

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 39 (1)

IZDAN 1 OKTOBRA 1940

PATENTNI SPIS BR. 16171

Dipl. Ing. Bakonyi Stefan, Tatatóváros, Mađarska.

Postupak za rafinisanje materija, koje sadrže keratin, u cilju primene pri spravljaju praha za presovanje.

Prijava od 19 avgusta 1939.

Važi od 1 februara 1940.

Naznačeno pravo prvenstva od 26 avgusta 1938 (Nemačka).

Za spravljanje praha za presovanje već je predloženo združenje formaldehid-kondenzacionih produkata karbamida i/ili tiokarbamida sa brašnom iz roga. Ali se moglo iz praha za presovanje te vrste putem uobičajnog toplog presovanja proizvesti samo produkti manje vrednosti.

U sledećem pod kondenzacionim produktima karbamida-formaldehida podrazumevaju se također takvi produkti, u kojima je karbamid potpuno ili delimično zamenjen tiokarbamidom.

Mešavine za presovanje, koje se sastoje iz ovih kondenzacionih produkata i iz materija sa sadržinom keratina, rafiniranih u smislu pronalaska, daju visokovredne presovane predmete otvorene boje, dobre providljivosti, sa postojanošću prema vodi i svetlost i dobrim mehaničkim osobinama. Prah za presovanje dobro se razliva, a pri tome se brzo otvrdnjava.

Postupak za rafinisanje polaznih materija sa sadržinom keratina sastoji se u bitnosti u tome, što se ove podvrgavaju najpre oksidišućoj, zatim redukujućoj obradi. Kao polazne materije primenjuju se n. pr. nokti, rogovi, kože ili pera, ali pak najcelishodnije kopita, koja sadrže srazmerno malo inkrustirane substance.

Sirovina se posle spoljnog čišćenja drobi i grubo melje. Grubo kašasto brašno podvrgava se dejstvu razredene kiseline u cilju odstranjivanja gvožđa, kreča i drugih u kiselini rastvorljivih nečistoća. Zatim se kiselina ispira i materija se izlaže oksidišućoj obradi n. pr. sa 0.5—2%-nom slabo

alkalnom rastvorom vodonikperoksida. U sled oksidacione obrade materija postaje svetlija i plastičnija. Posle ispiranja u vodi rastvorljivih oksidacionih produkata i još se prijanjajućeg oksidacionog sredstva, podvrgava se redukujućoj obradi. Dobiva se svetli, providni produkt, koji se može u mnogo većoj meri uobličiti i koji se na vazduhu ne ili skoro ništa ne tamni. Naročito se preporučuje da se kao redukciono sredstvo primenu razredeni, približno 0.5—1%-ni rastvor hidrosulfita. Pri tome opažano naročito povoljno dejstvo u zavisnosti je od toga, da keratin ima sposobnost za adiciju sulfitnih grupa. Pomoću redukcionne obrade odstranjuju se istovremeno eventualno zaostali ostatci primenjenog oksidacionog sredstva, koji bi prouzrokovali otamnjenje presovanih komada već u najmanjim tragovima. Materija izvađena iz redukcionog kupatila, podvrgava se pranju sa jako razređenom, n. pr. 0.1—1%-nom rastvorom kiseline, zatim se vodom, suši se na temperaturi od 45 do 65°, a konačno se melje.

Utvrđeno je, da ukoliko se sirovina podvrgava samo oksidišućoj, ili samo redukcionnoj obradi, ili pak jednoj i drugoj ali u obrnutom redu, t. j. najpre redukcionnoj i tek zatim oksidišućoj obradi, onda dobiveni produkt ne pokazuje više one za prah za presovanje važne i povoljne osobine, koje imaju produkti tretirani na opisani način i u opisanom redosledu.

Za spravljanje praha za presovanje brašno keratina, rafinirano na opisan način,

meša se na uobičajen način sa kondenzacionim produktima karbamida-formaldehida, dobivena masa se suši i zatim melje.

Prema jednom naročito obliku izvođenja postupka prema pronalasku, primenjuje se za obrazovanje početnog kondenzacionog produkta potreban formaldehid u odnosu na karbamid u suvišku i daljnja količina karbamida, koja odgovara suvišku formaldehida dodaje se tek naknadno. Pri stvaranju početnog kondenzacionog produkta može se kondenzacionoj tečnosti dodati amonijak kao ubrzač reakcije. Za povećavanje sposobnosti vlaženja i moćnija kondenzacione tečnosti može se dalje dodati neki organski amin n. pr. etilendiamin, trietilentetramin, trietanolamin i t. d.

Kondenzacionoj tečnosti, koja već sadrži početni kondenzacioni produkt, može se dodati jedan kiseli katalizator. Taj se pak može također kasnije dodati, n. pr. gotovo samleveno mešavini za presovanje i sa istim u cilju dobrog mešanja samleti. Kao kiseli katalizatori pokazali su se naročito dobrim višebazične organske kiseline, njihovi anhidridi ili kisel esteri, n. pr. anhidrid ftalne kiseline, adipinska kiselina, sebacinska kiselina, monoglicerinstar ftalne ili adipinske kiseline i t. d. Ovi kiseli katalizatori dobro su rastvorljivi u mešavini za presovanje, koja se topi u toku vrućeg presovanja, vrlo znatno potpomažu daljnju kondenzaciju pri visokim temperaturama i pritiscima, koji pri ovome vladaju, te ubrzavaju takođe stvrdnjavanje.

Za spravljanje praha za presovanje mogu se kondenzacionoj mešavini karbamid-formaldehida osim keratina dodati daljnji dodaci, kao n. pr. kondenzacioni produkti fenola (krezola) i formaldehida ili druge hidrofobne smole sa sadržinom formaldehida; usled toga se povećava postojanost u vodi presovanih komada izrađenih iz praha za presovanje i njihova otpornost protiv hemiskih uticaja. Ovi se dodaci združuju sa ostalim sastavnim delovima mešavine u homogenu masu, protivno krezol-formaldehidnim smolama, koje kao što je poznato, ne mogu se homogenizirati sa keratinom.

Presovani komadi izrađeni iz mešavine prema pronalasku imaju svetle boje, postojani su u vodi i prema svetlosti i nisu tako kruti, kao što je većina aminoplasta i fenoplasta, spravljenih prema poznatom načinu. Ovi se mogu lako strugati, seći, rendisati, slično kao galalit, prirodan rog, kost slonova, kamenast orah i plemenite veštačke smole. Pošto su poznati aminoplasti suviše kruti, isti se moraju kombinisati sa celulozom ili drvenom brašnom kao sredstvom za punjenje, usled čega po-

staju neprovidljivi. Protivno ovome prah za presovanje prema pronalasku daje transparentne presovane komade. Svetla boja, transparentnost postojanost u vodi, postojanost prema svetlosti, dobra sposobnost za presovanje i dobra sposobnost za mehaničku obradu presovanih komada predstavljaju velik tehnički napredak na polju veštačkih materija.

Primer 1. I. 180 kg spolja pročišćenog kopita razdrobljena na mašini za zdrobljenje u komade sa prečnikom od 5—20 mm, suši se pri 45—65° i melje se u grubo (kašasto) brašno. (Mekša kopita n. pr. od svinja, teladi ili ovaca mogu se pretvoriti u strugotine struganjem). Dobiveno brašno ili fine strugotine izlažu se 12—24 časova dugo pri 30—36° dejstvu od 780 lit. 1.5%-nog rastvora hlorovodonične kiseline, slobodne od gvožđa, uz stalnog ili prekinutog mešanja. Dejstvo kiseline može se povećati dodatkom od približno 0.5 kg cinkhlorida. Zatim se obrađena materija odvaja od rastvora kiseline, celishodno centrifugisanjem i pere sa vodom tako dugo, dok se dobiva pH-vrednost približno 6. Zatim se prenosi u 1%-ni slabo alkalni rastvor hidrogenperoksida i ovde se pri 30—36° uz stalnog ili prekinutog mešanja održava 12—48 časova dugo ili kada je potrebno još duže. U toku te obrade tečnost se održava uvek alkalno. Iz ekonomičnih razloga vodonikperoksid dodaje se u porcijama. Materija se zatim centrifugiše i ispira sa vodom tako dugo, da više sa hartijom jod-jodkalium-skroba ne daje plavu boju. Posle toga se unosi u 720 litara 0.8%-nog rastvora natriumhidrosulfita i održava se u istom pri 30—36° uz mešanje od vremena na vreme, 12—24 časova. Iz kupatila vadena materija ispira se najpre sa 0.5%-nom rastvorom mravlje kiseline i zatim sa vodom tako dugo, dok ima pH-vrednost približno 6. Ispirana materija suši se pri 45—65° i tako fino melje, da prolazi kroz sito sa približnim odstojanjem petlje od 2500. Iz 180 kg polazne materije dobivaju se 165 kg. finog brašna. Vodeni rastvori, primenjeni za rafinisanje filtrišu se i mogu se posle pojačanja ponovo primeniti.

II. 100 kg karbamida (ili mešavina od 85.7 kg karbamida i 18.1 kg tiokarbamida) rastvaraju se u 40%-nom u trgovini uobičajenom rastvoru formaldehida, sa sadržinom od 100 kg čistog formaldehida. Rastvoru se dodaju 3.5 litra 25%-nog rastvora amonijaka i 0.25 kg etilendiamina i sve se ostavlja da stoji pri 20° 18—24 časova dugo.

III. Kondenzacionom rastvoru prema II. dodaju se dalje 14.3 kg karbamida (ili 18.1

kg tiokarbamida). Usled toga se odnos mola karbamid - formaldehid menja se od prvobitnog 1 : 2 na vrednost 1 : 1.75.

IV. Kondenzaciona mešavina prema II ili prema II i III gnječi se sa brašnom keratina spravljenom prema I. Nastala laka masa u vidu paste presuje se u tanke štapove, zatim se suši pri približno 50° i konačno se melje u mlinu sa kuglama uz doatak od 0.6 kg anhidrida ftalne kiseline. Brašno treba da prelazi kroz sito sa približnim odstojanjem petlje od 2500.

Na taj način spravljeni prah za presovanje presuje se u željene predmete pri 140 do 145° i kod pritiska od 180 kg/cm ili preko toga u toku od 1/4—3/4 minuta za svaki milimetar debljine. Ovi su svetle boje, transparentni, sjajni, postojani u vodi i prema svetlosti, mogu se lako mehanički preraditi i stoje prirodnom rogu u pogledu fizičkih osobina vrlo blizu.

Primer 2. Postupa se prema primeru 1, sa razlikom, što se kondenzacionoj mešavini spravljennoj prema II ili prema II i III dodaju 33 kg novolaka i 2.7 kg heksametil-tetramina. Sadržina na rafinisanom brašnu keratina povećava se na 200 kg. Presovani komadi iz ovog praha imaju povećanu postojanost u vodi, tako da se isti mogu naći primenu i u električnoj industriji. Njihova postojanost prema svetlosti je pak manje zadovoljavajuća.

Primer 3. Postupa se prema primeru 1, ali se povećava sadržina keratina na 495 kg i doda se toliko vode, da će brašno keratina biti potpuno vlažno. Sposobnost tečenja ovog praha za presovanje je dosta mala, takoder su presovani komadi manje postojani u vodi, ali se mogu pak primeniti za izradu jeftinih masovnih artikala. Materije sa sadržinom keratina su na ime jeftine, te je iz tog razloga i prah za presovanje, izrađen prema ovom primeru, znatno jeftiniji od ostalih poznatih masa za presovanje, koje imaju bitno veći udeo na skupim veštačkim smolama. Postojanost u vodi presovanih komada može se naknadno poboljšati pomoću bajcovanja sa formaldehidom.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za rafinisanje sirovina sa sadržinom keratina, u cilju primene pri spravljanju praha za presovanje na bazi kondenzacionih produkata iz karbamida (tiokarbamida) i formaldehida, naznačen time, što se prethodno zdrobljena i celishodno pročišćena sirovina sa sadržinom keratina (n. pr. kopita, rog i t. d.) podvrgava najpre oksidišućoj i zatim redukujućoj obradi.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se grubo mlevena sirovina u cilju prethodnog čišćenja, t. j. odstranjivanja u kiselini rastvorljivih nečistoća, naročito gvožđa, kreča i t. d., izlaže dejstvu razredene kiseline.

3. Postupak po zahtevu 2, naznačen time, što se u kiselini rastvorljive nečistoće odstranjuju pomoću razredenog vodenog rastvora, koji sadrži 1—2% HCl, kojom se celishodno doda nešto cinkhlorida.

4. Postupak prema jednom od prethodnih zahteva, naznačen time, što se oksidacija prethodno očišćene sirovine vrši slabo alkalnim rastvorom, koji sadrži 0.5—2% vodonikperoksida.

5. Postupak prema jednom od prethodnih zahteva, naznačen time, što se redukcija vrši vodenim rastvorom, koji sadrži 0.5—1% natriumhidrosulfita.

6. Postupak za spravljanje mešavina za presovanje prema zahtevu 1, naznačen time, što se prema zahtevu 2—5 rafinisani keratin suši, fino samelje, zatim gnječi sa kondenzacionom tečnošću, koja sadrži početni kondenzacioni produkt od karbamida i formaldehida i zatim se dobivena masa suši i fino samelje.

7. Postupak prema zahtevu 6, naznačen time, što se mešavini za presovanje u proizvoljno fazi izrade, celishodno pre mlevenja, kao katalizator za ubrzavanje doda višebazična organska kiselina, ili njen anhidrid ili kiseli ester, koji se rastvaraju u mešavini prilikom stopljenja u vrućoj presi.

