

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

97497

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.04.1975 (P. 179541)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.1976

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1978

MKP C09j 3/26
C08h 11/04

Int. Cl.²
C09J 3/26
C08L 93/04

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
P. O. 1000000 (Londra)

Twórcy wynalazku: Kazimierz Siwek, Ewa Reymann

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Drewna, Poznań (Polska)

Sposób wytwarzania wzmocnionego kleju papierniczego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wzmocnionego kleju papierniczego.

Wzmocnione kleje papiernicze wytwarzane są głównie ze zmodyfikowanej kalafonii balsamicznej, ekstrakcyjnej lub talowej. Sposób wytwarzania tych klejów polega na tym, że stopioną kalafonię poddaje się polimeryzacji, dysproporcjonowaniu, kondensacji, estryfikacji lub modyfikacji jednym z wymienionych sposobów i estryfikacji, a następnie uszlachetnioną kalafonię zmydla się wodorotlenkiem sodu, wodorotlenkiem potasu lub węglanem sodu, po czym gotowy produkt rozcieńcza się wodą do stężenia 60 do 75%, uzyskując gotowy klej w postaci gęstego roztworu lub pasty w temperaturze normalnej.

Inny sposób wytwarzania wzmocnionych klejów, znany z opisu patentowego ZSRR nr 181644, polega na modyfikacji przez kondensację oczyszczonej żywicy w temperaturze 80 do 90°C bezwodnikiem kwasu maleinowego w czasie 10 do 15 minut, zmydłaniu produktu modyfikacji 26 do 40% roztworem wodorotlenku sodowego, oddestylowaniu terpentyny i dodaniu odpowiedniej ilości wody dla uzyskania kleju o wymaganym stężeniu.

Proces modyfikacji i zmydłania żywicy według rozwiązania zawartego w opisie patentowym ZSRR nr 181644 przebiega w krótszym czasie i w niższej temperaturze niż w przypadku modyfikacji i zmydłania kalafonii. Jednakże przy wytwarzaniu kleju tym sposobem, przy nierównomiernym do-

2

zowaniu ługu w czasie zmydłania zmodyfikowanej żywicy może nastąpić zbrzylenie i powstanie ciastowatej masy, która gromadząc się na ściankach reaktora powoduje zatykanie przewodów i utrudnia proces oddestylowania terpentyny, zwłaszcza przy destylacji sposobem ciągłym. Klej papierniczy wytworzony z żywicy modyfikowanej bezwodnikiem kwasu maleinowego wykazuje skłonności do krystalizacji, jak również wytracenia się osadu przy dłuższym jego przechowywaniu, co znacznie obniża jego wartość handlową.

Sposób wytwarzania wzmocnionego kleju papierniczego według wynalazku polega na modyfikacji przez kondensację terpentynowego roztworu żywicy dwoma czynnikami modyfikującymi: bezwodnikiem maleinowym i formaldehydowym w postaci paraformaldehydu lub innej pochodnej formaldehydu, przy czym, celem podniesienia stopnia modyfikacji proces prowadzi się w obecności katalizatora; po oddestylowaniu terpentyny, zmodyfikowaną kalafonię zmydla się równomiernie doprowadzanym ługiem sodowym, a następnie rozcieńcza wodą, ewentualnie z dodatkiem emulgatora. Cały proces wytwarzania kleju prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego, celem wyeliminowania szkodliwych procesów ubocznych.

W sposobie według wynalazku można również zmienić kolejność czynności technologicznych w ten sposób, że po zmodyfikowaniu — w obecności katalizatora — roztworu żywicy następuje jej zmy-

dlenie, po czym oddestylowuje się terpentynę, a pozostałość rozcieńcza wodą. Przy zmianie czynności technologicznych cały proces prowadzi się również w atmosferze gazu obojętnego.

Ogrzany do temperatury około 80°C terpentynowy roztwór żywicy, zawierający 60 do 70% składników stałych modyfikuje się bezwodnikiem maleinowym i formaldehydem w postaci paraformaldehydu lub innej pochodnej formaldehydu, stosując jako katalizator kwas mineralny, najkorzystniej stężony kwas siarkowy. W stosunku do stałych składników żywicy stosuje się: 2 do 10%, korzystnie 4%, bezwodnika kwasu maleinowego, 0,25 do 8%, korzystnie 1%, pochodnej formaldehydu i 0,01 do 0,02% stężonego kwasu siarkowego. Składniki modyfikując dodaje się stopniowo w kolejności: pochodna formaldehydu — bezwodnik maleinowy, lub też dozjuje się ich mieszaninę, intensywnie mieszając zawartość reaktora. Proces modyfikacji przebiega w czasie 15 do 30 minut, w granicach temperatur 80 do 110°C.

