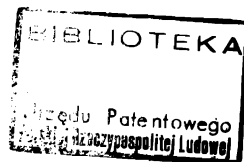


Warszawa, 20 lutego 1933 r.

URZĄD PATENTOWY



C08h 13/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 17521.

Julio Téllez Girón
(Meksyk, Meksyk).

Kl. 39 b 4.

39 b 6 13/02

Sposób wytwarzania sztucznej gumy z oleju skalnego, oleju z łupków bitumicznych i tym podobnych produktów.

Zgłoszono 7 grudnia 1931 r.
Udzielono 21 listopada 1932 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania produktu, podobnego do gumy, mogącego zastąpić kauczuk. Produkt ten wytwarza się z mineralnego oleju, np. z oleju skalnego, z oleju z łupków bitumicznych i tym podobnych olejów, które dalej w opisie określać się będą nazwą olej skalny.

Sposób według wynalazku dotyczy również wytwarzania produktu pośredniego, płynu oleistego, otrzymywanego przez nawietrzanie i działanie promieniami aktywnymi. Sposób według wynalazku służy także do wyrobu kwasów tłuszczowych, z których można wytwarzać mydła.

Dla jasnego i lepszego przedstawienia wynalazku służy poniższy przykład. Czę-

ści należy rozumieć jako części wagowe, o ile inaczej nie zaznaczono.

Do przeprowadzania sposobu według wynalazku potrzebny jest jeszcze środek fermentacyjny. Do zbiornika wprowadza się mieszaninę, składającą się z 1000 części wody, 200 — 250 części siana (pociętego tak, by przeszło przez sito o oczkach mających średnicę 1 cm w przekroju) razem z 10 do 12 częściami cukru lub równowanej ilości melasy lub syropu cukrowego. Zbiornik przykrywa się następnie i pozostawia w spokoju przez dwa tygodnie przy temperaturze 18 — 23°C celem fermentacji. Sfermentowany materiał precedza się następnie przez sito o otworach 0,2 cm lub mniejszych, celem zatrzymania sta-

łych substancji, otrzymując w ten sposób sfermentowany produkt w roztworze wodnym. Sfermentowany roztwór ma kolor ciemny, jest nieco aromatyczny, zawiera nieznaczную ilość alkoholu, kwasu octowego i 10 do 20% stałych substancji, częściowo rozpuszczonych. Stałą substancję, odfiltrowaną przy ostatnim zabiegu, dodaje się do następnej porcji organicznej substancji poddawanej fermentacji, przyczem działa ona przyspieszająco na proces fermentacyjny.

Stosunki ilościowe mogą podlegać dużym wahaniom. Cukier można pominąć, lecz fermentacja zabiera wówczas więcej czasu.

Zamiast siana można stosować inne roślinne materiały celulozowe, jak bagasę, słomę, ziarna i słomę kukurydzy. Zamiast cukru trzcinowego można stosować maltozę, melasę, glukozę, fruktozę, syrop, miód lub inne cukrowe materiały. Zawierające cukier materiały celulozowe, jak trzcinę cukrową, trzcinę sorga można stosować bez dodatku cukru.

Destylaty oleju skalnego, stosowane w niniejszym procesie (wyodrębnione przy 280 — 370°C a jeszcze lepiej przy 300 — 350°C), wytwarza się jak następuje. Jako materiał wyjściowy stosuje się najlepiej surowy olej skalny, albo ewentualnie olej skalny, który nie poddawano destylacji lub innym działaniom, przy których mogłaby się wytworzyć pewna ilość produktów rozszczepienia.

Olej skalny (po oddestylowaniu lekkich składników np. gazoliny i kerozyny o ile są one w nim zawarte), ogrzany do 280°C lub lepiej do 300°C, wpuszcza się do urządzenia destylacyjnego i prowadzi się destylację, ogrzewając, najlepiej przez wprowadzanie przegrzanej pary do oleju lub ponad olej, celem usunięcia par oleju do skraplacza dowolnego rodzaju, unikając w ten sposób rozszczepiania par oleju.

Najlepiej jest prowadzić destylację

pod zmniejszonym ciśnieniem, podczas gdy lekko sprężona przegrzana para (o temperaturze 120 do 150°C) przechodzi przez olej lub pary oleju, celem uniknięcia rozszczepiania. Pary wytwarzane skrapla się (oddzielnie te, które destylują poniżej 280 lub 300°C) aż temperatura oleju osiągnie 340 — 370°C (najlepiej około 345 — 350°C).

Frakcja, wyodrębniona przy 280 — 370°C, a najlepiej przy 300 — 350°C, zawiera pożądane nierozszczepione, wysoko wrzące węglowodory, przeznaczone do dalszego działania. Dowolny, zasadniczo nie rozszczepiony olej skalny (asfaltowy, parafinowy lub mieszany) albo olej z łupków bitumicznych można stosować jako materiał wyjściowy, o ile zawiera on frakcje, destylujące bez rozszczepiania między 300 — 350°C. Zastosowanie pary oraz próżni, względnie albo próżni, aczkolwiek nie są absolutnie niezbędne podczas destylacji, są jednak pożądane celem uniknięcia rozszczepiania. Olej skalny asfaltowy jest lepszy od innych.

Frakcję, wrzącą między 280 — 370°, otrzymaną jak wyżej opisano, należy oczyścić. W tym celu traktuje się ją kolejno kwasem siarkowym i roztworem ługu sodowego, a w końcu przemywa wodą (wszystko znanym sposobem) poczem destylat jest gotowy do dalszej niżej opisanej obróbki. Po wyżej wymienionej obróbce olej staje się bardziej przezroczysty i posiada taką samą lepkość, jak olej do silników samochodowych.

Mieszaninę oczyszczonej frakcji, wyodrębnionej z oleju skalnego przy 280 — 370°C, oraz roztworu fermentacyjnego podaje się następnie mieszanii, działaniu promieni aktywnych lub światła ultrafioletowego (najlepiej bezpośrednio promienie słoneczne) oraz przewietrzaniu.

Stosowanie roztworu fermentacyjnego, otrzymanego z roślinnych produktów, zdaje się być nieodzownym warunkiem osią-

gnięcia pożądanego wyniku. Poniżej podaje się sposób traktowania mieszaniny promieniami ultrafioletowymi.

Około 2 części oczyszczonego destylatu węglowodorowego wrzącego między 300—350°C, oraz 1 część przecedzonego roztworu fermentacyjnego (który może jeszcze zawierać nieco stałych części) poddaje się dokładnemu mieszanii w temperaturze zwykłej, celem wytworzenia emulsji. W pewnych przypadkach osiąga się to przez użycie pompy odśrodkowej jako emulgatora. Dla uzyskania emulsji nie potrzeba dodawać środków emulgujących.

Stosunek ilościowy oczyszczonego oleju mineralnego do wodnego roztworu fermentacyjnego może się wahać w szerokich granicach, jednakże stosunek 2 : 1 jest najkorzystniejszy.

Emulsję poddaje się następnie działaniu światła aktywnego oraz przewietrzaniu, najlepiej wprost działaniu promieni słonecznych na otwartym powietrzu. Można to przeprowadzić, zraszając emulsją lekko nachylone powierzchnie lub deski tak, iż na działanie słońca i powietrza wystawione są cienkie warstwy emulsji, np. pompując emulsję tak, aby w postaci deszczu zraszała deski lub inne płaszczyzny na wolnym powietrzu, gdzie słońce naświatla bezpośrednio materiał ściekający po wspomnianych powierzchniach. Stopień parowania wody zależy od temperatury oraz wielkości naświetlanej powierzchni oraz od innych czynników, np. od wstępnego traktowania oleju. Wyższa temperatura oraz silne naświetlenie słoneczne przyspiesza reakcję, dlatego też sposób daje najlepsze wyniki w klimacie ciepłym o małej ilości opadów. Podczas parowania wody następuje zwykle pewne utlenianie węglowodorów, powodujące tworzenie się kwasu tłuszczowego w ilości od 3 — 7% (przeciętnie 5%). Działanie czynnikami promieniami stosuje się tak długo, aż z emulsji wyparuje całkowicie woda. Oleisty roz-

twór jest słabo przezroczysty, lecz nieco gęstszy i ciemniejszy, niż wyjściowy olej i bardziej lepki (z wyglądu i zapachu podobny do oleju rycynowego).

