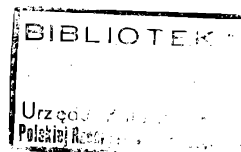


25 października 1929 r.

URZĄD PATENTOWY



COB C 17/28



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 10608.

Philip Schidrowitz
(Londyn, Wielka Brytania).

Kl. ~~39 b 6~~

39 b² 17/28

Sposób otrzymywania gumy wulkanizowanej.

Zgłoszono 13 września 1923 r.

Udzielono 7 czerwca 1929 r.

Pierwszeństwo: 14 września 1922 r. dla zastrz. 1—6, 9; 23 kwietnia 1923 r. dla zastrz. 7, 8 (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu otrzymywania mieszanin gumy wulkanizowanej przez poddawanie mleka kauczukowego w stanie nieskrzepniętym wulkanizacji zapomocą siarki albo innych środków wulkanizujących pod takimi warunkami, iż zapobiega się jakimukolwiek skrzepnięciu kauczuku podczas wulkanizowania.

Sposób niniejszy polega na tem, że wulkanizuje się mleko kauczukowe bez uprzedniego skrzepnięcia kauczuku oraz pod warunkami zapobiegającymi skrzepnięciu podczas wulkanizowania, a mianowicie wulkanizując płyn przepisowo przy temperaturze, która znajduje się poniżej temperatury stosowanej zwykle przy wulkanizowaniu na gorąco.

W celu uczynienia sposobu niniejszego wydawnym, dodaje się do płynu, zawierającego dyspersję kauczukową, czynny środek przyspieszający wulkanizację. Rodzaj i ilość zastosowanego środka przyspieszającego zależą od okoliczności, jak np. składu płynu do wulkanizowania, koncentracji mleka kauczukowego i natury jakiegokolwiek zawartego w niem środka konserwującego, w każdym jednak razie warunki pracy określa się zapomocą zwykłych prób wstępnych. Organiczna zasada, zawierająca azot, jak np. piperydyna lub jej pochodne, użyte jako środek przyspieszający wulkanizację i sporządzane według patentu brytyjskiego Nr 170 682, mogą być zastosowane z korzyścią. Wynalazek ni-

niejszy nie ogranicza się jednak do zastosowania jakiegokolwiek poszczególnego środka przyspieszającego wulkanizację, lecz daje także możliwość stosowania aktywnych środków przyspieszających, niezależnie od tego, czy są one w wodzie rozpuszczalne lub nie.

Płyn do wulkanizowania pozostawia się w zwykłej temperaturze, lub też ogrzewa w temperaturze kąpieli wodnej, lub też w odpowiedniej temperaturze poniżej punktu wrzenia wody tak długo, aż wulkanizacja nie uskuteczni się. Proces wulkanizacji można też rozpocząć w normalnej temperaturze, np. przy mniej więcej 15°C, a zakończenie procesu wywołać przez następne ogrzewanie w wyżej podanych granicach temperatur.

W celu zapobieżenia skrzepnięciu gumy podczas wulkanizacji mleka kauczukowego środek przeciwdziałający skrzepnięciu (np. siarczyn sodowy lub odczynnik zasadowy) może być dodany do mleka lub mieszaniny mleka przed przeróbką tegoż. Ilość takiego odczynnika może być bardzo mała, np. w świeżem mleku ilość ta może być mniejsza, niż równowartość takiego stopnia naturalnego kwasu mleka, któryby mógł spowodować spontaniczne, t. j. dobrowolne skrzepnięcie, jak to wyjaśniono w przykładzie VIII.

