



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40925

39 b 5/18
Kl. 39 a 19/06
MKP B 29 h 7/20

Carl Freudenberg-Kommanditgesellschaft auf Aktien

Weinheim, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania nietkanych porowatych wyrobów włóknistych w rodzaju materiału włókienniczego, nadających się zwłaszcza jako zachowujące kształt wkładki do odzieży i (lub) wkładki usztywniające

Patent trwa od dnia 24 lipca 1954 r.

Pierwszeństwo: 30 lipca 1953 r.

(Niemiecka Republika Federalna)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania porowatych wyrobów płaskich w rodzaju materiału włókienniczego, polegającego na napawaniu runek emulsjami lub dyspersjami naturalnego i (lub) syntetycznego kauczuku, utrwaleniu napawu przez suszenie lub traktowanie wyrobu środkami działającymi koagulująco i wulkanizowaniu. Do przeprowadzenia tego rodzaju sposobu stosuje się emulsje lub dyspersje zawierające obok środków klejących tworzących błony np. kauczuku naturalnego, syntetycznego lub ich mieszanin także środek wulkanizujący np. siarkę i tlenek cynku, przyspieszacze wulkanizacji, środek zabezpieczający przed starzeniem, a oprócz tego jeszcze inne dodatki, jak środek zwilżający, zagęstnik, wypełniacze, substancje hydrofobowe i uodporniające na ogień itd. Jako dalsze dodatki mogą być stosowane żywice sztuczne, np. polimery, jak związki poliwinylowe, polikondensaty jak fenolo- i aminoplasty i ewentualnie środek utwardzający te żywice.

Jak wiadomo wyroby zawierające kauczuk skłonne są do starzenia się, wskutek czego ich właściwości ulegają pogorszeniu. Dotyczy to również porowatych wyrobów włóknistych, napawanych kauczukiem rodzaju opisanego powyżej, które obecnie wytwarza się na wielką skalę, zwłaszcza jako zachowujące kształt usztywniające wkładki do odzieży.

W celu zapobieżenia temu zjawisku do mieszanin kauczukowych lub zawierających kauczuk dyspersji lub emulsji dodaje się tak zwanych środków zabezpieczających przed starzeniem.

Dyspersje i emulsje syntetycznego kauczuku wykazują, jak wiadomo, w przeciwieństwie do kauczuku naturalnego, wyraźną skłonność do dalszej polimeryzacji, czyli tak zwanej „cyklizacji”. Temu zjawisku przeciwdziała się zwykle przez dodanie stabilizatorów, które jednocześnie posiadają również właściwość i działanie środka zabezpieczającego przed starzeniem.

Również wspomniane na wstępie wyroby porowate, wytworzone przez napawanie runek emulsjami lub dyspersjami naturalnego i (lub) syntetycznego kauczuku, w których kauczuk występuje przeważnie w bardzo cienkiej warstwie na dużej powierzchni, posiadają skłonność do starzenia się, która objawia się w zeszytnieniu wyrobu i utracie jego elastyczności, gdy wyroby te nie zawierają środków zabezpieczających przed starzeniem lub gdy w wyrobach tych nie znajdują się w odpowiedniej ilości stabilizatory, które działają również jako środki zabezpieczające przed starzeniem.

Doświadczenie jednak nauczyło, iż wyroby kauczukowe, które zawierają wystarczające ilości środków zabezpieczających przed starzeniem lub stabilizatorów albo oba te środki razem ulegają procesowi starzenia, gdy poddawane są zwykłemu czyszczeniu chemicznemu przy użyciu rozpuszczalnika organicznego. Niebezpieczeństwo to występuje zwłaszcza wówczas gdy chodzi o bardzo porowate nie tkane wyroby włókniste, zawierające spoiwo kauczukowe, które przerabia się na wkładki nadające kształt odzieży. Gdy tego rodzaju odzież poddać czyszczeniu chemicznemu, wówczas wkładki z materiału włóknistego nawet gdy zawierają wystarczające ilości środków zabezpieczających przed starzeniem i (lub) stabilizatorów ulegają częściowemu zniszczeniu, które między innymi ujawnia się stwardnieniem, zmniejszeniem elastyczności oraz zmniejszeniem zdolności do zachowania pierwotnego kształtu.

