

URZĄD PATENTOWY



cobj 1/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 14947.

László Auer
(Budapeszt, Węgry).Kl. ~~39 b 23~~
39b7 1/00**Sposób obróbki naturalnych lub sztucznych koloidów albo izokoloidów,
zawierających nienasycone związki węglowe.**Zgłoszono 15 lutego 1928 r.
Udzielono 7 listopada 1931 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy obróbki naturalnych albo sztucznych substancyj koloidalnych albo izokoloidalnych zawierających nienasycone związki węglowe. Określeniem „substancje izokoloidalne” oznaczono koloidy, w których faza rozproszona oraz rozpraszająca mają ten sam skład chemiczny, lecz znajdują się w różnych stanach fizycznych.

Badając suszenie olejów tłuszczowych, stwierdzono, że ważną rolę odgrywają tu zmiany, zachodzące w układzie koloidalnym ciała i pociągające za sobą zmiany fizycznych właściwości ciała, jak lepkości, temperatury topnienia, elastyczności i t. d. Dalsze badania w tym kierunku wykazały, że nie tylko oleje tłuszczowe, lecz wogóle

substancje, zawierające nienasycone związki węglowe, zdolne są do reakcyj chemicznych, powodujących zjawiska wyżej wymienione. Tak więc, np. stwierdzono, że z olejów tych można otrzymać produkty, podobne do olejów ciężkich, a nawet substancje stałe, podobne do twardej gumy. Stwierdzono również, że z żywic stałych można otrzymać żywice miękkie, ciekłe albo o pośrednim stopniu lepkości lub twardości. Sposób otrzymywania takich produktów opisano poniżej.

Lepkość oraz inne fizyczne właściwości substancyj koloidalnych, zawierających nienasycone związki węglowe i znajdujących się w postaci ciekłej lub dających się przy pomocy ciepła przeprowadzić w stan ciekły

albo plastyczny, można zasadniczo zmienić działaniem pewnych elektrolitów, mianowicie soli kwasów organicznych i nieorganicznych lub związków organiczno-metalowych, związków organicznych z kwasami nieorganicznymi, kwasów organicznych lub nieorganicznych, metali, tlenków lub wodorotlenków metali, dodanych do soli lub do związków organiczno-metalowych lub do związków organicznych z kwasami nieorganicznymi albo do mieszaniny tych związków. Elektrolit, dodawany w małej ilości (przeważnie nie więcej, niż kilka procentów) w postaci suchej, należy rozproszyć (względnie rozpuścić) możliwie dokładnie w przerabianej substancji. Aby osiągnąć dokładne rozproszenie elektrolitu, substancję się ogrzewa. Temperatura ogrzewania zależy od rodzaju przerabianej substancji oraz od rozpuszczalności w niej elektrolitu. Zasadniczym warunkiem procesu jest całkowite rozpuszczenie się elektrolitu (cząsteczkowe albo koloidalne) w przerabianej substancji. Jeśli jako elektrolitów użyć metali i rozproszyć je w substancji, to tworzą one w roztworze pseudojony. Drugim zasadniczym warunkiem procesu jest poddanie materiału przerabianej substancji oraz rozproszonego w niej elektrolitu obróbce pod ciśnieniem zwiększonym lub zmniejszonym na zimno lub na gorąco albo wprost obróbce na gorąco pod ciśnieniem atmosferycznym w zależności od rodzaju substancji oraz od zamierzonej jej przemiany fizycznej.

W związku z tym drugim warunkiem procesu należy stwierdzić, że naogół rozrzedzenie gazów przy zmniejszonym ciśnieniu sprzyja intensywniejszemu ich działaniu w procesie zarówno w wypadku zestalania materiału wyjściowego, jak również przy przeprowadzaniu go w ciecz. Dotyczy to zarówno obróbki na zimno, jak i na gorąco; wszelkie zaś inne zabiegi, wymagane w każdym poszczególnym wypadku, należy uprzednio ustalić drogą doświad-

czeń wstępnych, aby znaleźć właściwe warunki dla procesu.

Proces polega częściowo na obróbce elektrolitem, częściowo zaś na obróbce gazami substancji koloidalnej, w celu zmienienia jej własności fizycznych.

