

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 22 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Novembra 1929.

PATENTNI SPIS BR. 6445

Dr. Hans Ender, Domžale pri Ljubljani.

Firniši i postupak za njihovo proizvođenje.

Prijava od 10. marta 1928.

Važi od 1. marta 1929.

Traženo pravo prvenstva od 12. decembra 1927. (Austrija).

Porozne podloge lako usisavaju kuvane firniše. Ovo isto vredi i za guste ili stalne uljne firniše i ako u smanjenoj meri. Da se ovom nedostatku pomogne predlagalo se već, da se čisti firnis lanenog ulja zameni koloidalnim rastvorima stranih materija na pr. masnim ili smolasto-kiselim jedinjenjima metala u firnis lanenog ulja ili stalno uljni firnis; ovakav firnis poseduje usled manjeg stupanja disperziteta svojstvo da ispunjava pore, što je svojstveno samo koloidalno rastvorenim stranim materijama. Ka istome cilju vodi i predležeci pronalazak, postiže ga, ali bez pomoći stranih materija, koje ispunjavaju pore i dolazi pri tome do firnisa, koji se odlikuju i inače vrlo dobrim svojstvima.

Firniši, koji obrazuju predmet pronalaska, predstavljaju koloidalne rastvore na naročiti način proizvedenih visoko-molekularnih polimerizacionih produkata lanenog ulja u samom lanenom ulju, odnosno u drugim uljima sa dovoljnom sposobnošću sušenja, ili u firnisu lanenog ulja, odnosno u drugim uljnim firnisima. Ovakvi koloidalni rastvori dobijaju se prema pronalasku na taj način, što se jedan manji ili veći sastavni deo lanenog ulja dovede u tako polimerizaciono stanje, da jedna izvađena proba produkta pri ohlađivanju postane želatinasta i da se u vrućem lanenom ulju rastvara i da se ovaj produkt zagrevanja, koji ćemo od sada nazivati „gumi“ koloidalno rastvara u neobrađenom lanenom ulju ili u drugim

uljima, koja se suše, ili u smešama ulja ili takođe i u uljnim firnisima.

Da se postigne ovo polimerizaciono stanje bez pridodavanja stranih tela mora jedan deo obrađivanog lanenog ulja preći u polimerizacione produkte, koji se pojavljuju pri zagrevanju lanenog ulja na 200–300° i više, a drugi deo mora se prevesti u oksidacione produkte, koji pri zagrevanju na odgovarajuće visoku temperaturu pretrpe sami opet jednu polimerizaciju. Već se ustanovilo, da je za tok polimerizacije lanenog ulja u bitnom merodavna temperatura, pošto se polimerizacija kod niskih temperatura provodi intramolekularno, a naprotiv kod visokih temperatura t. j. na taj način, da se nezasićene masne kiseline jednog molekila sprežu sa onima drugih molekila na dvogubim vezama. (Marcusson, Zeitschrift für angewandte Chemie 1920, 1. sv. str. 231). Kakogod se to u stvari održavalo, jasno je da se moraju kod visokih temperatura pojaviti polimerizacioni produkti, koji služe za dobijanje gume. Dalje je jasno, da se pokraj toga moraju obrazovati oksidacioni produkti. Da li polimerizacija ovih oksidacionih produkata teče intramolekularno ili bimolekularno (između jednakih ili različitih molekula) sve jedno je. Ni u kojem slučaju ne mogu se čista lanena ulja samim kuvanjem, kod koje god se to temperature provodilo pretvoriti u onu gumu, koja bi se htela dobiti prema pronalasku, a da se se ne obrazuju takvi oksidacioni produkti. S druge

strane je jasno, da se samim duvanjem lanenog ulju ne može dobiti guma, koja bi se rastvarala u vrućem lanenom ulju. Duvano laneno ulje prelazi do duše iza dovoljno dugog obrađivanja u jedan gumasti produkt, koji u stanovitim slučajevima želatinira već kod 50—60°. Tako postali žele ne rastvara se u lanenom ulju. Ako se rastvori zagrevanjem u lanenom ulju, to se on pri ohlađivanju opet izlučuje, a kod zagrevanja na 250° rastvara se naglo i sam se zapaljuje. Naproti tome može se guma, koja se dobije prema pronalasku iza očvršćavanja topiti, a da se ne bi rastvarala i ostaje iza ohlađivanja rastvora, rastvorena u lanenom ulju.

