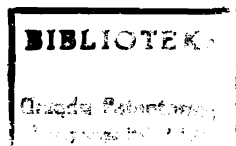


Warszawa, dnia 20 września 1952 r.

B01f 3108



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34958

Kl. 12 s.

Ciba, Société Anonyme

(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób wytwarzania trwałej wodnej emulsji sztucznej żywicy

Udzielono z mocą od dnia 18 listopada 1947 r.

Pierwszeństwo: 18 listopada 1946 r. (Szwajcaria)

Wodne emulsje dające się utwardzać żywic sztucznych wykazują, w porównaniu z odpowiednimi lakierami wytworzonymi przez rozpuszczenie w rozpuszczalnikach organicznych, w licznych dziedzinach zastosowania wielkie zalety. Pomijając już, że dzięki stosowaniu emulsji wodnych zaoszczędza się kosztownych rozpuszczalników organicznych, praca tymi emulsjami nie budzi zastrzeżeń ze względów higienicznych i bezpieczeństwa pracy.

Zgodnie z patentem Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2196367 proponowano już wytwarzanie trwałych, dających się rozcieńczać wodą emulsji produktów kondensacji mocznikowoformaldehydoalkoholowych, rozpuszczalnych w organicznych rozpuszczalnikach.

Produkty te są rozpuszczone w alkoholach o ograniczonej wzajemnej rozpuszczalności z wodą. Alkoholowe roztwory wspomnianych produktów kondensacji rozpuszcza się w wodnych roztworach np. eterów błonnikowych i soli amoniowych o długich łańcuchach.

Stosowanie rozpuszczalnych w wodzie eterów błonnikowych jako materiału podstawowego do tego rodzaju emulsyj posiada tę niedogodność, iż eter błonnikowy, przy utwardzaniu żywic sztucznych działaniem ciepła, pozostają rozpuszczalne i wskutek tego obniżają odporność na działanie wody i pranie materiałów obrobionych tymi emulsjami. Ponadto wpływają one często ujemnie na odcień barwy, a przede wszystkim na właściwości w dotyku materiałów obrobionych.

Zalecano również stosowanie kazeiny jako środka emulgującego do wytwarzania wodnych rozproszyn z nierozpuszczalnych w wodzie żywic mocznikowych. Należało przy tym bacznie, aby kazeina już przy przechowywaniu nie uległa koagulowaniu pod działaniem aldehydu mrówkowego wydzielającego się stale w niewielkich ilościach z tego rodzaju żywicy. To koagulowanie, prowadzące do nieodwracalnego żelatynowania się preparatów emulsyjnych, próbowano zgodnie z patentem szwajcarskim nr 235742 usuwać przez

dodawanie amoniaku do roztworu kazeinotrójeta-noloaminowego posiadającego już i tak mocny odczyn zasadowy. Dzięki temu ewentualnie obecny i w dalszym ciągu wydzielający się aldehyd mrówkowy już w chwili powstawania przeprowadzano w sześciometylenocztteroaminę i unieszkodliwiano go w ten sposób.

Mocno zasadowe roztwory kazeiny z reguły szybko ulegają hydrolizie, a obecność amoniaku bynajmniej nie zapewnia trwałości przez czas dłuższy. Sześciometylenocztteroamina z czasem działa na kazeinę w sposób utwardzający, tak iż koagulowanie się białka i związany z tym rozkład emulsyj ulega tylko zwłóce, lecz nie można mu całkowicie zapobiec. Odczyn zasadowy tego rodzaju środków klejących jest ponadto niepożądany, gdyż wpływa on ujemnie na utwardzanie emulgowanych żywic sztucznych, które jest katalizowane przeważnie przez kwasy.