Po zmodyfikowaniu roztworu żywicy, oddestylowuje się terpentynę, a gorącą kalafonię zmydla się ogrzanym ługiem sodowym o stężeniu 20 do 35%, w ilości zapewniającej zmydlenie 70 do 95% kwasów żywicznych, zawartych w żywicy. Roztwór ługu doprowadza się pod ciśnieniem normalnym lub zwiększonym, w strumieniu gazu obojętnego, równomiernie do masy reakcyjnej, poprzez urządzenie zraszające, intensywnie ją mieszając.

Klej uzyskany sposobem według wynalazku stanowi jednorodną masę o jasnej barwie — sposób doprowadzania ługu podczas zmydlenia zmodyfikowanej kalafonii zapobiega powstawaniu zbrylonej, ciastowatej masy, powodującej zatykanie przewodów w czasie oddestylowywania terpentyny, zwłaszcza sposobem ciągłym, a prowadzenie procesu w atmosferze gazu obojętnego zabezpiecza przed utlenieniem produktu reakcji. Nieoczekiwano okazało się, że zespolone działanie wszystkich czynników reagujących przy doborze odpowiednich warunków reakcji daje produkt o wyjątkowo wysokim stopniu modyfikacji, produkt bardzo stabilny i w ogóle nie krystalizujący, a klej uzyskany ze zmodyfikowanej kalafonii wykazuje wyjątkowo dużą trwałość i efektywność zaklejania papieru, przy jednoczesnym podwyższeniu jego wodoodporności. Wysoki stopień modyfikacji kalafonii potwierdziły badania jej widma w ultrafiolecie — badania te wykazały, że w toku reakcji, w obecności kwasu siarkowego, większość kwasów żywicznych ulega modyfikacji, nawet tych kwasów, które bez katalizatora nie wchodzi w reakcję z bezwodnikiem maleinowym i pochodnymi formaldehydu.

Przykład I. Oczyszczony w odstojnikach terpentynowych roztwór żywicy balsamicznej, ogrzany do temperatury 80°C o stężeniu 70% składników stałych, doprowadza się do reaktora, gdzie roztwór ten podgrzewa się do temperatury 85°C po czym równomiernie doprowadza się: 1% wagowy paraformaldehydu, 4% wagowe stopionego bezwodnika maleinowego i 0,05% wagowych stężonego kwasu siarkowego, w stosunku do części stałych żywicy przy stosowaniu mieszania (100 obrotów

mieszadła na minutę). Reakcję kondensacji prowadzi się w atmosferze azotu, w temperaturze 90—110°C w czasie 25 minut. Po tym czasie oddestylowuje się terpentynę w sposób periodyczny lub ciągły, po czym gorącą kalafonię o temperaturze około 150°C zmydla się roztworem ługu o stężeniu 35%, w ilości zapewniającej zmydlenie kalafonii w takim stopniu, aby uzyskać klej o zawartości 15% wolnych kwasów żywicznych, ogrzanym do temperatury 60°C, przy mieszaniu z szybkością około 300 obrotów mieszadła na minutę. Proces zmydlenia prowadzi się pod ciśnieniem 4 atmosfer, w czasie 50 minut. Zmydlony produkt reakcji rozcieńcza się wodą z flasz florentyńskich z dodatkiem emulgatora, do stężenia 75% składników stałych.

Przykład II. Oczyszczony terpentynowy roztwór żywicy balsamicznej o stężeniu 60% składników stałych i o temperaturze 80°C doprowadza się do reaktora wyposażonego w mieszadło i ogrzewanie parowe, napełniając go do objętości 65%. W reaktorze terpentynowy roztwór żywicy podgrzewa się do temperatury 85°C przy intensywnym mieszaniu — 150 obrotów mieszadła na minutę, po czym doprowadza się równomiernie: 1% wagowy paraformaldehydu, 4% wagowe stopionego bezwodnika maleinowego i 0,05% wagowych stężonego kwasu siarkowego, w stosunku do części stałych żywicy. Reakcję kondensacji prowadzi się w atmosferze azotu, w temperaturze 80 do 110°C i w czasie 25 minut.