W pewnych przypadkach można przyspieszyć zabieg, działając jednocześnie na emulsję środkiem radioaktywnym np. rudą uranową. Proces prowadzić jest najlepiej na otwartym powietrzu. Gdy zaczyna padać deszcz można całą mieszaninę traktowaną przepompować do nakrytego zbiornika albo urządzenie przykryć.

Gdy woda wyparuje całkowicie produkt cedzi się przez sito z siatki drucianej, o oczkach 1 — 2 mm, albo przesącza go się przed dalszą obróbką, w celu usunięcia składników nierozpuszczalnych, jak zanieczyszczenia, pył i t. d. Olej po przesączeniu może zawierać małą ilość rozpuszczonych materiałów ze sfermentowanej substancji i materiałów, związanych chemicznie z olejem.

Dla stwierdzenia zupełnego odparowania bada się próbkę chlorkiem siarki. Jeśli woda jest obecna, chlorek siarki wytwarza białe obłoczki, jeżeli woda wyparowała zupełnie chlorek siarki daje zabarwienie ciemne aż do czarnego.

Przykład. Przewietrzanie, połączone z silnym działaniem promieni słonecznych, prowadzono przez mniej więcej 74 godziny w pełnym słońcu, przyczem woda wyparowała całkowicie, a produkt wytworzony zawierał około 5,2% wyższych kwasów tłuszczowych, podobnych do kwasu olejowego, i wykazywał obecność związków azotowych oraz pewnych związków siarkowych. Przeważającą część materiału jednakże stanowił nieco zmieniony olej mineralny. Zawierał on 85 — 90% zmienionych węglowodorów oleju skalnego.

Gdy temperatura jest niska, albo światło słoneczne słabe (to znaczy gdy jest zimno, częściowo pochmurna pogoda) reakcja przebiega znacznie powolniej i parowanie wody z masy jest wolniejsze, wskutek cze-

go proces trwa 2 albo 3 razy tak długo, albo jeszcze dłużej.

Najlepiej wykonywać sposób w klimacie ciepłym lub tropikalnym, na wolnym powietrzu, bezpośrednio w słońcu. W klimacie zimnym albo tam, gdzie naświetlanie słoneczne jest stosunkowo rzadkie, albo podczas dłuższych okresów deszczowych, można przeprowadzić traktowanie emulsji oleju w budynku, ogrzany dowolnym sposobem do oznaczonej temperatury i wytwarzać sztucznie aktywne promienie odpowiednim sposobem, na przykład lampą z łukiem rtęciowym. Jednakże jest to bardzo kosztowne.

Węglowodory, które nie przemieniły się w kwas tłuszczowy, zmieniły się również w taki sposób, iż z łatwością reagują z chlorem siarki w temperaturze pokojowej, albo z siarką w temperaturze wyższej, tworząc substancje gumowe, podczas gdy pierwotny nienasświetlany destylat olejowy nie reaguje w podobny sposób.

Naświetlony olej dla wytworzenia z niego sztucznej gumy traktuje się tlenkiem magnezu albo innymi tlenkami metalicznymi i chlorkiem siarki lub siarką. Przy zastosowaniu chlorku siarki (S_2Cl_2 albo SCl_2) jako środka siarkującego, można postępować następująco. Do wytworzonego przewietrzaniem i naświetlaniem oleistego produktu, zawierającego nieco kwasów tłuszczowych, dodaje się około 1 — 2% wagowych tlenku magnezu albo innych zasadowych środków jak wapno, MgO , albo węglanów magnezu, wapnia, sodu i t. d. utrzymując temperaturę pokojową. W ten sposób zubożająca się pozostała kwasowość. Następnie dodaje się powoli około 0,5 do 5% chlorku siarki, mieszając. Chlorek siarki należy dodawać w kilku małych dawkach, dobrze mieszając lub ugniatając mieszaninę, aż przejdzie reakcja. Masa ogrzewa się do 80 — 90°C wskutek ciepła reakcji.

