

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 39 (1)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14349

Dr. Rostler Fritz i Dr. Mehner Vilma, Wien, Austrija.

Postupak za proizvodnju produkata gumene industrije i sličnih grupa proizvodnje.

Prijava od 4 oktobra 1936.

Važi od 1 aprila 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 4 oktobra 1935 (Austrija).

Poznato i uobičajeno je, da se upotrebe mineralna ulja i slično, kao vaselino ulje, parafin i t. d. u mješavinama kaučuka kao umekšavajuća sredstva.

Ovi produkti prirodno nisu sposobni za vulkanizovanje a zbog toga, obzirom na malu količinu, uplivišu malo na težinu, jer bi prouzrokovali veći dodatci s jedne strane neupotrebljive visoke efekte umekšavanja, s druge strane izlučivanje vulkanizata.

Znanstvena istraživanja pokazala su, da sadrže katrani kiselina industrije mineralnih ulja pored od sada poznatih sastavina još i jednu grupu nepoznatih ugljikovih vodika, odnosno njegovih građevinskih elemenata, koji, ako su proizvedeni u pogodnom obliku, blizu su srodni kaučuku po svom kemijskom ponašanju, naročito sposobni su za vulkanizovanje kao i kaučuk.

U najnovije doba uspjele su, da se prepoznaju ti novovrstni ugljikovi vodici, čiji građevinski elementi se nalaze u svim kiselinskim katranima industrije mineralnih ulja nezavisno od njihovog porijekla. Ta nova grupa predstavlja visoke polimere, slabe nezasićene ugljikove vodike, čiji analitički sastav ($C=90\%$; $H=10\%$), kao i kemijsko i fizikalno ponašanje nam kažu, da se radi o jednoj stanovitoj grupi novih, strukturno vrlo razmreženih ugljikovih vodika.

Dobivanje tih novovrstnih vodika uslijedi primjerice pomoću tačnog ili prekomjernog neutralizovanja kiselinskih katrana i nasljednog destilovanja neutralizovane mješavine u visokom vakumu (primjerice kod 20 m/m Hg) ili ekstrakcije pomoću organskih rastopljivih sredstava ili kom-

binacijom obih metoda. Prije svega dolazi u obzir dobivanje tih ugljikovih vodika i njihovih derivata iz kiselinskih katrana industrije mineralnih ulja, međutim principijelno može da se produkt, koji treba da se upotrebi, dobije i na drugi način, n. pr. pomoću sinteze.

Ti ugljikovi vodici su smeđe crvena, zeleno fluoriskujuća gusta ulja odnosno više ili manje tekuće smole. Ona se mogu karakterizovati u kemijskom pogledu kao visoko polimeri, praktično sumpora slobodni, slabo nezasićeni ugljikovi vodici, koji se razlikuju od običnih ugljikovih vodika kamenog ulja svojom rastopljivošću u anilinu, acetonu a prije svega svojom rastopljivošću u koncentrovanoj sumpornoj kiselini. Oni ne reaguju ili samo jedva opazljivo napram razređenim reagencijama, dočim su vrlo sposobni za reagisanje napram koncentrisanim reagencijama. Zagrijavanjem zajedno sa malom količinom sumpora (najviše 4%) tvore ti ugljikovi vodici, vjerojatno pomoću premostne veze, viševiskozne derivate ili polimerizacione produkte.

Predmet pronalaska nalazi se u tome, da se upotrebe ti ugljikovi vodici za svrhe gumene i srodne industrije. Kao visoko polimerski, nezasićeni ugljikovi vodici sveopće formule $(C_3 H_4)_n$ približuju se po sastavu i osobinama kaučuku. Nizom dalekosežnih istraživanja došlo se je do ustanovljenja, da predstavlja, upotrebljeni po ovom pronalasku, jedan vanredno dragocijeni pomoćni produkt za gumenu industriju, pomoću kojeg se mogu postići različiti efekti.

Pošto ti ugljikovi vodici postaju u kombinaciji sa kaučukom toliko slični gumima, da se mogu dodavati u velikim količinama najraznovrstnijim kaučukastim mješavinama, čime se dobiva gumena roba, čije mehaničke osobine zaostaju samo malo za onima čistih gumenih mješavina, predstavljajući tako sretstvo za popunjavanje kaučuka, kao nijedan drugi produkt, t.j. kakvo sretstvo za povećanje postojeće količine kaučuka. Kod tvrdih gumenih mješavina, prouzrokuje dodatak tih novih ugljikovih vodika vidljivo povećanje čvrstoće, kao i poboljšanje produkata u pogledu crnoće i sjaja. A i mješavine same, koje sadrže 50% p težini, a u nekim slučajevima još i znatno više tih novih ugljikovih vodika — računajući na sirovu gumu — sposobne su za praktičnu upotrebu. Osobito dobre kvalitete daju mješavine, koje sadrže čađe i tako zvane vulkanske kožne čvrstoće. Kod proizvodnje ploča za donove postigne se upotrebom navedenih vodika, napram do sada uobičajenim mješavinama, znatno poboljšane kakvoće, što se prepoznaje na većoj čvrstoći protiv deranja i manjem gubitku kod brušenja. Upotreba produkata po ovom pronalasku u mješavinama, koje sadrže čađe, pokazuje se osobito zgodna, ne gledajući ni na mogućnost nadoknađivanja većih dijelova kaučuka, time, da je moguće, zahvaljujući velikoj disperzivnoj sposobnosti tih ugljikovih vodika, da se veća količina čađe, kojom se poboljša čvrstoća, doda mješavinama nego što se može dodati čistim gumenim mješavinama.

U nevulkanizovanom stanju povećavaju ti novi ugljikovi vodici u shodnim količinama, ljepivost gumenih mješavina te djeluju protiv isušivanja. Zahvaljujući tim osobinama, postaju kvantitativno i kvalitativno bitni sastavni dijelovi u proizvodnji zatvaračkih trakova, izolatorskih trakova itd. — Zahvaljujući tim osobinama ugljikovih vodika, koji se upotrebe shodno ovom pronalasku, da postaju u ne vulkanizovanom stanju kod slabog povišenja temperature žitki, predstavljaju oni i izvrstan produkt za proizvodnju obloga za kočnice, otvrdjenih azbestnih tkiva i sličnog. Postupak proizvodnje sastoji se u jednostavnom napajanju primjerice asbestnih tkiva, koja treba da otvrde, sa kakvom rastopinom sumpora i shodnih dodataka u navedenim ugljikovim vodičima, i nasljednom zagrijavanju pod uslovima za vulkanizaciju.

Na shodan način emulgisani, mogu se upotrebiti ti ugljikovi vodici i u lateks mješavinama sa najboljim uspjehom.

Zahvaljujući njihovoj sposobnosti za

vulkanizovanje, mogu se uređivati u velikim količinama, a tom prigodom se može regulisati efekat umekšavanja shodnim doziranjem sumpora u svakom željenom stanju. Da bi se ta svrha postigla, može se dodati dodatni sumpor ulju, koje ima da se po ovom pronalasku upotrebi, bilo pred primješanjem, svrsishodno u toploti, bilo da se privada neposredno mješavini, koja treba da se vulkanizuje. Uzimajući obzira na tu osobinu uspjeh će lako, da se nakon vulkanizovanja odstrani efekat umekšavanja, koji je bio željen prigodom procesa mješanja.

Pokazalo se je, da produkti, koji treba da se po ovom pronalasku uzmu u upotrebu, ne dolaze samo u obzir kao sredstva za rastapljanje, nabubriavanje i dispergisanje kaučuka, već predstavljaju i po sebi jedan produkt, koji nalikuje na kaučukaste rastopine. Ugljikovi vodici po ovom pronalasku predstavljaju više ili manje tekuće smole.

Sposobnost za prmanje sumpora ovih ugljikovih vodika nadmašuje znatno sposobnost kaučuka tako, da je moguće, da se s mješavinama sjedini razmjerno velika količina sumpora, a da ne dođe do štetne nadvulkanizacije ili do izbijanja sumpora iz vulkanizata, koja zadnje navedena okolnost je nepogodno uplivala naročito na električne osobine predmeta od tvrde gume.

Pošto je mogućnost vezanja sumpora pod stanovitim okolnostima jača od one kaučuka, predstavljaju ti produkti i jedno novo sredstvo za regeneraciju, koje pruža mogućnost, da se vulkanizovani produkti dalekosežnije regenerišu, nego što se je to do sada moglo provesti. Pošto se ovde radi o jednom dodatku, koji je kaučuku srodne vrste, nije potrebno, da se produkt naknadno odstrani, već se može zajedno sa regeneratom dalje preradivati. Regenerati, koji su proizvedeni pomoću tih novih ugljikovih vodika, pokazuju vrlo veliku gipkost te se mogu, nakon ponovnog dodatka sumpora, ne samo sami, već i mješani sa sirovom gumom, preradivati na novu gumenu robu.