Mleko staje się alkalicznem względnie zasadowem przez dodanie amonjaku lub podobnej zasady lub wystarczającej ilości środka przyspieszającego, jak piperydyna. Alkalja również mogą być składnikiem środka wulkanizującego, jak np. wielosiarczek alkaliczny. Mleko można rozrzedzić wodą przed wulkanizacją albo przed przygotowywaniem mieszaniny, a mianowicie w takim stosunku, iż płyn zawiera kauczuk w ilości mniej więcej 15% przy płynie świeżym, a 30 — 40% przy płynie zakonserwowanym. Niektóre gatunki mleka można przerabiać przy pełnej koncentracji, np. przy zawartości kauczuku około 40%,

podczas gdy w innych przypadkach może być rzeczą korzystniejszą rozcieńczać mleko wodą w większym lub mniejszym stopniu, np. jako środek pomocniczy w celu uniknięcia skrzepnięcia podczas wulkanizowania albo w celu osiągnięcia wulkanizowanego produktu, zawierającego wodę i posiadającego pożądaną niską koncentrację.

Wulkanizacja może być przeprowadzona w ten sposób, że wulkanizowany składnik kauczuku oddziela się częściowo lub całkowicie od wodnej mieszaniny odczynnikowej w postaci skupionej (lecz nie-skrzepniętej). Można osiągnąć również roztwór lub zawiesinę koloidalną produktu wulkanizowanego w wodzie, o ile warunki pracy, np. stosunek składników mieszaniny albo sposób zwulkanizowania, na to pozwalają.

Produkt zwulkanizowany można oddzielić od mieszaniny odczynnikowej w każdy dowolny sposób, np. przez wyparowywanie płynu po ewentualnej filtracji, przez dodanie do płynu środków powodujących skrzepnięcie, jak sól gorzka w postaci 20%-owego roztworu wodnego w ilości 5—15%, lub jakikolwiek kwas, bądź kwas siarkowy bądź octowy w odpowiedniem rozrzedzeniu (np. w roztworze 5%-owym).

Oddzielony materiał jest produktem zwulkanizowanym, który daje się płókać, mleć, walcować w arkusze lub przysposabiać w odpowiedni sposób, w celu otrzymania go w stosunkowo czystym stanie i w dowolnym kształcie, w ten sam sposób obróbki, jak zwykłą skrzepniętą masę gumową. Wysuszanie arkuszy lub płyt zwulkanizowanych przeprowadza się w zwykły sposób, a mianowicie w sposób stosowany przy zwykłych (niewulkanizowanych) arkuszach lub płytach kauczuku surowego lub innych produktach kauczuku surowego, pochodzących z pierwotnej masy skrzepniętej.

Materje włókniste i inne dodatki lub

środki wypełniające, barwniki i inne części składowe można dołączać w każdym stosownym okresie procesu.

Produkt wulkanizowany w skłębionej masie lub też płyn wulkanizowany daje się stosować do impregnowania tkanin, papieru, włókien, lin, sznurów, nici, sieci i tym podobnych materiałów zapomocą powlekania, natryskiwania lub zanurzania. Materiały w ten sposób impregnowane suszy się całkowicie lub częściowo zapomocą wyparowywania. Środki przyspieszające skrzepnięcie można niemniej stosować, lecz zwykle nie używa się ich.

Materiał całkowicie lub częściowo wysuszony można płókać w wodzie lub w rozcieńczonym kwasie w celu udoskonalenia produktu. Można również stosować rozcieńczone alkalia, odpowiednio do natury błonki gumowej lub materiału, który zostaje powleczony.

W odmienny sposób albo w połączeniu z poprzednim płókaniem wodą lub kwasem lub rozczyznami alkalicznymi mogą suche materiały być przeprowadzone przez rozcieńczony roztwór substancji, tworzącej galaretę, przeważnie przy lekkim zastosowaniu ciepła. Materiał może być np. traktowany w ciepłym, wodą rozcieńczonym roztworze żelatyny lub agaru (np. 0,25 — 1,00% mocy), które to traktowanie działa ochronnie na powierzchnię, jak również sprzyja uszlachetnieniu zewnętrznego wyglądu.