Co się tyczy obróbki elektrolitem, to istota działania elektrolitów nie jest znana, lecz stwierdzono, że można użyć zarówno anjony, jak i katjony. W wykonanych doświadczeniach, jako katjony stosowano jony: amonu, potasu, sodu, litu, żelaza, glinu, wapnia, baru, strontu, kobaltu, ołowiu, antymonu, manganu, cyny, kadmu, bizmutu, magnezu, cynku, organiczne jony amonu i t. d., a jako anjony — jony: kwasu węglowego, winowego, szczawiowego, octowego, mrówkowego, solnego, bromowodorowego, jodowodorowego, siarkowego, siarkawego, tiosiarkowego, azotowego, cyjanowodorowego, salicylowego, naftaleno-sulfonowego, sulfanilowego, naftenowego, tiocyjanowego i t. d. Naogół jednak można powiedzieć, że katjony są bardziej czynne, niż anjony i dalej, że same kwasy, dodawane do przerabianej substancji, są tak słabe w działaniu w porównaniu z solami i związkami organiczno-metalowymi, że śmiało można nie uwzględniać ich zastosowania przy obróbce według wynalazku. Jednakże można je stosować łącznie z solami oraz związkami organiczno-metalowymi.

Jak zaznaczono powyżej, elektrolit należy dodawać w postaci suchej do substancji.

W związku z okresem obróbki zapomocą gazu przekonano się, że wyniki zmieniają się, w zależności od rodzaju gazu, w obecności którego odbywa się obróbka oraz warunków, w jakich gaz się znajduje. W ten sposób wykryto, że dany materiał wyjściowy, ciekły lub miękki początkowo, staje się twardy w wyniku obróbki, jeśli tę ostatnią prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym, ciągliwy zaś — jeśli gaz roz-

rzędzić, stosując częściową próżnię. W innych wypadkach dzieje się odwrotnie. Wyniki zależą również od rodzaju gazu, tak np. powietrze daje inne wyniki, niż inne gazy lub ich mieszaniny. Obróbkę gazową można prowadzić albo zupełnie bez powietrza, albo w obecności mieszaniny powietrza z innym gazem, częściowo pod ciśnieniem, częściowo zaś w próżni. Np. obróbkę pod ciśnieniem można wykonywać częściowo i najpierw w obecności powietrza lub innego gazu albo mieszaniny powietrza z obcym gazem, a następnie stosować obróbkę pod ciśnieniem zmniejszonym w obecności rozrzedzonej pozostałości gazowej po obróbce poprzedzającej. Aby zapewnić większą równomierność rozproszenia elektrolitu, dobrze jest zmieniać kolejno warunki ciśnienia podczas procesu, przyczem najprzód stosuje się ciśnienie atmosferyczne lub zwiększone, następnie próżnię, znowu ciśnienie i znowu próżnię i t. d.

Gaz, używany do obróbki, można wprowadzać w zetknięcie z substancją rozmaitemi sposobami. Można go albo przedmuchiwać przez ciekłą masę substancji albo wprost przeprowadzać ponad nią.

Okazało się, że obróbkę można prowadzić zarówno w celu zestalania materiału początkowego, jak i w celu przeprowadzenia go w ciecz. Wynik, to jest zestalenie lub przeprowadzenie w ciecz, zależy w poszczególnych wypadkach od długości ogrzewania materiału, od czasu trwania obróbki gazowej oraz od użytej ilości i jakości rozpuszczonego elektrolitu.

Elektrolit może być wytworzony podczas reakcji w masie obrabianej substancji przez użycie substancji zdolnych do wytworzenia elektrolitu podczas obróbki. To samo dotyczy gazów, w których obecności odbywa się dalsza obróbka materiału; do materiału wyjściowego można dodać substancji, wywiązujących dany gaz podczas procesu. Należy zaznaczyć, że w niektórych wypadkach elektrolity i gazy, wytworzone

w masie reakcyjnej, a zatem in statu nascendi, są bardziej czynne, niż elektrolity i gazy, dodane w postaci gotowej.

W celu uzupełnienia działania elektrolitów i współdziałania z nimi gazów przy obróbce według wynalazku, ostateczną przemianę właściwości fizycznych obrabianego produktu można osiągnąć przez dodatek do obrabianej substancji ciał organicznych, jak fenoli, naftoli, naftalenu, chloroformu, acetonu, alkoholi oraz ich homologów i pochodnych w postaci związków nitrowych, aminowych i sulfonowych tych wyżej wymienionych ciał organicznych. Ciała te dodaje się po to, żeby działały jako plastyfikatory, to jest, jako czynniki, nadające plastyczność otrzymywanym produktom. W tym celu można również dodawać ciała organiczno-nieorganiczne, jak np. fosforan trójkrezyłowy. Dodatek tych ciał stanowi jedynie uzupełnienie i nie zmienia samej obróbki.

