



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21906.

Kaysam Syndicate Ltd.
(Londyn, Wielka Brytania).

Kl. 39 ~~a~~, 10/01.

39b, 5/07
C08c 17/00

Sposób wytwarzania przedmiotów kauczukowych i ebonitowych.

Zgłoszono 31 października 1932 r.

Udzielono 20 sierpnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 5 listopada 1931 r. dla zastrz. 1, 2, 5; 5 marca 1932 r. dla zastrz. 4, 6—8;

24 czerwca 1932 r. dla zastrz. 10 (Wielka Brytania).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania przedmiotów kauczukowych i ebonitowych z dyspersyj (rozproszyn) kauczuku. Wynalazek polega na tem, że wodną dyspersję kauczuku doprowadza się do zestalenia lub skrzepnięcia zapomocą substancyj, które z jednej strony wywołują zestalenie lub skrzepnięcie dyspersyj kauczuku dopiero po upływie zgóry oznaczonego czasu, z drugiej zaś strony nie zwiększają, przynajmniej znacznie, lepkości dyspersji kauczuku przed stosowaniem i podczas stosowania jej, a nawet obniżają jej lepkość.

Przez dobór odpowiednich środków, wywołujących krzepnięcie, lub ich mieszanin i przez odpowiednie ich dawkowanie można osiągnąć zestalenie lub krzepnięcie dyspersji nawet bez dopływu ciepła po upływie dającego się zgóry oznaczyć czasu. Najlepiej

jest dobierać takie środki, wywołujące krzepnięcie, i w takiej ilości, aby krzepnięcie następowało nie po upływie stosunkowo długiego czasu po ukształtowaniu wyrobu, lecz aby następowało ono szybko po wlewniu w formę lub ukształtowaniu wyrobu.

Najlepiej jest używać rozpuszczalnych środków, powodujących krzepnięcie.

Sposób według wynalazku umożliwia łatwe wytwarzanie przedmiotów kauczukowych i ebonitowych, zarówno pustych wewnątrz, jak i pełnych, np. podeszew, obcasów, obuwia, piłek, zabawek, płyt, podkładek i tym podobnych przedmiotów, o dającej się zawsze zgóry dokładnie określić grubości i ukształtowaniu powierzchni.

W razie wytwarzania przedmiotów ukształtowanych sposób według wynalazku przeprowadza się tak, że dyspersję kauczuku

wprowadza się do form, odpowiadających wytwarzanym przedmiotom, i doprowadza się ją do zestalenia lub skrzepnięcia, przy czym środki, powodujące skrzepnięcie mieszają się z masą jeszcze przed wprowadzeniem masy do formy.

Po zestaleniu lub skrzepnięciu masy wyjmuje się z form utworzone wskutek skrzepnięcia masy produkty. Jeśli wytwarza się ciała nieporowate, to suszenie przeprowadza się w takich warunkach, które umożliwiają wydzielenie wody, zawartej w tych ciałach. Dodatki, które stosuje się według niniejszego sposobu, działają tak, iż nie następuje bezpośrednie oddzielenie się kauczuku od wody, a powstają raczej jednorodne mniej lub bardziej stałe, giętkie masy, składające się z równomiernie zmieszanego kauczuku i wody; początkowo są one zatem mikroporowate, a w razie potrzeby, można je przez suszenie pozbyć wody i przeprowadzić w jednolite stałe ciała nieporowate. Gdyby suszenie następowało zbyt szybko, wtedy warstwy zewnętrzne zbyt szybko zestalałyby się, czyli traciłyby swą porowatość, a wskutek tego znajdująca się jeszcze wewnątrz nich woda nie mogłaby już uchodzić.

Dzięki temu, że domieszki wprowadza się do dyspersji kauczuku dopiero na krótko lub bezpośrednio przed jej waniem do formy, dyspersje te w normalnych warunkach można przechowywać dowolnie długo.

Jako dyspersje kauczuku mogą być stosowane według niniejszego sposobu dyspersje najróżnorodniejszych rodzajów, a mianowicie dyspersje zarówno naturalnego, jak i syntetycznego kauczuku, jak np. naturalne mleko kauczukowe, stężone, zwulkanizowane i (albo) poddane wstępnemu skupieniu, wodne dyspersje kauczuku surowego, zwulkanizowanego albo regenerowanego, albo sztucznego kauczuku z izoprenu, butadienu lub podobnych produktów syntetycznych. Można również dodawać do dyspersyj kauczuku zwykłych dodatków, jak wypełniaczy, barwników, środków wulkanizacyjnych, przy-

śpieszaczy wulkanizacji, środków chroniących przed starzeniem się i tym podobnych, oraz można przeprowadzać w odpowiednich warunkach obróbkę końcową otrzymanych stąd produktów, np. wulkanizację, przy czym wulkanizacja może być uskuteczniata w znany sposób (zależnie od potrzeby) w gorącym powietrzu, wodzie, parze, powietrzu sprężonym i t. d. Szczególnie korzystne jest przytem w niektórych przypadkach i to w dużych ilościach stosowanie wypełniaczy, jak np. strąconego węglanu wapniowego, ponieważ przez to nie tylko obniża się koszty wyrobu, lecz i otrzymuje produkty ostateczne o lepszych własnościach, jeśli chodzi, np. o odporność na ścieranie.