Przykład I. Do 200 cm³ mleka kauczukowego, zawierającego 30% kauczuku, dodaje się roztwór wielosiarczku sodowego, zawierającego mniej więcej 25% siarki osadowej, a to w stosunku 1 części roztworu wielosiarczku do 12 części mleka. Następnie dodaje się, w postaci niezbyt gęstego kremu, preparowanego z mniej więcej 20 cm³ wody i 10 gramów środka przyspieszającego, przygotowanego podług opisu patentu brytyjskiego Nr 170 682, przy czym przyspieszający środek ten składa

się z tlenku cynkowego, zawierającego mniej więcej 6% piperydylo-dithiokarbamatu piperydyny.

Mieszaninę tę pozostawia się przy normalnej temperaturze (mniej więcej 15°C) przez trzy dni. Po upływie tego czasu całość skupia się w masę zgęszczoną, której stałe części składają się z wulkanizowanej kompozycji gumowej.

Przykład II. Do 200 cm³ mleka kauczukowego, zawierającego 30% kauczuku i zakonserwowanego zapomocą 1% wodzianu amonjaku, dodaje się krem przygotowany z 15 — 20 cm³ wody, 3 gramów przyspieszacza, podanego w przykładzie I, 6 gramów siarki i 3 gramów tlenku cynkowego. Mieszaninę pozostawia się przez mniej więcej trzy dni przy zwykłej temperaturze, w którym to czasie następuje lekkie zgęszczenie, a następnie zlewa się ją do butelki, którą zanurza się we wrzącej kąpieli wodnej. Po mniej więcej 2½ — 3 godzinach otrzymuje się skłębioną masę gumy wulkanizowanej.

Przykład III. Mieszaninę, przygotowaną według przykładu II, pozostawia się przez 5 dni w zwykłej temperaturze. Po upływie tego czasu mieszanina okazuje lekkie zgęszczenie, lecz jest zupełnie płynna i nie wykazuje śladów skrzepnięcia, ani skłębienia. Jednakowoż po przefiltrowaniu jej celem usunięcia tlenku cynkowego, nadwyżki siarki i środka przyspieszającego, otrzymana z przefiltrowanego płynu guma okazuje się w stanie wulkanizowanym.

Przykład IV. Do 2000 cm³ mleka kauczukowego, zawierającego 30% kauczuku i zakonserwowanego zapomocą 1% amonjaku, dodaje się krem, złożony z 40 gramów siarki, 20 gramów tlenku cynkowego, 6 gramów pochodnej dwusiarczku węgla z dietylamina i 150 cm³ wody lekko alkalizowanej amonjakiem. Po rozmieszanii przez krótki okres czasu celem rozdzielania, czyli dyspersji kremu, pozosta-

wia się mieszaninę przez ożtery dni w temperaturze pokojowej, potrząsając ją raz lub dwa razy dziennie. Zgęszczenie tej mieszaniny po tym okresie czasu dostrzec się nie daje.

Mieszanina odczynnikowa jest zupełnie płynna i nie wykazuje śladów ani skrzepnięcia, ani skłębienia. Jednakowoż po przefiltrowaniu mieszaniny celem usunięcia tlenku cynkowego, nadwyżki siarki oraz środka przyspieszającego, okazuje się, że guma otrzymana z przefiltrowanej cieczy jest w stanie wulkanizowanym.

Przykład V. Mieszaninę przygotowaną według przykładu IV, rozgrzewa się przez 30 minut do 70°C. Przy tej temperaturze pozostawia się mieszaninę mniej więcej przez 20 — 30 minut. Otrzymaną masę przefiltrowuje się. Otrzymany płyn nie wykazuje ani skrzepnięcia, ani skłębienia, a pomimo to guma znajduje się w stanie wulkanizowanym.

Przykład VI. Przyrządza się podług przykładu IV mieszaninę, lecz bez 6 gramów pochodnej dwusiarczku węgla z dietylaminy, którą zastąpiono tą samą ilością pochodnej dwusiarczku węgla z piperydyną. Mieszanina ta nieco zgęszcza się, chociaż nie ma śladu ani skrzepnięcia, ani skłębienia. Tę mieszaninę pozostawia się przez ożtery dni w spokoju, poczem przefiltrowuje się ją. Guma otrzymana z płynu przefiltrowanego jest, jak wykazują zwykłe próby, zwulkanizowana, w rzeczywistości nawet nieco przewulkanizowana.

Przykład VII. Przyrządza się podług przykładu V mieszaninę, lecz zastosowując pochodną piperydyny z dwusiarczkiem węgla, zamiast pochodnej dietylaminy. Mieszanina ta wykazuje również lekkie zgęszczenie, lecz bez wszelkiego skrzepnięcia lub skłębienia. Po przefiltrowaniu guma okazuje się produktem całkowicie zwulkanizowanym.

Przykład VIII. Przyrządza się mieszaninę z 200 cm³ mleka kauczukowego, za-

konserwowanego zapomocą 1,5% amoniaku, 76 cm³ wody, 3 gramów siarki koloidalnej, 0,6 gramu pochodnej dwusiarczku węgla z piperydyną, i 1 gramu tlenku cynkowego w postaci wodoru cynkowego rozpuszczonego w lekkiej nadwyżce amoniaku. Mieszaninę tę pozostawia się na powietrzu przy chłodnej temperaturze (4 do 10°C) przez mniej więcej 12 godzin i następnie, po odfiltrowaniu, dzieli się na dwie części. Jedną część poddaje się skrzepnięciu, dodając rozpuszczonego kwasu octowego, a drugą część wyparowuje się do suchości w temperaturze mniej więcej 25°C. Próby wykazują, że oba produkty po przemyciu i wysuszeniu składają się z gumy dobrze zwulkanizowanej.

Stwierdza się w tym przykładzie, że tylko mniej więcej pół dnia potrzeba na wulkanizowanie, pomimo że temperatura, w której zmiana ta się dokonywa, jest niezwykle niska. Zdaje się, że pewne substancje, jak tlenek cynkowy, działają mniej lub więcej jako pobudzacze obecnego w mieszaninie aktywnego środka przyspieszającego i że szybkość wulkanizacji zwiększa się wraz ze wzrastającym stanem rozdrobienia pobudzacza. Korzyści osiąga się z powodu znacznego stopnia rozdrobienia wspieracza, w celu przyspieszenia wulkanizacji. Dbać jednak trzeba o to, aby ilość środka wspierającego w mieszaninie reakcyjnej w stosunku do środka wulkanizującego nie była tak duża, żeby spowodowała skrzepnięcie już podczas wulkanizacji. Gdyby w danej mieszaninie nastąpiło skrzepnięcie, należy ilość środka wspierającego zmniejszyć, albo względne proporcje środka wspierającego i środka wulkanizującego należycie wyrównać; w danej nowej mieszaninie takie wyrównanie względnych ilości jest rzeczą zwykłych prób przedwstępnych. W przypadku stosowania tlenku cynkowego wspomniany zwiększony skutek środka przyspieszającego staje się zauważenia godnym w stanie rozdrobienia znacz-

niejszego od stanu produktu handlowego, zwykle zastosowanego i taki znaczniejszy stopień rozdrobienia należy, zdaje się, do takiego stanu, w którym cząsteczki znajdują się w koloidalnym rozdrobieniu, które, jak można słusznie przypuszczać, istnieje np. w roztworze wodnika tego metalu w alkaljach.

Przy przygotowaniu kompozycji gumowych podług wynalazku niniejszego omija się niebezpieczeństwa ognia i działania trującego, które zachodzi przy zwykłych środkach rozpuszczających gumę; zalety te osiąga się nie tylko przy pracy wytwarzania mieszanin, lecz również przy stosowaniu płynu zwulkanizowanego. Przy nasycaniu lub powlekaniu tkanin np. można suszenie skutecznie w razie potrzeby przy otwartym ogniu. Dalsza zaleta polega na tem, że woń pozostałości przy wyparowywaniu mleka zwulkanizowanego nie jest nieprzyjemna, podczas gdy szczególna woń pozostaje prawie zawsze przy wyparowywaniu roztworów gumowych w zwykłych środkach rozpuszczających, nabywanych w handlu.

