

20 września 1932 r.

URZĄD PATENTOWY



CO8h 9/00²

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 16326.

László Auer
(Budapeszt, Węgry).

Kl. 39 b 23.

39.6⁶ 9/00

Sposób obróbki naturalnych lub sztucznych izokoloidów, zawierających nienasycone związki węglowe.

Patent dodatkowy do patentu Nr 14947.

Zgłoszono 3 grudnia 1929 r.

Udzielono 9 maja 1932 r.

Najdłuższy czas trwania patentu do 7 listopada 1946 r.

W patencie Nr 14947 opisano sposób zmieniania fizycznych własności naturalnych i sztucznych izokoloidów, zawierających nienasycone związki węglowe, polegający na tem, że produkty te traktuje się elektrolitami, jak solami kwasów organicznych lub nieorganicznych, organicznemi związkami metali, rodnikami kwasów organicznych szeregu aromatycznego, stałemi niższemi członami niższych kwasów organicznych szeregu alifatycznego, organicznemi związkami kwasów nieorganicznych, z następującą później albo jednocześnie obróbką gazami, pod zmniejszonym, zwykłym

albo zwiększonym ciśnieniem, albo bez tej obróbki. Otrzymuje się przytem z cieczy stałe albo półstałe plastyczne masy, zaś stałe materiały wyjściowe można dalej utwardzać, albo też przeprowadzać w stan papkowaty względnie ciekły.

Dalsze badania, dotyczące nienasyconych izokoloidów organicznych, zawierających wysokocząsteczkowe kwasy organiczne albo ich pochodne, umożliwiły stosowanie przy tym sposobie dalszej grupy środków, wywołujących w izokoloidach pożądane wyżej wspomniane zmiany.

Wykryto, że w następującym szeregu

olejów: olejku drzewnym, oleju lnianym, rycynowym, rybnym (tranie), makowym, słonecznikowym, rzepakowym, orzechowym, oleju z nasion świerkowych, oleju kukurydżowym w jednakowych warunkach łatwość przemiany zmniejsza się w podanej kolejności. Początkowe oleje tego szeregu można zmienić najłatwiej, otrzymując przytem produkty najtwardsze, podczas gdy szybkość zmiany i twardość otrzymywanych produktów zmniejsza się ku końcowi tego szeregu. Należy jednak zaznaczyć, że przy użyciu odpowiednich środków można otrzymać nawet i z ostatnio wspomnianych olejów produkty utwardzone. Jeśli np. olej rycynowy ogrzewać przez 5 godzin pod ciśnieniem 25 mm słupa rtęci z 5 procentami dwuwęglanu sodu do 270—290°C, to otrzymuje się produkt stały, natomiast z oliwy w tych samych warunkach otrzymuje się produkt o konsystencji wazeliny. Jeśli natomiast oliwę w tych samych warunkach traktować 5 procentami dwuwęglanu sodowego i taką samą ilością nadtlenu baru, to otrzymuje się produkt podobny do produktu, otrzymywanego z oleju rycynowego przez ogrzewanie z dodatkiem 3% dwuwęglanu sodowego.

Z pośród żywic najlepiej dają się zmieniać gatunki amerykańskie, francuskie i hiszpańskie, natomiast gatunki greckie dają się zmieniać nieco gorzej, w każdym razie jednak zostają znacznie uszlachetnione i stają się zdatne do fabrykacji lakierów. Następujące środki nadają się między innymi doskonale do przemiany żywic na ciecz: jodek amonu, siarczan magnezu, chlorek magnezu, węglan cynku, bromek cynku, siarczek sodu, rodanek baru, chromian ołowiu, dwuchromian potasu, siarczek kadmu. Przeprowadzanie w postać ciekłą odbywa się zapomocą traktowania mieszaniny żywicy i środka dodanego na gorąco pod zmniejszonym ciśnieniem. Dodatek 5 procentów kwasu mrówkowego do mieszaniny zwiększa szybkość rozpuszczania środka

zmieniającego i skutkiem tego polepsza właściwości otrzymanego produktu.

