

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (5)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Septembra 1930.

PATENTNI SPIS BR. 7303

H. Römmler Aktien-Gesellschaft, Berlin, Spremberg—Nemačka.

Postupak za izradu i potpuno sabijanje sabijenih masa.

Prijava od 17. oktobra 1929.

Važi od 1. januara 1930.

Traženo pravo prvenstva od 17. oktobra 1928. (Austrija).

Pronalazak se odnosi na postupak za izradu sabijenih masa iz proizvoda od kondenzovanja karbamid-formaldehida i vlakana (sa ili bez dodataka popunjujućih sredstava) i sastoji se u suštini u tome, da se kao vezujuće sredstvo upotrebljuju mešovite smole, kako postaju kondenzovanjem karbamida sa formaldehydom u jako kiselim rastvoru pod istovremenim ili jedno za drugim obrazovanjem thiokarbamid-formaldehida od kondenzacionog proizvoda. Postupak vodi ka sabijenim masama, koje, sabijene pod odgovarajući visokim pritiskom, daju pri vrlo kratkom trajanju sabijanja, bele ili providne postojane na svetlosti kaplupne oblike (proizvede dobivene presovanjem), koji u svemu odgovaraju i najtežim zahtevima, bez potrebe hlađenja oblika (mase brzog presovanja). Ovaj rezultat nastaje poglavito usled toga, što kondenzovanje karbamida i formaldehida u jako kiselim rastvoru, pod istovremenim ili jedno za drugim obrazovanjem thiokarbamid-formaldehidnog kondenzacionog proizvoda, pruža mogućnost da se reakcija između karbamida i formaldehida tako sprovodi, da kondenzovanje što je moguće potpunije teče i da vodi proizvodima, što je moguće više polimerizovanim, pri čemu istovremeno postaju i visoko polimerizovani thiokarbamid formaldehydni kondenzacioni proizvodi tako, da se hemiski proces polimerizovanja svršava potpuno u pripremanju i vrelo presovanje u suštini služi još samo mehanič-

kom davanju oblika. Pri tome se još potpomaže i ubrzava dovršenje polimerizovanja za vreme procesa presovanja, u koliko se ono uopšte može još vršiti.

Drugi rezultat pronalaska je dobivanje presovanih mešavina ove vrste u prostom postupku, koji se cilj time postiže, što se vlakna unose u kiseli rastvor mešovite smole i smeša se neposredno suši do sposobnosti za mljevenje. Tako dobiven prašak se dosušuje do postizanja one neznatne sadržine vode, koja upravo još dopušta tečno stanje mešavina, u presi, koje sadrže tako visoko polimerizovane proizvode kondenzovanja. Ovaj način rada vodi ne samo ka presovanim materijama sa posve jednakom strukturom, nego i istovremeno potpomaže težnju, da se hemiski proces u stadiumu pripremanja tera što dalje, budući da polimerizovanje smola, kondenzovanih u jako kiseloj reakciji, znatno napreduje za vreme sušenja.

Najveće uprošćenje načina rada može biti ovde postignuto time, što se ostavlja samom sebi obrazovanje mešovitih smola, koje postaju u kiselim rastvoru u samim vlaknima tako, da mešavina brzog presovanja biva proizvedena u jednom jedinom radnom toku.

Koristan postupak za proizvođenje mešovitih smola, koje prema pronalasku služe kao vezujuće sredstvo, sastoji se u glavnom u tome, što se pušta da dejstvuje manje od dva molekula (prvenstveno $1\frac{1}{2}$ molekul)

formaldehida na 1 molekil karbamida pri većoj koncentrisanosti vodoničnih jonova, no što odgovara petovalentnom fosforu, pod istovremenim ili jedno za drugim sledećim obrazovanjem thiokarbamid-formaldehid proizvoda kondenzovanja.