Przy traktowaniu siarką, dodaje się 2

do 6% siarki a po dobrym zmieszaniu ogrzewa do 115 — 120°C. Siarkę można dodawać małymi dawkami, wysypując ją do oleistego produktu, wytworzonego naświetlaniem, i po każdej dawce ogrzewać do 115 — 120° a nawet do 125°C. Dla wytworzenia materiału na dętki samochodowe dodaje się 5,5% siarki, dla materiału na obcasy — 6,7—7% siarki.

Przy wytwarzaniu niewulkanizowanej gumy, dodaje się wpraw (małymi porcjami) 1,25 — 1,75% siarki do małej ilości oleistego produktu, otrzymanego naświetleniem, dobrze mieszając razem. Powyższą mieszaninę dodaje się następnie powoli do reszty produktu, starannie mieszając. Mieszaninę ogrzewa się następnie do 115 — 120°C, mieszając przez 45 minut, poczem ochładza się. W ten sposób otrzymuje się masę, podobną gęstością do miodu, o barwie od żółtej do brązowej.

W pierwszym okresie wulkanizacji (celem wytworzenia materiału na miękkie wyroby np. wstęgi kauczukowe) dodaje się 3% siarki, dobrze zarabia i ogrzewa przez 1 godzinę do 75° — 90°C, przyczem można dodać barwiących substancyj, jak tlenek cynku, cynober, ultramarynę, sadzę i t. d., a następnie mieszaninę się ochładza. Otrzymuje się miękką masę gumową, podobną do niewulkanizowanego kauczuku, z której można wyrabiać cienkie płyty, które następnie wulkanizuje się znanym sposobem, ogrzewając przez godzinę pod zwiększonym ciśnieniem przy 100 — 120°C. Jest to drugi okres wulkanizacji. Przy wyrobie materiału na dętki do kół, w pierwszym okresie stosuje się 4% zamiast 3% siarki. Przy wyrobie materiału na obcasy lub opony stosuje się w tym okresie około 5% siarki. Dla otrzymania ebonitu w drugim okresie dodaje się 8 — 10% siarki. We wszystkich przypadkach we wstępnym okresie należy dodawać zawsze 1,5% siarki.

Dla wyrobu przedmiotów gumowych lepki płynny produkt, wytworzony przez

dodanie 1,5% siarki po ogrzewaniu do 115 — 120°C, miesza się z siarką dla wulkanizacji i powleka nim powierzchnię przedmiotu i następnie wulkanizuje, albo bez dodatku siarki wulkanizuje się działaniem chlorku siarki.

Wytworzona sztuczna guma jest bardzo mocna, ciągliwa i elastyczna. Pali się podobnie jak guma, wydając przytem zapach, podobny do zapachu spalonej gumy. Jest doskonała w użyciu, wodoszczelna i trwała, jak prawdziwa guma, lecz przed wulkanizacją jest bardziej lepka, niż kauczuk. Produkt niewulkanizowany jest bardzo lepkim płynem, gęstszym od zwykłej melasy. Można do niego dodawać podczas wulkanizacji wszelkie ogólnie stosowane środki wypełniające, pigmenty i t. d. Produkt otrzymany sposobem według wynalazku jest przed wulkanizacją odporniejszy na utlenianie i na kruszenie, niż zwykła guma wulkanizowana. Produkt ten może znajdować się znacznie dłużej w stanie ciepłym podczas wulkanizacji, niż prawdziwa guma, bez obawy o przewulkanizowanie. Produkt bez pigmentów i środków wypełniających posiada kolor skóry albo jasno brązowy.

Po procesie siarkowania otrzymany materiał gumowy można ogrzewać, wytłaczać i nadawać mu dowolne kształty. W ten sposób można wytwarzać dętki samochodowe, węże gumowe, obcasy na buty i t. d., jak również można z niego wytwarzać znanym sposobem dobre opony samochodowe.