Przykłady powyższe nie ograniczają w żadnym razie zakresu zastosowania niniejszego wynalazku.

Zgodnie ze sposobem według patentu głównego Nr 14947 produkty, odpowiednie do wyrobu lakierów, otrzymuje się z olejów tłuszczowych, a zwłaszcza z olejku drzewnego, lnianego, rycynowego, słonecznikowego, tranu rybiego i tym podobnych. W specjalnych przypadkach odpowiedniami materiałami wyjściowymi w tym celu mogą być oleje mineralne, zawierające kwasy naftenowe, asfalty lub smoły. Również utwardzone żywice stanowią doskonały materiał do wyrobu lakierów. Jeśli np. żywicę ogrzewać z 5 procentami wagowymi nadtlenu cynku i taką samą ilością siarczynu litu aż do rozpuszczenia dodatkowych środków w żywicy, to otrzymuje się produkt utwardzony odpowiednio do powyższego celu. Przez upłynnienie (przeprowadzenie w ciecz) żywic otrzymuje się doskonałe namiastki olejów schnących do lakierów olejowych, ponieważ upłynnione żywice posiadają dobrą zdolność wysychania. Okazało się, że zmianę fizycznych właściwości materiałów wyjściowych można osiągnąć nie tylko zapomocą substancji, wymienionych w patencie głównym, lecz, że do celu tego nadają się również związki wszelkiego rodzaju, zawierające w cząsteczce nieorganiczną resztę kwasową oraz resztę organiczną. Określenie „nieorganiczne reszty kwasowe” oznacza reszty nieorganiczne, które przez przyłączenie jednego lub kilku atomów wodoru można przemienić na kwas nieorganiczny, przyczem kwas węglowy zaliczony jest również do kwasów nieorganicznych. Związkami takimi mogą być np. organiczne chlorowcopochodne, jak kwas trójchlorooctowy, wodorodian chloralu, jodoformodwuchlorobenzen, p-dwuchlorobenzen, trójchlorobenzen, kwas jednochlorooctowy, czterochloro-o-anizydy-

na, chlorowodorek pinenu, czterochloro-naftalen, *p*-nitrochlorobenzen, chlorek benzyłu, trójfenylochlorometan, chlorek acety-

lu, chlorek benzoilu, następnie — organiczne kwasy sulfonowe oraz ich haloidki i estry, np.

sól sodowa kwasu	2.6.8-naftyloaminodwusulfonowego,
" "	" 2.6.8-naftolodwusulfonowego,
" "	" 1.8.3.6-aminonaftolodwusulfonowego,
" "	" 1.5-naftolosulfonowego,
" "	" 2.3.6-naftolodwusulfonowego,
" "	" 2.6-naftolosulfonowego,

kwas 2.6-naftyloaminosulfonowy,
 " 2.1-naftyloaminosulfonowy,
 " 2-fenyloamino-8-naftolo-6-sulfonowy,
 " β naftyloamino-3.6.8-trójsulfonowy,
 " β naftolo-3.6.8-trójsulfonowy,
 " β naftolo-1.5-dwusulfonowy,
 " naftaleno-2.5-dwusulfonowy,
 chlorek kwasu naftaleno-1-sulfonowego,
 Kwas α naftylosulfoaminowy,
 " *m*-ksylidynosulfonowy,
 " benzenosulfonowy,
 " *p*-toluenosulfonowy,
 chlorek kwasu *p*-toluenosulfonowego,
 kwas 5-sulfosalicylowy,
 " *p*-toluidyno-metasulfonowy,
 chlorek kwasu benzenosulfonowego,
 kwas 2.5-dwuchlorobenzenosulfonowy,
p-toluenometylosulfonjan,
 etylochlorosulfonjan,
 estry kwasów nieorganicznych, np. siarczan dwumetylu, fosforan trójfenyłu albo trójkrezylu, węglany nitrokrezolu oraz nieorganiczne sole zasad organicznych, np. chlorowodorek *m*-nitroaniliny, siarczan dwuaminodwufenyloaminy, siarczan aminoazobenzenu, siarczan dwufenyloaminy, chlorowodorek dwufenyloaminy, bromowodorek dwufenyloaminy, trójachlorooctan dwufenyloaminy, chlorowodorek trójachloroaniliny.

Prócz wyżej wymienionych związków można używać: *o*-nitrofenol, *p*-nitrofenol, *p*-nitroacetanilid, dwunitroanilinę, fluoresceinę, eozyne, tiokarbanilid, siarczek 4.4-dwuaminodwufenyłu, dwufenylosulfon.

Nie ograniczając zakresu niniejszego

wynalazku, należy zaznaczyć, że ilość środka, dodawanego według wynalazku, wynosi z reguły 2 do 10% wagowych materiału wyjściowego. Wykryto, że stopień przemiany własności produktu jest tem większy, im większe używa się ilości środka dodawanego. Użycie więcej niż 30% nie jest konieczne, a w przypadku soli również nie jest możliwe stosowanie większych ilości. Jednakże ilość dodatków organicznych może być większa.

Specjalnie korzystnymi okazały się te dodatki, które nadają cieczy (zwłaszcza wodzie), w której są rozpuszczone, ujemne napięcie powierzchniowe.

Skuteczność środków dodawanych, opisanych w patencie głównym i według niniejszego wynalazku, jest znacznie większa, jeśli dodatki wprowadzać w postaci bardzo drobnych cząstek, rozpraszając te dodatki z materiałem wyjściowym za pomocą młynka.

Aby przyspieszyć rozpuszczanie dodatków, można stosować nie tylko naświetlania, opisane w patencie głównym, lecz można również masę reakcyjną włączyć do obwodu prądu elektrycznego.

Dobierając odpowiedni środek dodawany, można otrzymać produkty, nadające się do wytwarzania lakierów olejowych i celulozowych, bardziej odporne na działanie wody. W tym celu stosuje się dodatki nierozpuszczalne w wodzie lub słabo w niej rozpuszczalne, np. węglan cyny, siarczyn cyny, siarczek cyny, siarczek antymonu,

siarczek cynku, węglan baru, siarczyn wapnia, siarczyn strontu, siarczyn magnezu, siarczyn ołowiu, siarczyn kadmu, siarczek kadmu, siarczan rtęci i tym podobne. Niektóre z tych dodatków są w materiale wyjściowym bardzo trudno rozpuszczalne i dobrze jest wytwarzać je in statu nascendi w samym materiale wyjściowym. Tak więc, np. węglan cynku i nadlenek baru dają w oleju węglan baru i tlenek cynku, oba są nierozpuszczalne w wodzie, a otrzymany produkt nadaje się doskonale do otrzymywania lakierów, trwałych na działanie wody.

Zgodnie z dalszą odmianą sposobu, opisanego w patencie głównym, w produkcji izokoloidalnym (np. olejach tłuszczowych albo żywicach) w celu utwardzenia rozpuszcza się albo rozprasza nadtlenki wapniowców, cynku, magnezu albo mieszaniny dwóch lub więcej z tych nadtlenków w podwyższonej temperaturze, skutkiem czego izokoloid zostaje przeprowadzony w produkt utwardzony, a jednakże plastyczny.

Utwardzanie odbywa się w tym przypadku w granicach temperatury od 200 do 330°C, najlepiej w temperaturze od 250 do 300°C i pod zmniejszonym ciśnieniem, chociaż w pewnych wypadkach można również stosować ciśnienie zwiększone.

Najlepsze wyniki otrzymuje się, jeśli ilość dodanych nadtlenków wynosi od 2 do 10%, licząc na wagę materiału wyjściowego.

Przy wyrobie lakierów proponowano stosowanie nadtlenku baru w niewielkich ilościach przy utwardzaniu zwykłej żywicy zapomocą wapna, przyczem dodatek nadtlenku barowego miał na celu utlenianie zanieczyszczeń oraz otrzymywanie jasnego produktu. Dalej znane jest otrzymywanie szybko schnącego pokostu przy użyciu jako dodatku lnianego nadtlenku manganu; do otrzymywania sykatywów, zawierających mangan, stosowano również nadtlenek manganu.

Jednakże we wszystkich wspomnianych wypadkach ani nie osiągnano znaczniejszej zmiany lepkości i innych właściwości materiałów wyjściowych, ani też nie dążono do tego. Znane sposoby mają na celu jedynie otrzymywanie szybciej schnących pokostów albo stałych sykatywów.

Dodatek nadtlenków zgodnie z wynalazkiem w przeciwieństwie do znanych sposobów ma na celu otrzymywanie produktów nowego rodzaju o zupełnie nowych właściwościach, które można stosować jako nowe środki wiążące przy wyrobie lakierów, przy wyrobie linoleum i innych materiałów.

W myśl wynalazku przy wytwarzaniu materiałów podstawowych do wyrobu lakierów bardzo dobre wyniki osiąga się przez użycie substancji, wywiązujących tlen, np. nadtlenków a zwłaszcza nadtlenków metali, które z anjonem drugiego dodanego środka tworzą związki nierozpuszczalne w wodzie. Odpowiednie nadtlenki oraz inne jednocześnie dodane środki mogą być następujące: węglan cynku łącznie z jednym z następujących nadtlenków: z nadtlenkiem bizmutu, manganu, niklu, cynku, strontu, ceru; węglan rtęci z nadtlenkiem baru albo magnezu, węglan ołowiu z nadtlenkiem baru.

Wyżej opisany sposób, w którym materiały wyjściowe podlegają działaniu wywiązującego się gazowego tlenu, należy odróżnić od zwykłego procesu utleniania.

Wyżej opisany sposób nadaje się nie tylko do otrzymywania stałych surowców do wyrobu lakierów z płynnych olejów, lecz także do całkowitego albo częściowego przetwarzania stałych albo półstałych żywic na ciecz, zdolną do fabrykacji lakieru. Zapomocą rozmaitych środków dawanych, jak siarczan magnezowy, siarczek sodowy, jodek amonowy, węglan magnezowy, węglan wapnia i chromian ołowiu, można otrzymywać bardzo dobre surowce do wyrobu lakierów z żywicy, przyczem trzy

ostatnio wymienione i inne nierozpuszczalne w wodzie środki mają tę zaletę, że otrzymane przy ich użyciu produkty nadają się do wyrobu lakierów, odpornych na działanie wody.

W dalszym ciągu opisu ciała, otrzymane z olejów przez traktowanie środkami dodawanymi, zwane są „produktami olejowymi”, zaś ciała otrzymane z żywic—„produktami żywicowymi”. Termin „żywice” oznacza zarówno żywice naturalne, np. kałafonję, jak również mieszaniny lub związki żywic naturalnych z żywicami syntetycznymi.

Z produktów olejowych i żywicowych, otrzymanych w powyższy sposób, można otrzymać lakiery zupełnie nowego rodzaju. Można przytem stosować rozmaite kombinacje wulkanizowanych i niewulkanizowanych produktów olejowych i żywicowych, tak więc np. wulkanizowany produkt żywicowy można użyć z niewulkanizowanym produktem olejowym, a można też postępować odwrotnie, to jest przerabiać wulkanizowane produkty olejowe razem z niewulkanizowanymi produktami żywicowymi. Można również razem wulkanizować mieszaninę produktów olejowych i produktów żywicowych, dalej roztwór takiej mieszaniny w odpowiednim rozpuszczalniku można traktować środkiem wulkanizującym. Do wulkanizacji można stosować siarkę, chlorek siarki lub inne związki siarkowe, działające wulkanizująco. Przy użyciu chlorku siarki wulkanizacja zachodzi na zimno, a środek ten nadaje się także do wulkanizacji roztworów produktów olejowych albo żywicowych. Przy wulkanizacji chlorkiem siarki dobrze jest unieszkodliwić wywiązujący się kwas solny zapomocą zobojętniania. W tym celu, do przeznaczonych do wulkanizacji produktów olejowych, względnie żywicowych można dodawać przed wulkanizacją np. tlenku albo wodorotlenku nieorganicznego, jak tlenku wapnia lub wodorotlenku wapnia albo organicz-

nej aminy. Takie środki zobojętniające można również dodawać do środka wulkanizacyjnego przed jego użyciem. W pewnych wypadkach wulkanizacja może się odbywać także przed dodaniem środka zobojętniającego. Również i w tych wypadkach wyżej wspomniane materiały nadają się do zobojętniania. Można również użyć do zobojętnienia nienasyconego związku organicznego, np. oleju terpentynowego. Szkodliwe działanie wolnego kwasu solnego można również usunąć, przepuszczając przez sproszkowany zwulkanizowany produkt albo jego roztwór w odpowiednim rozpuszczalniku odpowiedni gaz, jak np. azot jako taki albo zmieszany z parami lotnych zasadowych materiałów, jak amoniaku albo trójmetyloaminy, albo też z lotnymi nienasyconymi węglowodorami. Przy wulkanizacji dobre wyniki osiąga się przez dodanie przyspieszczów, jak np. piperydynopentametylenodwutiokarbaminu, dwusiarczku czterometylenotioramu, anilidu heptaldehydu, merkaptobenzotiozolu, albo środków zapobiegających utlenianiu, jak np. paraaminofenolohydrochinonu, produktów kondensacji α i β naftyloaminy albo mieszanin tych ciał z aldehydami. Dodatki takie w opisie patentu głównego oznaczono jako ciała czysto organiczne. Można również dodawać katalizatorów, np. tlenku cynku.

Wulkanizowane produkty nadają się bardzo dobrze do fabrykacji lakieru; lakiery te dają bardzo elastyczne i odporne na wpływy atmosferyczne powłoki, które nadają się do suszenia w piecu. Wysuszone w piecu powłoki są bardzo trwałe i twarde. Te właściwości lakieru można zmieniać, zmieniając temperaturę wulkanizacji, ilość siarki, rodzaj i ilość przyspieszczów i katalizatorów, jak również dodając środków wypełniających. Np. przy użyciu sadzy gazowych, jako środka wypełniającego, można znacznie zwiększyć trwałość powłok lakieru.

Prócz tego rozpuszczanie elektrolitów albo innych środków dodawanych w materiałach wyjściowych można znacznie ułatwić przez użycie prócz nich jeszcze innych dodatków. Dodatki te można podzielić na dwie grupy, a mianowicie: czysto nieorganiczne dodatki, np. żel krzemionkowy, ziemia Fullera, oraz czysto organiczne, np. aldehyd mrówkowy, fenol, tiokarbanilid, benzydyna, sześciometylenoczeroamina, kwas 2.3-hydroksynaftoesowy, α -naftol, chinolina, pyrogallol, benzen, gliceryna, ftalamid i t. d. Wyżej wymienione związki jednakże nie wyczerpują zakresu zdalnych do tego celu dodatków. Również i elektrolity oraz duża ilość środków dodawanych, opisanych w niniejszym opisie, działają jako dodatki uzupełniające, jeśli ich użyć łącznie z innymi środkami dodawanymi. Tak więc, np. rozpuszczenie 5% dwusiarczyny sodowej w oleju lnianym zostaje ułatwione, otrzymując przytem produkt jasno zabarwiony, jeśli jako dodatki uzupełniające zastosować w ilości około 2% związki, podane poniżej tytułem przykładu: siarczan aminoazobenzenu, siarczan aniliny, węglan nitrokrezylu, siarczan dwumetylu, kwas trójklorooctowy, kwas benzenosulfonowy, jodoform, czterochloronaftalen, chlorowodorek pinenu, kwas metaoksylidynosulfonowy, kwas 6.8- β -naftyloamino-dwusulfonowy, kwas β -naftyloamino-6-sulfonowy, chlorek acetylu, *p*-nitroacetanilid, wodzian chloralu, fosforan trójfenyli, chlorek kwasu naftalenosulfonowego, jasno zabarwiony kwas krezylowy, kwas 2.6-naftalenodwusulfonowy, *o*-dwuchlorobenzen.

Okazało się, że w pewnych wypadkach otrzymuje się bardzo dobre wyniki, jeśli do użytych czynników dodawanych dodawać materiały, które podczas reakcji wywiązują gazy różne od tlenu. Dzieje się to szczególnie w wypadku, gdy obrobiony produkt izokoloidowy, w celu otrzymania namiastki kauczuku, ma być później zwulkanizowany. Materiałami takimi są np. węglany, siar-

czyny, siarczki, kwaśne siarczyny, podsiarczyny i tym podobne. W razie, gdy materiał wyjściowy jest olejem tłuszczowym, to do mieszaniny można dodać niewielką ilość żywicy, aby zapobiec tworzeniu się piany podczas reakcji.

Do surowców albo do masy podczas albo po reakcji można również dodać plastyfikatorów, aby otrzymać miększy produkt końcowy. Te plastyfikatory mogą być zarówno ciałami czysto organicznymi (np. gliceryna, fenol i t. d.) albo też ciałami organiczno-nieorganicznymi (np. fosforan trójkrezylu).

Produkty izokoloidowe otrzymane po reakcji posiadają mniejszą liczbę jodową i są chemicznie mniej czynne, niż materiały wyjściowe.

Poniższe przykłady służą do wyjaśnienia wykonania sposobu według wynalazku, nie ograniczając jednakże jego zakresu. We wszystkich przykładach podane są części wagowe.

Przykład I. 300 części żywicy ogrzewa się z 20 — 30 częściami węgla cynku i 5 częściami kwasu mrówkowego w próżni o 20 — 120 mm słupa rtęciowego przez 10 — 12 godzin przy temperaturze 270 — 280°C. Produkt jest olejem bardzo lepkiem, który można stosować do wyrobu lakierów, jako namiastkę olejów schnących. Dodatek kwasu mrówkowego przyspiesza rozpuszczanie środka dodanego.

Przykład II. 300 części oleju lnianego ogrzewa się z 30 częściami trójfenylochlorometanu pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 5 godzin przy temperaturze 290 — 310°C. Produkt stanowi średnio lepki olej, zdalny do wyrobu lakierów.

Przykład III. 150 części oleju lnianego pod zmniejszonym ciśnieniem ogrzewa się w ciągu 5 godzin z 7,5 częściami kwasu 2,5-dwuchlorobenzenosulfonowego w temperaturze 280 — 310°C; otrzymuje się maziasty produkt, zdalny do wyrobu lakieru.

Przykład IV. 300 części oleju lniane-

go ogrzewa się w próżni z 15 częściami fosforanu trójfenylowego w sposób, opisany w przykładzie III.

Przykład V. 150 części oleju lnianego ogrzewa się z 10 częściami bromowodorku dwufenyloaminy w sposób podany w przykładzie III. Produkt podobny jest do produktu, otrzymanego według przykładu IV.

Przykład VI. 300 części oleju lnianego ogrzewa się z 15 częściami *p*-nitroacetanilidu w sposób opisany w przykładzie III; produkt jest mazisty, stanowi ciało zabarwione dość ciemno, nadające się do wyrobu lakieru.