Nađeno je, da je reakcija između karbamida i formaldehida u toliko energičnija, u koliko je manja sadržina formaldehida i u koliko je veća koncentrisanost vodoničnih jonova u reakcionoj mešavini. Reakcija se vrši najživlje, ako se komponente dovedu u odnos $1\frac{1}{2}$ molekila formaldehida na 1 molekil karbamida i bude izabrana veća koncentrisanost vodoničnih jonova, no što odgovara petovalentnom fosforu. Kod takvih koncentrisanosti vodoničnih jonova i kod takvog molekularnog odnosa reakcionih komponenata, postaju već posle kratkog kuvanja reakcione mešavine, koje bi želatinisale u belu masu, koja se ne da dalje obrađivati. Iznenadjući mogu sada karbamid i formaldehid i u tako kiselom medijumu (čak pri povećanoj koncentrisanosti vodoničnih jonova) pri odnosu od $1\frac{1}{2}$ molekila formaldehida na 1 molekil karbamida da se kondenzuju u tečne smole, koje se sa vlaknima daju preraditi u odlične praškove za presovanje, ako se istovremeno ili po karbamid-formaldehid kondenzovanju pusti da se izvrši i thiokarbamid-formaldehid kondenzovanje. Ka najboljim rezultatima se dolazi, ako se i thiokarbamid-formaldehid proizvod kondenzovanja proizvodi pod unošenjem ishodnih materija u odnosu $1\frac{1}{2}$ molekila formaldehida na 1 molekil thiokarbamida.

Ako se radi pod ovim uslovima postupka i ako se stavi zajedno mešovita smola od po jednog molekila thiokarbamida na jedan molekil karbamida, to se može na dva razna načina dospeti ili ka neprovidnim ili ka providnim presovanim materijama.

Do sada nepoznata bela ili veoma mutna smola, koja se daje preraditi u jako neprovidne kalupne oblike, daje sledeći način rada: ka belom rastvoru smole koji postaje kratkim kuvanjem iz rastvora karbamida i formaldehida u odnosu od $1\frac{1}{2}$ molekila formaldehida na 1 molekil karbamida pri koncentrisanosti vodoničnih jonova većoj, no što odgovara petovalentnom fosforu, dodaje se rastvor thiokarbamida i formaldehida u odnosu od $1\frac{1}{2}$ molekila formaldehida na 1 molekil thiokarbamida. Sad se zagreva reakciona mešavina dotle, dok ne bude obrazovana mešovita smola, koja se više ne daje mešati sa vodom, ali u toploti ostaje u rastvoru kao bela ili jako neprovidna mešovita smola.

Da bi se pak došlo do vezujućeg sredstva, koje daje prosijavajuće kalupne obli-

ke, postupa se tako, da se thiokarbamid i formaldehid, u odnosu od 3 molekila formaldehida na jedan molekil thiokarbamida, rastvore u toploti, posle čega se pri većoj koncentrisanosti vodoničnih jonova, no što odgovara petovalentnom fosforu, reakcionoj mešavini u kuvanju dodaje jedan molekil karbamida. Ova mešavina, koja ostaje iznenadjući bistra kao voda, kuva se dotle, dok se ne obrazuje smeša smole, koja se sa vodom više ne meša ali u toploti ostaje u rastvoru kao bistra mešovita smola.

Na jedan ili drugi način proizveden beo ili bistar rastvor smole meša se zatim dobro u kakvoj snažnoj napravi za gnječenje, sa vlaknima, bez promene koncentrisanosti vodoničnih jonova i bez dodatka formaldehidnih vezujućih sredstava.

Pošto mešavina postane relativno suva, suši se prvenstveno pri temperaturi između 90° i 100°C , sa ili bez upotrebe mehaničkih pomoćnih sredstava (obrtnih doboša, zagrejanih valjaka ili tome sl.) u datom slučaju i u vakuumu, zalim melje i ponovo definitivno suši, dok ogled u vreloj presi ne pokaže još potrebno tečno stanje, ali da može da ostavi presu posle vrlo kratkog trajanja presovanja, nehladen bez mehurova. Pokazalo se, da je ovo stanje dostignuto ako je sadržina vode toliko opala, da ogled praška, pri temperaturi od približno 100° , dalje sušen trpi samo još gubitak u težini od oko 5 %.

Da bi se ostavilo samom sebi obrazovanje smolastih kondenzacionih proizvoda u samom vlaknu, nalapaju se vlaknaste materije korisno sa odgovarajući zakišeljanim rastvorom od po jednog molekila karbamida i thiokarbamida na tri molekila formaldehida i zatim se u zalvorenom sudu pod snažnim kretanjem zagreva do postajanja mešovite smole. Dalji postupak uzima ranije opisani tok. Ovom obliku izvođenja pridolazi praktično vrlo veliki značaj, jer se ovim uspeva, da se proizvodi presovani materijal na tehnički najprostiji način izbegavajući sopstvenu aparaturu za kondenzovanje. Istovremeno se time, što smolasti kondenzacioni proizvodi postaju u samom vlaknu, obezbeđuje najbolje mešanje i prožimanje smolastih kondenzacionih proizvoda sa vlaknastom materijom.

Kao vlaknaste materije mogu biti upotrebljene celuloze svih vrsta, dalje pamuk, visokozna veštačka svila, azbest i tome sl. Dodatak azbesta znatno povećava postojanost u toploti i sigurnost usijanja.

Praškovi za presovanje mogu na proizvodnom mestu izvođenja biti sa proizvodnim mineralnim ili organskim bojama obojeni odn. ispunjeni ili prekriveni.

Isto tako mogu mešavinama biti dodate male količine masnih materija.

Praškovi za presovanje, izvedeni prema opisanom naročitim oblicima izvođenja pro-nađenog postupka, zahtevaju skoro isto trajanje presovanja kao poznate phenol-formaldehid-mešavine sa brzim presovanjem. Polazi za rukom, da se na vreloj presi, pri specifičnom pritisku od 150—300 kgr/cm² i trajanju presovanja od oko jedne minute dobiju presovani delovi od 3 mm debljine, koji potpuno zadovoljavaju elektrotehničke propise za izolujuća sredstva. Presovani proizvodi se korisno podvrgavaju naknadnom sušenju za vreme od 12—20 časova po mogućnosti pri slaboj struji vazduha ili u slabom vakuumu pri temperaturi od 80°—100°C, Temperatura presovanja iznosi oko 140°—180°C na površini matrice.

Pošto je ne samo trajanje presovanja nego i temperatura presovanja slična radnim uslovima pri presovanju phenol-formaldehidnim mešavinama za brzo presovanje, može se napred opisani materijal zajednički presovati sa phenol-formaldehidnim mešavinama za brzo presovanje. Ovo zajedničko presovanje, sprovede se naročito onda, kad je u pitanju postizanje šarenih mešovitih efekata.

Tako izvedene materije za presovanje mogu naći primenu za sve ciljeve tehnike presovanja. One nadmašuju kondenzacione proizvode phenol-formaldehida ne samo u izgledu, nego imaju i znatno višu alkalnu postojanost od njih. Dok na pr. kod poklopca prekidača, presovanog iz phenol-formaldehid materijala za presovanje, ako se poklopac podvrgne dejstvu isparenja koncentrisanog amonijačnog rastvora za vreme od 24 časa, vrednost Megohma spada od 160.000 na 1200, doli se pak ova vrednost kod presovanih tela izvedenih prema napred opisanom postupku uopšte ne menja posle 24 časa i spada tek po petodnevnom uticaju amonijačnih isparenja od 160.000 Megohma na 2300 Megohma, za koje vreme kod phenol-formaldehid mase ova vrednost spada na 50 Megohma. Ova nadmoćnost je od velikog značaja za sve veće širenje primene presovanog materijala u elektrotehnici u cilju dostizanja što je moguće bolje zaštite od dodira.

Izolaciona sposobnost jednog tako izvedenog presovanog dela je tako dobra, da po 24 časovnom ležanju u vodi pokazuje izolacionu otpornost od 175.000 Megohma.

