

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY 129 334

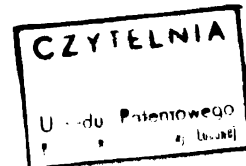
Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 81 05 21 /P. 231304/

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 82 11 22

Opis patentowy opublikowano: 1985 07 31



Int. Cl.<sup>3</sup> C09J 3/16  
//C09J 3/26  
C08L 67/08

Twórcy wynalazku: Jan Mosio-Mosiowski, Włodzimierz Kotowski, Kazimierz Siwek,  
Józef Wróbel, Wiesław Pietraszek, Elżbieta Wrzesień

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Błachownia",  
Kędzierzyn-Koźle /Polska/

## SPOSÓB WYTWARZANIA KLEJU

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kleju do łączenia takich materiałów, jak tkaniny, drewno, metal, skóra, tworzywa sztuczne /w tym linoleum i wykładziny podłogowe/ oraz do zaklejania papieru.

Klej ten ma bardzo szeroką gamę zastosowań. Dotychczas do tego celu stosowano różne rodzaje klejów jak polioctanowy, epoksydowy, poliuretanowy, fenolowy, żywice mocznikowe czy kleje na bazie kauczuku lub zwykłe kałafoniowe. Emulsyjne kleje polioctanowe otrzymuje się bezpośrednio w procesie polimeryzacji octanu winylu w środowisku wodnym. Emulsje te zawierają przeciętnie 50 % suchego polimeru oraz poniżej 1 % monomeru. Charakteryzują się lepkością w szerokim zakresie, tj. od około  $5 \cdot 10^{-2}$  N.S/m<sup>2</sup> do ponad 15 N.S/m<sup>2</sup>. Sporządzenie kleju polega na wymieszaniu dyspersji polioctanu winylu z odpowiednią ilością wody, plastyfikatora, np. ftalanu dwubutyłowego, wypełniacza, np. bieli cynkowej i dodatków specjalnych, np. metanolu. Dla zwiększenia wytrzymałości spoiny w przypadku łączenia metali stosowano dodatek chlorku cynkowego. Sama emulsja polioctanowa charakteryzuje się odpowiednimi własnościami klejącymi, a jej obróbka ma na celu poprawę niektórych właściwości użytkowych oraz potanie produktu.

Kleje polioctanowe znalazły bardzo szerokie zastosowanie głównie w przemyśle meblowym i introligatorskim zastępując kleje zwierzęce. Cechują się one takimi zaletami, jak wyeliminowanie mieszania przed użyciem, długi czas życia kleju, łatwość nakładania na małe elementy przez wyciskanie z pojemników oraz szybkim osiągnięciem docelowej wytrzymałości w normalnej temperaturze otoczenia. Zasadniczą wadę tych klejów stanowi ograniczona odporność na wodę i wilgoć oraz wykazywanie tendencji do odkształceń i pękania spoin pod wpływem naprężeń. Niektóre z tych właściwości można poprawić przez stosowanie nowych kopolimerów, np. winylowo-akrylowych lub wyeliminowanie wprowadzonych niestrawnych zmiękczaczy. Są to jednak operacje kosztowne. Z tego względu obecnie kleje poliwinylowe nadają się głównie do zastosowań wewnątrz pomieszczeń.

Do sklejania elementów drewnianych lub produkcji sklejek z twardego drewna stosuje się tzw. żywice mocznikowe. Charakteryzują się one jednak ograniczoną odpornością na działanie wody oraz podwyższonej temperatury. Często prowadzi się modyfikację przez dodanie mąki pszennej jako napełniacza celem obniżenia kosztu spoiny. Zmniejsza się wtedy jednak odporność skleiny na wilgoć oraz powstaje wrażliwość na szkodliwe działanie mikroorganizmów. Sklejanie elementów żywicami mocznikowymi prowadzi się metodą prasowania.

Innym rodzajem klejów są kleje fenolowe, sporządzone w oparciu o dyspersje wodne żywic fenolowych, często z dodatkiem napełniaczy celulozowych. Utworzone spoiny są bardzo trwałe i odporne na działanie czynników atmosferycznych. Wadą tego typu klejów jest konieczność tworzenia spoin metodą prasowania na gorąco. Do klejenia metali oraz tworzyw sztucznych, głównie winylowych, stosuje się kleje termoutwardzalne jak fenolowo-formaldehadowe, epoksydowo-fenolowe, poliuretanowe, czy modyfikowane na bazie kauczuku nitrylowego. Zaklejenie prowadzi się w podwyższonych temperaturach i przy zwiększonych ciśnieniach. Wadą klejów epoksydowych jest ograniczony czas eksploatacji i wysoka cena jednostkowa. Kleje kauczukowe ulegają w pewnym stopniu pęcznieniu pod wpływem obciążeń statycznych, natomiast poliuretanowe są bardzo wrażliwe w stanie surowym na wilgoć.