Zagrijavanjem tvrde gume zajedno s tim ugljikovim vodičima moguća je i proizvodnja jednog plastičnog regeneratora.

Ugljikovi vodici, koji treba da se uzmu u upotrebu po ovom pronalasku, mogu da primaju sumpor već i kod slabog zagrijavanja. Pod uobičajenih temperatura za vulkanizovanje, napose kod 180—190°, prima se sumpor u kemijski vezanom stanju.

Ovom pronalasku shodna upotreba tih novih produkata u gumenim mješavi-

nama tvori ujedno izvrstnu zaštitu protiv zastarivanja tako, da i vulkanizati sa visokim dodatkom vezanog sumpora ne pokazuju loše ponašanje u procesu zastarivanja, kao što se to dešava kod visoko osumporenih čistih kaučukastih mješavina.

Unatoč vlastite boje ulja, koja ima da se upotrebe po ovom pronalasku, ne mjenja se odviše ton boje svjetlih gumenih mješavina, ako se ne uzme odviše visok dodatak ulja. Povišavanjem dodatka bijelih pigmentskih boja (titanovo bijelilo), može se zbliziti ton boje najuže onom polazne mješavine. Kvaliteta dobivenih produkata može se dalekosežno mjenjati biranjem ulja po viskositetu, upotrebom rektifikata ili sirovih produkata, regulisanjem odnosa mješanja između kaučuka i produkata, koji treba da se primješaju, mjenjanjem uslova vulkanizacije, dodavanjem shodnih dopunskih materijala kao tvrde gume, čađe, kaolina, teškog kalavca (težavca), kremene kiseline i t. d.

Bitno je, da nije potrebno, da se vazda upotrebi prirodna guma visoke vrednosti, već postoji mogućnost, da se preraduju i produkti manje vrijednosti. Pronalasku shodna upotreba navedenih produkata proteže se i na sintetski kaučuk i na drugi zamjenički materijal za kaučuk. Skupe sintetske vrste kaučuka mogu se ekonomski preradivati protezanjem pomoću opisanih materijala. A i preradivanje sintetskih kaučuka manje dobre kvalitete, kao što su methyl kaučuk, koji su stajali za vrijeme svijetskog rata privremeno u upotrebi, može se praktično provesti, pošto je moguće da se obide većina mana, kojima se je kod tih produkata prigovaralo, kao n. pr. prebrzo zastarivanje i krhkost.

Slijedeći primjeri izvođenja pružaju pregled o granama upotrebe.

Primjer izvođenja u raznim granama upotrebe: (Svi navodi o količinama odnose se na dijelove po težini.)

1). Mješavina meke gume: Smoked 39, primjesa po pronalasku 10, vulkacit FO 30, sumpor 1,13, stearinova kiselina 0,57, kreda 44, ZnO 5, homogenizirano na poznat način, daje mješavinu, iz koje se kod vulkanizacije od 20 min. kod 2 atm. nadtl., dobi ploča od mekane gume za donove, čije tečenje na prelom iznaša 95 kg na 1 cm².

2). Mješavina tvrde gume: smeđi krep 28, primjesa po pronalasku 25, sumpor 19, prašak od tvrde gume 1, ZnO 1, vulkanizovano 60 min. kod 4 atm. nadtl., daje tvrdu gumu najbolje kvalitete.

3). Mješavina koja sadrži regeneratore: Smoked 15,7, regenerat od automobila 31,4, ugljikovi vodici po pronalasku 15,7, sumpor 2,3, vulkacit mercapto

0,33, stearinova kiselina 1, kreda 30,6, ZnO 3, daje mješavinu od koje se vulkanizacijom od 20 min. kod 2 atm. nadtl. dobije crna gumena ploča.

4). Primjer regeneracije: otpatci automobilskih plašteva regenerisani sa 10% dodataka po pronalasku i 6%-nim lugom, daje regenerat vanredno dobre plastičnosti na pr. za plaštevne pneumatika.

5). 50 dijelova otpadaka tvrde gume zajedno sa 80 dijelova ugljikovih vodika po pronalasku, zagrijavani 2 sata do 185°, daju posvema izradenu tvrdu gumu.

6). Mješavina za ploče za donove: Smoked 37,15, vulkacit DM 0,44, vulkacit DO 11, primjesa po pronalasku 9,40, sumpor 1,7, čađa od plina 46,2, ZnO 5, tvore mješavinu, koja daje zagrijavanjem od 20 min. kod 4 atm. nadtl. gumenu ploču za donove najbolje kvalitete.

