

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 39 (2)

Izdan 1. Avgusta 1930.

PATENTNI SPIS BR. 7238

Edgar Waldemar Hultman, Los Angeles, U. S. A.

Postupak za izradu materijala sličnog gumi,

Prijava od 27. februara 1929.

Važi od 1. novembra 1929.

Glavni cilj ovog pronalaska je dobijanje materija, koje liče na gumu i koje su podesne za vulkanizaciju kao i guma, i proizvodnja čvrstih i elastičnih tela, koja imaju razne stepene elastičnosti, iz jeftinih ugljovodoničnih smeša, kao što izlučeno ili drugo sirovo ili krakirano mineralno ulje, ili iz ostataka ili drugih kompleksnih frakcija dobivenih iz istih, koje su prvenstveno slobodne od sastojaka sa niskom tačkom ključanja, naime od sastojaka, koji ključaju na oko 200 ili 210°C.

Cilj je naročito ovom postupku, da stvori precipitate slične gumi ili koagulacije direktno u prisustvu drugih srazmerno neaktivnih uljnih sastojaka iz uljanih masa, čime se izbegava skupa početna obrada, a za svrhe izolacije i (ili) prečišćavanje ugljovodonika, koji sačinjavaju gumu. Velika je dobit od ovog pronalaska, što se po obradi kaliforniskog sirovog ulja, ili tome slično, pri dovoljnoj toploti, da bi se istisli kakvi sastojci, koji bi mogli ispariti ispod 200°C (i prvenstveno izložio ostatak podesnom katalizatoru pri 90—95°C radi polimerizacije), prevođenjem ili dodiranjem sa aktivnim ili ektiviranim gasom (pri čem je ulje tečno prvenstveno hladna, i uvedeni gas prvenstveno topao), moguće je, posle obrade rezultujuće smeše sa agansom, koji proizvodi odvajanje ili otpočinje oksidaciju na pr. halogenski gas, početi promenu, koja rezultuje (za vreme retko veće od dve nedelje) u slobodnom taloženju željenog proizvoda sličnog gumi. U mesto ka-

liforniskih sirovih ulja (većina sadrže nešto asfalta) može se obrađivati sirovo ulje sa parafinom, ili kombinovani destilat iz istog uključno sa lakim uljem za podmazivanje ili uključno sa kerosenom (ili kakva ulja po uklanjanju gazolina). Iskorišćenje u gumenom materijalu biće doduše manje nego sa kaliforniskim uljem.

Ako ulje sadrži sumpor, ovaj će se, ili veći deo njegov, precipitirati u vidu gumenog materijala i pri naknadnom dodavanju sumpora za vulkanizaciju, valja voditi računa o sumporu u ulju.

Kao primer, počev od kakvog podesnog sirovog petroleuma ili ugljovodonične smeše, oslobođene od frakcija koje isparavaju ispod oko 200—210°C, ostatak se dovodi do temperature od oko 90—95°C. Otprilike na ovoj temperaturi, smeša ugljovodonika dobivana kao gore, ili svaka slična smeša, može se obraditi u tečnom stanju sa dovoljnom količinom čvrstog polimerizirajućeg katalizatora, pri čem je utvrđen približan odnos količina za ovu svrhu. Misli se da je beznačajno, da li je ova obrada izvedena mešanjem katalizatora u smeši ili kojom drugom običajenom ili specijalnom metodom za izvođenje boljeg dodira.

Smeša ugljovodoničnih ulja sa fino izdijeljenim polimerišućim katalizatorom potom se hladi do oko 25—30°C, po volji (ali nije najbolje) otačući ili na koji drugi način, udaljujući deo pomenutog katalizatora iz ulja. Potom se uteruje podesna količina kakvog aktiviranog (i prvenstveno toplog)

redukujućeg gasa. Kao takvi pominju se: ugljen-monoksid i (ili) metan ili smeša iz istih. Taj gas ili smeša se prvenstveno prethodno podvrgava aktiviranju (t. j. obradi, koja je povoljna za efekat tako upotrebljena) dodiranjem sa metalnim katalizatorom, prvenstveno pri takvoj povišenoj temperaturi, koja je navedena dole. Redukcioni gas treba da je slobodan od uglje-dioksida, on se korisno može aktivirati izlaganjem podesno zagrevanom niklu (sitano ili razvučeno), paladiumu, ili sličnom metaju, i zadovoljavajući rezultati su dobiveni upotrebom redukcionog gasa, aktiviranog na gornji način. Ulje za smešu sa gasom ima početnu temperaturu 25—30°C, a aktiviranje se izvodi pri 200—210°C i aktivirani gas se uvodi u ulje sa temperaturom od oko 170—215°C.

Zeljena temperatura može se povećati zagrevanjem katalizatora do oko 200—210°C ali valja izbegavati temperature veće od 215°C, najmanje dotle, dok sadrži vazduh (da bi se izbegla opasnost eksplozije). Prilično vreme (na pr. 24 časa) može se dopustiti da prođe posle uvođenja aktiviranog ili redukcijskog gasa, da bi ovaj mogao izaći iz smeše.