Dokładne badania wykazały, że występowanie tych niedogodności należy zasadniczo przypisać działaniu rozpuszczalnika, który w większym lub mniejszym stopniu rozpuszcza i usuwa z wyrobów włóknistych środki zabezpieczające przed starzeniem.

Poza tym stosowane rozpuszczalniki organiczne działają spęczniając na cienkie błony kauczukowe znajdujące się we wkładce włóknistej, wskutek czego polepsza się dyfundowanie na zewnątrz obecnych w kauczuku środków zabezpieczających przed starzeniem i (lub) stabilizatorów, podczas gdy z drugiej strony polepsza się również dyfundowanie do wewnątrz kauczuku tak zwanych truczyn kauczukowych np. wolnego tlenu z powietrza, olejów i tłuszczów i ujemnie działających metali np. miedzi, manganu lub ich soli. Oleje i tłuszcze mogą pochodzić z zanieczyszczonej odzieży poddawanej czyszczeniu, zaś metale mogą pochodzić z aparatury użytej do czyszczenia.

Na skutek rozpuszczania i usuwania środków zabezpieczających przed starzeniem i (lub) stabilizatorów oraz ułatwienia dzięki temu wnikaniam do kauczuku truczyn kauczukowych, wkładki tracą swe cenne właściwości zwłaszcza przy wielokrot-

nym czyszczeniu ich a z czasem tracą również zdolność do zachowania kształtu.

Stwierdzono, że powyżej przytoczonych niedogodności można uniknąć w stopniu znacznym, skoro zaniechać wprowadzenia do wyrobów włóknistych wolnej siarki.

Według wynalazku napawanie wyrobów włóknistych przeprowadza się za pomocą dyspersji lub emulsji naturalnego i (lub) syntetycznego kauczuku zawierających środki wulkanizacyjny pozbawiony wolnej siarki.

Jako środki wulkanizacyjne według wynalazku stosuje się środki, które niezbędną do wulkanizacji siarkę zawierają w postaci związanej i które mają zdolność oddawania tej siarki w ilości potrzebnej podczas procesu wulkanizacji. Do tego celu nadają się siarczki tiuramu zwłaszcza dwusiarczki i wielosiarczki tiuramu, a w szczególności dwusiarczek czterometyloitiuramu, czterosiarczek dwupięciometylenotiuramu, dwusiarczek dwumetylodwumetyloitiuramu, 4,4-dwutiodwumorfolina.

Odpowiedni związek, który nadaje się do zastosowania w sposobie według wynalazku określa się każdorazowo za pomocą uprzednio dokonanych prób. Dotyczy to również stosunku ilościowego tego związku, który winien być tak dobrany, aby zapewnić bez przeszkód wulkanizację wprowadzonego do wyrobu włóknistego kauczuku. Rzeczą zrozumiałą jest, że tego rodzaju związki można również stosować w mieszaninie.

Przy stosowaniu siarczków tiuramu ilość ich może wahać się w szerokich granicach: np. może wynosić około 2—10 % i więcej, licząc w stosunku do użytego kauczuku w stanie stałym.

Stwierdzono poza tym, że przy prowadzeniu wulkanizacji przy użyciu związków oddających niezbędną siarkę dopiero podczas wulkanizacji, które można nazwać potencjalnymi dostarczycielami siarki, jak np. wymienionych powyżej siarczków tiuramu można zrezygnować z dodatku środków zabezpieczających przed starzeniem, a pomimo to otrzymać produkty wykazujące dobrą odporność na starzenie. Rzeczą korzystną jest jednak prowadzić proces przy użyciu najczęściej stosowanych środków zabezpieczających przed starzeniem. Jako środki zabezpieczające przed starzeniem nadają się do tego celu hydrochinono-jedno-benzyl, mieszanina jedno- i dwuheptylodwubenzylloaminy, dwu-p-oksyfenolo-p-p' - dwufenyl, merkaptobenzimidazol.