Z patentu szwajcarskiego nr 213035 wiadomo ponadto, że z roztworów zawierających kazeinę, karbamidy i aldehyd mrówkowy można wytwarzać pastę, lub trwałe emulsje organiczne. Emulsje te mogą ewentualnie zawierać również nierozpuszczalne w wodzie żywice sztuczne. Aldehyd mrówkowy dodaje się w postaci roztworu wodnego, wobec tego przy wytwarzaniu i przeróbce emulsyj nie można uniknąć trudności związanych z obecnością wolnego aldehydu mrówkowego.

Przedmiot wynalazku stanowi sposób wytwarzania trwałej emulsji nierozpuszczalnego w wodzie, rozpuszczalnego w organicznych rozpuszczalnikach, dającego się utwardzać produktu kondensacji aldehydu mrówkowego, substancji o charakterze amidu, tworzącej z aldehydem mrówkowym aminoplast, dający się utwardzać i nie mieszającego się zasadniczo z wodą alkoholu. Powyższy sposób jest znamieny tym, że produkt kondensacji rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym zasadniczo niemieszającym się z wodą emulguje się w wodnym roztworze zawierającym obok białka co najmniej jeden hydrotropowy karbamid, tworzący z aldehydem mrówkowym aminoplast dający się utwardzać.

Jako substancje o charakterze amidowym tworzące z aldehydem mrówkowym dające się utwardzać aminoplasty i służące do wytwarzania dających się stosować według wynalazku utwardzalnych produktów kondensacji nierozpuszczalnych w wodzie, lecz rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych, wchodzi w grę mocznik, tiomocznik, guanidyny, dwumocznik, dwucyjanodwuamid, melamina itd., podczas gdy jako alkohole zasadniczo nie mieszające się z wodą należy rozumieć alkohole takie, jak butylowy,

amylowy, heksylowy, cykloheksanol, alkohol benzylowy i alkohole podobne.

Produkty kondensacji dające się utwardzać otrzymuje się w sposób znany przez jednoczesną kondensację wspomnianych składników z aldehydem mrówkowym lub przez wytwarzanie związków metylolowych z substancji o charakterze amidowym i zeterowanie związków metylolowych alkoholami. W obu przypadkach alkohol nie zużyty do zeterowania służy jako rozpuszczalnik produktu kondensacji. Dzięki temu otrzymuje się roztwory dające się bezpośrednio stwarzać w sposobie niniejszym. Nie wychodzi się jednak poza zakres wynalazku niniejszego, gdy stosuje się inne rozpuszczalniki do rozpuszczania produktu kondensacji.

Jako hydrotropowe substancje tworzące z aldehydem mrówkowym aminoplasty dające się utwardzać nadają się, w myśl wynalazku, mocznik lub tiomocznik lub mieszanina mocznika i tiomocznika. Jako hydrotropowe należy uważać według Neuberg'a (Biochemische Zeitschrift tom 76(1916) str. 107) takie łatwo rozpuszczalne związki, przeważnie o odczynie obojętnym, które posiadają swoistą zdolność przeprowadzania do wodnych roztworów substancji samych przez się nierozpuszczalnych. I tak, jak wiadomo, np. kazeinę można rozpuścić bez dodatku substancji zasadowych w stężonych roztworach wodnych karbamidów wymienionych w myśl wynalazku. Hydrotropowe karbamidy stosuje się np. w przypadku kazeiny w ilościach około 50—300 części karbamidu na 100 części kazeiny.

Z białek nadają się do sposobu niniejszego przede wszystkim kazeina kwasowa. Zwłaszcza jednorodne i trwałe emulsje otrzymuje się, stosując oczyszczoną w sposób znany, np. według patentu szwajcarskiego nr 228932, kazeinę, wolną w przeważającym stopniu od laktalbuminy. Oprócz kazeiny można jednak stosować również inne rozpuszczalne substancje białkowe, np. żelatynę lub klej rybi.

Nowe emulsje wytwarza się rozpuszczając białko w wodzie razem z hydrotropowym karbamidem, a przy pewnych substancjach białkowych jak kazeina i białka podobne, z reguły przy użyciu substancji zasadowych, np. wodorotlenku sodu, potasu, amoniaku, sody, boraksu, fosforanu trójsodowego, trójeta-noloaminy, cykloheksyloaminy. Zależnie od rodzaju i ilości dodawanych substancji otrzymuje się roztwory o odczynie obojętnym, kwaśnym lub zasadowym.

Roztwór białkowy tworzy we wszystkich przypadkach fazę wodną emulsyj i jako taki może zawierać cały szereg rozpuszczonych lub zawieszonych dodatków. Mogą to być np. substancje

tworzące aminoplasty jak dwumocznik, dwucyjano-dwuamid itd. Roztwór może zawierać środki emulgujące, zmiękczejące, przeciwpieniące, zwilżające, obciążające, oraz parafinę. W roztworze mogą się znajdować wszelkiego rodzaju substancje barwiące, środki utwardzające, np. rodanek amonowy, ester dwuetylowy kwasu winowego itd. Jest wskazana obecność substancji buforowych jak cytrynianu i związków podobnych.

Faza rozproszona, zwana fazą oleistą zawiera w roztworze dającą się utwardzać żywicę o zmiennym stężeniu. Jako rozpuszczalniki żywicy stosuje się nie mieszające się z wodą rozpuszczalniki jak benzynę ekstrakcyjną lub lakierową, sangajol, ksylen, chlorobenzen, tetralinę i inne podobne, najkorzystniej jednak wspomniane już alkohole. Również i faza oleista może zawierać dodatki wszelkiego rodzaju, np. środki zmiękczejące lub inne, nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne zaś w fazie oleistej, środki klejące, żywice, pigmenty itd., wskutek czego można zmieniać właściwości tej fazy w szerokich granicach.

Właściwą emulsję wytwarza się w sposób zwykły, wlewając stopniowo fazę oleistą do dokładnie mieszanej fazy wodnej.

Emulsje tworzą się bardzo łatwo i wykazują w większości przypadków bardzo dobre rozproszenie. Trwałość ich leży w granicach od kilku miesięcy do powyżej jednego roku. W wielu przypadkach tworzą one po wyschnięciu przezroczyste jak szkło błony, dające się łatwo utwardzać po ogrzaniu w wyższej temperaturze, np. w ciągu kilku minut do 150° C. Błony te są odporne na działanie wody.

Możliwość stosowania nowych emulsyj żywicy sztucznych jest, rozumie się, bardzo różnorodna. Można je stosować np. jako środki klejące, lub apreturowe, jako środki do napawania w przemyśle drzewnym, w papiernictwie, w przemyśle skórzanym, włókienniczym, to jest tam wszędzie, gdzie trzeba otrzymać w sposób prosty za pomocą trwałego preparatu efekt wyrażający się odpornością na działanie wody, ewentualnie również odporne na pranie efekty sklejenia lub klejenia.

Części przytoczone w następujących przykładach oznaczają części wagowe.

Przykład I. 50 części kazeiny kwasowej rozpuszcza się z dodatkiem 150. części mocznika w 300 częściach wody. W otrzymanym nieco lepkiem roztworze emulguje się roztwór żywicy mocznikowoformaldehydowobutanolowej w butanolu, zawierający około 60% suchej substancji. Otrzymuje się emulsję dokładnie rozproszoną w postaci pasty, która pomimo wyraźnego odczynu kwaśnego ($pH = 5,15$) wykazuje należyłą trwałość.

Przykład II. 60 części technicznej kazeiny, 50 części tiomocznika i 6 części trójetanolaminy rozpuszcza się w 384 częściach wody. W roztworze tym emulguje się 500 części roztworu żywicy mocznikowoformaldehydowej w mieszaninie alkoholu heksylowego i oktylowego, zawierającego około 47% suchej substancji. Żywica ta jest zeterowana mieszaniną alkoholu heksylowego i oktylowego. Tworzy się trwała emulsja, ciągliwo-lepka, która wysycha na przezroczystą błonę.