Primeri izvođenja:

1. 60 težinskih delova karbamida (1 molekil) rastvaraju se u 125 težinskih delova vodenastog rastvora formaldehida, koji sadrži 36 težinskih procenata formaldehida, (1½ molekil), posle čega se dodaje

0,3 gr. oksalne kiseline. Posle kratkog zagrevanja sadržina suda postaje bela, posle čega se dodaje rastvor od 76 težinskih delova thiokarbamida (1 molekil) na 125 težinskih delova vodenastog 36% formaldehid rastvora (1½ molekil). Sadržina suda već sklona želatinisanju postaje ponovo tečna dodavanjem thiokarbamid-formaldehid rastvora. Zatim se reakciona mešavina kuva 15 do 30 minuta u naročitom sudu. Pri hlađenju bi se dobila hidrofobna bela smola. Beli rastvor se sada, u svakom slučaju po razblaživanju, meša sa 136 težinskih delova celuloze i dobro se gnječi u aparatu za mešanje i gnječenje. Posle ovog ostavlja se mešavina 24 časa pri običnoj temperaturi sama sebi i tada se suši u sušnici pri temperaturi od 90—100°C. Posle više časova proizvod se melje i dalje suši dok se ne postigne zahtevana podobnost za presovanje.

Presovanje se vrši lako pri temperaturi od 140—180°C na površini matrice i pri specifičnom pritisku od oko 200 kgr/cm² ne samo u kalupima, koji se ispunjuju nego i u kalupima koji gnječenjem odsecaju materijal. Preporučuje se, da se roba za presovanje naknadno suši još 12—20 časova u prostoru sa temperaturom od 80—100°C pri slabom kretanju vazduha ili u slabom vakuumu.

Prema ovom primeru mogu se izrađivati neprovidni ili dodatkom neznatne količine bele zemljane boje (na pr. cinkovog oksida) beli kalupni oblici.

2. 76 težinskih delova thiokarbamida (1 molekil) rastvaraju se u 250 težinskih delova vodenastog rastvora formaldehida (3 molekila), koji sadrži 36 težinskih procenata formaldehida. U vreli rastvor se unosi 1—2 gr. oksalne kiseline, čime se koncentrisanost vodoničnih jonova podešava na trovalentni fosfor, i zatim se unosi 60 težinskih delova (1 molekil) karbamida (na mesto navedene količine oksalne kiseline može se upotrebiti odgovarajuća količina aluminium sulfata ili kakve druge supstance, koja u ovoj reakcionoj mešavini izdvaja istu ili sličnu količinu vodoničnih jonova).

Posle kratkog vremena obrazuje se iz ostalog rastvora povidnog kao staklo viskozni proizvod, koji se meša sa 136 težinskih delova celuloze. Pošto se dobro izmeša u aparatu za gnječenje masa se prvo suši pri običnoj temperaturi, a zatim pri temperaturi od 90—100°C doli, dok prašak za presovanje ne pokaže potrebnu podobnost za presovanje.

Tako dobiven proizvod može pri specifičnom pritisku od oko 200 kgr/cm² i temperaturi za presovanje od oko 140—180°C na površini matrice da se presuje u pro-

sijavajuće kalupne oblike svih vrsta. Dobro je da se presovana tela po presovanju, poglavito radi povišenja postojanosti u toploti, naknadno suše u prostoru za sušenje od 80—100°C pod blagom strujom vazduha ili u slabom vakuumu.

Presovana tela odgovaraju potpuno elektrotehničkim propisima za izolujuće materije i dostižu jačinu na kidanje od 1000 kgr/cm² i preko toga.

Umesto 136 težinskih delova celuloze može u okviru oba napred navedena primera izvođenja da se upotrebi ista količina azbesta. Prerađivanje se vrši na isti način. Tako izvedena presovana tela odlikuju se još većom postojanošću u toploti odn. usijanosti. Stoga se može mešovitim smolama kao vlaknasta materija dodavati vuna, pamuk ili radi postizanja naročitih efekata viskozna veštačka svila ili bakarna veštačka svila.

3. 76 težinskih delova thiokarbamida (1 molekil) rastvaraju se u 250 težinskih delova 36% vodenastog rastvora formaldehida (3 molakila). Rastvoru se dodaje 1—2 gr oksialne kiseline i na ovo 60 težinskih delova karbamida (1 molekil). Sa ovim rastvorom se u kakvoj zatvorenoj napravi za mešanje i gnječenje dobro ugnječe 136 težinskih delova vlaknaste materije pod istovremenim zagrevanjem za vreme od 1/2—1 časa, posle čega se masa dalje postupa kao što je opisano u primerima 1 i 2.

