

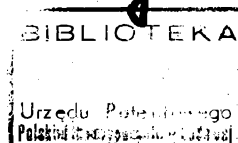
1 lutego 1927 r.

2

URZĄD PATENTOWY



cogj 3/16



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

22², 3/16

Nr 4695.

Kl. ~~22-1~~

Robert Arnot
(Watford, Wielka Brytania).

Sposób sporządzania kleju, kitu i masy plastycznej.

Zgłoszono 7 października 1924 r.

Udzielono 17 kwietnia 1926 r.

Wiadomo, że kleje pochodzenia zwierzęcego, żelatyna i inne roztwory protein, albumin, albuminoidów albo ich mieszanin zostają strącane przez roztwory produktów kondensacji fenolów i tym podobnych z aldehydami, albo innych, tak zwanych sztucznych żywic (patrz, np. niemiecki patent Nr 338516). Nierozpuszczalne w wodzie osady powinny być substancjami skrzepniętymi. Obecnie uczyniono zdumiewające spostrzeżenie, że płynne kleje, tak zwane zimne kleje (Kaltleime) nie zostają strącane tego rodzaju produktami kondensacji, chociaż, np. roztwór taniny strąca z zimnego kleju całą zawartą w nim glutynę albo jej produkty przemiany. Gdy do roztworu zimnego kleju dodaje się olej żywicy sztucznej, który się otrzymuje jako produkt kondensacji przy oddziaływaniu aldehydu na fenole, to o-

trzymuje się bardzo kleisty, ciągliwy produkt o konsystencji syropu, dający się rozcieńczać wodą, alkoholem, pirydyną, aminami, jak anilina, kwasami nieorganicznymi, tłuszczowami albo roztworami kwasów aromatycznych.

Dalsze doświadczenia dowiodły, że również i roztwory białka albo kazeiny nie zostają strącane, gdy dodaje się je do mieszaniny olejów z kondensacji i zimnego kleju, i ostatecznie na zasadzie wielu doświadczeń ustalono, że żywice sztuczne, jak również i ich roztwory i oleje z kondensacji tracą zdolność strącania roztworów proteidów albo proteoidów (związki białka według definicji Allen'a), gdy są otoczone koloïdami ochraniającymi, jakimi są, np., płynny klej roztwory gumy arabskiej, dekstryna, gliceryna, glukoza, kleje pochodzenia ro-

ślinnego, jak kłajster skrobiowy, agar-agar, roztwory mydła, rezynianiany, linoleany, kauczuk albo emulsje olejowe.

Roztwory sztucznych żywie albo oleje z kondensacji mogą być przede wszystkim zmieszane z roztworem koloidalnym albo emulgowane olejem i dodawane do proteidów albo proteoidów albo do tych ostatnich można dodawać wspomniany roztwór albo emulgować je olejem, a następnie dodawać olej z kondensacji albo roztwór sztucznej żywicy.

Możliwe jest stosowanie dowolnych odpowiednich produktów kondensacji w roztworze albo w naturalnej płynnej formie. Najekonomiczniejszy okazuje się olej z kondensacji, powstający jako produkt pierwotnej kondensacji przy oddziaływaniu aldehydu mrówkowego na surowy kreozol. Z aldehydów mogą być stosowane nie tylko alifatyczne, ale również i aromatyczne, jak np. aldehyd benzoesowy albo związki, oddzielające aldehyd. Tego rodzaju oleje dodaje się silnie mieszając do płynnego kleju. Otrzymany produkt—przeważnie przezroczysty płyn—o konsystencji syropu nadaje się doskonale do klejenia części budulca małego albo forniery, które wykonywa się pod ciśnieniem 15—20 atm i przy temperaturze od 110°—120° C. Wiązanie na odporny na działanie wody niefamiłwy cement, odporny na wszelkie oddziaływania klimatyczne i na działanie drobnoustrojów albo grzybów, wykonywa się w zależności od grubości płyt w rozmaitym czasie. Przy płytach o grubości 1 mm wystarcza ciśnienie w przeciągu 6 min. Nie jest jednak potrzebne wykonywać wiązanie przy wysokim ciśnieniu i wysokiej temperaturze dla otrzymania twardego kleju i uczynienia go odpornym na działanie wody, gdyż otrzymuje on wspomniane własności po pewnym czasie, gdy jest złożony w cienkich warstwach w zwykłych warunkach albo gdy płyty drewniane na powierzchniach, które łączą się z klejem, poprzednio zostają trak-

towane kwasami nieorganicznymi. Egzotyczne drzewa, które często wskutek swojej zawartości oleju dają się tylko z trudnością kleić, jak np., drzewo Toa i przed klejeniem muszą być odpowiednio traktowane, dają się zapomocą nowego kleidła sklejać bez wszelkiego przygotowywania. Klej nowy przenika również w forniery bez por, jak np. forniery dębowe.

Płynny klej może być również otrzymany według znanego sposobu, jednak zostaje on wytworzony łatwiej, jeżeli stały sproszkowany klej pozostawia się, by pęczniał w rozcieńczonych kwasach aż do rozpuszczenia, a następnie roztwór zagęszcza się na łaźni wodnej do prawidłowej konsystencji. Nadmiar kwasu może być zobojętniony alkalicznymi, ziemiami alkalicznymi, amoniakiem albo organicznymi zasadami. Gdy do przeprowadzenia w stan płynny stosuje się kwas fosforowy albo kwas bromowodorowy, albo dowolny inny kwas, którego sole służą jako środek ochronny od ognia, i następnie zobojętnia się nieorganicznymi zasadami albo innymi środkami, jak np., tlenek cynku, to zawierający takie sole klej chroni od zapłnienia sklejenie nim drzewo.

Najprędszą i najtańszą drogą do przeprowadzenia kleju w stan płynny jest ogrzanie go z wodą przy umiarkowanym ciśnieniu. Ilość wody i okres czasu, potrzebne do tego, zależą od własności kleju i przede wszystkim od warunków, w jakich ma być użyty. Dobry klej do skóry daje się przeprowadzić w odpowiedni do zamierzonego celu roztwór, gdy zostaje ogrzany z podwójną ilością wody w autoklawach przy poruszaniu do temperatury mniej więcej 130° (w przeciągu 2½—3 godz.). Przy znacznym przekroczeniu temperatury albo czasu psuje się zbyt daleko hydroliza i znaczna część siły klejenia ginie. Korzystne jest rozpuszczenie małej procentowej ilości substancji w wodzie, w celu skrócenia czasu trwania reakcji albo temperatury, przyczem w tym wypadku doda-

je się do wody alkohol albo aceton, które wytwarzają pożądane ciśnienie przy niższej temperaturze i zapobiegają zbyt daleko idącemu przetworzeniu kleju. Takimi substancjami są, np., kwaśne sole alkaliczne, jak NaHCO_3 , NaHSO_3 , NaHSO_4 , dalej octan sodowy, roztwór podchlorynu sodowego, NaHS , Na_2S , boraks, roztwór szkła wodnego, roztwory rezynianu, linoleanu i mydła, NH_3 , NH_4HS , NH_4Cl , podchloryn wapniowy, Ca(OH)_2 , CaCl_2 , ZnCl_2 , MgCl_2 , MgSO_4 , NH_4CO_3 , które przez odszczepienie CO_2 przy ogrzaniu wytwarza potrzebne ciśnienie przy niższej temperaturze, sole alkaliczne aromatycznych sulfokwasów, dekstryna, glukoza, gliceryna, alkohol amylov, pirydyna, glikokol, azotan wapniowy, fenol, pochodne albo naftole i ich alkaliczne roztwory, amidofenol i anilina i ich pochodne, dwufenilamina, fenildwuaminy, sulfokwasy i ich sole aromatycznych amin, terpentyna, H_2O_2 i karbamid.

Kleje dają się bardzo łatwo przeprowadzić w stan płynny przez ogrzanie na łązni wodnej z podwójną ilością wodnego roztworu, zawierającego 10—20% ZnCl_2 albo CaCl_2 . Przeprowadzenie w stan płynny albo częściowa hydroliza kleju bez dłuższego ogrzewania, wskutek czego zatracą on zdolność być całkowicie albo częściowo straconym przez produkty kondensacji, występuje przy zadaniu świeżo stopionego roztworu kleju przed ochłodzeniem olejami, roztworami mydła, glukozą, fruktozą, dekstryną, gumą arabską, skrobią, NH_3 , pirydyną albo mieszaniną obu cieczy, NH_4HS , aniliną o-toluidyną, kwasem mrówkowym, octowym, mlekowym, szczawiowym, cytrynowym, winnym albo innymi organicznymi kwasami, azotanem amylovym albo alkoholem amylovym.

Znaleziono, że olej kondensacyjny daje się łatwo otrzymać przy użyciu jako katalizatorów podchlorynów, przez co kondensacja zostaje znacznie przyspieszona. Przy użyciu, np., wapna chlorowego występuje

kondensacja w zasadzie już w niskiej temperaturze i może być wykonana bez ogrzewania. Przy podniesieniu temperatury do 90° — 100° C potrzebny olej kondensacyjny wytwarza się często już po 15 min. Otrzymuje się bardzo kleisty olej, który w połączeniu z płynnym klejem daje bardzo silne kleidło. Zrozumiałe jest, że przez inne dodatki w dowolnym okresie wytwarzania można osiągnąć pożądane zmiany własności, jak, np., większą elastyczność albo skrócenie czasu, potrzebnego do związania. Można, np., dodawać do płynnego kleju albo innych odczynników kauczuk albo odpowiedni preparat suchych olejów. Dodatek białka albo kazeiny do kleju nadaje gęstszą konsystencję. W tym celu mogą być dodawane również sproszkowane ciała nieorganiczne, jak ZnO , ziemia okrzemkowa, grafit albo pył drzewny.

W pewnych wypadkach daje się klej albo temu podobna substancja, która została stracona, jak poprzednio wspomniano, produktami kondensacji, przeprowadzić w stan płynny przez pozostawienie mieszaniny w obecności mocnych kwasów, jak kwas fosforowy albo kwas octowy. W ten sposób otrzymuje się gęsty płyn, dający się rozcieńczyć alkoholem.

Wytworzony z płynnego kleju i oleju kondensacyjnego produkt daje się stosować, jak dowiodły próby, do rozmaitych celów. Np. dają się wytwarzać bardzo mocne płyty izolacyjne przy użyciu włókniaka z klejem i ogrzaniu w prasie ogrzewczej. Produkt ten daje się zamienić zapomocą nieorganicznego farbowanego proszku w barwne kity, znajdujące zastosowanie przy kitowaniu porcelany i szkła albo do plastycznych mas, a dzięki swojej wodotrwałości po umiarkowanym ogrzaniu znajduje zastosowanie przy wszelkiego rodzaju przemysle, wymagającym wodotrwałych kleideł, jak, np., przy fabrykacji szczotek i osselek.

Przykład I. Rozpuszcza się 500 części

40%-ego aldehydu mrówkowego w 1000 częściach surowego kreozolu (97%), znajdującego się w panwi, zaopatrzonej w podwójny płaszcz, pokrywę i mieszadło, powoli mieszając, a następnie stopniowo dodaje się mialko sproszkowane wapno chlorowe. Temperatura zostaje utrzymana przy 90° C. Reakcja rozpoczyna się natychmiast i zostaje przeprowadzona w zasadzie w przeciągu ½ godz poczem mieszanie przerywa się i mieszaninę zostawia się w spokoju aż do zupełnego oddzielenia oleju kondensacyjnego od stojącego nad nim wodnego płynu. Gorący olej spuszcza się następnie do naczynia, w którym znajduje się gorący płynny klej, sporządzony w sposób następujący:

24 części kwaśnego węglanu sodowego rozpuszcza się w 2 000 części wody w zaopatrzonym w płaszcz parowy i mieszadło autoklawie i mieszając wprowadza się do roztworu 1 200 części sproszkowanego kleju. Autoklaw zostaje następnie zamknięty, temperatura podnosi się do 130° C i zawartość stale porusza się przez 2½—3 godz, a następnie poddaje ciśnieniu w naczyniu poprzednio wspomnianem, zaopatrzonym w mieszadło albo się ją spuszcza. Do gorącego roztworu kleju dodaje się mieszając olej kondensacyjny i wytwarza się nadzwyczaj lepki płyn, który może być rozcieńczony alkoholem, alkoholem amylovym, kwasem octowym albo innymi odpowiedniami rozpuszczalnikami.

Dla specjalnych celów, przy którym potrzebne jest gotowanie albo parowanie dla kształtowania, przygotowuje się kit według następującego przepisu.

Przykład II. 1 000 części mialko sproszkowanego białka wprowadza się do roztworu 110 części mocznika w 1 100 częściach wody i miesza w przeciągu godziny, przyczem otrzymuje się lepka jednolitą masę, którą zlewa się do ochłodzonego płynnego kleju przygotowanego, jak poprzednio i miesza się z nim w przeciągu kwadransa. Następnie wprowadza się również ochło-

dzony rozcieńczony olej kondensacyjny, wykonywa się dokładne mieszanie w przeciągu ½ godz aż do wytworzenia niebieskoszarej jednolitej bardzo lepkiej masy, która stale zachowuje swoją konsystencję i jest przeto w każdym czasie gotowa do użytku.

Dla nadania klejowi elastyczności w wysokim stopniu można stosować kauczuk albo temu podobny, który dodaje się w roztworze do płynnego kleju albo postępuje się w sposób następujący:

Przykład III. 30 części kauczuku ogrzewa się w naczyniu, zaopatrzonym w wąż alembikowy i mieszadło, ze 120 częściami dekaliny albo innych odpowiednich rozpuszczalników, a następnie dodaje się 210 części surowego kreozolu (97%). Po całkowitem wymieszaniu dodaje się 60 części paraldehydu mrówkowego stopniowo i temperatura utrzymuje się w przeciągu 3 godz przy 120°—130° C, przyczem wytwarza się bardzo lepka gęsta masa, którą wprowadza się jeszcze w stanie gorącym przy ciągłym poruszaniu do płynnego kleju. Otrzymuje się w ten sposób nadzwyczaj lepka ciecz, zapocmocą której osiąga się elastyczne klejenie.

Przykład IV. 140 części faktisu (Faktis), który otrzymuje się z oleju lnianego albo z chińskiego oleju drzewnego, rozpuszcza się przez gotowanie w mieszaninie z 350 częściami surowego kreozolu z 300 częściami alkoholowego NaOH (zawierającego 10% NaOH) w przeciągu ½ godz. Mieszając, dodaje się stopniowo 300 części 40%-ego aldehydu mrówkowego i mieszanina ogrzewa się dalej przez 2 godz, przyczem powstaje bardzo lepka ciecz, którą dodaje się do 1 000 części płynnego kleju silnie mieszając. Końcowy produkt, otrzymywany po półgodzinem poruszaniu, jest żółta, bardzo lepka ciecz.

Przykład V. 100 części faktisu ogrzewa się aż do rozpuszczenia w 400 częściach alkoholowego NaOH , w zaopatrzonym w

chłodnicę i mieszadło naczyniu, alkohol oddestylowuje się, a pozostałość rozpuszcza się w wodzie. Do roztworu dodaje się rozcieńczony kwas siarkowy, aż do słabo kwaśnej reakcji, a oddzielony lepki olej wymywa się zimną i gorącą wodą aż do zobojętnienia. 30 części tego oleju ogrzewa się z 250 częściami surowego kreozolu i do roztworu dodaje się stopniowo 60 części aldehydu mrówkowego. Po 3-godzinnem ogrzewaniu wytwarza się bardzo płynna oleista ciecz, którą wprowadza się, mieszając do 700 części ciepłego płynnego kleju. Wytworzony produkt końcowy jest lepką żółtą cieczą.

Przykład VI. 1 część mydła rozpuszcza się w 5 częściach gorącej wody i roztwór ten miesza się z 5 częściami oleju kondensacyjnego, aż do zupełnej zamiany mieszaniny na emulsję, którą następnie wprowadza się do gorącego kleju i uciera się w młynku aż do wytworzenia jednolitej masy o konsystencji syropu, która daje się rozcieńczyć gorącą wodą.

Przykład VII. 1 część oleju kondensacyjnego zostaje dobrze przemieszana z 1 częścią płynnego albo zimnego kleju i mieszaninę tę wprowadza się do 1 części świeżo przygotowanego gorącego roztworu kleju, przyczem wytwarza się przezroczysta, bardzo lepka ciecz, która może być rozcieńczona gorącą wodą, kwasem octowym, kwasem mrówkowym, kwasem mlekowym albo aromatycznymi aminami i organicznymi zasadami.

Przykład VIII. Roztwór skrobi zostaje w ten sposób przygotowany, że skrobię miesza się z równą ilością wody i wytworzoną papkę dodaje się mieszając do 5 części wrzącej wody. Dla powiększenia siły klejenia można do kłajstru dodać ług sodowy. Z kłajstrem tym zostają zmieszane równe ilości oleju kondensacyjnego, a następnie mieszaninę wprowadza się do mocnego roztworu białka i dodaje się mieszając do gorącego roztworu kleju. Gdyby roztwór ten

zestalił się, to można go przeprowadzić z łatwością znów w stan płynny przez ogrzanie na łaźni wodnej.

Przykład IX. Roztwór gumy arabskiej miesza się z równą ilością oleju kondensacyjnego, przyczem wytwarza się bardzo lepka ciecz, którą dodaje się do zgęszczonego roztworu białka i uciera dokładnie w młynku. W ten sposób otrzymuje się gęstą, nadzwyczaj lepłą masę, która daje się rozcieńczać wodą.

Płynne kity, otrzymywane z klejów kondensacyjnych i proteidów albo proteoidów zapomocą ochronnych koloidów albo emulsyj, zestalają się przy ogrzaniu powyżej 110° C i wytwarzają bardzo mocne kleje. Jasne jest, że mogą być użyte inne składniki dla nadania kitom własności, stosownie do ich przeznaczenia.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania kleju, kitu i masy plastycznej, znamienny tem, że sztuczne żywice, będące produktami kondensacji substancyj, które z ciałami odszczepiającymi aldehydy albo aldehyd wytwarzają podobne do żywic związki, miesza się z proteidami albo proteoidami albo z obydwoma powyższymi substancjami w odpowiedni sposób przy pomocy ochronnych koloidów albo emulsyj albo bez nich, przyczem nie powstają nierozpuszczalne osady.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że wykonywa się kondensację fenolu albo odpowiednich pochodnych z aldehydami w obecności wapna chlorowego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że hydroliza proteoidów (kleju albo żelatyny) wykonywa się pod ciśnieniem w obecności substancyj, ograniczających zbyt daleko idący rozkład przez to, że umożliwiają ograniczenie czasu, temperatury i ciśnienia.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tem, że rozpuszczanie proteidów (biał-

ka, kazeiny) wykonywa się w wodnym roztworze mocznika.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tem, że w każdym stadium wytwarzania, w celu osiągnięcia specjalnych własności, np., nadawania klejonym ciałom ogniotrwa-

łości, mogą być dodawane odpowiednie substancje.

Robert Arnot.
Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.