Przykład III. W roztworze 150 części mocznika i 12 części 30%-owego ługu sodowego w 288 częściach wody rozpuszcza się 150 części czystej kazeiny i dodaje się 8 części rodanku amonowego i 2 części laurylosulfonianu sodowego. W roztworze tym emulguje się za pomocą odpowiedniego przyrządu 390 części żywicy melaminowoformaldehydowej zeterowanej alkoholem butylowym w roztworze alkoholu butylowego. Roztwór ten zawiera około 70% suchej substancji. Otrzymuje się trwałą, ciągliwo-lepką emulsję.

Przykład IV. 1625 części kazeiny, oczyszczonej według przykładu IV patentu szwajcarskiego nr 228932, z dodatkiem 1300 części mocznika, 325 części tiomocznika i 200 części boraksu rozpuszcza się w 3050 częściach wody. Otrzymany roztwór kazeiny zadaje się 100 częściami 40%-ego obojętnego roztworu cytrynianu sodowego i 400 częściami wysoko sulfonowanego oleju rycynowego.

W otrzymanej mieszaninie, służącej jako faza wodna, emulguje się 3000 części wspomnianej w przykładzie I żywicy mocznikowoformaldehydowobutanolowej. Otrzymuje się dokładnie rozproszoną, ciągliwo-lepką emulsję. Do emulsji tej można dodać w odpowiednim okresie jej wytwarzania wszelkiego rodzaju pigmentów, środków wypełniających, zmiękczejących itd.

Przykład V. W roztworze, zawierającym 160 części kazeiny, 200 części mocznika, 40 części dwucyjano-dwuamidu, 8 części 25%-owego amoniaku i 392 części wody, emulguje się 200 części 44 %-owego roztworu w alkoholu benzylowym żywicy mocznikowoformaldehydowej zeterowanej alkoholem benzylowym. Otrzymuje się 1000 części lepkiej emulsji wykazującej odczyn słabo alkaliczny.

Przykład VI. 150 części czystej kazeiny kwasowej i 95 części mocznika rozpuszcza się, z dodatkiem 20 części 20%-owego ługu sodowego, 30 części gliceryny i 45 części 10 %-owego roztworu buforowego fosforanu o $pH = 6,70$, w 285 częściach wody. W otrzymanym roztworze emulguje się roztwór 225 części dającej się utwardzać żywicy mocznikowoformaldehydowej zeterowanej alkoholem butylowym, 45

fosforanu trójkrezyłowego i 105 części ksylenu. Otrzymuje się trwałą, lepką emulsję, która schnie pozostawiając przezroczystą jak szkło błonę, a którą można rozcieńczyć wodą na mleczną, bardzo dokładną rozproszynę.

Przykład VII. 25 części kazeiny oczyszczonej według przykładu IV patentu szwajcarskiego nr 22832, 20 części mocznika, 5 części tiomocznika, 3 części boraksu i 2 części sulforycynoolejanu rozpuszcza się w 145 częściach wody. W roztworze tym emulguje się roztwór 40 części żywicy mocznikowoformaldehydowobutanolowej w 560 częściach jednochlorobenzenu i 200 częściach benzyny o temperaturze wrzenia 100—140° C. Otrzymuje się emulsję w postaci maści, schnącej na przezroczystą błonę, dającą się łatwo utwardzać na gorąco.

Stosując zamiast roztworu wspomnianej żywej żywicy jako fazę oleistą zabarwiony lakier, zawierający 40 części żywicy mocznikowoformaldehydowobutanolowej, 660 części jednochlorobenzenu i 100 części bieli tytanowej, otrzymuje się również w postaci maści trwałą emulsję, którą po rozcieńczeniu 4—10 częściami wody, można stosować do matowania jedwabiu sztucznego.