Po przeprowadzeniu modyfikacji żywicy do reaktora doprowadza się 20% wodny roztwór wodorotlenku sodu, ogrzany uprzednio do temperatury 60°C, w ilości zapewniającej zmydlenie kalafonii w takim stopniu, aby uzyskać klej o zawartości 15% wolnych kwasów żywicznych. Roztwór ługu doprowadza się z dozownika do masy reakcyjnej przez urządzenie zraszające pod ciśnieniem azotu, intensywnie mieszając zawartość reaktora z szybkością około 150 obrotów mieszadła na minutę. Proces przebiega w czasie 20 minut w temperaturze 90—110°C. Po zmydleniu, zawartość reaktora przesyła się do zbiornika zmydlonej żywicy, a z niego w sposób ciągły doprowadza się do aparatu destylacyjnego o działaniu ciągłym, typu wanny poziomej, gdzie następuje oddestylowanie terpentyny z parą wodną w temperaturze 90—105°C.

Zmydlona kalafonia z wanny destylacyjnej doprowadzona jest do zbiornika, z którego przesyłana jest do mieszalnika, gdzie następuje jej rozcieńczenie wodą z flasz florentyńskich do stężenia 60% substancji stałych. Gotowy klej przechowuje się w beczkach metalowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wzmocnionego kleju papierniczego polegający na modyfikacji surowców żywicznych przez ich kondensację bezwodnikiem maleinowym i zmydleniu zmodyfikowanego produktu ługiem sodowym, **znamienny tym**, że modyfikuje się terpentynowy roztwór żywicy, zawierający 60 do 70% składników stałych, formaldehydem, najczęściej w postaci paraformaldehydu lub

innej pochodnej formaldehydu i bezwodnikiem maleinowym, stosując pochodne formaldehydu w ilości 0,25 do 8%, korzystnie 1%, w stosunku do stałych składników żywicy a bezwodnik maleinowy w ilości 2 do 10%, korzystnie 4%, w stosunku do stałych składników żywicy, przy czym proces modyfikacji prowadzi się w obecności katalizatora w postaci kwasu mineralnego, korzystnie siarkowego, stosowanego w ilości 0,01 do 0,2% w stosunku do stałych składników żywicy, w granicach temperatur 80—110°C, w czasie 15—30 minut w atmosferze gazu obojętnego, po czym po oddestylowaniu terpentyny, gorącą kalafonię zmydla się — pod ciśnieniem normalnym lub zwiększonym — ługiem sodowym o stężeniu 20 do 35%, stosowanym w ilości zapewniającej zmydlenie 70 do 95% kwasów żywicznych kalafonii, doprowadzanym równomiernie do masy reagującej pod ciśnieniem gazu obojętnego, a zmydloną kalafonię rozcieńcza się wodą do stężenia 60 do 75% substancji stałych.

2. Sposób wytwarzania wzmocnionego kleju papierniczego polegający na modyfikacji surowców żywicznych przez ich kondensację bezwodnikiem maleinowym i zmydleniu zmodyfikowanego pro-

duktu ługiem sodowym, **znamienny tym**, że terpentynowy roztwór żywicy, zawierający 60 do 70% składników stałych modyfikuje się formaldehydem, najczęściej w postaci paraformaldehydu i bezwodnikiem maleinowym, stosując pochodne formaldehydu w ilości 0,25 do 8%, korzystnie 1%, w stosunku do stałych składników żywicy, a bezwodnik maleinowy w ilości 2 do 10%, korzystnie 4% w stosunku do stałych składników żywicy, przy czym proces modyfikacji prowadzi się w obecności katalizatora w postaci kwasu mineralnego, korzystnie kwasu siarkowego, stosowanego w ilości 0,01 do 0,2% w stosunku do stałych składników żywicy, w granicach temperatur 80—110°C w czasie 15—30 minut w atmosferze gazu obojętnego, po czym następuje zmydlenie zmodyfikowanej kalafonii ługiem sodowym o stężeniu 20 do 35% stosowanym w ilości zapewniającej zmydlenie 70 do 95% kwasów żywicznych kalafonii, doprowadzanym równomiernie do masy reagującej pod ciśnieniem gazu obojętnego, a kolejno następuje oddestylowanie terpentyny z parą wodną i rozcieńczenie zmydlonej kalafonii do stężenia 60 do 75% substancji stałych.