Naogół dobrze jest stosować przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku dyspersje kauczuku, posiadające najmniej 60%, najlepiej zaś 70% lub więcej suchej substancji, a więc dyspersje, znane np. w handlu pod nazwą „revertex'u”. Przy stosowaniu takich stężonych dyspersyj otrzymuje się stałe i spójne produkty, ponieważ w takich dyspersjach poszczególne cząstki kauczuku są bardzo zbite. Inną zaletą stosowania takich stężonych dyspersyj jest możliwość dodawania różnych dodatków w połączeniu z ułatwiającymi mieszanie większymi ilościami wody, przy czym zawartość suchej substancji całkowitej masy nie zmniejsza się w takim stopniu, aby jednolitość i spójność produktu ostatecznego mogła przez to uciec. W podobny sposób zaleca się przy stosowaniu mniej stężonych dyspersyj kauczuku dodawanie substancji w stanie suchym lub zwilżonych stosunkowo małymi ilościami wody, w celu nieobniżania niepotrzebnie jeszcze bardziej zawartości suchej substancji w dyspersji.

Do dyspersyj kauczuku można dodawać takich substancji, jak ciała wypełniające, środki wulkanizujące i t. d., przy czym korzystne jest stosować takie mieszaniny dyspersyj kauczuku i ciał dodatkowych, aby całkowita zawartość suchej substancji, bez

środków, powodujących krzepnięcie, wynosiła 60% dyspersji.

Przy użyciu mniej stężonych dyspersyj kauczuku można dodawać prócz tego częstokroć środków zagęszczających, jak np. gumy Karaya, krzemianu sodowego, krzemofluorku sodowego i tym podobnych, w celu uzyskania odpowiedniej lepkości i zapobieżenia wydzielaniu się ewentualnych składników sproszkowanych, a więc i ewentualnej utracie jednorodności produktów ostatecznych. Oprócz tego, ponieważ w przypadku używania mniej stężonych dyspersyj dodatki winny być dodawane możliwie bez rozcieńczania, aby nie obniżać jeszcze bardziej stężenia mieszaniny, istnieje w nich skłonność do koagulacji przynajmniej częściowej, czego należy wedle możliwości unikać ze względu na własności produktu ostatecznego.

Skład i stosunki ilościowe dodatków, stosowanych według niniejszego sposobu oddzielnie albo w mieszaninie i powodujących w dającym się zgóry oznaczyć czasie zestalenie dyspersyj kauczuku, może się wahać w stosunkowo szerokich granicach, przyczem należy je zawsze dobierać zapomocą łatwych do przeprowadzenia każdorazowych prób przedwstępnych tak, aby przy użyciu danej poszczególniej dyspersji kauczuku, ewentualnie zmieszanej z innymi dodatkami, zestalenie dyspersji zachodziło w pożądanym czasie.

O ile można sądzić z badań dotychczasowych, zestalenie wydaje się zależne od zmiany ładunku cząstek kauczuku, które normalnie są naładowane ujemnie, czyli wędrują ku anodzie, w razie zaś dodania środków, powodujących zestalenie w ciągu ograniczonego, każdorazowo dającego się określić czasu, uzyskują ładunek dodatni. Istotną własność, którą winien posiadać środek, powodujący zestalenie, zgodnie z niniejszym sposobem, polega na zdolności dostarczania dostatecznej ilości dodatnio naładowanych jonów w dającym się regulować czasie. Środ-

kami takimi są np. sole amonowe, jak azotan amonowy, chlorek amonowy, mrówczan amonowy i octan amonowy, przyczem ostatecznie wymieniony środek musi być dodawany w roztworze dla zapobieżenia częściowej lub miejscowej koagulacji. Wszystkie te substancje dodatkowe są stosowane w połączeniu z innymi dodatkami, np. zwłaszcza z cynkiem (pyłem cynkowym) lub z solami cynkowymi, np. węglanem cynku. Jednak cynk lub sole cynku, zwłaszcza oleinian cynku, mogą być używane oddzielnie w roztworze alkalicznym.

Szczególnie nadającą się mieszaninę, która szybko i całkowicie zestala dyspersję kauczuku po wprowadzeniu jej do form, stanowi mieszanina tlenku magnezu, fosforanu trójsodowego i chlorku amonowego, przyczem fosforan trójsodowy przeciwdziała koagulującemu działaniu tlenku magnezu.