Jako stabilizator do syntetycznego kauczuku, skłonnego do dalszej polimeryzacji nadaje się między innymi oksykrezylokamfan, hydrochinon itd. Tego rodzaju stabilizatory działają jednocześnie jako środki zabezpieczające przed starzeniem.

W poniższych przykładach kauczuk wprowadza się do mieszaniny w postaci wodnych dyspersji lub emulsji.

Przykład I. Do napawania runka włóknistego stosuje się mieszaninę o następującym składzie:

62,5	części wagowych	naturalnego kauczuku,
27,5	"	" wody miękkiej,
1,3	"	" soli cynkowej kwasu etylofenylodwutiokarbaminowego,
6,2	"	" tlenku cynkowego, aktywnego i
2,5	"	" dwusiarczku czteroetylotiuramu.

Wyroby po napawaniu wulkanizuje się w temperaturze 100° C w ciągu około 4 godzin.

Przykład II. Do napawania wyrobów włóknistych stosuje się następującą mieszaninę:

38,5	części wagowych	polimeru mieszanego butadieno-akrylonitrylowego,
57,0	"	" wody miękkiej,
0,6	"	" soli cynkowej kwasu etylofenylodwutiokarbaminowego,
1,7	"	" tlenku cynkowego, aktywnego i
2,2	"	" dwusiarczku czteroetylotiuramu.

Wulkanizację wyrobów prowadzi się w temperaturze 100° C w ciągu około 8 godzin.

Przykład III. Do napawania wyrobów włóknistych stosuje się następującą mieszaninę:

28,5	części wagowych	kauczuku naturalnego,
28,5	"	" polimeru mieszanego butadienostyrenowego,
31,5	"	" wody miękkiej,
5,7	"	" tlenku cynkowego, aktywnego i
5,8	"	" dwusiarczku dwumetylodwutyliotiuramu.

Wulkanizację wyrobów prowadzi się w temperaturze 135° C w ciągu 2 godzin.

Wytworzone według przykładu III wyroby z tworzywa runkowego wykazują dobrą odporność na starzenie również bez dodatku środków zabezpieczających przed starzeniem, gdy poddać czyszczeniu chemicznemu tworzywo runkowe samo, bądź jako wkładki do odzieży.

Przykład IV. Mieszaninę 30 części wagowych octanu celulozy, 30 części wagowych wiskozy celulozowej i 40 części wagowych włókien perlonowych przerabia się jak zwykle na runko włókniste wykazujące ciężar 120 g na metr kwadratowy. Następnie runko poddaje się jednostronnemu napawaniu powierzchniowemu emulsją w postaci piany o następującym składzie:

7,4	części wagowych	kauczuku syntetycznego — Hycar,
1,99	"	" polimeru butadieno-styrenowego

— kauczuk syntetyczny GRS IV (substancje kauczukowe wprowadza się w postaci wodnych emulsji),

85,0	części wagowych	wody miękkiej,
2,6	"	" alkilonaftalenosulfonianu (typu leonilu),
1,0	"	" alkilonaftalenosulfonianu o wysokocząsteczkowych grupach alkilowych (typu supralanu),
0,2	"	" soli cynkowej kwasu etylofenylodwutiokarbaminowego,
1,4	"	" tlenku cynkowego, aktywnego oraz
0,5	"	" dwusiarczku czterometylotiuramu.

Ilość mieszaniny użytej w postaci piany wynosi tylko około 10 % ciężaru runka.