Zeljena kranja reakcija može se otpočeti zasićenjem iste sa kakvim halogenskim ili halidnim gasom, na pr. borni fluorid, brom, hlorom, pri čem je poslednji bolji. Kad se jednom zasiti, uvođenje gasa se onda zaustavlja i reakcija može ići dalje od dva do petnaest dana, kad se završava koaguliranje materije ili može doći do svoje termodinamičke ravnoteže.

Ova gumena materija može sadržati nešto sumpora, koji zavisi od sastava obrađenog ulja i ona se može podvrći svakoj podesnoj hemijskoj akciji i (ili) mehaničkoj obradi, da bi se udaljilo slobodno ulje odatle pre nego što se ta materija vulkanizira ili na koji drugi način.

Aceton ili vodeni rastvor alkalija može se upotrebiti pri otklanjanju ulja, bilo pri, za vreme ili posle primene pritiska ili mehaničkog rada sa precipitatom ili koagulatom. Ako je sumporna sadržina istog prilična, može se izvesti odgovarajući proračun i voditi računa o sumporu, koji se valja dodati za vulkaniziranje ili druge svrhe.

Tačne srazmere katalizatora, redukcionog i halogenišućeg ili oksidišućeg ili izdvajajućeg materijala, su od manjeg značaja nego li temperaturski podaci, i ističemo, da je sa jednom datom vrstom ulja, najbolja temperaturska oblast za aktiviranje redukcionog gasa ili gasova vrlo uzana. Na pr. kad se radi sa nerafiniranim destilatima iz kalifornijskog asfaltnog sirovog ulja sa oko

1,5% sumpora, najbolje je aktivirati redukcione gasove između 190—210°C, pri čem se dobijaju oko 20 grama gumene baterije na 100 grama obrađene smeše posle dovoljnog zasićavanja sa hlorom stajanja od 2—15 dana na običnim temperaturama. Drugi primer je ovo: 2000 delova neutralnog destilata pod pritiskom, istog porekla kao gornji, sa oko 53,2 Bé, stavljaju se u bakarni destilator, pri čem se laka ulja, isparljiva do 205°C, uklanjaju odatle za vreme od oko dva časa. Ulje potom ostaje u destilatoru (oko 400 delova) i hladi se do 90—95°C, i uvodi cerium-oksidi u proporciji od oko 1 kg oksida na 400 lit. ostatka, našta se smeša meša nekoliko minuta na pomenutoj temperaturi.

Primećeno je tamnjenje u boji dobivene uljne smeše, te je predloženo da se hladi do 26°C. Gasna smeša, koja sadrži oko 90% ugljen-monoksida i oko 10% metana, provodi se potom kroz zagrejanu katalitičnu aktiviranu masu u vidu rastopljenog magnezijum-sulfata, kroz koji je prosut uprašeni nikel (oko 1,5% od celokupno mase), i nešto malo paladijuma (ova se masa drži na oko 203°C), našta se tako aktivirani gas lagano provodi pri 205°C i uvodi direktno i pravi mehuriće kroz uljnu smešu (sa cerium-oksidiom). Smeša redukcionog gasa upotrebljuje se u proporciji od oko 200 delova na 400 lit. smeše, i ovo se ostavlja da stoji 24 časa.

Hlorni gas se provodi kroz uljnu smešu sve dok se smeša ne zasiti i ona se potom ostavlja da stoji pet dana. Opaženo je, da se za ovo vreme ulje zgušnjava i petog dana obrazuje se tamno mrki koagulat. Po odvajanju ovog iz ostalog ulja, prvo otakanjem i onda čestom obradom sa acetonom, dobija se gusta materija do oko 15% od zapremine ostatka tretiranog ulja; i ta gusta materija može se vulkanizirati i ima obične osobine gume.

Gornje bazira na opitnom iskustvu i procentualni sastav produkta, koji se može vulkanizirati, dat je u sledećem:

Celokupni gumeni-ugljevovodnik	76,5%
Celokupni sumpor	7,6%
Ulja i smole izvučene acetonom	7,0%
Naknadne smole izvučene hloroformom	7,9%
Cerium-oksidi i t. d.	1%
	<hr/>
	100,00%

U vezi sa gornjim napomijemo, da su moguća razna izvođenja pronalaska, i to nezavisno jedno od drugog, i da su moguće razne izmene od strane stručnjaka, a da se ipak ne iziđe iz okvira pronalaska. Tako isto opisani proizvod je podesan za

iskorišćenje bilo na isti način kao i prirodna guma, ili na druge korisne načine, što nema veze sa ovim pronalaskom.