Poza tem zestalanie mieszanin kauczukowych w formach może być regulowane względnie przyspieszane według potrzeby w zależności od rodzaju i stosunku ilościowego używanych dyspersyj kauczuku i dodatków zestalających również przez ogrzewanie form, np. zapomocą cieplej wody, pary i t. d. W takim przypadku przy wytwarzaniu przedmiotu o różnej grubości trzeba regulować ogrzewanie form przynajmniej z początku w ten sposób, aby do grubszych części przedmiotów doprowadzać więcej ciepła niż do ich cieńszych części. Ten wpływ ogrzewania na przebieg zestalania objaśniony jest w poniżej podanym przykładzie.

Typowa mieszanina, dająca dobre wyniki przy zastosowaniu do przeprowadzania sposobu według wynalazku, posiada np. skład następujący:

stężonego mleka kauczukowego	
(revertex'u)	1300 g,
węglanu cynku	200 g,
siarki	30 g,
dwuetylodwutiokarbaminjanu cynku	10 g,
wody	415 cm ³ .

Mieszanina ta jest trwała, lecz staje się nietrwała w razie dodania 500 cm³ 71%-owego roztworu azotanu amonowego. Mieszanina początkowo bardzo się upłynnia po wprowadzeniu tego dodatku. W ciągu około 10 minut dodatek powyższy wywołuje całkowite zestalenie się masy, a po nalaniu jej do form otrzymuje się w nich odpowiednie przedmioty, zatem nietrwałą mieszaninę należy wprowadzić do form przed upływem tego czasu, najlepiej natychmiast po dodaniu roztworu azotanu amonowego.

Natomiast jeśli się zastosuje dodatek tylko 230 cm³ 30%-owego roztworu azotanu amonowego, to mieszanina staje się również nietrwała, jednak zestalenie wymaga dłuższego czasu, wobec tego w tym przypadku przez doprowadzenie ciepła, np. przez ogrzanie formy do mniej więcej 80 — 90°C, skraca się ten czas do tych samych granic, co w pierwszym przypadku przy zwykłej temperaturze.

Przy wytwarzaniu przedmiotów, które winny posiadać w różnych miejscach różną twardość lub wytrzymałość (np. podeszwa i obcas w trzewikach) można postępować w ten sposób, że do części form, odpowiadających twardszym względnie mocniejszym częściom, wprowadza się mieszaninę z większą ilością wypełniaczy lub środków wulkanizujących, do innych zaś części — mieszaninę uboższą w wypełniacze lub w środki wulkanizujące, przyczem zestalenie się tych części wyrobu zachodzi wspólnie. Po zestaleniu przedmioty, wyjęte z formy, przemywa się przez dłuższy czas, np. przez 3 — 4 godziny, przyczem, w razie potrzeby, suszy się, jak to było wyżej powiedziane; suszenie początkowo prowadzi się najlepiej bardzo ogólnie i podnosząc temperaturę powoli, np. mniej więcej do 40°C. Całkowity czas suszenia trwa mniej więcej dwa dni, o ile nie przyspiesza się suszenia przez użycie dmuchaw lub stosowanie innych zabiegów.

Następnie można przeprowadzać wulkanizację

w temperaturze 70 — 85°C, dzięki czemu, w razie potrzeby, zależnie od doboru dodatków i temperatur, można otrzymywać przedmioty o znacznej twardości. Również podczas powyższej wulkanizacji może odbywać się w zwykły sposób łączenie przedmiotów kauczukowych z częściami dodatkowymi, np. przy wyrobie obuwia — z częściami zamykającymi i t. d.

Przez zastosowanie odpowiednio dużego dodatku środka wulkanizującego, np. siarki, i zastosowanie temperatur około 140°C można otrzymać produkty ebonitowe, które można dalej przerabiać i polerować jak ebonit.

Następnie można poddawać otrzymane przedmioty pęcznieniu, np. w ten sposób, że wprowadza się je do roztworu kauczuku lub poprostu do rozpuszczalnika kauczuku, powodując pęcznienie materiału. Do tego celu można ewentualnie używać również zabarwionych roztworów kauczuku. Po takiej obróbce przedmiotów można je poddawać wulkanizacji na zimno dla zwulkanizowania przylegającego roztworu kauczuku, np. za pomocą chlorku siarki, dzięki czemu osiąga się dobry produkt ostateczny, nieposiadający ujemnych cech produktów z mleka kauczukowego, wulkanizowanych za pomocą chlorku siarki.