Sušenje mešavina kondenzacionih proizvoda i vlaknatih materija može i tako biti preduzeto, da vlažne mešavine po napuštanju naprave za mešanje i gnječenje budu neposredno upućene na zagrevanje valjke i da na ovima ostanu pri temperaturi od 90—100°C do postizanja potrebnog stepena osušenosti. Tako dobiveni slojevi se zatim i melju i presuju.

Radi postizanja raznovrsnih šarenih efekata može mešavina za brzo presovanje iz phenol-formaldehida da se prerađuje dalje zajedno sa praškom za presovanje, kao što se to radi prema jednom od ranije napisanih primera. Radi ovoga se iz obeju masa za presovanje prvo hladno presuju zajedno čvrsti komadi, koji se zatim unose u matricu, upotrebljenu za vruće presovanje. Na ovaj način postaju veoma lepi šareni presovani delovi, koji daju izgled mramora i drugog ukrasnog kamena svih vrsta.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu presovanih masa iz karbamid-formaldehidnih kondenzacionih proizvoda i vlakana sa ili bez dodavanja ispunjujućih sredstava naznačen time, što se kao vezujuće sredstvo upotrebljuju mešovite smole, koje postaju kondenzovanjem

karbamida sa formaldehydom u jako kiselom rastvoru pod istovremenim ili sledećim obrazovanjem thiokarbamid-formaldehid kondenzacionog proizvoda.

2. Postupak za izradu mešavina za presovanje po zahtevu 1 naznačen time, što se mešaju vlaknaste materije sa rastvorima mešovitih smola, i što se masa zatim suši i melje.

3. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 2 naznačen time, što se obrazovanje smolastih kondenzacionih proizvoda u vlaknima ostavlja samom sebi.

4. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1—3 naznačen time, što se radi izrade mešovitih smola ostavlja da utiče manje od dva molekila najbolje 1 1/2 molekil, na 1 molekil karbamida pod istovremenim ili sledećim obrazovanjem thiokarbamid-formaldehid kondenzacionog proizvoda pri većoj koncentrisanosti vodoničnih jonova, no što odgovara petovalentnom fosforu.

5. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 4 naznačen time, što se rastvoru smole, koji posle kratkog kuvanja postaje beo, dobivenom iz rastvora karbamida i formaldehida u razmeri od 1 1/2 molekila formaldehida na 1 molekil karbamida sa većom koncentrisanošću vodoničnih jonova, no što odgovara petovalentnom fosforu, dodaje rastvor thiokarbamida i formaldehida u odnosu od 1 1/2 molekila formaldehida na 1 molekil thiokarbamida i reakciona mešavina se dalje zagreva do obrazovanja mešovite smole, koja se više ne meša sa vodom, ali u toploti ostaje u rastvoru kao bela ili neprovidna masa.

6. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 4 naznačen time, što se vrelom rastvoru thiokarbamida i formaldehida u odnosu od 3 molekila formaldehida na 1 molekil thiokarbamida pri većoj koncentrisanosti vodoničnih jonova, no što odgovara petovalentnom fosforu, dodaje 1 molekil karbamida i reakciona mešavina se zagreva, dok se ne obrazuje mešovita smola, bistra kao voda, koja se više ne daje mešati sa vodom, ali u toploti ostaje u rastvoru.

7. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1—6 naznačen time, što se pri temperaturi od 90—1000°C predhodno osušena mešavina od vezujućih sredstava i vlakana naknadno suši pri temperaturi od skoro 100°C dok stepen vlage toliko ne opadne, da uzeta proba pri ovoj temperaturi i dalje sušena pretrpi još samo oko 5% gubitka u težini.

8. Postupak za izradu presovanih delova iz materije ili praškova za presovanje po zahtevu 1—7 naznačen time, što se vrši vrelo presovanje pri specifičnom pritisku od 150—300 kgr/cm² u neohlađenim kalu-

pima, posle čega se presovani delovi izlažu naknadnom sušenju pod vazdušnom strujom ili u vakumu.