7). Idealna mješavina za ploče: Smoked 34,6, vulkacit CD 0,3, sumpor 6,6, prašak od tvrde gume 28,9, primjesa po pronalasku 26,6, ZnO 3, — 60 min. kod 4 atm. nadtl. vulkanizovano daje idealnu ploču, koja se preraduje za brtvene obruče i slično.

8). Impregnisanje za gajtane za kočnice: Primjesa po pronalasku 150, i sumpor 80, rastopljeni u toploti, homogenizovani sa rastopinom od 20 smoked u 150 ugljikovih vodika po pronalasku, daje rastopinu za impregnisanje, koja zadaje azbestnim gajtanima, koji se njom napajaju, nakon vrkanizovanja najveću tvrdoću.

9). 100 dijelova ulja, koji treba da se upotrebe shodno pronalasku, pomješaju se u obrocima sa 12 dijelova sumpornog chlorura a nakon izreagiranja isperu se vodom, suše i rastale, tvore rastopljeni u organskim rastopljivim sretstvima crno ličilo.

10). Methyl kaučuk 50, ugljikovi vodici po pronalasku 20, sumpor 3, magnezijev oksid 5, cinkov oksid 5, kaolin 17, 40 min. kod 2 atm. nadtl. vulkanizovano daje ploču od meke gume.

11). 70 dijelova jednog produkta acrylpolymerizacije, homogenizirani sa 10 dijelova cinkovog oksida i 20 dijelova ugljikovih vodika po pronalasku, daju lako formisavu masu za svrhe industrije kabla.

Prethodno navedeni primjeri izvođenja prikazuju dakle upotrebu produkata proizvedenih po ovom pronalasku kod proizvodnje meke gume, regenerata, kožne tvrde gume, brtvenih ploča, tvrde gume, gume za kočnice i za proizvodnju laka.

Medutim u ovom pronalasku sadržana je i upotreba navedenih ugljikovih vodika na analogan način u industriji kabla, li-

neleja, proizvodnji vještačkih masa, lje-
pačkih i izolatorskih trakova i više dru-
gog.

Radni postupci, za koje se uzmu u u-
potrebu nezasićeni ugljikovi vodici pre-
ma ovom pronalasku, obuhvaćaju disper-
giranje, umekšavanje, regenerisanje, ras-
tapljanje, dopunski dodatak kao i sretstvo
za protezanje, postignuće plastičnosti i na
sve druge grane, za koje su produkti, koji
treba da se upotrebe po ovom pronalasku,
sposobni poradi svojih kemijskih osobina
(analogija napram kaučuku, afinitet sa
sumporom).

Ugljikovi vodici ne upotrebljavaju se
prema tome, samo kao sretstva za prote-
zanje, već stoji njihova upotreba sama po
sebi kvalitativno visoko.

Pronalazak sadrži prema tome upo-
trebu navedenih ugljikovih vodika u obli-
ku ulja, odnosno tekućih ili više manje
čvrstih smola, osumporenih derivata ili
drugih produkata pretvaranja, u industri-
ji kaučuka, linoleja, uljenih platna, vještač-
ke kože i u industriji sličnih proizvađačkih
grana, koje se bave proizvodnjom elastič-
nih masa, impregnisanjem i produktima za
izolovanje.

Pronalazak nije ograničen na upotre-
bu ugljikovih vodika, proizvedenih po pro-
pisima opisanog postupka, već obuhvaća
upotrebu u koncentrovanoj sumpornoj ki-
selini rastopljivih ugljikovih vodika, koji
se mogu dobiti iz kiselinskih katrana in-
dustrije mineralnih ulja i na produkte, koji
su srodni ovim ugljikovim vodicima od-
nosno njihove derivate ili produkte poli-
merizacije u vulkanizovanom odnosno ne
vulkanizovanom stanju.

Patentni zahtjev:

Postupak za proizvodnju gumene ro-
be, gumenih zamjena i njima srodnih pro-
izvoda, ka oi njihovih međuprodukata i si-
rovih proizvoda, naznačen time, da se u-
potrebe u koncentrovanoj sumpornoj ki-
selini rastopljivi ugljikovi vodici, koji se
mogu dobiti iz kiselinskih katrana indu-
strije mineralnih ulja, tim ugljikovima vo-
dicima analogni proizvodi odnosno nji-
hovi derivati ili proizvodi polimerizacije
u vulkanizovanom odnosno ne vrlkanizo-
vanom stanju.