Innym przykładem mieszaniny, która może być stosowana według niniejszego sposobu jest następująca mieszanina:

steżonego mleka kauczukowego	
(revertex'u)	1300 g,
litoponu	300 g,
wody (dodanej do litoponu)	300 cm ³ ,
siarki	30 g,
dwuetylodwutiokarbaminjanu cynku	10 g,
tlenku magnezu	50 g,
roztworu 2/n fosforanu trójsodowego (dodanego do tlenku magnezu)	250 g

Mieszaninę tę czyni się nietrwałą przez dodanie 10 cm³ 10%-owego roztworu chlor-

ku amonowego na każde 100 g mieszaniny, poczem po wprowadzeniu do formy następuje w ciągu krótkiego czasu w zwykłej temperaturze zestalenie mieszaniny.

Do przeprowadzania sposobu według niniejszego wynalazku mogą być używane formy najrozmaitszego rodzaju. Tak np. do wytwarzania podeszew, obcasów, płyt do wykładania podłogi i tym podobnych mogą być stosowane otwarte formy płaskie, które mogą być zamykane również pokrywą, aby wytworzone przedmioty można było kształtować ze wszystkich stron, np. zaopatrywać we wzory, nadruki i t. d. Można przytem włączać do przedmiotów, np. do podeszew lub obcasów, wkładki, np. małe dziurkowane płytki metalowe albo podobne przedmioty, przez układanie tych płytek przed waniem masy na odpowiednich podkładach w formach, dzięki czemu zostają one otoczone wprowadzoną później mieszaniną. Do wytwarzania takich przedmiotów, jak np. piłki gumowe, zabawki i t. d. stosuje się odpowiednie puste wewnątrz formy, do takich zaś przedmiotów, jak np. obuwie, rękawiczki szklanki i t. d. — odpowiednie formy, zaopatrzone w rdzeń wewnętrzny i składające się ewentualnie z kilku części.

Do wytwarzania obuwia i podobnych otwartych pustych wewnątrz przedmiotów kauczukowych albo ebonitowych używa się form pustych, składających się z kilku części, np. z płytki dolnej i miseczki obejmującej, oraz zaopatrzonych w rdzeń. Zestalenie mas, wprowadzonych w te formy, jeśli w celu wywołania działania dodatków, powodujących zestalenie, albo regulowania przebiegu zestalania ma być doprowadzane ciepło, przeprowadza się w ten sposób, że ogrzewa się tylko zewnętrzne części formy. Można to przeprowadzać np. w ten sposób, że płytkę spodnią wypełnionej formy zanurza się w gorącej wodzie, pozostałe zaś części formy wystawia się tylko na działanie pary, wydzielającej się z wody. Również cała forma może być wprowadzona do gorą-

cej wody, albo też cała forma może być wystawiona tylko na działanie pary.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania przedmiotów gumowych i ebonitowych z wodnych dyspersyj (rozproszyn) kauczuku, znamienny tem, że dyspersje te wprowadza się do formy poczem zestala się je, stosując ewentualnie ogrzewanie, przez dodawanie substancji, działających wskutek uwalniania kationów, poczem zestalony przedmiot wyjmuje się z formy i suszy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że wodne dyspersje kauczuku zestala się przez dodanie związków cynku w połączeniu z solami amonowymi.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że wodne dyspersje kauczuku zestala się przez dodanie mieszaniny tlenku magnezu i fosforanu potasowca z dodatkiem soli amonowej.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że środków, wywołujących krzepnięcie dyspersji kauczuku, dodaje się do dyspersji bezpośrednio przed wprowadzeniem jej do form.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że przedmioty, utworzone przez skrzepnięcie dyspersji kauczuku, po wyjęciu z form myje się i suszy.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że zestalanie dyspersyj kauczukowych w formach reguluje się przez ogrzewanie form, np. zapomocą ciepłej wody lub pary.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że stosuje się dyspersje kauczuku o zawartości suchej substancji, wynoszącej co najmniej 60%.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że stosuje się mieszaniny dyspersyj kauczuku z substancjami dodatkowymi, jak wypełniaczami, środkami wulkanizującymi i t. d., których całkowita su-

cha substancja, bez środka, wywołującego krzepnięcie, wynosi najmniej 60%.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, w zastosowaniu do wytwarzania przedmiotów o twardości lub wytrzymałości różnej w rozmaitych miejscach, znamienny tem, że do części form, odpowiadających twardszym względnie wytrzymalszym częściom, wprowadza się dyspersje kauczuku, zmieszane z większymi ilościami wypełniaczy lub środków wulkanizujących lub jednych i drugich, do innych zaś części form wprowadza się dyspersje kauczuku uboższe w wypeł-

niacze lub środki wulkanizujące, przyczem zestalanie przeprowadza się jednocześnie.

10. Sposób według zastrz. 6, znamienny tem, że zestalanie dyspersyj kauczukowych w formach reguluje się przynajmniej z początku tak, że do grubszych części przedmiotu doprowadza się więcej ciepła niż do jego cieńszych części.

K a y s a m S y n d i c a t e L t d.

Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.