Jako uzupełnienie elektrolitów można również dodawać sykatywów, używanych w przemyśle lakierniczym, o ile pożądane jest zmniejszenie lepkości ostatecznego produktu. W pewnych wypadkach można wprowadzić niewielką ilość wody, jako dodatek do elektrolitów, szczególnie jeśli pożądane jest wytworzenie piany, jak również w celu lepszego rozproszenia substancji dodatkowych. Jednakże woda nie powinna nigdy działać, jako rozpuszczalnik elektrolitów.

Zgodnie z wynalazkiem, można otrzymać spoiste ciała stałe oraz produkty elastyczne, podobne naogół do gumy, dodając do materiału wyjściowego, jako uzupełnienie środków wymienionych, siarkę. Siarkę można też dodawać w postaci jej związku (np. chlorku siarki). Siarka działa tu prawdopodobnie analogicznie, jak przy wulkanizacji gumy. Siarkę lub jej związki można dodawać albo na początku obróbki albo podczas obróbki gazowej albo też siarkę i jej związki można dodać do materiału po

obróbce gazowej. Działanie siarki można uzupełnić przez dodanie substancji organicznych, przyspieszających wulkanizację lub sykatywów.

Okazało się również, że obróbkę według wynalazku można przyspieszyć przez zastosowanie promieni energii oscylacyjnej i podczerwonych lub pozafioletowych, promieni X i t. d. (pojedynczo lub w połączeniu), którymi naświetla się komorę reakcyjną.

Pod wpływem tych promieni wzmacnia się działanie gazów podczas obróbki gazowej materiału.

Dzięki sposobowi według wynalazku można tak zmienić fizyczne właściwości materiału wyjściowego, że otrzymany produkt końcowy po ostudzeniu wykazuje właściwości fizyczne zupełnie nowe. Po reakcji nienasycone związki węglowe są mniej czynne; liczba jodowa i liczba bromowa obniża się, jak również i zdolność do reakcji chemicznych oraz absorpcji.

Formowanie otrzymanych produktów wykonywa się zapomocą elektroforezy, strącając materiał na podłoże zwarte lub porowate, umieszczone na przodzie elektrody. W tym celu produkt, przeznaczony do kształtowania, musi być zamieniony na emulsję. Można otrzymywać emulsję wodną, stosując substancje emulgujące, jak rozmaite mydła (w rodzaju stearynianu sodowego, linoleanu amonowego) sulfonowych kwasów tłuszczowych, zasad organicznych i t. d. Substancje emulgujące używa się wraz z wodą.

Otrzymaną w ten sposób emulsję, po dodaniu do niej siarki lub innych substancji, można wulkanizować w postaci wodnistej w odpowiedniej temperaturze. Podczas wulkanizacji można do mieszaniny dodawać przyspieszczów. Taką zwulkanizowaną emulsję można kształtować przez elektroforetyczne strącenie na odpowiednim podłożu.

Materiał, otrzymany sposobem według

wynalazku, można stosować w rozmaitych gałęziach przemysłu, zależnie od właściwości produktu oraz od celu, do którego ma służyć. Należy zaznaczyć, że taki zmieniony materiał można z korzyścią stosować w przemyśle pokostowym i lakierniczym przy wytwarzaniu linoleum, przy wytwarzaniu bruków asfaltowych, izolatorów i ze względu na to, że produkt jest podobny do gumy, w przemyśle gumowym. Prócz tego niektóre produkty, otrzymane sposobem według wynalazku, pochodzące z olejów tłuszczowych, można stosować do wyrobu świec i mydła, a także do wyrobu tłuszczów jadalnych.

Poniżej podano kilkanaście przykładów, wyjaśniających wykonanie sposobu według wynalazku.

Przykład I. Do 100 g oleju lnianego dodano 5 g linoleanu kobaltowego i 5 g szczawianu sodowego; mieszaninę ogrzewano w próżni przez 2 godziny w temperaturze 250° — 350°C. Po upływie tego czasu materiał zlano do form, pozwalając mu tam ostygnąć. Po ostygnięciu materiał był półstały i jednorodny i okazał się szczególnie odpowiedni do wyrobu lakierów. Wykazuje on również właściwość szybkiego wysychania i dobrego spajania, skutkiem czego nadaje się do wyrobu takich materiałów, jak linoleum.

Zamiast oleju lnianego można użyć oleju rzepakowego albo mineralnego cylindrowego. Przy użyciu oleju rzepakowego otrzymuje się produkty, podobne jak z oleju lnianego, lecz naogół produkty z oleju rzepakowego są mniej lepkie od poprzednich; zaś przy użyciu oleju cylindrowego otrzymane produkty przypominają gumę i są tłuste.