Przykład VII. 300 części oleju lnianego ogrzewa się z 15 częściami dwusiarczynu sodowego w otwartym kotle, zaopatrzonym w mieszkadło i dwie elektrody metalowe. Między elektrodami utrzymuje się różnicę potencjałów od 200 do 250 volt, a temperaturę podwyższa się aż do 300°C. Masę utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu trzech godzin. Otrzymany produkt stanowi zagęszczony olej, bardziej lepki od oleju, otrzymywanego z oleju lnianego zapomocą obróbki termicznej bez zastosowania pola elektrycznego.

Jeśli doświadczenie prowadzić w zamkniętym zbiorniku w próżni o 20 — 120 mm słupa rtęciowego w temperaturze 250°C, to otrzymuje się produkt podobny. Zagęszczenie olejów pod działaniem prądu elektrycznego zachodzi łatwiej niż bez tego zabiegu.

Zastosowano prąd stały o napięciu 230 volt i odstęp między elektrodami równy 12,5 mm.

Przykład VIII. 300 części oleju lnianego ogrzewa się pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 5 godzin z mieszaniną 7,5 części węglanu cynku i 7,5 części nadtlenu barowego przy temperaturze 270—300°C. Po ostygnięciu otrzymuje się umiarkowanie miękkie produkt, dobrze nadający się do wyrobu lakierów, odpornych na działanie wody.

Przykład IX. 150 części oleju lnianego ogrzewa się przez 5 godzin pod zmniejszonym ciśnieniem z mieszaniną 7,5 części dwusiarczynu sodowego i trzech części ziemi Fullera przy temperaturze 290 — 310°C. Produkt jest umiarkowanie miękkie, jednakże nieco twardszy od produktu, otrzymywanego w tych samych warunkach przez traktowanie oleju lnianego 7,5 częściami samego dwusiarczynu sodowego.

Jeśli w przykładzie tym zamiast ziemi Fullera użyć dwumetyloaniliny lub gliceryny, to otrzymuje się dość podobne produkty. Gliceryna działa jako plastyfikator.

Przykład X. 150 części oleju lnianego ogrzewa się w otwartym kotle z 7,5 częściami kwasu 2,5-dwuchlorobenzenosulfonowego w ciągu 5 godzin przy temperaturze 290 — 310°C. Produkt stanowi lepka ciecz, nieco ciemniejszą od produktu, otrzymanego według przykładu III, jednakże pod pewnym względem odpowiedniejszego, jako produkt do wyrobu lakieru, od produktu według przykładu III.

Przykład XI. 300 części oleju lnianego ogrzewa się z 15 częściami nadtlenu magnezu w próżni o mniej więcej 50 mm słupa rtęciowego w ciągu 5 godzin przy temperaturze 250 — 300°C. Produkt wylewa się do formy i po ostygnięciu zastyga na stałą masę, odpowiednią do wyrobu lakierów, linoleum i t. d.

Przykład XII. 300 części oleju lnianego ogrzewa się z 15 częściami nadtlenu cynku w sposób podany w przykładzie XI. Otrzymuje się brązowe utwardzone ciało, jednakże jeszcze miękkie, które można stosować do wyrobu lakieru i w postaci emulsji do rozmaitych celów.

Przykład XIII. 150 części żywicy i 15 części nadtlenu magnezu traktuje się pod zmniejszonym ciśnieniem w sposób podany w przykładzie XI. Stopiona najprzód masa utwardza się i przy dalszym trzygodzinnym ogrzewaniu przy temperaturze 250—300°C przekształca się na masę twardą,

podobną do kopalu, i substancję woskową. Obie te części można rozdzielić (np. przez ekstrakcję), a masa w rodzaju kopalu nadaje się dobrze do wyrobu lakierów.

Przykład XIV. 500 części oleju lnianego ogrzewa się pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 15 minut przy temperaturze 250 — 300°C. Po ostygnięciu otrzymuje się twardą łamliwą masę.

Przykład XV. 300 części oleju rycynowego ogrzewa się w próżni z 6 częściami nadtlenu sodowego w ciągu 2 do 3 godzin przy temperaturze powyżej 200°C. 60 części tego utwardzonego oleju wulkanizuje się z 6 częściami siarki i 1,2 częściami tlenku cynku w 140°C. Zwulkanizowany produkt można użyć do wyrobu lakierów.

Przykład XVI. 200 części oleju rybiego ogrzewa się pod zmniejszonym ciśnieniem (20 — 120 mm) z 10 częściami dwusiarczynu sodowego w ciągu 2 godzin przy temperaturze 250 — 260°C. Następnie produkt wulkanizuje się przy 120°C zapomocą siarki (z dodatkiem tlenku cynkowego).

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób obróbki naturalnych albo sztucznych izokoloidów, zawierających nie-nasycone związki węglowe według patentu Nr 14947, znamienny tem, że do substancyj izokoloidalnych dodaje się niewielką ilość związków, zawierających w cząsteczce nieorganiczną resztę kwasową i resztę organiczną, lub środków nierozpuszczalnych lub małorozpuszczalnych w wodzie, jak węglan cyny lub baru, siarczyny cyny, wapnia, strontu, magnezu, kadmu, siarczan rtęci, siarczek cyny, antymonu, cynku, baru, kadmu lub nadtlenu wapniowców, cynku, magnezu albo mieszaniny dwóch lub więcej z tych nadtlenuków, przyczem dodawane środki możliwie dokładnie rozprasza się w substancji przy pomocy nagrzewania, a otrzymany produkt poddaje się na zimno lub na gorąco działaniu gazów

lub powietrza pod zwiększonym lub zmniejszonym ciśnieniem lub wprost ogrzewa pod ciśnieniem atmosferycznym, poczem otrzymany produkt w danym razie wulkanizuje się.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że nierozpuszczalne środki dodawane wytwarza się w samych obrabianych izokoloidalnych substancjach zapomocą strącania in statu nascendi lub zapomocą reakcji podwójnej wymiany z innych stosunkowo rozpuszczalnych ciał.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że obok innych środków dodaje się środki, które podczas reakcji wywiązują gazy różne od tlenu.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że reakcję prowadzi się w temperaturach mniej więcej 200 — 330°C.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że środek dodawany dodaje się w postaci bardzo drobno zmielonej.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że substancję izokoloidalną podczas obróbki środkiem dodawanym poddaje się działaniu pola elektrycznego, np. umieszczając ją między przeciwnymi biegunami zanurzonymi elektrycznego obwodu prądu stałego o napięciu od 100 do 1000 volt.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że wulkanizację prowadzi się w obecności przyspieszczów albo środków, zapobiegających utlenianiu, lub ich mieszaniny.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że prócz środków modyfikujących dodaje się materiały nieorganiczne, np. żel krzemionkowy, lub czysto organiczne, jak aldehyd mrówkowy, fenol, tiokarbaniłid, benzydina, sześciometylenoczteroamina i t. d., w celu ułatwienia rozpuszczania środków modyfikujących lub polepszenia barwy otrzymywanego produktu.

9. Sposób według zastrz. 1 w zastosowaniu do olejów tłuszczowych, znamienny tem, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się

niewielkie ilości żywic, aby zapobiec pienieniu się podczas reakcji.

10. Sposób według zastrz. 1 w zastosowaniu do materiałów nieżywicowych, znamieny tem, że reakcja odbywa się pod zmniejszonem ciśnieniem.

11. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że podczas albo po reakcji do mie-

szaniny dodaje się gliceryny, fenolów, fosforanu trójfenylu lub fosforanu trójkrezyłu w celu uplastycznienia masy.

L á s z l ó A u e r.

Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.