Przyrządzanie takich płynów zwulkanizowanych daje znacznie mniejszą gęstość czyli lepkość cieczy, która dlatego zawiera w sobie większą ilość gumy jak w zwykły sposób przygotowywane zwulkanizowane lub niewulkanizowane roztwory gumy o tym samym stopniu gęstości cieczy.

Wulkanizacja w niskiej temperaturze stanowi sposób fabrykacji zarówno oszczędny, jak i prosty w wykonaniu, przy którym nie potrzeba stosować ogrzewania pod ciśnieniem i naczyń zamkniętych, co prowadzi do uproszczenia i tańszych kosztów aparatury w połączeniu z łatwością i prostotą fabrykacji i zaoszczędzeniem energii cieplnej. Nadto produkty, przyrządzane w niskich temperaturach w obecności aktywnego środka przyspieszającego według wynalazku niniejszego, są naogół więcej ciągliwe, czyli elastyczne, i mniej się starzeją,

niż produkty, otrzymane zapomocą zwykle stosowanego przygotowywania zwulkanizowanej gumy na gorąco. Wyższość tę pod tym względem porównać można do wyższości, którą wykazują produkty na gorąco zwulkanizowane w krótkim czasie zapomocą aktywnego środka przyspieszającego w porównaniu z temi, które otrzymuje się przy zwykłym wulkanizowaniu na gorąco, trwającem znacznie dłużej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania gumy zwulkanizowanej w roztworze albo w postaci skłębionej z nieskrzepniętego lub w istocie nieskrzepniętego mleka kauczukowego, w razie potrzeby wodą rozcieńczonem, znamienny tem, że wulkanizuje się rzeczne mleko w obecności aktywnego środka przyspieszającego wulkanizację w temperaturze niższej od temperatury zwykle stosowanej w procesach wulkanizowania na gorąco (np. w temperaturze nieprzekraczającej mniej więcej 100°C).

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem że wulkanizację skutecznia się od początku do końca w zwykłej temperaturze powietrza, np. przy mniej więcej 15°C.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że wulkanizacja rozpoczyna się w zwykłej temperaturze powietrza, np. przy mniej więcej 15°C, a zakończy się w wyższej temperaturze, np. przy 90° do 99°C.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że do mieszaniny, mającej być zwulkanizowaną, dodaje się środka pobudzającego środek przyspieszający w postaci koloidalnej lub w stanie rozdrobienia i w ilości odpowiedniej do ilości środka wulkanizującego, w celu podniesienia szybkości wulkanizacji bez spowodowania skrzepnięcia gumy.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że wspomnianym środkiem pobudzającym jest wodnik cynku, rozpuszczony w

małej nadwyżce alkaliów, np. amoniaku.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że mieszaninę odczynnikową podczas wulkanizacji miesza się bez przerwy lub też w pewnych odstępach czasu.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, zastosowany do gumowania tkanin, włókien i przedmiotów włókiennych, znamieny tem, że wykończanie wysuszonego lub częściowo wysuszonego materiału nagumowanego odbywa się zapomocą płókania w wodzie, w rozcieńczonych alkaliach albo też w odczynnikach kwaśnych.

8. Sposób według zastrz. 7, znamieny

tem, że suchy lub mniej więcej suchy materiał nagumowany poddaje się działaniu rozcieńczonego roztworu substancji, tworzących galaretę, np. wodnego rozcieńczonego roztworu żelatyny lub agaru, przy niskiej temperaturze.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamieny tem, że mleko kauczukowe poddaje się wulkanizacji po uprzednim alkaliczowaniu go przez dodanie zasad nieorganicznych lub organicznych.

Philip Schidrowitz.

Zastępca: Inż. M. Zoch,
rzecznik patentowy.