Przykład II. Do 100 g oleju lnianego dodano 2 g nadtlenu magnezowego, 2 g fosforanu dwusodowego i 1 g chlorku amonowego i mieszaninę obrobiono, jak w przykładzie I. W ciągu obróbki wytwarza się w masie podwójny fosforan magnezo-

wo-sodowy. Stwierdzono, że fosforan ten, działając jakoby in statu nascendi, jest bardziej skuteczny, niż gdyby był dodany do materiału wyjściowego w postaci już gotowej. Otrzymany produkt jest lepki i podobny do produktu, wytworzonego przez utlenianie oleju lnianego drogą ogrzewania w obecności powietrza. Wytwór końcowy można stosować do wyrobu lakierów, jako produkt, opisany w przykładzie I.

Przykład III. Do 100 g oleju słonecznikowego dodano 3 g krezolu oraz 3 g pięciotlenku fosforowego i mieszaninę obrabiano, jak w przykładzie I. W ciągu obróbki w masie utworzył się in situ fosforan krezylowy, a otrzymany produkt ostateczny własnościami swymi naogół przypominał produkt, otrzymany według przykładu II.

Przykład IV. Do 100 g oleju lnianego dodano 5 g fenolanu sodowego i mieszaninę obrabiano według przykładu I. Otrzymany produkt z własności swych podobny jest znowu do produktu, wytworzonego w przykładzie I.

Przykład V. Materiał, obrobiony w sposób, opisany w przykładzie II, gotuje się w garnku emaljowanym w temperaturze 140 — 170°C z 1 g aniliny i 20 g siarki. Produkt ostateczny jest to substancja ciemna, zwarta i elastyczna, trudno rozpuszczalna i podobna do gumy, może też służyć, jako namiastka tej ostatniej.

Przykład VI. Do 100 g oleju lnianego dodano 5 g bromku sodowego i mieszaninę przerobiono zgodnie z przykładem II. Otrzymany produkt gotowano w garnku emaljowanym w temperaturze 140 — 170°C z 2 g dwufenyloguanidyny i 20 g siarki. Produkt końcowy jest podobny do produktu, otrzymanego w przykładzie V.

Przykład VII. Mieszaninę materiałów, podaną w przykładzie I, ogrzano do temperatury między 250 — 350°C w otwartym naczyniu pod ciśnieniem atmosferycznym.

Gorący materiał zlano do form i pozwolono mu ostygnąć. Otrzymany produkt jest galaretowaty i dość zwarty, lecz mniej ciągliwy od produktu, otrzymanego według przykładu I.

Przykład VIII. Mieszaninę materiałów, opisaną w przykładzie II, ogrzano łagodnie w zamkniętym autoklawie do temperatury 250 — 350°C; w tej temperaturze utrzymywano materiał przez pewien czas, stosując jednocześnie ciśnienie, nieprzekraczające 50 atm. Ciśnienie otrzymuje się, oczywiście, dzięki obecności par wywiązanych z materiału. Materiał ostudzono i usunięto z autoklawu. Otrzymany produkt jest podobny do produktu z poprzedniego przykładu.

Przykład IX. Do 100 g twardej żywicy amerykańskiej dodano 8 g siarczanu magnezowego i 4 g kwasu mrówkowego; mieszaninę ogrzewano przez kilka godzin w częściowej próżni. Po ostygnięciu produkt jest cieczą o konsystencji zgęszczonego oleju lnianego.

Przykład X. 100 g gudronu, 2 g cynku i 4 g kwasu siarkowego przerobiono sposobem, opisanym w przykładzie II.

Przykład XI. 100 g gudronu, 5 g NaHSO_3 , 1 g nadtlenu barowego i 3 g kwasu octowego ogrzano powyżej temperatury topienia gudronu. Po ostygnięciu masa wykazała większą elastyczność, niż materiał wyjściowy, oraz wyższą temperaturę topienia. Masa, zmieszana na gorąco z materiałem wypełniającym, wykazuje dużą siłę wiązania. Jako materiał wypełniający można stosować substancje organiczne, jak np. trociny drzewne lub korkowe albo substancje organiczne, jak np. kaolin, talk, mączkę kamienną lub tym podobne materiały. W ten sam sposób można obrabiać asfalty, smoły, pozostałości smołowe lub tym podobne.

Przykład XII. 100 g oleju mineralnego lub frakcji wysokotopliwego oleju smołowego, wykazującego pewną liczbę jodową,

ogrzano z 10 g Na_2S i 2 g $BaCO_3$ w słabej próżni. Ogrzewanie prowadzono bardzo ostrożnie, aby uniknąć zbytniego oddestylowania olejów. Dobre wyniki otrzymano przy dodaniu 1 g fenolu. Wytworzony produkt stanowił tłustą elastyczną masę.