9. Oblik izvođenja postupka po zahtevu

8, naznačen time, što se masa za presovanje zajedno sa phenol-formaldehid mešavinama za presovanje presuje u kalupne oblike.

UPRAVA ZA ZAŠTITU

INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (3)

Izdan 1. Oktobra 1930.

PATENTNI SPIS BR. 7376

Deutsche Hydrierwerke Aktiengesellschaft, Berlin-Charlottenburg,
Nemačka.

Postupak za izvođenje biokemijskih procesa.

Prijava od 4. jula 1928.

Važi od 1. marta 1930.

Već je tehnički iskorišćen čitav niz poznatih biokemijskih procesa, naročito procesa vrenja, na pr. prevrtanje ugljenih dioksida pomoću kvasca i bakterija radi proizvodnje etanola, propanola, butanola, pentana, olečne kiseline, buterne kiseline i t.d. Ovo vrenje se sprovođe pomoću čitavih kalupa posredstvom vrata ili pomoću mikroskopskih mehanizama.

Za dobijanje koncentrat vrenja poznatih procesa služe opšte uobičajene metode u bakteriologiji (Kohova metoda razbijanja, metoda pluća, postupak dajem po Burri-u, kulture kapljica i t.d.). Tako su se bakterije tipa *Bacillus butylicus* Filt. trošile za istovremeno izvođenje acetona i visokih alkohola. Ovaj postupak je tehnički nezavršen, pošto su bakterije veoma osjetljive prema infekcijama, pošto pri normalnoj koncentraciji materije u vrenju daju vrlo niski izdojke, pošto rade samo pri apsolutnom isključenju vazduha (anaerobno), pošto ne mogu da svare belančevine iz materijala u vrenju i stoga zahtevaju skupu dodatku kvasca dobijenog sa *Tyrodix* lezima. Većina broj drugih bakterija (Zentralbl. f. Bakteriologie u Abt. XXIII Bd. 3, 333-339) pokazuju slične neugodne one zahtevaju pre toga prethodno povlačenje belančevina celog materijala za prevrtanje pomoću *Aspergillus oryzae* za vreme od 3-4 dana, da bi se postiglo uvećanje izdojke pri normalnoj koncentraciji. Dalje se predlaže za izvođenje butanola

i acetona upotreba bakterija otpornih prema toploti (D.R.P. 445982), isto kao što je već pre toga Schardinger koristio bakterije tipa *Sacchaributylicus mobilis* nov li- quofaciens, koje proizvode butanol (Zentralblatt f. Bakt. II. Abt. XVIII Bd. 3, 748-671). Ovaj postupak je nezavršen, pošto se povećava izbor bakterija veoma nepo- sposobnih za dejstvo. Ako se matice kalupi 100 °C-ova pri 90-100° sa nesklisanim kulturama bezkvasa, to su vrlo osjetljive u toploti odmah odahnu ili budu ubijene, među kojima se bez navedene tehnike najsposobnije vrste. Ako ove ćelije sada budu ga- leane nekoliko dana i tada budu izložene postupanju toplotom, to bivaju osu- sušene kulture, u kojima je obnavljanje kulture kolonije proizvode vrenja, koje daju, sadrže najsposobnije bakterije, najviše oslabljene ili ubijene, pošto privremeno butanol pri to- ploti kvasca deluje kao vrlo jak antisepti- kum, samo takve kulture mogu preživeti zagrevanje, u kojima su odrasle bakterije sa malom sposobnošću za dejstvo, koje su tako malo produktivne vrenja (butanol) u- bravnile, da njihovo antiseptično dejstvo pri toploti kvasca nije dovoljno za ubija- nje bakterija. Stvarno vodi ova regresivna selektivna metoda za bakterijama, koje su veoma osjetljive prema infekcijama i samo lišakove male koncentracije (npr. 5-8% kultura: Industrial and Engineering Che- mistry, Okt. 1927, 5, 1147) mogu prevati za iskorišćenje od približno 1% acetona

