cynku, opisaną w przykładzie I. Obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wynosi 64 kg/cm szerokości.

Przykład XVI. Sznury do opon z tereftalanu polietylenowego traktuje się i suszy jak w przykładzie VII z tą różnicą, że każdy sznur napręża się za pomocą 53 g. Następnie sznury nienaprężone zanurza się w wodnej rozproszynie żywicy rezorcynowo-formaldehidowej w naturalnym mleczku kauczukowym o zawartości substancji stałych około 6% i suszy przed połączeniem z mieszaną o dużej zawartości tlenku cynku, opisaną w przykładzie I. Obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wynosi 85,5 kg/cm szerokości. Jeżeli podczas traktowania naprężenie każdego ze sznurów zostanie zwiększone do 260 kg, to obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów wyniesie 67,8 kg/cm szerokości.

Przykład XVII. Powtarza się przykład XVI, stosując przy traktowaniu β — naftolem temperaturę 60°C. Obciążenie potrzebne do wyrwania sznurów, z których każdy był naprężony za pomocą 53 g wynosi 67,8 kg/cm szerokości, a dla sznurów naprężonych za pomocą 260 g — 53,5 kg/cm szerokości.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wyrobów plastycznych wzmocnionych materiałem włóknistym z gumy naturalnej, lub syntetycznej albo z

syntetycznych materiałów plastycznych, w których zastosowano materiał wzmacniający zawierający lub składający się z włókna, przędzy, tkaniny lub innego materiału włóknistego utworzony z aromatycznego poliestru, stanowiący wysokopolimeryzowany tereftalan polimetylenowy, dający się otrzymać z glikoli o wzorze $HO(CH_2)_nOH$, w którym n oznacza liczbę większą od 1 lecz nie przekraczającą 10 i kwasu tereftalowego lub jego pochodnej zdolnej do wytwarzania estru, znamienny tym, że aromatyczny poliester traktuje się uprzednio przed jego użyciem barwnikiem i (lub) środkiem wywołującym pęcznienie poliesteru.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że materiał wzmacniający traktuje się wodnym roztworem lub rozproszyną barwnika i (lub) środka wywołującego pęcznienie w temperaturze podwyższonej, najlepiej w temperaturze 80—100°C.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że do związania materiału wzmacniającego z gumą stosuje się kleiwa.
4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że jako kleiwo stosuje się poliizocyjanian lub produkt wzajemnego oddziaływania jego na estry acetylooctowe lub podobne.
5. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że jako kleiwo stosuje się żywicę rezorcynowo-formaldehidową.
6. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że jako kleiwo stosuje się żywicę melaminowo-formaldehidową.

Imperial Chemical Industries
Limited

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych