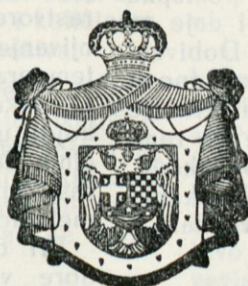


KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 22 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Jula 1931.

PATENTNI SPIS BR. 8152

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a M., Nemačka.

Postupak za proizvodnju sikativa, naročito naftenata zemnoalkalnih i teških metala i homogenih rastvora istih u organskim rastvornim sredstvima.

Prijava od 24. juna 1930.

Važi od 1. decembra 1930.

Ovaj se pronalazak odnosi s jedne strane na proizvodnju naftenata teških metala, naročito takvih, koji se kao sikativi daju upotrebiti, i s druge strane na sredstva za proizvodnju homogenih rastvora istih u isparljivim i neisparljivim rastvornim sredstvima u svrhu obrazovanja takozvanih sikativnih ekstrakata. Pod sušnim materijama ili „sikativima“ podrazumevaju se jedinjenja zemnoalkalnih i teških metala sa nezasićenim organskim kiselinama, kao uljnim kiselinama, naftenkiselinama, smolanim kiselinama, koja se upotrebljavaju s jedne strane za spravljanje firnajsa iz sušilačkih ulja, kao lanenog ulja i t.đ., s druge strane za spravljanje laka.

Pronalazak se odnosi na sledeće pojedinačne delove:

1. Proizvodnju čvrstih naftenata;
2. Neposrednu proizvodnju naftenatskih rastvora;
3. Obradu naftenatskih rastvora za zaštitu protiv naknadnih izlučivanja iz istih.

Proizvodnja teškometalnih i zemnoalkalnih naftenata vrši se po do sada poznatom postupku taloženjem naftenih sapuna rastvorima odgovarajućih neorganskih metalnih soli pri običnoj temperaturi. Dobiveni talog se po pravilu prvo pere i onda se odvodnjava i najposle se pri oko 40° C suši. Dobiveni proizvod se u danom slučaju upotrebi za sikativne rastvore.

Kod ovih taloga kašaste i lepljive kačvoće ispiranje je skopčano pre ili posle

odvodnjavanja pri običnoj temperaturi sa velikim teškoćama i daje se izvesti samo vrlo nesavršeno. Zaostaju još veoma znatne količine pri taloženju nastalih alkalnih soli neorganskih kiselina, koje veoma obaraju vrednost naftenata i njihovu sadržinu u efikasnim sikativnim metalima i time nepovoljno utiču na proizvedene firnise i lakeve.

Pronašlo se, da se ovi i drugi nedostatci dosadašnjeg postupka mogu da uklone i da se postupak bitno uprošćava i da se uz to u rezultatu popravljja, ako se radi kao što sledeje:

Taloženja alkalnih naftenatskih rastvora preduzima se rastvorima soli teških metala i zemnoalkalnih metala pri temperaturi vrenja, taložni se proizvod uz održavanje ove temperature najpre pere na poznati način, dok se alkalne soli bez ostatka ne uklone, i naposljetku se, pošto se oloči poslednja voda za ispiranje, odvodnjavanje i sušenje u kotlu preduzima na način, da se oprani proizvod topi i dotle održava na temperaturi malo iznad tačke topljenja, uopšte otprilike pri 130° otopljen, dok se sva voda ne ukloni. Korisno se potpomaže proces isparavanja time, da se radi pod umanjnim pritiskom. Tako očišćeni naftenat može da se pusti da kao topljevina neposredno otiče u otpremne sudove.

Kao teškometalne i zemnoalkalne soli upotrebljavaju se za taloženje prvenstveno

u vodi lako rastvorljive soli, kao chloridi, sulfati, nitrati i dr. dotičnih metala.

Spravljanje sikativa po novom postupku je dakle vanredno jednostavno i daje se izvesti za znatno kraće vreme. Dobiveni proizvodi su u pogledu čistote i valjanosti zbog upotrebljene niže radne temperature daleko bolji od onih, koji su se po ranijem postlupku mogli postići, oni se takođe, u otopljenom stanju spakovani, kudikamo daju korisnije upotrebiti u industriji laka i firmisa.

Primer:

1000 težinskih delova naftenkiseline, sirove ili očišćene, pretvara se sa 200—210 težinskih delova NaOH uz mešanje pri temperaturi vrenja, u sapun. Bistri se sapunski rastvor kvalitativno taloži jednim rastvorom od 400 težinskih delova olovnog nitrata i oko 160 težinskih delova kristalizovanog manganhlorida. Dobiveni se olovni mangannaftenat pere, posle udaljenja vode za ispiranje zagreje se u kotlu za taloženje i drži se u danom slučaju pod umanjenim pritiskom na otprilike 150' dotle, dok se zaostala voda bez ostatka ne ispari; topljevina naftenata se onda otoči.

Mnogi potrošači sikativa međutim, zbog zametnosti proizvođenja rastvora iz čvrstih sikativa, predpostavljaju upotrebu visokokoncentrisanih rastvora, koje treba samo razblažiti. Svagda prema svrsi upotrebe dolaze pri tome u obzir isparljiva i neisparljiva rastvorna sredstva.

U smislu pronalaska mogu naftenati neposredno da se dobiju u isparljivom sredstvu po sledećem postupku: Rastvore se kiseline, koje služe za bazu sikativa, kao što su naročito: naftenkiselina ili takođe i lanenouljne kiseline, smolne kiseline, benzoekiselina ili koja druga karbonska kiselina aromatičnog reda, stearinkiselina i t. d. u kakvom isparljivom rastvornom sredstvu kao lakbenzinu, terpeninulju, heksalinu i dr. pa se pušti da na ovaj rastvor pri postepenom zagrevanju uz dobro mešanje dejstvuju metalni oksidi odn. oksidhidrati ili oksidulhidrati, kao karbonati, formijati, acetati i t. d. uobičajenih sikativnih metala. Ove se materije dodaju korisno kao fini prašak. Reakcija počinje sasvim protiv očekivanja već pri srazmerno niskoj temperaturi i protiče po pravilu već ispod 100° C za sasvim kratko vreme. Ponajviše se pri tome već za otprilike 2 sata obavi kvantitativno pretvaranje i nastali naftenati, benzoati, linoleati, resinati i t. d. ili smeše ovih proizvoda nalaze se u organskom rastvornom sredstvu rastvoreni u neutralnom potpuno homogenom obliku. Nastala reakciona voda i eventualno oslobođena, ispar-

ljiva organska kiselina (kao mravlja i sirćetna kiselina) uklanja se najcelishodnije pri kraju procesa ili za vreme istoga iz rastvora prostim predestilovanjem sa umanjivanjem pritiska ili i bez toga, pošto se temperatura podigne na otprilike 120—140° C, tako da ona ostaje još ispod one, pri kojoj upotrebljeno rastvorno sredstvo počinje da ključa. Svako jako poneseni delovi rastvornoga sredstva dobijaju se u podmetnutom sudu opel.

Pri ovome postupku mogu, kao što je gore već spomenuto, vrlo udobno da se upotrebe istovremeno i razne kiseline kao nosači metala i isto tako i razni metalni oksidi. Pri tome je učinjeno vredno spomena opažanje, da se pretvaranja pri tome po pravilu brže zbivaju pa i da se postižavaju više koncentracije sikativnih rastvora, nego samo sa jednom kiselinom. Vršiti li se na primer pretvaranje 1 ekvivalenta benzoekiseline sa 1 ekvivalentom olovnog oksida u četverostrukoj količini heksalina, onda se doduše obrazovani olovni benzoat u toploti potpuno rastvori, ali se u hladnoći u najvećem delu opet istaloži. Doda li se pak uz održavanje količine rastvornog sredstva istodobno još 1/2 ekvivalenta olovnog oksida sa 1/2 ekvivalenta naftline kiseline, onda usprkos više sadržine olova celokupni sikativ ostaje u rastvoru i na hladnoći. Količine sikativa, koje postaju pri ovom načinu izvođenja, zadržava rastvorno sredstvo neposredno u rastvoru tako da proces može nesmetano da teče sve do potpunog pretvaranja. Najposle pak može sikativ u čvrstom stanju da se dobije i isparavanjem rastvornog sredstva.

Primeri:

1. 430 kg. naftenkiseline rastvore se u jednom destilacionom kotlu u 500 kg. „sangajol“-trgovine, pa se doda 60 kg. u prah istucanoga kobalacetata calc. Zagrevanje uz mešanje produžuje se sve dotle, dok sirćetna kiselina više ne prelazi. Dobiveni kobaetsikativ je potpuno bistar i zatvoreno plavo-ljubičasto obojen.

2. U jedan destilacioni kotao stavi se na 110 kg. olovnog oksida i 55 kg. kobaltoksidulhidrata. Posle otprilike 2 časa sva reakciona voda je predestilovana i postao je jedan bistar olovni kobalt-sikativ.

3. 100 kg. lanenouljne kiseline i 330 kg. naftenkiseline rastvore se kao gore u 1000 kg. „sangajola“ i doda se 17 kg. kobaltoksidulhidrata i 65 kg. manganoksidhidrata. Pretvaranje je završeno posle predestilovanja vode za oko 2 časa.

Po goreopisanom, ili drugom poznatom postupku dobiveni rastvori sikativa u isparljivim rastvornim sredstvima kao lakbenzinu, benzolu, terpeninulju ili sl. poka-

zuju po pravilu obično posle nekoga vremena stojanja izdvajanja. Način kako se ova izdvajanja dešavaju ili kakav oblik uzimaju, stoji u vezi sa prirodom i količinom upotrebljenoga rastvornoga sredstva.

Sikativi se ponašaju pri tome na izraziti način kao koloidi, kao uopšte sikativi u isparljivim rastvornim sredstvima jesu rastvorljivi samo koloidalno a ne molekularno. Ova izdvajanja ili želatinovanja su naročito neželjena, jer ih potrošač ne može ukinuti.

Pronašlo se je, da se izdvajanje i želatinovanje sikativa može sprečiti, ako se ovim rastvorima dodaju izvesne zaštitne materije, kao lanenoulna kiselina ili slobodne kiseline drugih sušilačkih ili polusušilačkih ulja ili i aromatične karbonske kiseline kao benzoekiseline ftalkiseline, ili derivati istih i t. d. i to u količinama, koje stoje u direktnom odnošaju prema sposobnosti ubrzavanja sušenja sikativnih metala u rastvoru sikativa. Takvim dodatcima se postojanost ovih koloidalnih rastvora sasvim bitno povišava, što se ispoljava ponajviše u tome, što viskozitet ostaje jedan i isti.

Potreban je na primer kod rastvora kobaltnaftenata („Soligenkobalt“) jedan dodatak od 20% lanenoulnje kiseline u odnosu na čvrsti sušač; kod soligen-kobaltmangana i soligenmangana, gde je naklonost za želatinovanje znatno manja, dovoljan je već jedan dodatak lanenoulnje kiseline od 15—10% u odnosu na čvrsti sušač. Kombinacije soligen-kobalt-olovo i soligen-kobalt-cink želatinuju više, ali pokazuju u koncentrisanim rastvorima katkad neznatna izdvajanja, koja se mogu jednim dodatkom lanenoulnje kiseline od 5% u odnosu na čvrsti sušač ukloniti. Čisti olovni i cinkani naftenati su čak i u kombinacijama sa mangan-naftenatom i u koncentraciji 1:1 u isparljivim rastvornim sredstvima neograničeno trajni. Na sasvim analogan način vrši se dodatak lanenoulnje kiseline, odgovarajući nižim sadržinama metala, i kod linoleata i rezinata. Tako proizvedeni sikativi mogu se ostaviti koliko se dugo hoće a da ne nastupe izdvajanja i želatinovanja. Kod upotrebe benzoekiseline dovoljne su još neznatnije količine, otprilike u iznosu od $\frac{1}{4}$ dodatka lanenoulnje kiseline, da se želatinovanje spreči. Viši dodatci ne dejstvuju ni na koji način štetno. Dodatkom benzoekiseline sposobnost za ubrzavanje sušenja sikativa još se i povoljnije unapređuje, nego li lanenoulnom kiselinom, sem toga se viskozitet ekstrakta popravlja. On se odnosi kod sikativa bez dodatka prema sikativu sa dodatkom 20% lanenoulnje kiseline i prema

sikativu sa dodatkom 5% benzoekiseline otprilike kao 5:2:1.

Primeri:

1. Na 100 kg. staloženog i opranog kobaltnaftenata pri sušenju topljenjem dodaje se 20 kg. lanenoulnje kiseline i pri oko 130° C dotle se time meša, dok ne postane jedna jedinstvena masa. Potom se pusti uz dalje mešanje da utiče 400 kilograma lakbenzina, ili drugo koje isparljivo rastvorno sredstvo u tankim mlazevima i meša sve dotle, dok smeša ne bude potpuno jednostavna. Treba li da se zapaljivost ovoga rastvora ukloni, onda se celishodno jedna četvrtina lakbenzina ili više zameni tetrahloormetanom ili drugim halogenugljovodnikom.

2. Na 100 kg. staloženog i opranog kobaltnaftenata (soligenkobalta) pusti se posle odvodnjavanja pri oko 130° C da utiče u tankim mlazevima otprilike 400 kg. lakbenzina ili drugo kakvo isparljivo rastvorno sredstvo. Ako je temperatura spala ispod 100 stepeni, onda se dodaje malo po malo 6 kg. benzoekiseline (ili 5 kg. o-aminobenzoekiseline ili 3 kg. ftalkiseline) pa se meša još sve dotle, dok rastvor ne bude potpuno jednostavan.

Kao što je gore spomenuto, mogu se proizvesti sikativi i u neisparljivim rastvornim sredstvima. Na primer pokaže se u industriji firnisa ili pri pravljenju štamparskih boja i dr. potreba, da se imaju na raspolaganju sikativi n. pr. teškometalni naftenati rastvoreni u sušilačkim ili polusušilačkim uljima. Raei pravljenja ovih rastvora n. pr. u lanenom ulju moralo bi se ovo na povišenoj temperaturi zagrejati, da se čvrsti sušači do rastvaranja dovedu. Pošto ovo mnogim kupcima pravi teškoće, tražio se jedan put, da se sikativ prevede u jedan ekstrakt, koji treba samo da se još razblaži, da se dobije gotov za upotrebu.

Pokušaj, da se čvrsti soligeni radi lakog i ugodnog rukovanja rastvore u više ili manje koncentrisanom obliku u sušilačkom ili polusušilačkom ulju, kao lanenom ulju, drvenom ulju, soja ulju i t. d. ne uspeva zbog toga, što je sposobnost rastvorljivosti ovih ulja veoma ograničena, što se najveći deo u toploti rastvorenih sikativa pri hlađenju opet poslepeno taloži, pa se staloži na dnu rastvornoga suda i očvrstne.

Ali se pronašlo, da se ova šteta može da spreči, ako se mesto imenovanih ulja upotrebe njihove slobodne masne kiseline. Ove imaju tako odlične sposobnosti rastvorljivosti za naftenae, naročito za naftenate kobalta, mangana i kobaltmangana, da se time daju načiniti kakve se hoće visoke

koncentracije rastvora ovih sušača. Ova neočekivana sposobnost rastvorljivosti nije se ni na koji način mogla pretpostaviti.

Ekstrakti se prave na najjednostavniji i najudobniji način tako, da se pri odvodnjavanju i topljenju čvrstih sušača naftenata u smislu gore spomenutoga postupka već doda potrebna količina lanenouljne kiseline svagda prema željenoj koncentraciji, pri čemu se kratkim topljenjem uz dobro mešanje može bez muke da dobije potpuno homogeni ekstrakt. Do topljenja se pri tome dolazi već pri znatno nižoj temperaturi nego kod čvrstih sušača.

Tako proizvedeni ekstrakti naftenata teških metala prikazuju bistre, lako tečne do visokoviskoznih, ali potpuno homogene produkte, koji naspram čvrstih naftenata pokazuju jedan red veoma upadljivih preimućstava. Oni se daju kako u sušilačkom ulju, tako i u najuobičajenijim organskim rastvornim sredstvima vrlo lako, bez ostatka i bistro rastvoriti i pružaju zbog toga preimućstvo za jako lako i ugodno rukovanje pri pravljenju firnisa, štamparskih boja, lakova i t. d. Ovima se mogu oni da dodaju hladni odn. uz blago zagrevanje, čime se zaštede: vreme i nadnice. Takođe pokazuju ovi firnisi, štamparske boje i lakovi znatno svetlije boje nego što su one, koje su proizvedene sa čvrstim sušačima i pokazuju neposredno posle svoga proizvođenja izvrsno sušilačko dejstvo, što se verovatno ima svesti na to, da je u ekstraktima stepen disperziteta sikativnih metala daleko viši, nego što je u čvrstim sušačima. Naftenatski ekstrakti su u toploti, isto tako i pri temperaturi ispod 0° beskrajno trajni. Rastvaranja i izmene oksidacijom ili želatinovanjem kod njih se ne pojavljuju.

Primeri:

1. 1000 težinskih delova tehnički čiste naftenkiseline pretvaraju se pri temperaturi vrenju svagda prema broju kiseline sa 200—210 težinskih delova natriumhidrok-sida uz mešanje u sapun, bistri se sapunski rastvor taloži jednim rastvorom od oko 63—65 težinskih delova kobaltsulfata, dobiveni se talog otprilike triput pere, posle otakanja poslednje vode za ispiranje se kratkim procesom topljenja pri otprilike 130° C odvodnjava, pri čemu se jednovremeno dodaje za rastvaranje potrebna količina lanenouljne kiseline. Koncentracije, koje najbolje prolaze su: čvrsti sušači prema lanenouljnoj kiselini kao: 1:1, 2:1, 4:1 i t. d.

2. 1000 težinskih delova naftenkiseline pretvara se po primeru 1 u sapun, bistri se sapunski rastvor najpre pomera jednim rastvorom od 40 delova mangansulfata a

preostali se naftin sapun taloži kvantitativno jednim rastvorom od 10—11 delova kobaltsulfata, pa se kao gore ispere. Za vreme odvodnjavanja topljenjem dodaju se svagda prema željenoj koncentraciji 1000 težinskih delova odn. 500 težinskih delova, odn. 250 težinskih delova i t. d. lanenouljne kiseline, drvenouljne kiseline i t. d. pa se tako dobije potpuno homogeni kobalt-mangan-ekstrakt. Isto se tako mogu sikativni ekstrakti takođe dobiti, kada se kao rastvorno sredstvo upotrebljene masne kiseline sušilačkih i polusušilačkih ulja delimično zamene samim tim uljima. Iako je sposobnost rastvorljivosti masnih ulja za sikative prilično ograničena, ipak se može odnošaj masnih kiselina prema masnim uljima u velikim granicama da izmeni. Može se šta više jedna količina od poslednjih da pomeša sa dotičnim masnim kiselinama, koja količinu masnih kiselina bitno prevazilazi, a da se ne mora bojati, da će se sikativ time oboriti. Ova se pojava ima da svede na to, da je sposobnost rastvorljivosti masnih kiselina sušilačkih i polusušilačkih ulja za naftenate skoro neograničena. Uz to se može svaka, koja god se hoće, masna kiselina sušilačkih i polusušilačkih ulja sa svakim od ovih masnih ulja zajedno da upotrebi, takođe mogu da se upotrebe smeše raznih masnih kiselina sa smešama raznih masnih ulja.

Preimućstvo uljaoga dodatka leži prvo u tome, što su masna ulja kao: laneno ulje, drveno ulje, soja ulje, makovo ulje i t. d. koja se u prirodi nalaze, bitno jeftinija, nego slobodne masne kiseline, koje se dobijaju procesom razlaganja iz masnih ulja, a s druge strane pak i u tome, što su sikativni ekstrakti usled niže tačke zgušnjavanja ulja (u odnošaju prema masnim kiselinama) pri nižoj spoljnoj temperaturi manje izloženi zgušnjavanju.

Može se na primer u gorespomenutom primeru za upotrebu masnih kiselina dodati 3 dela lanenog ulja na 1 deo lanenouljne masne kiseline.

Patentni zahtjevi.

1. Postupak za proizvodnju naftenata teških metala i zemnoalkalnih iz topljivih i pranih naftenata, dobivenih taloženjem alkalnih naftenatskih rastvora sa solima teških metala odnosno zemnoalkalnih metala, naznačen time, što se u jednom jedinom radnom procesu proizvedeni naftenati pri otprilike 130° C otope, pa se onda dotle drže otopljeni, dok se za so vezana voda ne ispari, i onda se naposletku topljevina otoči.

2. Postupak za neposrednu proizvodnju

sikativnih rastvora u isparljivim rastvornim sredstvima, naznačen time, što se u jednom isparljivom rastvornom sredstvu rastvori jedna ili više od poznatih, za obrazovanje sikativa sposobnih kiselina, kao naročito naftenkiselina, u ovaj rastvor unesu oksidi ili hidroksidi jednoga ili više od poznatih sikativnih metala uz dobro mešanje i uz zagrevanje, pa se uz zagrevanje izazove obrazovanje sikativa.

3. Postupak po zahtevu 2, naznačen time, što se upotrebe mesto oksida odgovarajuće soli lako isparljivih kiselina.

4. Postupak po zahtevu 2 i 3, naznačen time, što se kod pretvaranja temperatura toliko povisi, da se doduše kod obrazovanja sikativa oslobođeni reakcioni produkti izdestilišu, ali upotrebljeno rastvorno sredstvo ne.

5. Postupak po zahtevu 2 i 3, naznačen time, što se radi pri umanjenom pritisku.

6. Obrada rastvora sikativa u isparljivim rastvornim sredstvima, naznačena time, što se ovim rastvorima dodaju kao zaštitne materije protiv izdvajanja slobodne masne kiseline sušilačkih i polusušilačkih ulja, naročito lanenouljna kiselina ili aromatične karbonske kiseline.

7. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 6, naznačen time, što dodana količina slo-

bodne masne kiseline stoji u srazmeri prema sposobnosti za ubrzavanje sušenja u sikativnom rastvoru sadržanih sikativnih metala.

8. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1, 6 i 7, naznačen time, što se potrebna količina slobodne masne kiseline, naročito lanenouljne kiseline, dodaje već kod pravljenja čvrstih sikativa, ili pre rastvaranja istih u isparljivom rastvornom sredstvu.

9. Postupak za proizvodnju potpuno homogenih koncentrisanih rastvora naftenata teških metala i zemnoalkalnih, koji se lako daju rastvoriti u isparljivim organskim rastvornim sredstvima i u sušilačkim uljima, naznačen time, što se kao rastvorno sredstvo za naftenate upotrebljavaju masne kiseline sušilačkih ili polusušilačkih ulja, kao lanenog ulja, drvenog ulja, soja ulja, makovog ulja i dr.

10. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se proizvodnja rastvora priključi neposredno na proizvodnju naftenata u jednom radnom procesu.

11. Dalje usavršavanje postupka po zahtevu 8, naznačeno time, što se kao rastvorno sredstvo upotrebljene masne kiseline sušilačkih ili polusušilačkih ulja delimično zamenjuju samim ovim uljima.