Postupak se provodi na taj način, što se sastavni deo lanenog ulja, koji se ima prevesti u gumu, kuva uz pridodavanje srazmerno neznatnih količina vazduha ili kiseonika, dok se ne obrazuje guma. Laneno ulje može se ali kuvati kod odgovarajuće visoke temperature bez privođenja, pa se istom iza toga može duvati, čime se postižu naročito jasni konačni produkti. Konačno se mogu na uobičajeni način kuvana gusta ili stalna ulja prevesti naknadnim kratkim duvanjem kod podesne temperature u gumu, koja treba da se obrazuje prema pronalasku. Da bi se javili produkti oksidacije, dovoljna je u svakom slučaju količina vazduha ili kiseonika, koja je određena za duvanje, a koja iznosi oko 1 m³ vazduha na 30 kg prvobitno nezgusnutog lanenog ulja. Temperatura se kod svakog od ovih načina izvođenja mora podesiti prema svojstvima prerađivanih lanenih ulja, pa se dakle perthodno mora ustanoviti optima. Ona se mora izabrati tako visoka, da zgušnjavanje ulja usledi što brže, a da pri tome ne nastupi tamnije bojenje ili jače raspadanje. Preporučuje se, da se što je moguće brže pređu temperature ispod 200°, pri zagrevanju lanenog ulja odnosno da se što je moguće pre postigne temperatura od 300°. Proces polimerizacije može se sprovesti tako dugo, dok ohlađeni rastvor produkta daje još žele, koji se topi bez raspadanja i koji se rastvara a vrućem lanenom ulju, ili dok se žele u svakom slučaju ponovo ne rastvori u lanenom ulju pri zagrevanju na 250—300°. Ako se proces produžuje do obrazovanja ireversibilnog želea, to se produkti polimerizacije ne bi mogli upotrebiti kod ovog postupka.

Oksidativna polimerizacija može se ubrzati katalizatorima. Prednosno se kao takvi upotrebljavaju — kako je to uobičajeno kod proizvođenja gustih ili stalnih ulja i kuvanih firnisa — jedinjenja metalnih oksida, koja istovremeno dejstvuju kao sušeca sredstva, kao na pr. oksidi olova, mangana i kobalta. Katalitično ubrzanje reakcije nije nika-

ko nužno, a nije ni naročito korisno, pošto se obrazovanje gume pri navedenim uslovima vrši srazmerno brzo i bez ovih pridodatka. U svakom slučaju neke se katalitično dejstvujuće materije upotrebljavaju u srazmerno neznatnim količinama (primerice 0,25 težinskih delova olovnog oksida na težinskih delova obrađivanog ulja). Odgovarajuće obrađivano laneno ulje dobija sposobnost obrazovanja gume i u ovom slučaju od svog naročitog polimerizacionog stanja; pridodani sikativi ne treba da usled svog baziciteta dejstvuju želatinirajuće na laneno ulje. Da se može lanenom ulju dati sposobnost obrazovanja gume, koja se rastvara u lanenom ulju, proizvađanjem odgovarajućih polimerizacionih produkata, nije do sada bilo uopšte poznato. Nepoznato je b'o dakle i postupak, da je moguće tako vođeni proces polimerizacije ubrzati neznatnim količinama sikativa, koji ne bi bili dovoljni, da kod na običan način zagrevanog lanenog ulja izazovu želatiniranje.

Ako je zagrevanje završeno, to se pridodaju polimerizacioni produkti, celishodno bez prethodnog ohlađivanja u neobrađivano laneno ulje, koje služi kao rastvorno sredstvo ili u druga suva ulja ili uljne smeše, ili na mesto ovih u podesne firnise, pri čemu se dobro meša. Iza dobrog ohlađivanja razređuje se tako postala koloidalna smeša sa odgovarajućim količinama razređujućih sredstava na pr. sa lak-benzinom, iza čega se na uobičajeni način pridodaju sikativi.

Na opisani način dobiveni koloidalni rastvori polimerizacionih produkata iz lanenog ulja bivaju na nepoželjni način podvrgnuti promenama, ako u stanovitim okolnostima dođu u dodir sa bazisnim anorganskim pigmentima; može najprije nastati obrazovanje grumenja, a iza toga skrućivanje cele mase. Ovaj nadostatak da se odstraniti tim da se organske kiseline, koje se nalaze u zgusnutom lanenom ulju usled oksidativne polimerizacije, preesteruju pomoću jedno — ili viševalentnih alkohola, na pr. glicerina. To se može provesti pred ili iza rastvaranja zgusnutog dela ulja u rastvornom sredstvu t. j. u nezgusnutom delu ulja. Celishodno provodi se preesterovanje samo toliko da zasićenost kiseline u rastvoru padne ispod 10. Tako dobiveni produkt daje iza pridodavanja razređujućih sredstva i sikativa jedan firnis, koji potpuno podnaša i bazisne anorganske pigmente.

Polimerizacioni produkti proizvedeni na opisan način mogu se rastvarati mesto u čistim uljima ili uljnim firnisima i u uljnim lakovima, koji poslažu ukuvavanjem ili topljenjem prirodnih ili umetnih smola sa lanenim uljem. Osim toga mogu se kao rastvorna sredstva upotrebljavati i masna ulja. I iz ovako proizvedenih smeša, može se

proizvesti firnis pridodavanjem podesnih razređujućih sredstava i sikativa sa ili bez prethodnog preesterovanja prisutnih organskih kiselina.

Firnis, koji obrazuju predmet pronalaska, kao i boje sa njima proizvedene, hvataju se za poroznu usisavajuću osnovu, a da se ova ne mora prethodno naročito pripravlјati, već iza jednog najviše dva premazivanja; boje pokazuju pri odgovarajućoj srazmeri firnisa prema utrlјanim suvim bojama glatku i sjajnu površinu. Premazivanje se suši već iza 1—2 sata, tako da se može po drugi put premazivati i ako se prvo premazivanje nije potpuno osušilo. Firnisi i pomoću njih proizvedene uljne boje suše se i u debelim slojevima bez obrazovanja nabora ili drugih nedostataka površinske strukture. Premazivanja sa firnisom i uljnim bojama pokazuju znatno veću otpornost prema vodi, atmosferi, kiselinama i alkalijama od normalnog laneno-uljnog firnisa i boja sa normalnim laneno-uljnim firnisom. Firnisi, koji su na mesto sa lanenim uljem ili laneno-uljnim firnisom i t. sl. proizvedeni sa uljnim lakom, naročito sa laneno-uljnim lakovima, daju još sjajnija, otpornija i stalnija premazivanja, kako sami za sebe, tako i pomešani sa utrlјanim suvim bojama.

Patentni zahtjevi:

1. Firnisi, naznačeni time, što se sastoje iz koloidalnih rastvora visokomolekularnih polimerizacionih produkata lanenog ulja u samom lanenom ulju odnosno u drugim uljima sa dovoljnom sposobnošću sušenja, ili u laneno-uljnim firnisima odnosno u drugim uljnim firnisima.

2. Postupak za proizvodnju koloidalnih rastvora po zahtevu 1, naznačen time, što se jedan manji ili veći sastavni deo lanenog ulja dovode u takovo polimerizaciono stanje, da se proba izvođena iz zgusnutog lanenog ulja skrućava iza ohlađivanja u produkt, koji se rastvara u vrućem lanenom ulju i da se produkt zagrevanja rastvara koloidalno u neobrađenom lanenom ulju ili u drugim suvim uljima ili uljnim smešama ili u uljnim firnisima.

3. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 2, naznačen time, što se jedan sastavni deo lanenog ulja, koji se ima zgusnuti prevede u polimerizacione produkte, koji se dobivaju zagrevanjem lanenog ulja na 200—300°

i više, a drugi deo da se prevede u oksidacione produkte, koji se sami pri zagrevanju podvrgavaju opet jednoj polimerizaciji.

4. Oblik izvođenja po zahtevu 2 i 3, naznačen time, što se sastavni deo lanenog ulja koji se zagrevanjem zgušnjava, kuva uz pridodavanje srazmerno neznatnih količina vazduha ili kiseonika, dok se ne obrazuje guma.

5. Oblik izvođenja po zahtevu 2 i 3, naznačen time, što se sastavni deo lanenog ulja, koji se zagrevanjem zgušnjava, kuva celishodno bez pristupa vazduha i istom iza toga duva.

6. Oblik izvođenja po zahtevu 2 i 3, naznačen time, što se na uobičajeni način proizvedena gusta ili stalna ulja duvaju, dok se ne obrazuje guma.

7. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 4—6, naznačen time, što količina privođenog vazduha ili kiseonika za obrazovanje oksidacionih produkata, a koje su određene za duvanje, iznosi oko 1 m³ vazduha na 30 kg prvobitno nezgusnutog lanenog ulja.

8. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 2 i 5, naznačen time, što pri zagrevanju lanenog ulja što je moguće brže prelaze temperature ispod 200°, odnosno da se što brže postiže temperatura od 300°.

9. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 2—8, naznačen time, što se obrazovanje gume ubrzava pridodavanjem, tako neznatnih količina katalitično dejstvujućih materija, naročito sikativa, da ove količine nisu dovoljne za želatiniranje na uobičajeni način zgusnutog lanenog ulja.

10. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 2—9, naznačen time, što se organske kiseline, koje se nalaze u zgusnutom lanenom ulju usled oksidativne polimerizacije preesteruju pre ili iza rastvaranja zgusnutog sastavnog dela ulja u rastvorenom sredstvu za koje je upotrebljen na zgusnuti sastavni deo ulja, sa jedno ili viševalentnim alkoholima, pri čemu se sa ovim preesterivanjem ide tako daleko, dok zasićenost kiseline u rastvoru ne padne ispod 10.

11. Oblik izvođenja prema zahtevu 2—10, naznačen time, da se zgusnuti produkt, dobiven oksidativnom polimerizacijom rastvara u uljnim lakovima na mesto u čistim uljima ili uljnim firnisima.