Izraz „hlađenje“ upotrebljen u zahtevima odnosi se i na veštačko i prirodno hlađenje. Na pr. ako se izvesna količina ulja ostavi otvorena ona će se hladiti prirodno ali lagano, ako se pak želi brzo hlađenje, onda se može upotrebiti hladna voda ili tome slično kroz omotače oko suda gde se nalazi ulje, i hlađenje je onda brže i to je veštačko hlađenje.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu materijala sličnog gumi naznačen time, što se tečno mineralno ulje, slobodno od sastojaka, koji ključaju na temperaturama ispod 205°C , dovodi u dodir sa polimerišućim agensom na pr. cerium- ili kalajnim oksidima na temperaturaturi ispod 205°C , potom se smeša hladi i obrađuje sa aktiviranim redukujućim gasom na temperaturi ispod temperature polimerizacije na oko 27°C , našta se ta smeša podvrgava halogenizacionom agensu

na pr. hlora, bromu ili barium-flouridu, koji se odalle izdvaja.

2. Postupak po zahtevu 1 naznačen time, što se redukujući gas aktivira time, što se gas provodi kroz ugljen monoksid i metan u dodiru sa katalizatorom iz grupe nikla i paladiuma, i to na temperaturi 205°C , našta se taj aktivirani gas dovodi u dodir sa polimeriziranim mineralnim uljem na letnjoj atmosferskoj temperaturi.

3. Postupak po zahtevu 1 naznačen time, što uljni materijal sadrži sumporna jedinjenja.

4. Postupak po zahtevu 1 naznačen time, što su dobiveni gumeni proizvod prečišćuje supstancom, koja otklanja ulje, a koja je nerastvorljiva u ulju.

5. Postupak po zahtevu 1 naznačen time, što se mineralno ulje (petroleum itd.) polimerizira na temperaturi od oko 93°C .

6. Postupak po zahtevu 1—5, naznačen time, što se sirovo mineralno ulje zagreva prvo do oko 205°C , da bi isparili laki sastojci, našta se u tečnom stanju ulje obrađuje dalje polimerišućim katalizatorom na oko 93°C .

Vali od 1. septembra 1930.

Tržišno pravo prevesta od 30. aprila 1929. (Austrija)

Kad izrađuje listove za naduvanje sastojak se iz po više gumenih listova ili drugih predmeta iz gumenih listova upotreblji se za to da se izloži od hartije ili sličnog u svrhu, da se pripremi prilježanje gumenih ploča na reznim bridovima, ili se izloži žica, koje izvedu rezanje i stvaranje, među gumenim listovima.

Prva navedeni izveštaji našta ima osim velika poteškoća hartije još to manje, da je skupčano odstranjivanje izloška od hartije nakon rezanja sa poteškoćama i da su otpadci materijala nečisti. Upotreba izlošnih žica za rezanje neorgodna je radi toga, što se ulaganje vrši rukom, dake poskaplje od i potrošnje lako pogrešno izvedu izloška. Spriječeno prilježanje pomoću zapretnje mastima ili sličnim nije pokazalo zgodnih rezultata.

Pronalazak je osnovan na želji, da se pripremi prilježanje gumenih listova već i sklapanje izloška sa materijalom. Osobita prednost leži u tome, da se mogu upotrebiti izlošci ponovno jer se mogu bez poteškoća izvaljati na nove ploče za ponovnu upotrebu. Otpadci gumenih listova ostaju prošli od nečistoće. Može se bez daljih poteškoća, da se izvedu neograničena količina predmeta iste vrste, pr i u svim vrstama složenih predmeta (čizme, cipele kape i t. d.) jednim jednim postupkom rezanja ili namotavanja, ako se upotrebljavaju nečistina izlošci, koji sprječavaju međusobno prilježanje listova.

Izlošak je iz sirove gume balata, gularperhe ili njihovih regenerata, stako za se ili pomiješano jedno s drugim, sa dodatcima mineralnih punila kao krede, maslike, cinkovog bijele, sumpora, cinobera i t. d. ili dodatcima raznih smola, voska, masti ili sličnog. Time nastane neki materijal, koji se ne ljeplji, te je glatak i može se lako parati.

Taj materijal laganje odnosno izvalje se na tanke listove. Količina mineralnih punila ravna se prema željenoj mekoći te je određena vrstom gumenih ploča, koje treba da se svare.

Nakon dovršenog postupka rezanje sama nikakvih poteškoća za odstranjivanje izloška te se male materijal nakon primjerene preradaže opet izvalji na listove.

Sve jedno je, da li se vrši rezanje pomoću žica ili kojeg god drugog oruda za rezanje, jer izlošci ne pružaju nikakvog otpora pri rezanju.

Patentni zahtev:

Izlošak koji sprječava međusobno prilježanje gumenih listova kod rezanja, namotavanja, što se sastoji iz sirove gume, balata, gularperhe ili njihovih regenerata, što se upotreblji stako za se ili jedno s drugim pomiješano, sa dodatcima mineralnih punila ili smola, voska, masti ili sličnog.

