

# KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 22 (5)

IZDAN 1. MARTA 1926.

## PATENTNI SPIS BR. 3435.

Dr. Robert Arnot, hemičar, Bushey Grove, Watford, Engleska.

Postupak za proizvodnju lijepivih tvari, štukova i plastičkih masa.

Prijava od 14. septembra 1924.

Važi od 1. marta 1925.

Poznato je, da se životinjska tutkala, želatina i druge rastopine proteina, albumina, albuminoida ili njihovih mješavina obore pomoću rastopina kondenzacionih produkata iz fenola i sličnog sa aldehidima ili drugih t. zv. veštačkih smola. U vodi nerastopive oborine biti će koagulirane supstance. Sada je bilo učinjeno iznenadivo opažanje, da se tekuća tutkala, t. zv. hladna tutkala, ne obore pomoću takovih kondenzacionih produkata, usprkos tome da n. pr. taninova rastopina obori iz hladnog tutkala sav u njemu sadržani glutin ili njegove rastavne produkte. Doda li se k rastopini hladnog tutkala ulje veštačke smole, koje se dobiva kao početni kondenzacioni produkt kod utjecanja aldehida na fenole i koji se ima nazvati kao kondenzatno ulje, to se dobiva veoma lijepivi viskozni produkt sirupove konzistence, koji se pušta razrediti vodom, alkoholom, piritinom, aminima kao anilinom, anorganičnim, alifatičnim ili rastopinama aromatičkih kiselina.

Daljni pokusi su pokazali, da se takodjer ne obore rastopine krvnog albumina ili kazeina, ako se one dodaju mješavini kondenzatnih ulja sa hladnim tutkalom i bilo je konačno utvrđeno na osnovu mnogih pokusa, da umjetne smole kao i njihove rastopine i kondenzatna ulja izgube sposobnost, da obore rastopine proteida ili proteoida (jedinjenja bjelančevine) kada su opkoljene po zaštitnim koloidima. Takovi su n. pr. tekuće tutkalo, rastopine gumi-arabike, dekstrin, glicerol, glukoza,

bilirska tutkala kao škrobov čiriz, agar agar, tutkalo morskih algi, rastopine sapuna, rezinati, linoleati, kaučuk i emulzije ulja.

Rastopine vještačke smole ili kondenzatna ulja mogu se najprije mješati sa koloidalnim sol-om ili emulgirati sa uljem i onda primješati k proteidima ili proteoidima ili se može zadnjima dodati sol ili emulgirati sa uljem i onda pridodati kondenzatno ulje ili rastopine vještačke smole.

Mogu se upotrebiti bilo koji prikladni kondenzacioni produkti ili u rastopini ili u prirodnom tekućem obliku. Najekonomičnije je tanko kondenzatno ulje, koje nastane kod utjecanja formaldehida na surovi krezol kao početni kondenzacioni produkt. Od aldehida mogu se upotrebiti ne samo alifatička već takodje aromatička kao n. pr. benzaldehid ili aldehid odcepljujuća jedinjenja. Takova kondenzatna ulja puste se teći uz snažno mješanje u tekuće tutkalo. Dobiveni produkt, ponajviše prozirna tečnost sirupove konzistence izvrsno je sposobna za tutkale za zatvorenog drveta ili furnira. Ista usljed pod pritiskom od 15—20 atmosfera na  $\text{cm}^2$  i kod temperature od 110—120°. Vežanje u ne krt cement, otporan proti vode, koji je postojan kod svih klimatičkih promjena i pada od insekata ili gljiva usljed već prema debljini ploča u različitim razdobljima. Kod jednog milimetra debelih drvenih ploča dostatan je pritisak od 6 minuta. Nije ali potrebno preduzeti vežanje pod visokim pritiskom i temperaturom, u

svrhu, da se stvrđne tutkalo i napravi otpornim protiv vode, pošto on postigne ova svojstva nakon nekog vremena, kada ona leži u tankim slojevima pod naravnim prilikama, ili kada se drvene ploče na površinama, koje dolaze u spoj sa tutkalom, preraduju sa anorganskim kiselinama. Ekzotička drva, koja se često teško puštaju tutkaliti radi svoje sadržine na ulju kao n. pr. Teak-drvo i moraju se preraditi prije tutkaljenja, puštaju se tutkaliti sa novim ljepilom bez ikakove pripreve. Isto prožinje takodje neporozne furnire kao n. pr. hrastove furnire.