Przykład XIII. 100 g świeżo otrzymanego styrolenu ogrzewano bardzo ostrożnie z trzema gramami Na_2S i ewentualnie wraz z 3 g kwasu mrówkowego w retorcie kwarcowej w małej próżni. Zależnie od czasu trwania obróbki otrzymano produkty o większej lub mniejszej zwartości. Promienie pozafioletowe przyspieszają reakcję. Szkło kwarcowe przepuszcza promienie pozafioletowe.

Przykład XIV. 200 g oleju rycynowego i 10 g azotanu amonowego ogrzewa się przez dwie godziny do $300^{\circ}C$, otrzymaną masę po ostudzeniu do $40^{\circ}C$ miesza się z 5 g linoleanu amonowego oraz 100 g wody. Po wymieszaniu cała powstała masa przekształca się na mleczną emulsję, z której materiały zemulgowane można strącić na formach przy pomocy elektroforezy.

Nie przytaczając dalszych przykładów, wystarczy zaznaczyć, że, gdyby w przykładach od II do V włącznie prowadzić reakcję pod ciśnieniem zamiast w próżni, to otrzymany produkt byłby galaretowaty i do pewnego stopnia zwarty, lecz naogół mniej lepki, niż produkty, otrzymane według wymienionych przykładów.

Trzeba również zaznaczyć, że oprócz żywic i olejów tłuszczowych do obróbki według wynalazku nadają się również inne substancje, zawierające nienasycone związki węglowe, np. smoła, asfalt, gudron oraz wysokowrzące frakcje oleju mineralnego, żywice sztuczne a także chemicznie czyste ciała izokoloidalne, jak np. styrolen.

Obróbkę według niniejszego wynalazku należy odróżniać od obróbek, opartych na reakcjach czysto chemicznych, jak np. na polimeryzacji, utlenianiu, kondensacji, kon-

wersji i t. d. W procesie według wynalazku zachodzi reakcja typu koloidowo-chemicznego, jak to uprzednio wykazano w opisie a przeprowadzone badania wykazały, że zmiany, zachodzące w materiale wyjściowym w wyniku obróbki nie są wynikiem reakcji chemicznej w ścisłym znaczeniu tego terminu. Obróbka według wynalazku nie jest również reakcją katalityczną, ponieważ substancji, dodanych do materiału wyjściowego, nie można usunąć bez wywarcia szkodliwego wpływu na wynik obróbki.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób obróbki naturalnych lub sztucznych substancji koloidalnych lub izokoloidalnych, zawierających nienasycone związki węglowe, w celu zmiany ich lepkości oraz innych właściwości fizycznych, znamienny tem, że do substancji tych dodaje się niewielką ilość jednego lub kilku elektrolitów, jak soli kwasów organicznych lub nieorganicznych, związków organiczno-metalowych albo związków organicznych z kwasami nieorganicznymi, przyczem elektrolity te dodaje się do substancji w stanie suchym, 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, zależnie od rodzaju przerabianej substancji oraz od zamierzonej przemiany fizycznej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że oprócz elektrolitów, dodaje się do substancji obrabianej kwasy organiczne lub nieorganiczne, metale lub wodorotlenki metali albo ich mieszaninę.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że oprócz elektrolitu dodaje się do substancji obrabianej małe ilości substancji organicznych, jak fenoli, naftoli, nafta-

lenu, chloroformu, acetonu, alkoholi lub ich homologów i pochodnych.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że do substancji obrabianej dodaje się siarki lub związku siarkowego, np. chlorku siarki, albo podczas reakcji głównej z elektrolitem albo po niej.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że elektrolit wytwarza się w substancji obrabianej przez dodanie do tej ostatniej ciał, reagujących między sobą i wytwarzających elektrolit.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że podczas części obróbki stosuje się ciśnienie zmniejszone, zaś podczas drugiej części obróbki stosuje się ciśnienie atmosferyczne lub zwiększone.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, zna-

mienny tem, że podczas obróbki przez masę obrabianą przepuszcza się gaz.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że obróbkę przyspiesza się zapomocą działania promieni podczerwonych, pozafioletowych lub promieni X.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienny tem, że do substancji obrabianej dodaje się sykatywu lub sykatywów, w celu usunięcia lepkości produktu końcowego.

10. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienny tem, że z substancją obrobioną miesza się materiały wypełniające.

László Auer.

Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.