

Warszawa, dnia 23 stycznia 1951 r.



CO9 j 3/16

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

22 i 2 3/16

Nr 33978

Kl. ~~22 i 2 3/16~~

Ciba Société Anonyme
(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób wytwarzania utwardzalnych klejów w postaci trwałego wodnego roztworu koloidalnego

Udzielono z mocą od dnia 7 listopada 1947 r.

Pierwszeństwo: 17 lipca 1945 r. (Szwajcaria)

Kleiwa w postaci trwałego wodnego roztworu koloidalnego, dające po wysuszeniu w temperaturze zwykłej lub podwyższonej odporne na działanie wody sklejenia lub powłoki, odgrywają w przemyśle bardzo doniosłą rolę, aczkolwiek dotychczas nie udało się otrzymać preparatów pod każdym względem zadowalających. Znane kleiwa odporne na działanie wody składają się z wodnych roztworów koloidalnych białka, zwłaszcza kazeiny, która po dodaniu wapna gaszonego, aldehydu mrówkowego, soli chromowych, taniny i innych środków utwardzających daje odporne na działanie wody sklejenia. Wszystkie te kleiwa wykazują jednak ograniczoną trwałość, gdyż zawarte w nich środki utwardzające działają tak szybko, że kleiwa krzepną często w ciągu kilku godzin na nieodwracalne żele. Kleiwa te trzeba więc wytwarzać bezpośrednio przed użyciem przez zmieszanie ich składników i nie można ich dostarczać do sprzedaży w postaci gotowej do użytku. Próbowano wodne koloidalne roztwory klejów kazeinowych, zawierające aldehyd mrów-

kowy, uczynić trwalszymi przez dodanie mocznika i innych reagujących z aldehydem mrówkowym substancji. Próby te jednak nie wypadły zadowalająco, gdyż tego rodzaju mieszaniny zwłaszcza o słabym odczynie kwaśnym wydzielają szybko nierozpuszczalne krystaliczne związki mocznika i aldehydu mrówkowego typu metylenomocznika, co w znacznym stopniu zmniejsza jednorodność kleiwa i jego siłę sklejenia. Nadając tym klejom kazeinowym przez dodanie substancji reagujących alkalicznie, np. ługu sodowego lub amoniaku, wartość pH wyższą niż 7,0, nie otrzymuje się klejów dostatecznie odpornych po wyschnięciu na działanie wody. Jednocześnie zmniejsza się zdolności utwardzania kleiwa przy ogrzewaniu do wyższej temperatury.

W przeciwieństwie do wyżej wymienionych klejów, wytwarzane sposobem według wynalazku, wykazują nawet przy wartości pH niższej niż 6,0 prawie nieograniczoną trwałość. Większość z nich wprawdzie przybiera przy przechowywaniu również konsystencję galarety po wy-

mieszaniu jednak przechodzą z powrotem w pierwotny stan ciekły. Ponadto kleiwa te zachowują jednorodność i przy przechowywaniu nie wydzielają składników stałych ani ciekłych. Dzięki słabo kwaśnemu odczynowi wytwarzają się po wyschnięciu odporne na działanie wody powłoki, które bez dodatku kwasu dają się dobrze utwardzać na gorąco.

Jako materiał wyjściowy do nowych wyrobów służy kazeina kwasowa, którą można stosować w stanie wilgotnym lub wyschniętym. Szczególnie cenne kleiwa o dużej sile sklejania, dobrze zemulgowane i przeźroczyste, otrzymuje się z kazeiny kwasowej, oczyszczonej sposobem według patentu szwajcarskiego nr 228932. Kazeinę z dodatkiem substancji reagujących alkalicznie, jak boraksu, sodu, ługu sodowego, fosforanu trójso-dowego, trójetanoloaminy, węglanu guanidyny i związków podobnych, rozpuszcza się w wodzie. Do tego roztworu dodaje się karbamidów, najkorzystniej mocznika lub tiomocznika, które jednak można zastąpić częściowo dwumocznikiem, dwucyjanodwuamidem, melaminą itd. Aldehyd mrówkowy można dodać w postaci roztworu wodnego lub też w postaci stałej jako paraformaldehyd. We wszystkich przypadkach otrzymuje się przy tym stosunkowo rzadkie mieszaniny pod warunkiem, iż nie stosuje się do wytwarzania kleju kazeinowego zbyt dużych ilości alkalicznego środka roztwarzającego tak, że wykazuje on wyraźny odczyn kwaśny. Mieszanie te można stabilizować przez dodanie roztworów buforowych. Ponadto do mieszanin podlegających kondensacji można dodać jeszcze dalszych substancji mogących uczestniczyć w kondensacji, np. rozpuszczalnych w wodzie alkoholi.

Mieszanie reakcyjną ogrzewa się mieszając, dopóki nie stanie się bardzo lepka i zwłaszcza przy ochładzaniu nie wykaże skłonności do tworzenia żelu.