Tekuće tutkalo može se izraditi po poznatom postupku, lakše se ono ali dobiva kada se čvrsto pulverizirano tutkalo tako dugo nakvasi u razredjenim kiselinama, dok se ono rastopi i rastopina onda upari na vodenom kupatilu do prave konzistence. Suvišna kiselina može se neutralizirati pomoću alkalia, zemljanih alkalia, amoniaka ili organskih baza. Uzme li se za pretvaranje u tečnost fosforna kiselina ili, bromvodikova kiselina ili bilo koja kiselina, čije soli služe kao zaštitno sredstvo protiv plamenu i neutralizira onda se anorganskim bazama ili drugim sredstvima kao n. pr. cink-oksidiom, to će ovakove soli sadržee tutkalo štiti ovim tutkaleno drvo protiv raspaljenja.

Najbrži i najjeftiniji put pretvorenja u tečnost je doista njegovo zagrijanje sa vodom uz umjereni pritisak. Koliko treba vode i vremena, ovisi od svojstva tutkala, moraju se stoga utvrditi najprikladniji uslovi pomoću pokusa. Dobro tutkalo za kožu dovadja se u rastopinu, sposobnu za namjerene svrhe, ako se ono sa dvostrukom množinom vode zagrije u autoklavama uz mješanje na ca. 130° za vrijeme 2,5—3h. Ako se znatno prekorači temperatura ili granica vremena, to ide predaleko hidrolizacija tutkala i gubi se veliki dio ljepeće jačine. Prednosno je da se rastopi u vodi mali postotak ingredencija, u svrhu sniženja reakcionog vremena ili temperature, u kojem zadnjem slučaju se dodaje vodi metil-alkohol ili aceton, koji daju željeni pritisak kod niske temperature i sprečavaju odviše rastvorenje tutkala. Takove ingredencije su n. pr. kisele alkali-soli kao NaHCO<sub>3</sub>, NaHSO<sub>3</sub>, NaHSO<sub>4</sub>, nadalje natrium-acetat, natrium-hipohlorit-ova rastopina, NaHS, Na<sub>2</sub>S, boraks rastopina vodenog stakla, rastopine rezinata, linoelata ili sapuna NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>HS, NH<sub>4</sub>CL, klorovo vapno Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, koje ocepljenjem CO<sub>2</sub> kod zagrijanja daje potrebitu napetost kod manje temperature, alkali-soli aromatičkih sulfo-kiselina, dekstrin, glukoza, gli-

cerin, acetin, amil-alkohol, piridin, glikokol, kalcium-acetat, fenol, njihovi homolozi ili naftoli i njihove alkaličke rastopine amidofenol i anilin i njihovi homolozi, difenil-amin, fenilendiamini, naftilamini, sulfo kiseline i njihove soli od aromatičkih amina, terpentin, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i karbamid.

Tutkala se puštaju pretvoriti brzo u tečnost zagrijanjem istih na vodenoj kupki sa dvostrukom množinom vodeneste rastopine, koja sadrži 10—20% ZnCl<sub>2</sub> ili CaCl<sub>2</sub>. Pretvorenje u tečnost ili djelomična hidrolizacija tutkala bez trajnog zagrijanja usljed čega ono izgubi sposobnost po svema ili djelomično da se obori od kondenzacionih produkata nastupi, ako se svježije rastaljenoj tutkalcoj rastopini prije hladjenja dodaju ulja, rastopine sapuna, glukoza, fruktoza, dekstrin, gumi-arabikum, škrob ili acetin NH<sub>3</sub>, piridin ili mješavina obih tečnosti, NH<sub>4</sub>HS, anilin, o-toluidin, mravlja, očetna-kiselina, mlječna kiselina, oksal-kiselina, limunova-kiselina, vinska-kiselina ili druge organske kiseline, amilacetat ili amil-alkohol.

Bilo je nadjeno, da se kondenzatno ulje jeftino izradiuje ako se upotrebe hipokloriti kao katalizatori, usljed čega se veoma ubrza kondenzacija. Ako se n. pr. upotrebi klorovo vapno, to nastupi kondenzacija u pravilu već u hladnoći i može se provesti bez zagrijanja. Ako se dovede na temperaturu od 90—100°, to je za našu svrhu potrebno kondenzatno ulje često tvoreno već u toku od 15 min. Dobiva se veoma ljepljivo ulje, koje se tekućim tutkalom daje veoma snažno ljepilo. Jasno je, da se može sa drugim dodacima u bilo kojem stadiumu proizvodnje postići željena promjena srestava, kao n. pr. povišena elasticiteta ili kraće vreme vezanja. Može se n. pr. k tekućem tutkalu ili drugim upotrebljenim reagencijama dodati kaučuk-lateks ili prikladan preparat od sušecih ulja. Dodatak krvnog albumina ili kazeina može podjeliti ljepilu gušću konzistencu; u tu svrhu može se takodje upotrebiti anorganični prah kao ZnO, diatompelit, grafit, ili drveni prah.

U nekim slučajevima pušta se tutkalo ili sl., koje je — kako je prije spomenuto — bilo oboreno pomoću kondenzacionih produkata, pretvoriti u tečnost, time, da se mješavina pušta stojati sa jakom kiselinom kao fosfornom kiselinom ili ocatnom kiselinom. Dobiva se gusta tečnost, koja se pušta razrijediti sa alkoholom.

Od tečnosnog tutkala i kondenzatnog ulja izradjeni produkt pušta se upotrebiti za mnoge svrhe, kako je bilo utvrdjeno pokusima. Daju se izraditi n. pr. čvrste izolirne ploče, kada se pilpa (isprana krum-

pirova kaša) pomeša sa tutkalom i zagrije, u vrućoj stiskalici. Ista se može pretvoriti u bojadisane štukove pomoću anorganičnog bojnog praha, koji se upotrebljuju za ljepljenje porcelana i stakla ili za plastičke mase i svojom postojanošću napram vodi nakon umjerenog ugrijanja dolazi on u obzir za sve industrije, kao n. pr. tvornice četaka i brusnih kamenova, koje potreb- ljuju ljepljiva postojano napram vodi.

Premda se mogu prilike, uslovi ili do- daci raznoliko menjati, neka sljedeći pri- mjeri pokažu, kako se izum provadja.

#### *Primjer I.*

500 djelova 40%-nog formaldehida pu- štaju se utjecati u 1000 djelova surovog krezola 97%, koji se nalazi u tavi, provi- djenoj sa dvostrukim plaštom, oklopcem i mješajućim mehanizmom, i meša se po- lahko i doda onda malo po malo najfinije pulverizirano klorovo vapno. Temperatura se drži na ca. 90°. Reakcija počimlje od- mah i u pravilu je svršena unutar pol sata. Mešanje se onda prekine i mešavina se pušta tako dugo stojati, dok ne uslijedi potpuna dioba kondenzatnog ulja od vo- denaste tečnosti, koja stoji preko njega. Vruće ulje pušta se teći u kacu za me- šanje, u kojem se nalazi vruće tekuće tut- kalo, koje se priredi na sljedeći način:

24 djelova natrijum-bikarbonata rastope se u 2000 djelova vode u autoklavu, pro- vidjenom sa parnim plaštem i mehaniz- mom za mešanje i uz mješanje uvedu se u rastopinu 1200 djelova pulveriziranoga kožnog tutkala. Autoklav se onda zatvori, temperatura dovede na ca. 130° i sadr- žina neprestano mješa kroz 2 $\frac{1}{2}$ —3 sata. Ista se onda stisne u gore imenovanoj — sa mehanizmom za mješanje providjenoj — kaci ili ispusti. U vruću tutkalovu ras- topinu dospeva uz mješanje kondenzatnog ulja i tvori se izvanredno ljepljiva tečnost, koja se prema potrebi može razrediti sa alkoholom, amil-alkoholom, ocatnom kise- linom, acetinom ili drugim prikladnim ras- topnim srestvima.

Za naročite svrhe, kod proizvodnje za- tvornog drveta, koje se podvrgne kuhanju i parenju u svhu davanja oblika, posjedova- ti će štuk potrebna svojstva, koji je na- pravljen po sljedećem propisu.

#### *Primjer II.*

1000 djelova fino pulveriziranog krvnog albimina pomješaju se u rastopinu od 110 djelova karbamida u 1100 djelova vode i dobro se pomješa 1 sat. Dobiva se ljepljiva homogena masa, koja se pušta utjecati u ohladjeno tekuće tutkalo, koje je bilo pri- redjeno kako je gore navedeno i promeša

se dobro  $\frac{1}{4}$  sata. Onda se pusti dotjecati takodje ohladjeno kondenzatno ulje, prema potrebi razredjeno, mješa se dobro  $\frac{1}{2}$  sata, dok se tvori plavo-siva, homogena veoma ljepljiva masa, koja zadrži uvek svoju konzistencu i stoga je pripravna za upotrebu u svako vrijeme.

U svrhu, da se tutkalu podjeli visoki stepen elasticitete, može se upotrebiti kau- čuk ili faktis, koji se dodaju tekućem tut- kalu ili u rastopinu ili se postupa na slije- deći način:

#### *Primjer III.*

30 djelova kaučuka zagriju se sa 120 djelova dekalina ili drugim prikladnim ras- topnim srestvima u posudi, providjenoj sa rashladnom cijevi i mješajućim meha- nizmom, i onda dodaju 210 djelova surovog krezola (97%). Nakon potpunog me- šanja pridodaju se malo po malo 60 dje- lova paraformaldehida i drži se tempera- tura 3 sata na 120—130°. Tvori se veoma viskozna, gusta masa, koja se pušta još vruća utjecati u 600 djelova tekućeg tut- kala uz neprestano mešanje. Dobiva se izvanredno ljepljiva tečnost, kojom se po- stigne veoma elastično tutkaljenje.

#### *Primjer IV.*

140 djelova faktisa, koji se dobiva od lanenog ulja ili od kineskog drvenog ulja rastope se, time, da se oni jedan i pol sata uz povratni tok kuhaju u mješavinu od 350 djelova surovog krezola sa 300 djelova alkoholičkog NaOH (sadržeci 10% NaOH). Uz mješanje dodaju se sada malo po malo 300 djelova 40%-nog formalde- hida i mješavina se dalje zagrije 2 sata. Nastane veoma ljepljiva, smeđja tečnost, koja se uz snažno mješanje pušta utjecat u 1000 djelova tekućeg tutkala. Konačni produkt, koji se dobiva nakon pola satnog mješanja, je žuta veoma ljepljiva tečnost.

#### *Primjer V.*

100 djelova faktisa zagriju se u 400 djelova alkoholičkog 10%-nog NaOH u po- sudi, providjenoj sa rashladnikom povrat- nog toka i mehanizmom za mješanje, do rastopljenja, alkohol oddestilira i ostatak rastopi u vodi. Rastopini se doda razre- đjena sumporna kiselina do slabo kisele reakcije i odjeljeno ljepljivo ulje neutralno pere pomoću opetovanog pranja sa hlad- nom i vrućom vodom. 30 djelova ovog ulja zagriju se sa 260 djelova surovog krezola i k rastopini dodaju malo po malo 60 djelova paraformaldehida. Nakon tro- satnog zagrijanja stvorila se je veoma lje- pljiva, uljnata tečnost, koja se uz mješanje pušta utjecati u 700 djelova toplog, teku-

čeg tutkala. Napravljeni konačni produkt je ljepiva, žuta tečnost.