Przez zastosowanie barwnego pigmentu zamiast bieli tytanowej otrzymuje się emulsję, służącą do wytwarzania efektów barwnych, które można utrwalac za pomocą obróbki na gorąco i uczynić je odpornymi w praniu i na działanie wody.

Przykład VIII. 250 części kleju rybiego zawierającego 55 % wody zadaje się 125 częściami mocznika i następnie rozcieńcza się 125 częściami wody. W roztworze tym emulguje się 500 części 34,5 %-owego roztworu żywicy w cykloheksanolu. Żywice otrzymuje się z mocznika, tiomocznika, aldehydu mrówkowego i cykloheksanolu. W wyniku ostatecznym otrzymuje się nieco lepiej trwałe kleiwo.

Przykład IX. 150 części żelatyny rozpuszcza się w 300 częściach wody, dodając 150 części mieszaniny mocznika i tiomocznika w stosunku 4:1. Roztwór ten służy jako faza wodna do emulgowania 400 części wspomnianego w przykładzie I roztworu żywicy mocznikowoformaldehydowobutanolowej. Otrzymuje się lepki, nie żelatynujący się, bardzo trwały klej utwardzalny na gorąco.

Przykład X. 656 części amoniakalnego roztworu, zawierającego 40 części żelatyny i 40 części kleju rybiego, rozprasza się dokładnie w 140 częściach stopionej parafiny. Zawieszinę tę miesza się ostrożnie z 700 częściami emulsji, zawierającej 12,5 części kazeiny, 37,5 części mocznika, 550 części wody jako fazę rozproszoną, 100

części żywicy mocznikowoformaldehydowobutanolowej. Otrzymuje się 1500 części mlecznej cieczy, którą po rozcieńczeniu wodą można stosować jako środek do napawania (impregnowania).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania trwałej wodnej emulsji sztucznej żywicy, stanowiącej nierozpuszczalny w wodzie, a rozpuszczalny w organicznych rozpuszczalnikach, dający się utwardzać produkt kondensacji aldehydu mrówkowego, substancji o charakterze amidu tworzącej z aldehydem mrówkowym dający się utwardzać aminoplast oraz zasadniczo nie mieszającego się z wodą alkoholu, znamienny tym, że produkt kondensacji rozpuszczony w organicznym rozpuszczalniku nie mieszającym się zasadniczo z wodą emulguje się w wodnym roztworze, który oprócz co najmniej jednej substancji białkowej zawiera co najmniej jeden karbamid hydrotropowy, tworzący z aldehydem mrówkowym dający się utwardzać aminoplast.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancję o charakterze amidu tworzącą z aldehydem mrówkowym dający się utwardzać aminoplast stosuje się mocznik, tiomocznik, guanidynę, dwumocznik, dwucyjano-dwuamid, melaminę lub związek podobny albo mieszaniny tych związków.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako karbamid hydrotropowy tworzący z aldehydem mrówkowym dający się utwardzać aminoplast, stosuje się mocznik lub tiomocznik albo mieszaninę mocznika i tiomocznika.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że do wodnej fazy emulsji dodaje się co najmniej jednej dalszej substancji tworzącej z aldehydem mrówkowym aminoplast, dający się utwardzać, jak dwumocznika, dwucyjano-dwuamidu lub związku podobnego.
5. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że jako substancję białkową stosuje się kazeinę kwasową, najkorzystniej oczyszczoną kazeinę kwasową.
6. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że do wodnej fazy emulsji dodaje się substancji zasadowej.
7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tym, że co najmniej do jednej z faz emulsji dodaje się substancji nadającej się do uszlachetnienia materiałów włóknistych, jak środka zmiękczającego, wypełniającego, barwnego środka klejącego, emulgującego, przeciwpieniącego, zwilżającego, impregnującego, utwardzającego.

Ciba Société Anonyme