Gotowy wulkanizowany produkt wykazuje pod mikroskopem tylko nieliczne ziarna, co wykazują zwykłe gumy. Próby na wytrzymałość i rozciągliwość wypadają dobrze, w pewnych przypadkach rezultaty są lepsze o 15 — 25%, niż w gumach z kauczuku wysokiego gatunku, w innych przypadkach produkt według wynalazku dorównuje gumie z kauczuku. Poza tem trudno jest rozróżnić wulkanizowany produkt według wynalazku od dobrej wulkanizowa-

nej gumy, otrzymanej z kauczuku. Również odporny jest otrzymany produkt na wodę i na zużycie, jak najlepsze gumy z kauczuku.

Wiadomem jest, że przy traktowaniu pewnych kwasów tłuszczowych z lnu, soi i t. d., chlorkiem siarki, można wytwarzać produkty podobne do gumy, zwane faktisem.

W niniejszym procesie natomiast materiały, podobny do gumy, wytworzony jest przeważnie ze zmienionych węglowodorów, mianowicie z części oleju, która nie uległa przemianie na kwas tłuszczowy, lecz prawdopodobnie siarka lub chlorek siarki działa również na obecny kwas tłuszczowy, tworząc faktis, lecz ostatni jest w tak znikomych ilościach, iż nie może wpłynąć ujemnie na jakość otrzymanego produktu. Kwasy tłuszczowe można w razie potrzeby usunąć przed traktowaniem siarką.

Do produktu, otrzymanego z oleju skalnego, można wcielić małe ilości gumy z kauczuku (2 — 5%) w dowolnym okresie, albo do emulsji zawierającej olej i produkt fermentacyjny, można dodać małą ilość mleka kauczukowego (2 — 5%) przed albo w czasie nawietrzania. Dodatek tak małych ilości wpływa korzystnie na wytwarzany produkt, jednakże dodatek ten nie jest konieczny.

Z opisanego wyżej produktu, otrzymanego przez przewietrzanie i naświetlanie słońcem, można również wytwarzać produkt, zawierający 75 — 85% wolnych kwasów tłuszczowych, nadający się do wyrobu mydeł, w tym celu produkt otrzymany przez przewietrzanie i naświetlanie, po całkowitem usunięciu wody, przewietrza się w dalszym ciągu w świetle słonecznem przez jeszcze około 70 — 85 godzin, przy czem temperatura może być taka sama, jak przy pierwszym okresie naświetlania (25 — 45°C) albo nawet nieco niższa (około 16°C). W obu okresach przewietrzania wyższa temperatura przyspiesza cały proces, dlatego zaleca się przeprowadzać

przewietrzanie które daje najlepsze wyniki w bardzo ciepłych i zasadniczo ubogich w opady okolicach.

Wspomniano w opisie o utlenianiu węglowodorów na wolne kwasy tłuszczowe. Można również otrzymać do pewnego stopnia inne produkty utlenienia o charakterze aldehydów lub ketonów. Produkt powyższy można przemieniać w mydła znanym sposobem przez gotowanie z alkalicznymi roztworami.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania sztucznej gumy z zasadniczo nie rozszczepianego oleju skalnego, albo z łupków bitumicznych, dowolnego rodzaju (asfaltowego, naftenowego, parafinowego lub mieszanego) sztucznej gumy, znamienny tem, że zasadniczo nie rozszczepiony destylat oleju, przecho-

dzący między 280 — 370°C, miesza się z płynną częścią produktu, otrzymanego przez fermentację roślinnych materiałów, zawierających celulozę i cukier, sfermentowanego w obecności wody, a następnie mieszaninę poddaje powolnemu przewietrzaniu i naświetlaniu promieniami aktywnymi w temperaturze zwykłej, przynajmniej tak długo, dopóki nie wyparuje całkowicie woda i nie pozostanie oleisty płyn, poczem płyn ten siarkuje się i wulkanizuje znanym sposobem.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że na dwie objętości oleju stosuje się mniej więcej jedną objętość płynnego sfermentowanego produktu.

Julio Téllez Girón.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