Potraktowane w ten sposób powierzchnie runko utrwala się za pomocą suszenia i napawa na wskroś, stosując mieszaninę o następującym składzie:

11,0	części wagowych	kauczuku syntetycznego — Hycar,
11,0	"	" polimeru butadieno-styrenowego (kauczuk syntetyczny GRS IV),
2,3	"	" produktu kondensacji fenolu i aldehydu mrówkowego w postaci rezolu (rozpuszczonego w wodzie),
3,2	"	" alkilowanych, sulfonowanych alkoholi tłuszczowych,
0,4	"	" soli cynkowej kwasu etylofenylodwutiokarbaminowego,
3,6	"	" tlenku cynkowego, aktywnego,
67,5	"	" wody miękkiej oraz
1,0	"	" dwusiarczku czterometylotiuramu.

Napawanie na wskroś przeprowadza się w ten sposób, że wstępnie napawane i utrwalone runko przepuszcza się z mieszaniną o powyższym składzie przez parę walców, przy czym mieszaninę tę najkorzystniej posiadającą również postać piany, włącza się do wyrobu włóknistego od strony nie poddawanej wstępnemu napawaniu. Ilość użytej do napawania na wskroś mieszaniny w stanie stałym wynosi około 100 % ciężaru runka.

Runko po napawaniu suszy się starannie a następnie wulkanizuje w pozycji wiszącej w temperaturze około 120° C w ciągu około 3 godzin.

Wytworzony w ten sposób porowaty wyrób posiada oprócz dobrych właściwości pod względem dotyku i elastyczności szczególną nową zaletę wyrażającą się bardzo dobrą odpornością na starzenie się po chemicznym czyszczeniu i zwykłym praniu.

Próby porównawcze wykazały, że nietkane tworzywo do wkładek włóknistych, wytworzone przez napawanie runek emulsjami kauczukowymi, które jako środek wulkanizacyjny zawierają siarkę, tlenek cynkowy i oprócz tego środek zabezpieczający przed starzeniem w ilościach zwykle stosowanych i poddane jak zwykle suszeniu i wulkanizacji wykazuje po chemicznym czyszczeniu przy zastosowaniu tak zwanych prób na starzenie Bierer-Davis'a już po czterodniowym traktowaniu w bombie tlenowej silne objawy starzenia się.

Otrzymane z takich samych materiałów wyjsciówych, lecz przy użyciu siarczku tiuramu jako środka wulkanizacyjnego, wyroby płaskie, po odpowiednim chemicznym czyszczeniu nie wykazały wadliwych objawów starzenia nawet po 20-dniowym przebywaniu w bombie tlenowej.

Praktyczne próby wykazały, że wkładki z tworzywa włóknistego, wytworzone według wynalazku przy użyciu siarczku tiuramu, zastosowane w ubraniu, poddane były trzy razy chemicznemu

czyszczeniu, w ciągu trzech kwartałów, a w międzyczasie było normalnie noszone, nie wykazywały wadliwego stwardnienia oraz innych ujemnych właściwości.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nietkanych, porowatych wyrobów włóknistych w rodzaju materiału włókienniczego, nadających się zwłaszcza jako zachowujące kształt wkładki do odzieży i (lub) wkładki usztywniające, przez napawanie runek włóknistych, zwłaszcza spilśnionych, dyspersjami lub emulsjami naturalnego i (lub) syntetycznego kauczuku, zawierającymi środek wulkanizacyjny i ewentualnie jeszcze inne środki dodatkowe, jak środek zwilżający, zagęstnik, wypełniacze, substancje hydrofobowe i uodporniające na ogień, żywice sztuczne itd., przy czym mogą one być napawane pojedynczo lub łącznie i po napawaniu np. utrwalane przez ogrzewanie i wulkanizowanie, znamiennym tym, że jako środek wulkanizacyjny stosuje się pojedynczo lub łącznie dwu- lub wielosiarczki tiuramu, najkorzystniej dwusiarczek czterometylo-tiuramu, czterosiarczek dwupięciometylenotiuuramu, dwusiarczek dwumetylodwuetylotiuuramu i 4,4'-dwutiodwumorfolinę.

Carl Freudenberg

Kommanditgesellschaft auf Aktien

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