Dalsze ogrzewanie produktu reakcji prowadzioby do produktów kondensacji nierozpuszczalnych w wodzie. W myśl wynalazku reakcję przerywa się w tym momencie, rozcieńczając mieszaninę wodą i natychmiast ochładzając ją do temperatury zwykłej. Przez dodanie wody zawartość kazeiny w produkcie reakcji, która początkowo najkorzystniej wynosiła nieco więcej niż 10%, obniża się do wartości niższej niż 10%, przy czym nadspodziewanie układy te w większości wykazują wysoką lepkość i pomimo kwaśnego odczynu są trwałe.

Wiadomo, że kazeina może tworzyć w odpowiednich warunkach koloidy mieszane z karbamidami, np. z mocznikiem lub tiomocznikiem i aldehydem mrówkowym. Skoro tym składnikiem

pozwoli się oddziaływać na siebie w temperaturze zwykłej przez czas dłuższy, wówczas tworzy się mieszanina zolu białkowego, np. z jedno- lub dwumetylolomocznikiem, częściowo tylko przechodząca w stan koloidalny. Od powyższego sposobu różni się sposób według wynalazku prowadzeniem reakcji na ciepło, przy czym otrzymuje się stosunkowo szybko mieszaniny koloidalne, wykazujące wysoki stopień kondensacji. Produkty kondensacji kazeiny i aldehydu mrówkowego otrzymuje się wprawdzie również przez ogrzewanie, robi się to jednak wyłącznie w celu wytworzenia mas plastycznych, i ze sposobu tego nie można było wywnioskować, że z wytworzonych koloidów mieszanych przez szczególny zabieg, to jest przez rozcieńczenie w określonym stadium kondensacji, można wytworzyć dające się przechowywać trwałe kleiwo.

Nowe kleiwa można łączyć z korzyścią z innymi kleiwami, np. ze zwykłym odwracalnym klejem kazeinowym, dalej z innymi rozpuszczalnikami w wodzie żywicami sztucznymi, produktami polimeryzacji, estrami celulozy, skrobią, dekstryną oraz ze środkami zmiękczającymi, materiałami wypełniającymi i pigmentami wszelkiego rodzaju. Szczególnie korzystne okazało się przy tym emulgowanie nowych kleiw z produktami oleistymi, np. z lakierami i olejami schnącymi, ze sztucznymi żywicami rozpuszczonymi w olejach, z kauczukiem lub jego pochodnymi, woskami i parafiną. Nowe środki klejące mogą się przy tym znajdować w tak otrzymanych emulsjach w fazie ciągłej lub rozproszonej. Ponieważ wiele z nich wykazuje znaczne działanie emulgujące, można się więc obejść w wielu przypadkach bez dodatkowego środka emulgującego i przy wysychaniu tego rodzaju środków emulgujących tworzą się szczególnie cenne i odporne na działanie wody powłoki.

Nowe wyroby można stosować z korzyścią w najrozmaitszych dziedzinach, np. w papiernictwie, przemyśle drzewnym, skórzanym i włókienniczym, przy malowaniu i przy zwalczaniu szkodników. Nowe środki klejące nadają się do utrwalania pigmentów na materiałach włóknistych, zwłaszcza na materiałach włókienniczych. Można otrzymać odpowiednie farby drukarskie nie usztatkiwane tkanin, emulgując kleiwa, otrzymywane według wynalazku, z organicznymi, nie mieszającymi się z wodą rozpuszczalnikami.

Następujące przykłady objaśniają sposób według wynalazku, nie ograniczając jednak jego zakresu. Przytoczone części są częściami wagiowymi.

Przykład I. 40 części kazeiny kwasowej rozpuszcza się, dodając 3 części trójetanoloami-

ny i 40 części mocznika, w 197 częściach wody. Do otrzymanego roztworu kazeiny dodaje się 120 części 36,5%-owego aldehydu mrówkowego i mieszaninę ogrzewa mieszając do temperatury 90°C. Po upływie około 40 minut tworzy się gęsty żel, który natychmiast rozcieńcza się 100 — 200 częściami wody, ochładza i miesza. Otrzymuje się trwale klejowo o konsystencji lekko galaretowatej, które dzięki swej wartości $pH = 4,76$ schnie już w temperaturze zwykłej na błonę nierozpuszczalną w wodzie.

Przykład II. Do 60 części oczyszczonego i sklarowanego roztworu kazeiny, zawierającego 15 części kazeiny, 12 części tiomocznika, 2 części fosforanu trójsodowego i 31 części wody, (jaki otrzymuje się według patentu szwajcarskiego nr 228932 przykład V) dodaje się 33 części wody, 12 części roztworu buforowego i 30 części 36,5%-owego aldehydu mrówkowego. Początkowo skoagulowana masa staje się szybko rzadka. Ogrzewa się ją w ciągu 12 godzin do temperatury 85 — 90°C, przy czym poczyną ona stopniowo gęstnieć, nie ulegając jednak zgalearetowaceni. Wreszcie rozcieńcza się ją 65 częściami wody i otrzymuje się lepki środek klejący o wyglądzie mleczno białym, który jednak wysycha na błonę szklisto przezroczystą. Wartość pH wynosi 5,39; pomimo to przy przechowywaniu nie następuje ani skłaczkowanie ani zgalearetowacenie.

