

27 lutego 1928 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C 109 41/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 6722.

Kl. 23 c 1.

Georg Schicht A. G.
(Aussig, Czechosłowacja).

Sposób wyrobu produktów o wielkiej gęstości.

Zgłoszono 8 kwietnia 1926 r.

Udzielono 12 stycznia 1927 r.

Pierwszeństwo: 14 kwietnia 1925 r. (Czechosłowacja).

Najcenniejsze smary wyrabia się z mieszanin olejów mineralnych i tłuszczowych, przyczem mieszaniny te powinny mieć jak największą gęstość przy minimalnej zawartości tłuszczów i jak najlepszą zdolność smarowania, zwłaszcza przy wysokich temperaturach, a przytem nie powinny się utleniać, powinny być trwałe i praktycznie chemicznie obojętne. Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wyrobu tłustych olejów o dużej gęstości, używanych jako domieszka do olejów mineralnych, celem zwiększenia ich gęstości. Cel ten osiąga się w myśl wynalazku przez polimeryzację wysychających olejów, lub mieszanin takich olejów, przy ogrzaniu do wysokiej temperatury (ponad 200°) i najlepiej z uniemożliwieniem procesów utleniania, przyczem proces ten

prowadzi się tak długo, aż wielokrotnie nienasycone kwasy tłuszczowe (kwasy tłuszczowe z dwoma, lub kilkoma podwójnymi wiązaniami lub z podwójnymi związkami węglowymi) znikną zupełnie, lub w większej części.

Przy zagęszczaniu olejów przez ogrzewanie bez dostępu powietrza, albo przez tak zwane utlenianie, wdmuchiwanie powietrza w ogrzany olej, następuje jak wiadomo polimeryzacja powodująca zmniejszenie się liczby jodowej. Przyjmuje się, że na przebieg polimeryzacji wpływa przede wszystkim temperatura, bo przebieg polimeryzacji tłustych olejów przy temperaturze pokojowej, lub nieco podwyższonej (około 120°), jest międzydrobinowy, natomiast przy wysokiej temperaturze (200 —

300° i wyżej, stosowanej przy wyrobie gotowanych olejów gęstych oraz werniksu drukarskiego i litograficznego), jest dwudrobinowy. W drugim wypadku występują dwie drobinę trójglicerydowe, bo nienasycone kwasy tłuszczowe jednej drobinę wiążą się z nienasyconymi kwasami tłuszczowymi drugiej drobinę znosząc połączenia podwójne (Marcusson, Zeitsch. für ang. Chemie 1920, I tom, str. 231 ff).

Zdolność tłuszczowych olejów do polimeryzacji wyzyskiwano dotąd czysto praktycznie w dwu kierunkach, mianowicie celem otrzymania tak zwanych utlenionych olejów (dmuchanych) oraz tak zwanych wysychających olejów polimeryzowanych (gotowanych) i polimeryzowanego oleju rycynowego.

Do smarowania, jako dodatków zwiększających gęstość, używano w praktyce z polimeryzowanych olejów rycynowych tylko olejów oksydowanych, które otrzymywano głównie z oleju rzepakowego, bawełnianego i z tranu, przez wdmuchiwanie powietrza przy temperaturze 120—130°.

Jednakowoż zawartość tłuszczów w smarze ma nie tylko zalety, lecz i wady: tłusty olej jest chemicznie mniej odporny niż olej mineralny; zawiera choćby małe ilości wolnych kwasów, a gdy warunki sprzyjają rozkładowi tłuszczu, to powstaje jeszcze więcej kwasu; każdy tłuszczowy olej zawiera nienasycone związki, które się utleniają, to znaczy pod wpływem tlenu powietrza wytwarzają produkty kwasowe żywiczne, więc szkodliwe; oleje tłuszczowe są znacznie droższe od mineralnych; mieszaniny olejów mineralnych z olejami dmuchanymi mają dążność do rozdzielania się, przyczem dążność ta wzrasta z dodatkiem olejów tłuszczowych. Z tych powodów dążono do zastąpienia dmuchanych olejów jeszcze gęstszymi produktami rozpuszczalnymi w olejach mineralnych, aby przez dodanie jak najmniejszej domieszki takich produktów osiągnąć u olejów mineralnych jak

największą gęstość. Dążenia te doprowadziły do wyrobu olejów zagęszczonych przez zwiększanie drobin zapomocą specjalnych procesów skraplania i do wyrobu olejów tak zwanych woltolowych przez działanie ciemnego wyładowania elektrycznego w rozrzedzonej atmosferze gazowej na cienką warstwę mieszaniny olejów mineralnych i tłuszczowych (niemiecki patent Nr 234 543 i 236 299); jednocześnie próbowano też jednoczesnego użycia elektrycznych wyładowań i katalitycznego działania wodoru (niemiecki patent Nr 266 662). Także olej lniany bywa zgęszczony przez wdmuchiwanie powietrza lub tlenu. Także dmuchane oleje lniane, znane w handlu jako oleje gęste, nie mogą jednak zastąpić we wszystkich wypadkach oleju lnianego gotowanego.

Do wyrobu smarów wymienione produkty zupełnie się nie nadają, nie tylko wskutek małej gęstości i wydajności, lecz przede wszystkim wskutek zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych, co jest powodem ich wysychania. Wprawdzie wykazano przez sześciobromkową próbę, że przy wygotowywaniu oleju lnianego dla celów litografii następuje polimeryzacja glicerydów szeregu kwasu linolenowego, lecz glicerydy pozostają częściowo niezmiennic. Wiadomo też, że zdolność wysychania werniksów litograficznych maleje z temperaturą stosowaną przy ich wyrobie, to znaczy z intensywnością polimeryzacji (porównaj Heft, Technologie der Öle III t., str. 363). Jednakowoż wysiłki były skierowane do zachowania (o ile możliwości) zdolności wysychania wspomnianych produktów, bo to było wyłącznie warunkiem i do użycia jako werniksów w przemyśle graficznym. Przez wyznaczenie wewnętrznej liczby jodowej (liczba jodowa płynnych kwasów tłuszczowych, powstających po oddzieleniu nasyconych kwasów tłuszczowych) można było stwierdzić, że nawet bardzo gęste oleje zawierają jeszcze znacz-

ne ilości nienasyconych kwasów tłuszczowych, utleniających się łatwo na powietrzu i przechodzących wskutek tego w stan żywiczny; liczba jodowa takich olejów wynosi zwykle około 100, często więcej, podczas gdy czystemu kwasowi olejowemu odpowiada liczba jodowa 90.

Wynalazek polega na spostrzeżeniu, że przez dalsze ogrzewanie przy temperaturze wyższej od 200° oleju lnianego zgęszczonego zwykłym sposobem przez polimeryzację można otrzymać produkty, które nie wysychają i są łatwo rozpuszczalne w olejach mineralnych. Te niewysychające produkty stają się nierozpuszczalne dopiero wtedy, gdy ogrzanie było tak silne, że nastąpiła koagulacja zgęszczonego oleju. Już przy słabym ogrzaniu udaje się jednak całkowicie usunąć wielokrotnie nienasycone kwasy tłuszczowe, co można wyraźnie stwierdzić przez wyznaczanie liczby jodowej, która przy dalszym ogrzewaniu lnianego oleju spada do 90. Wynalazek polega więc na tem, że przez polimeryzację oleju lnianego doprowadza go się do stanu przejściowego, w którym olej ten nie traci jeszcze swej rozpuszczalności, natomiast znajdujące się w nim kwasy szeregu linolenowego i linolowego (w olejach wysychających znajdują się kwasy obu wymienionych szeregów, w olejach napół wysychających tylko drugiego szeregu) zanikają, wskutek czego zgęszczone oleje stają się niewysychającami. Stwierdzono też, że usuwanie wielokrotnie nienasyconych kwasów tłuszczowych z olejów gęstych lub tym podobnych, przez polimeryzację przy ogrzaniu do wysokiej temperatury wpływa nadzwyczaj silnie na wzrost gęstości oleju, co uwidocznia się w tem, że zmniejszenie liczby jodowej od około 200 do około 100 (to znaczy aż do tego stopnia, który odpowiada normalnemu gęstemu olejowi lnianemu) towarzyszy znacznie mniejszy wzrost ciągliwości, niż dalszemu zmniejszeniu liczby jodowej od

100 do 90. Z tego widać, że zachodzi tu nie równomierny wzrost gęstości, lecz nagły. Tak np. bardzo gęsty olej o liczbie jodowej 101, użyty jako materiał surowy, badany zapomocą wiskozymetru Englera, wypływał przy 200°C: $E_{200} = 4,9$. Natomiast gęstość produktu opisanej wyżej reakcji, posiadającego liczbę jodową prawie 90, była tak wielka, że przy 200°C nie można jej było wogóle liczbowo oznaczyć, bo z 200 g oleju wypłynęło w 3 godzinach (= 10 800 sekund) tylko 16,8 g. Przez ekstrapolację można ocenić, że gęstość oleju wynosiła znacznie więcej niż 20 000 stopni Englera. Ani na podstawach teoretycznych, ani też na podstawie doświadczeń praktycznych nie można było przewidzieć tego niezwykłego wzrostu gęstości (bez wpływu na rozpuszczalność oleju).

Produkty wyrabiane w ten sposób są praktycznie obojętne, w przeciwieństwie do gęstych olejów — dmuchanych, oprócz tego nie utleniają się więcej niż znane oleje, a są nadzwyczajnie ciągliwe, dają się wyciągać w nitki, mogą być nawet galaretowate, lecz mimo to rozpuszczają się łatwo i trwale w olejach mineralnych. Ich charakterystyczną własnością jest ogromna gęstość nawet przy wysokich temperaturach. Do przeróbki nową metodą można używać oleju lnianego, konopnego, oleju Perilla, lub innych olejów wysychających, albo ich mieszanin. Można też przerabiać oleje gęste otrzymane znanymi metodami z wyżej wymienionych olejów, jak np. oleje gęste, werniksy litograficzne i drukarskie lub tym podobne. Przeróbka odbywa się w ten sposób, że mieszając stale ogrzewa się olej przy podwyższonem lub obniżonem ciśnieniu w prądzie gazu lub pary. Temperatura ogrzania wynosi około 300°, co najmniej 270°, co najwyżej 350°, a ogrzewanie trwa tak długo, aż liczba jodowa spadnie do 90. Ogrzewanie można przerwać wcześniej jeżeli się nie chce osiągnąć najlepszego wyniku, lecz w żadnym wy-

padku nie powinno się ogrzewać tak silnie, aby produkt stracił rozpuszczalność. Utratę rozpuszczalności można utrudnić ewentualnie przed rozpoczęciem procesu lub w innym stosownym momencie przez zastosowanie domieszki olejów mineralnych, albo węglowodorów lub mieszanin węglowodorów, co bywa również zalecane przy wyrobie liniksyny z oleju lnianego. (Angielski patent Nr 24 103/189).

Czas trwania reakcji zależy od własności materiału surowego i od warunków, mianowicie od temperatury i ciśnienia; w najlepszym wypadku, jeżeli materiałem surowym jest wygotowany olej gęsty, to polimeryzacja po kilku godzinach postąpiła już tak daleko, że przerabiany olej utracił już własność wysychania. Mieszanie olejów, uwolnionych od nienasyconych kwasów tłuszczowych przez polimeryzację, z olejami mineralnymi należy uskuteczniać w stosownych przyrządach, zalecanych też do mieszania dmuchanych olejów z olejami mineralnymi (Hefter, Technologia tłuszczów i olejów, III t, str. 376) i zapobiegających rozdzielaniu się mieszaniny. Mieszanie odbywa się w ten sposób, że olej spolimeryzowany do pożądanego stopnia oziębia się o tyle, żeby go można jeszcze łatwo mieszać, poczem mieszając ciągle dodaje się tyle oleju mineralnego lub węglowodoru, względnie mieszaniny węglowodorów, żeby cała mieszanina przy 100° jeszcze była łatwopłynna.

Tak zwana polimeryzacja oleju rycynowego jest zupełnie różna od opisanego tu procesu, nie mówiąc już o tem, że jest to zupełnie inny proces chemiczny; mianowicie polimeryzacja rycynusu wymaga oddestylowania 10—12% ciężaru przerabianego oleju, podczas gdy w procesie podług wynalazku destylacja nie powinna i nie może zachodzić, przyczem gęstość spolimeryzowanego oleju rycynusowego jest bez porównania mniejsza od gęstości produktów otrzymanych nową metodą.

Podług pewnej publikacji zawartej w rocznych sprawozdaniach technologii che-

micznej z r. 1876, str. 1082 dwutlenek wodoru mógłby zamieniać wysychające oleje tłuste na niewysychające, tak że olej lniany, orzechowy, makiowy, rycynowy, można by zamieniać na olej smarowy. Olej rycynowy zaliczono tam niewłaściwie do olejów wysychających. Zapomnienie tej metody świadczy o jej bezwartości. W każdym razie metoda ta nie umożliwia otrzymywania produktów gęstych przez zwiększanie drobin lub usuwanie podwójnych związków przez katalityczne działanie wodoru podług niemieckiego patentu Nr 266 662.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu bardzo gęstych olejów z olejów wysychających, znamienne tem, że przeprowadza się znaną polimeryzację wysychających olejów lub ich mieszanin, lecz przy ogrzaniu do wysokiej temperatury (powyżej 200°C), najlepiej przy wyłączeniu procesów utleniania, i przez tak długi czas, że wielokrotnie nienasycone kwasy tłuszczowe znikają całkowicie lub w większej części, (przyczem ogrzewanie musi być przerwane zanim zmniejszy się rozpuszczalność przerabianych olejów mineralnych.

2. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że do przerabianych olejów wysychających dodaje się przed procesem lub w czasie procesu ogrzewania, oleje mineralne, albo węglowodory, względnie mieszaniny węglowodorów o podobnych własnościach.

3. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienne tem, że zgęszczony olej, po ukończeniu właściwej polimeryzacji, miesza się w stanie ogrzanym z olejami mineralnymi, lub z węglowodorami, względnie z mieszaniną węglowodorów o podobnych własnościach.

Georg Schicht A. G.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.