Znana jest metoda otrzymywania klejów kalafoniowych, które znalazły zastosowanie w postaci dyspersji wodnych do naklejenia papieru na metal, tkanin na drewno i metale, linoleum oraz do wewnętrznego zaklejania papieru. Proces technologiczny polega na zmydleniu stopionej kalafonii roztworami alkaliów, w wyniku czego otrzymuje się emulsje wodne zawierające około 50 % suchej masy.

Wadą tego typu klejów jest słaba stabilność czasowa i termiczna, skłonność do zbrylania w czasie magazynowania oraz szybki spadek wytrzymałości spoiny w czasie eksploatacji. Istnieje więc potrzeba opracowania ulepszonych klejów, który charakteryzowałby się zaletami znanych i stosowanych klejów, w szczególności szeroką gamą zastosowań, a nie wykazywał ich wad. Szczególnie ważnym zagadnieniem jest wymóg jego wodoodporności, odporności na działanie czynników atmosferycznych, dużej efektywności zaklejania oraz pożądana wysoka wytrzymałość mechaniczna spoiny.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania kleju zawierającego w swoim składzie produkt kondensacji kalafonii z bezwodnikiem maleinowym, otrzymany na drodze kondensacji 2-25 % wagowych bezwodnika maleinowego z 50-90 % wagowymi kalafonii, zmydlenia produktu kondensacji alkaliem i przez zmieszanie produktu zmydlonego z polioctanem winylu. Proces kondensacji bezwodnika maleinowego z kalafonią prowadzi się w temperaturze 230-150°C w obecności 0,1-2 % wagowych octanu sodu jako katalizatora a produkt kondensacji zmydla się alkalicznymi roztworami wodnymi lub alkoholowymi. Stwierdzono bowiem, że można uzyskać kleje o wymaganych własnościach przez obróbkę produktu reakcji kalafonii z bezwodnikiem maleinowym alkoholami alifatycznymi, wodnymi lub wodno-alkoholowymi roztworami alkaliów i skomponowanie tego produktu z emuljami polioctanu winylowego.

Sposobem według wynalazku maleinowanie kalafonii prowadzi się w obecności 0,1-2,0 % octanu sodowego w odniesieniu do ilości wsadu podstawowego. Użycie tego dodatku sprawia, że proces maleinowania można prowadzić w niższych temperaturach, tzn. powyżej 150°C i przez skrócony okres czasu, tj. nawet poniżej 1 godziny. W tych warunkach zachodzi izomeryzacja kwasu abietynowego i palustrowego do kwasu lewopimarowego, który ze względu na obecność układu sprzężonych podwójnych wiązań zdolny jest do wejścia z bezwodnikiem maleinowym w reakcję Aldera-Dielsa. Użycie dodatku octanu sodowego jest szczególnie korzystne w przypadku maleinowania kalafonii talowej, która charakteryzuje się najmniejszą zawartością kwasu lewopimarowego.

Otrzymany addukt kalafonii ulega łatwo zmydleniu, w wyniku czego uzyskuje się produkt jednorodny, nie zawierający inkrustów. Charakteryzuje się on zwiększoną efektywnością klejenia oraz zwiększoną odpornością na działanie czynników atmosferycznych, a w szczególności na działanie promieni ultrafioletowych. Ze wzrostem zawartości bezwodnika maleinowego w addukcie wzrasta wodoodporność otrzymanego kleju. Otrzymany addukt charakteryzuje

się bardzo dobrą rozpuszczalnością w alkoholach alifatycznych. Z tego powodu może być stosowany do klejenia w postaci roztworów alkoholowych. Klej otrzymany sposobem według wynalazku może bazować na niezmydlonym, częściowo lub całkowicie zmydlonym addukcie maleinowym kalafonii. Stopień zmydlenia adduktu waha się w szerokim zakresie w zależności od przewidywanego zastosowania kleju i wynosi 0-100 % w stosunku do liczby zmydlenia żywicy wyjściowej.

Najczęściej stosowanymi środkami zmydlającymi są roztwory wodne lub wodno-etanolowe NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Także zmienna jest ilość użytego bezwodnika maleinowego do wzmocnienia kalafonii i wynosi od 2 % do 30 % jej masy wyjściowej. Uzyskane w ten sposób kleje kalafoniowe mogą być stosowane samodzielnie, z dodatkiem napełniaczy obojętnych lub aktywnych, a także w mieszaninie z innymi rodzajami klejów.

Szczególnie korzystnymi właściwościami charakteryzuje się mieszanina kleju kalafoniowego z emulsyjnym klejem polioctanowym. Mieszaniny te mogą być komponowane w dowolnym stosunku ilościowym. Tego typu kompozycje odznaczają się dobrą wodoodpornością, polepszoną przyczepnością do podłoża oraz lepszą odpornością starzeniową w porównaniu do standardowych klejów polioctanowych. Uzyskana spoina wykazuje zwiększoną wytrzymałość mechaniczną, a więc i zmniejszoną podatność do płynięcia pod wpływem naprężeń zewnętrznych.

**P r z y k ł a d I.** Do reaktora wyposażonego w mieszadło i termometr wsypano 2,5 kg kalafonii talowej o liczbie kwasowej 170 i liczbie zmydlenia 174, 0,15 kg bezwodnika kwasu maleinowego oraz 0,0125 kg octanu sodowego, po czym zawartość ogrzewano w atmosferze gazu ochronnego. Po stopieniu surowców utrzymywano temperaturę  $150^\circ\text{C}$  przez 0,5 godz. przy ciągłym mieszaniiu.

Otrzymany addukt kalafonii charakteryzował się następującymi parametrami: zawartość nieprzereagowanego bezwodnika maleinowego - poniżej 0,1 %, liczba kwasowa 176,2 mg KOH/g, liczba zmydlenia 205,3 mg KOH/g. 1 kg otrzymanego adduktu rozdrobniono, wsypano do reaktora wyposażonego w mieszadło i termometr, stopiono i dodano 0,812 kg 22 % wodnego roztworu NaOH. Całość ogrzano do temperatury  $95^\circ\text{C}$  i proces zmydlenia prowadzono przez 1 godzinę. Otrzymany klej schłodzono do temperatury pokojowej. Nie wykazywał on skłonności do krystalizacji. Zawartość suchej masy w otrzymanym kleju wzmocnionym wynosiła 60 % wagowych. Klej ten może znaleźć duże zastosowanie do zaklejania mas papierniczych.

**P r z y k ł a d I I.** Reakcję maleinowania kalafonii prowadzono identycznie jak w przykładach I z tym, że do 2,5 kg kalafonii dodano 0,05 kg bezwodnika kwasu maleinowego i 0,05 kg octanu sodowego. Proces prowadzono w temperaturze  $150^\circ\text{C}$  przez 0,5 godziny. Wykonane analizy wykazały zawartość nieprzereagowanego bezwodnika maleinowego poniżej 0,1 %, liczbę kwasową 176,2 mg KOH/g, liczbę zmydlenia - 205,3 mg KOH/g. 1 kg otrzymanego adduktu rozdrobniono, wsypano do reaktora wyposażonego w mieszadło i termometr, stopiono i wdzowano 0,812 kg 22 % metanolowo-wodnego roztworu NaOH. Proces zmydlenia prowadzono w temperaturze  $80^\circ\text{C}$  przez 1 godzinę. Po zmydleniu otrzymany klej schłodzono do temperatury pokojowej. Zawartość suchej masy wynosiła 60 %. Klej miał jednorodny wygląd i niską lepkość i nadaje się do sklejanía elementów drewnianych oraz przyklejania wyrobów z tworzyw sztucznych.

**P r z y k ł a d I I I.** Reakcję maleinowania kalafonii prowadzono tak, jak to opisano w powyższych przykładach, z tym, że do 2,5 kg kalafonii dodano 0,625 kg bezwodnika kwasu maleinowego i 0,0025 kg octanu sodowego. Procesy prowadzono w temperaturze  $230^\circ\text{C}$  przez 0,5 godziny. Po zakończeniu maleinowania addukt schłodzono do temperatury pokojowej.

Charakteryzował się następującymi parametrami. Zawartość nieprzereagowanego bezwodnika maleinowego poniżej 0,1 %, liczba kwasowa - 252,1 mg KOH/g, liczba zmydlenia - 348,5 mg KOH/g. 1 kg otrzymanego adduktu rozdrobniono i wsypano do mieszalnika, dodano 2,5 kg etanolu i mieszano do uzyskania jednolitego wyglądu. Otrzymany klej charakteryzował się dużą stabilnością czasową i bardzo dobrymi właściwościami adhezyjnymi. Nadawał się w szczególności do przyklejania wykładzin podłogowych.

**P r z y k ł a d I V.** 1 kg otrzymanego w przykładzie III roztworu zmieszano w reaktorze z mieszałem z 9 kg dyspersji polioctanu winylu o zawartości 45 % suchej masy, w wyniku czego otrzymano jednolity klej o dobrych właściwościach klejących. Ma on długi czas życia i może być stosowany do sklejania elementów znajdujących się pod zwiększonymi naprężeniami oraz w warunkach zwiększonej wilgotności.

**P r z y k ł a d V.** 1 kg otrzymanego w przykładzie I kleju wzmocnionego zmieszano w reaktorze z 1 kg dyspersji polioctanu winylu o zawartości suchej masy 45 %. Otrzymano klej o dobrych właściwościach klejących. Nadawał się doskonale do łączenia elementów papierowych, np. w introligatorstwie.

#### **Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e**

Sposób wytwarzania kleju zawierającego w swoim składzie produkt kondensacji kalafonii z bezwodnikiem maleinowym na drodze kondensacji 2-25 % wagowych bezwodnika maleinowego z 50-90 % wagowymi kalafonią, zmydlenia produktu kondensacji alkaliami i przez zmieszanie produktu zmydlonego z polioctanem winylu, z n a m i e n n y t y m, że proces kondensacji bezwodnika maleinowego z kalafonią prowadzi się w temperaturze 230-150°C w obecności 0,1-2 % wagowych octanu sodu jako katalizatora, a produkt kondensacji zmydla się alkalicznymi roztworami wodnymi lub alkoholowymi.