#### Primjer VI.

Jedan dio sapuna rastopi se u 5 djelova vruće vode i ova rastopina mješa se sa 5 djelova kondenzantnog ulja tako dugo, dok je mješavina potpuno emulgirana. Ova se onda pušta utjecati u vruću tutkalovu rastopinu i u mlinu tako dugo melje, dok se ne stvori homogena masa sirupove konzistencije. Ova se pušta razrediti sa vrućom vodom.

#### Primjer VII.

Jedan dio kondenzantnog ulja mješa se dobro sa jednim djelom tekućeg ili hladnog tutkala i ova mješavina se primješa k jednom djelu svježe pripravljene vruće tutkalove rastopine. Tvori se transparentna veoma ljepiva tečnost, koja se može razrediti vrućom vodom ocatnom kiselinom, mravljom kiselinom, mlječnom kiselinom ili aromatičkim aminima i organskim bazama.

#### Primjer VIII.

Škrobova rastopina se priredi, time, da se škrob pomiješa sa jednakom količinom vode i tjesto se doda uz dobro mješanje k 5 djelova vrijuće vode. Da se povisi ljepiva jakost, može se ovom čirizu dodati rastopina natronove lužine. Sa ovim škrobovim čirizom pomješaju se dobro jednaki djelovi kondenzantnog ulja i mješavina se onda umješa u jaku rastopinu od krvnog albumina ili k vrućoj tutkalovoj rastopini. Ako se zadnja želatinira u hladnoći, to se ona lahko opet pretvori u tečnost blagim zagrijanjem na vodenoj kupki.

#### Primjer IX.

Rastopina gumi-arabike pomješa se dobro sa jednakom količinom kondenzantnog ulja, pri čemu se tvori veoma ljepiva tečnost. Ova se pušta teći u koncentriranu

rastopinu krvnog albumina i melje se dobro onda u mlinu. Dobiva se debela izvanredno ljepiva masa, koja se pušta razrediti vodom.

Tekući štukovi, koji se dobivaju od kondenzantnih ulja i proteida i proteoida pomoću zaštitnih koloida ili emulzija, bivaju čvrsti kod zagrijanja preko 110° i daju veoma jako tutkalenje. Jasno je, da se mogu dodati druge ingredencije, da se štukovi naprave sposobni za svrhe, za koje se imaju upotrebiti.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu ljepivih tvari, štukova i plastičkih masa, naznačen time, što se kao vještačke smole označeni kondenzacioni produkti od tvari, koje sa aldehidima ili aldehid odcjepljujućim tjelima daju smolasta jedinjenja, na prikladan način mješaju sa proteidima ili proteoidima ili sa obim ovih klasa tjela bez ili sa pomoću zaštitnih koloida ili emulzija, i to tako, da ne nastanu nikakve nerastopine oborine.

2. Oblik izvedbe postupka po zahtevu 1, naznačen time, što kondenzacija fenola ili prikladnih derivata sa aldehidima usljedi u prisutnosti klorovog vapna.

3. Oblik izvedbe postupka po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što hidrolizacija proteoida (tutkalo ili želatina) usljedi pod pritiskom u prisutnosti ingredencija, koje predaleko iduće rastvaranje time ograniče, da one omoguće redukciju vremena, temperature ili pritiska.

4. Oblik izvedbe postupka po zahtevu 1, 2 i 3, naznačen time, što rastopljenje proteida (albumin, kazein), usljedi u vodena-stoj rastopini karbamida.

5. Oblik izvedbe postupka po zahtevu 1, 2, 3 i 4, naznačen time, što se u svakom stadijumu izrade u svrhu postignuća osobitih svojstava učine prikladni dodaci, u svrhu n. pr. podjeljenja neraspaljivosti tutkalenim tjelima.