Przykład III. Jako materiał wyjściowy służy sklarowany roztwór kazeiny pozbawiony w stopniu dalekoidącym laktoalbuminy, taki jak można otrzymać według patentu szwajcarskiego nr 228932.

Produkt ten zawiera około 24% kwaśnej kazeiny, 3% boraksu, 2% mocznika i 4% tiomocznika. 300 części tego roztworu miesza się z 210 częściami 36,5%-owego aldehydu mrówkowego, 30 częściami glikolu i 80 częściami 5%-owego roztworu cytrynianu sodowego o wartości $pH=5,50$. Rzadką tylko zlekką zmętniałą ciecz ogrzewa się mieszając na wrzącej kąpieli wodnej, do chwili raptownego wytworzenia się żelu, po uprzednim stopniowym gęstnieniu, co ma miejsce po upływie około 3 i pół godzin. Wtedy dodaje się natychmiast 380 części lodu i miesza otrzymując jednorodną, przezroczystą lepłą ciecz. Ciecz ta zachowuje swą trwałość powyżej jednego roku, przyjmując wprawdzie przy staniu konsystencję galarety, która jednak przez krótkie mieszanie lub wstrząsanie przechodzi z powrotem w ciecz pierwotną. Otrzymany środek klejący posiada wyraźnie zaznaczoną zdolność emulgowania olejnych składników wszelkiego rodzaju. Błona tworząca się przy wysychaniu jest przezroczysta i

nierozpuszczalna i daje się dobrze utwardzać pod działaniem ciepła.

Przykład IV. 80 części kazeiny kwasowej, 72 części mocznika i 20 części dwucyjanodwamidu rozpuszcza się, dodając 4 części węglanu guanidyny, w 104 częściach wody. Otrzymany roztwór miesza się z 280 częściami 36,5%-owego aldehydu mrówkowego i ogrzewa do temperatury 80° — 90°C. Po upływie 2 i pół godzin tworzy się ciągliwy żel, który rozrabia się 440 częściami wody na lepłą ciągliwą ciecz, którą ochładza się do temperatury pokojowej. Trwały w tej postaci środek klejący zawiera 8% kazeiny i wykazuje wartość $pH = 5,67$. Można go dowolnie rozcieńczać dalej, lecz jeśli raz wyschnie, nie można go już więcej rozpuścić w wodzie.

Przykład V. Rozpuszcza się 200 części oczyszczonej kazeiny kwasowej, otrzymanej według przykładu III, patentu szwajcarskiego nr 228932, 160 części mocznika i 40 części tiomocznika, dodając 50 części cykloheksanolu, w 330 częściach wody, oraz oddzielnie 50 części melaminy w 700 częściach 36,5%-owego aldehydu mrówkowego. Oba te roztwory ogrzewa się razem z 450 częściami 2%-owego roztworu cytrynianu, o wartości $pH = 5,5$ do temperatury 60° — 70°C. Po upływie 3 godzin początkowo rzadka płynna mieszanina przechodzi w żel. Żel ten rozrabia się natychmiast 1800 — 2000 częściami wody i ochładza, przy czym otrzymuje się gęstą ciecz, która po dłuższym staniu przyjmuje łatwo konsystencję galaretowatą. Przez wstrząsanie lub mieszanie produkt ten za każdym razem ponownie upłynnia się. Pomimo wartości $pH = 5,58$, która zapewnia dobrą zdolność utwardzania i odporność na działanie wody otrzymanych sklejeń, otrzymany środek klejący jest trwały ponad 1 rok.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania utwardzalnych klejów w postaci trwałego wodnego roztworu koloidalnego przez ogrzewanie, do czasu utworzenia się koloidalnych mieszanin produktów kondensacji, zawierającego karbamiidy i aldehyd mrówkowy wodnego roztworu kazeiny kwasowej, wytworzonego przy użyciu substancji o odczynie zasadowym, znamienny tym, że produkty te na krótko przed osiągnięciem stanu nierozpuszczalnego w wodzie rozcieńcza się wodą i ochładza do temperatury zwykłej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się oczyszczoną kazeinę kwasową o-

trzymaną sposobem według patentu szwajcarskiego nr 228932.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, zamienny tym, że część karbamidów zastępuje się innymi dającymi się kondensować z aldehydem mrówkowym związkami zawierającymi grupy NH_2 —, np. dwumocznikiem, dwucyjanodwuamidem, melaminą.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, zamienny tym, że do kleiwa dodaje się przed lub po kondensacji roztworów buforowych.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, zamienny tym, że wartość pH kleiwa ustala się poniżej 6,0.

Ciba Société Anonyme
Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy

