

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 JUNA 1937.

PATENTNI SPIS BR. 13328

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

Postupak za poboljšanje osobina za vezivanje katrana.

Dopunski patent uz osnovni patent broj 12435.

Prijava od 4 avgusta 1936.

Važi od 1 decembra 1936.

Najduže vreme trajanja do 31 oktobra 1950.

Predmet patenta br. 12435 je poboljšanje osobina katrana, za upotrebu kao sredstvo za vezivanje kod gradjenja puteva, dodavanjem malih količina polivinilhlorida, koji je obraden hlorom. Ovo se dodavanje vrši tako, da se naknadno hlorisani polivinilhlorid ili rastvara u katranu, koji se želi obraditi u obliku praha, ili se istome dodaje rastvoren u nekom pogodnom sredstvu za rastvaranje.

Opširni opiti su sada pokazali, da se i dodavanjem malih količina polivinilhlorida, koji nije podvrgnut naročitim na knadnim hlorisanjem, postiže kod preparisanih ili destiliranih katrana znatno poboljšanje njihovih osobina za vezivanje. Za razliku od postupka prema osnovnom patentu radi se tu uglavnom o uslovima, pod kojima se vrši uvođenje polivinilhlorida u katran.

Prema pronalasku ovo uređenje uspeva, ako se do viših temperatura, na pr. do 100—120° zagrevanom katranu, kakav je na pr. katran kamenog uglja, domeša polivinilhlorid u količini malih desetina procenata, na pr. 0.3%, potpuno rastvoren u jednom za polivinilhlorid pogodnom sredstvu za rastvaranje, kao cikloheksanon ili katranska ulja, kao antracensko ulje, teško ulje ili srednje ulje. Postiže se isti uspeh, ako se polivinilhlorid u obliku praha meša neposredno sa katranom i mešavina duže vreme, bar 1 sat, zagreva na temperaturama od najmanje 130°, ili na malo nižim temperaturama pod pritiskom. Ali kako bi pri takvoj dužoj toplotnoj obradi kvali-

tet katrana mogao biti oslabljen u drugom pogledu, probitačnije je dodavati polivinilhlorid katranu pomoću pogodnih sredstava za rastvaranje. Najbolji se rezultati postižu polivinilhloridom višeg polimerizacionog stepena, na pr. sa polimerizacionim stepenom M-broja > 10 . (M-broj služi kao mera za polimerizaciju polivinilhlorida i znači količinu u gramu sredstva za rastvaranje sastojećeg se od 25% epihlorhidrina i 75% monohlorbenzola, koja se količina troši za potpuno pretvaranje u gel 1 grama polivinilhlorida posle ohladivanja rastvora na 20° u toku od 6 minuta, pri čemu mešavina mora da ostane tečna za vreme ohladivanja). U slučaju, da sposobnost rastvaranja katrana dopušta rastvor, koji odgovara većim količinama polivinilhlorida prema navedenom postupku, onda se isto dejstvo može postići takođe dodavanjem veće količine polivinilhlorida nekog nižeg polimerizacionog stepena.

Katran, koji su obradivani prema predloženom postupku, pokazuju bitno poboljšanje njihovog duktiliteta, kao što se vidi iz sledećih eksperimenata:

Dva metalna suda A i B, sa otvorom za isticanje širine od 3 mm, napune se sa po prilici 1 cm³ katrana za puteve, koji se sastoji od 25 delova antracenskog ulja i 75 delova smole katrana kamenog uglja sa tačkom umekšavanja 67° prema Kraemer-Sarnowu. Katran u metalnom sudu A dobiva dodatak od 0.5% polivinilhlorida, dok katran u metalnom sudu B nema takvog dodatka. Prilikom iskapanja katrana

iz sudova pri temperaturi od 25° pokazuje katran, koji ističe iz suda A dužinu trake od preko 5.50 m, dok se katran koji ističe iz suda B prekida već posle 60 cm. Pažnje je vredno to, da se viskozne osobine prema pronalasku obradivanih katrana menjaju samo neznatno.

Primer 1.

100 delova katrana kamenog uglja od 75 delova smole katrana kamenog uglja sa tačkom umekšavanja od 67° prema Kraemer-Sarnowu i 25 delova antracenskog ulja zagrevaju se na oko 120°. Ovom se katranu dodaju 5 delova jednog 10%-nog čistog rastvara polivinilhlorida sa M-brojem 35 u antracenskom ulju, koji je rastvor izraden zagrevanjem na 120°. Prema tome iznosi procentualna sadržina polivinilhlorida gotove mešavine 0.5%. Obe komponente promešaju se dobro. Prema polaznom katranu sa tačkom kapljanja od 39° po Ubbelohde-u i viskoznošću od 45.5 sek. pokazuje obradivani katran samo neznatno izmenjene vrednosti, naime 40.1° i odn. 69.0 sek. pri čemu je merenje stepena viskoznosti vršeno u konsistometru za katrane za puteve pri 50 i 10 mm otvora za isticanje.

Dužina trake obradivanog katrana iznosi preko 6 metra, dok se neobradivani katran kidna već posle 60 cm dužine trake.

Za ispitivanje duktiliteta prema Dowu (DIN 1995) doveo se katran, koji je obraden sa polivinilhloridom dodavanjem antracenskog ulja na tačku kapljanja od 39°, da bi se mogle dobiti vrednosti, koje se mogu porediti. Duktilitet, ustanovljen pri 15°, iznosio je kod neobradivanog katrana 86 cm kod jačine trake od 86 μ u momentu kidanja, kod obradivanog katrana preko 105 cm pri jačini trake od 1500 μ .

Slično povoljno dejstvo na osobine katrana dobija se prema pronalasku i onda, ako se umesto normalnog polivinilhlorida dodaju katranu izvesni drugi vinilpolimerizati odn. polimerizirani kondenzacioni produkti acetilena, koji sadrže vinilgrupe, naročito sa materijama, koje sadrže pirol ili pirolski prsten. Ove poslednje mogu se dobiti, ako se na pr. pušta da aceten deluje u prisustvu bazisno dejstvujućih materija na pirol, odn. na materije koje sadrže pirolski prsten, pri povišenim temperaturama i priključno tome polimerizira kondenzacione produkte u datom slučaju u prisustvu sredstava za ubrzavanje. U prvom redu se i u tom slučaju pretpostavlja upotrebljivost pomenutih materija, da se oni ili sami rastvaraju u katranu, ili se istome dodaju u nekom sredstvu

za rastvaranje, koje je opet rastvorljivo u katranu bez izdvajanja rastvorenog materijala. Dok se iz tog razloga na pr. polivinilalkohol ne može upotrebiti za predležeci cilj, pošto niti je sam rastvorljiv u katranu, niti su za ovu materiju poznata sredstva, koja bi se opet sama rastvarala u katranu bez izdvajanja polivinilalkohola, pokazali su se kao naročiti probitačni na pr. polivinilkarbazol, kao i ester polivinilakrilne kiseline, koji su oboje neposredno rastvorljivi u uobičajenim katranima za puteve, i koji već u količinama ispod 0.5% prouzrokuju znatno poboljšanje građevinsko-tehničkih svojstava katrana. Mogućnost, da se pomoću normalnog polivinilhlorida postignuto poboljšanje može postići i sa drugim materijama, i to delimično na još probitačniji način i utoliko je od velike važnosti, što se veliki broj ovih materija, kao na pr. polivinilkarbazol počinju da raspadaju tek pri višim temperaturama, tako da je moguće u slučajevima, kada je upotreba katrana vezana sa primenom znatno povišenih temperatura, upotrebiti prema pronalasku obradivane katrane kao sredstva za vezivanje pri live-nju fuga ili za mase za lepljenje krova, što do sada nije bilo moguće.

Polimerizacija odn. kondenzacija vinil-jedinjenja može se vršiti u datom slučaju i tako, da se polazne materije, kao takve rastvaraju u katranu i polimerizacija odn. kondenzacija vrši se u rastvoru u katranu.

Primer 2.

100 delova katrana kamenog uglja od 60 delova smole ugljenog katrana sa tačkom umekšavanja od 67° prema Kraemer-Sarnowu i 40 delova antracenskog ulja, zagrevaju se na oko 140°. Ovom se katranu dodaju 3 dela jednog 10%-nog bistrog rastvara polivinilkarbazola u antracenskom ulju uz dobro mešanje. Gotova mešavina sa sadržinom od 0.3% polivinilkarbazola pokazuje kod ispitivanja u spravi za merenje duktiliteta prema Dowu (DIN 1995) kod 3°C i kod istezanja od 1 m jačinu trake od cca 4 mm, dok prvobitni katran kod istog istezanja ima jačinu trake samo od 0.5 mm.

Patentni zahtevi:

1.) Dalje izvođenje postupka za poboljšanje osobina za vezivanje katrana prema patentu br. 12435, naznačeno time, što se na više temperature zagrevanim katranima domešaju mali desetinski procenti nekog normalnog polivinilhlorida kao

takvog, ili potpuno rastvorenog u nekom sredstvu za rastvaranje.

2.) Izvođenje postupka prema zahtevu 1, naznačen time, što se umesto normal-

nog polivinilhlorida upotrebljavaju drugi vinilpolimerizati, odn. polimerizirani kondenzacioni produkti acetilena, koji sadrže vinil-grupe.

UPRAVA ZA ZAŠTITU

INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1. JANUARA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 13794

Wardley Process Corporation, Dover, Delaware, U. S. A.

Postupak stvaranja katalitičnim putem tečnih ugljovodoničnih kao što su siror petroleum, bitumensko ulje, ulje od škrljca, katran, proizvodi krekovanja i t. d.

Pobjava od 29. januara 1932.

Važi od 1. avgusta 1937.

Pravo prvenstva od 30. januara 1931 (U. S. A.)

Ovaj se pronalazak odnosi na postupak, koji pomoću katalize pri umerenim temperaturama i pod pritiskom, koji nije veći od atmosferskog pritiska proizvodi od tečnih ugljovodoničnih sa kratkim lancima tečnih proizvoda pripremljenih za krekovanje ili destilacije destila i gasovima ili motorne gasove dobivenim od sumpora sa velikom sadržajima, ili proizvoda kojeg postupak se ugljovodonični materijal može delimično pretvoriti u takvo gorivo ili delimično u teče proizvode, kao što je žafavo ulje, naznačeno viskozitetom, stabilnošću, kao i time, što je slobodno od sumpora.

Kod ovim postupkom zavisi od primarne temperature pod odgovarajućim uslovima, od vrsta kataliza, koje su one nisu poplate nove, ali koje prema ovom saznanju, do sada nisu bile upotrebljavane za postizavanje rezultata ovde nije opisanih. Pronalazak se sastoji u celosti u postupku, opisanom u ovom opisu, i kao što je karakterisan u patentnim zahtevima.

Priključni sući detaljnički predstaviti aparat, u kome se postupak izvodi.

Predstavljani aparat ima komoru ili sud 1, u kojem se postupno ulje vaporizira. Ulje se dovodi do gornjeg kraja komore preko prefaga 2, na kojima se ulje zagreva u tankim slojevima, a istim isto ulje u sudu 3, koji je više od njega, ali koji je adobitno od njega, koje nema katalitična svojstva. Ova se masa pada niz sud 1, od gornjeg dela proizvodi gasove i teče. U toj masi se ulje postepeno

dovodi do temperature, koja je podena sa njegovim vaporizacijom. Na gornji kraj komore se također i para dovodi u cilju koji se se u opisan izložiti.

Donji deo vaporizirajuće komore je u direktnoj vezi sa gornjim delom konverzije komore 4, koja sadrži jednu od katalitičnih masa, karakterističnih za ovaj postupak. Ova masa 3 se u prvom redu sastoji od adsorbirajućih silikata, kao što je npr. Fubertova zemlja ili aktivna glina. Materija je takva da se isprva u njenoj tečnoj cevasti ili kristalnoj delu, da se na taj način stvori masa, kroz koje ulje može proći bez da prodi. Dok adsorbirajući silikat deluje efektivno samo po sebi kao katalizator, poznato je, da se pri postupanju takvog hidrokarbona, u silikat doda masa katalitična i vače. Obave komore 1 i 4 su smislene u odgovarajućem omotaju odn. peći, u kojoj se isti mogu zagrevati na kakvim odgovarajućim sredstvom.

U donjem kraju katalitične komore 4, uljene pare i voda se odvode kroz cev 7 u fukcionalni cilindar 8. Sa gornjeg kraja ovog cilindra, nekonverzibilne pare se odvode kroz cev 9 u komoru sa drugim katalizatorom 11. U slučaju, kad je potrebno, da se svi proizvodi iz komore 4 pridružen katalizatorom 11, cilindar 8 se može upotrebiti, tako da se u njemu propusti kroz cev 7 u sud 3 kroz koji prolazi 10, koji se sastoji od silikata.

Katalitična masa 11 se sastoji od inertnog poroznog tela, kao što su npr. delci porozne gline zemlje, po kojim

