



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

251781

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 20 12 84
(21) PV 10090-84

(51) Int. Cl.⁴
C 10 C 3/04//
C 09 D 11/12

(40) Zveřejněno 18 12 86

(45) Vydáno 15 07 88

(72) Autor vynálezu

SZCZUREK TERESA, KRAKOV, SLUSARCZYK ALICJA,
BOLEK ALINA ing., CHRZANOV, KOSSOWICZ LUDWIK dr. ing., KRAKOV (PLR)

(73) Majitel patentu

INSTYTUT TECHNOLOGII NAFTY, KRAKOV (PLR)

(54) Způsob výroby vysokotajících asfaltů s intenzivním černým zbarvením

Vysokotající asfalty s intenzivně černým zbarvením se získají přidáváním odpadního kaučuku obsahujícího saze ve množství 10 až 80 hmotnostních dílů do extraktu získaného při rafinaci ropných destilátů selektivními rozpouštědly a/nebo do extraktu z rozpouštědlové rafinace zbytkových olejů v množství 20 až 90 hmotnostních dílů při teplotě 250 až 360 °C za podmínky, aby směs obsahovala sazí hmotnostně alespoň 3 %, tato směs se podrobí oxidaci vzduchem až do dosažení teploty bodu měknutí, měřené způsobem prstenec kulička alespoň 110 °C a penetrace 0 mm/10 při teplotě 25°C.

Vynález se týká způsobu výroby vysokotajících asfaltů s intenzivním černým zbarvením používaných například pro výrobu grafických barev.

Pro výrobu grafických barev se používá drobných asfaltů s vysokou teplotou tání charakterizovaných teplotou měknutí, stanovenou způsobem prstenc - kulička, nad 130 °C, penetrací při teplotě 25 °C ne vyšší než 0 mm/10 a obsahem parafinů hmotnostně pod 1,5 %.

S výjimkou shora uvedených základních vlastností asfaltů pro grafické barvy je podmínkou jejich použitelnosti získání vhodných barev a stanovení jejich funkčních vlastností. Hlavním kritériem pro posuzování je intenzita černě, ostrost kontur, prorážení barvy papírem, odolnost barvy proti otěru a trvanlivost.

V praxi se pozoruje, že pro výrobu grafických barev je možné použít přírodních asfaltů typu Gilsonit, asfaltů s vysokou teplotou tání získaných oxidací vzduchem zbytků po destilaci naftalenových olejů a asfaltů z extrakce destilačních zbytků propanem.

K získání grafických barev s intenzivní černou barvou se do barvy přidávají saze, které spolu s asfaltem vytvářejí hlavní složku grafické barvy. V současné době ložiska naftenu a olejů s nízkým obsahem parafinu jsou malá a asfalty vyráběné na jejich bázi jsou dostupné hlavně na jihoamerických trzích.

Výroba uhlíkové černě pro grafické barvy vyžaduje použití hodnotných olejů ze surové ropy a dehtů z uhlí a zavádění uhlíkové černě do výroby grafických barev vyžaduje přídavné operace míchání za prodloužení výrobní doby a za zvýšení investičních nákladů.

Zavádění uhlíkové černě do grafických barev zhoršuje pracovní podmínky v důsledku prášení a je zapotřebí používat přídavných zařízení.

Zjistilo se, že je možné získat drobné asfalty s vysokou teplotou tání obsahující dokonale dispergovanou uhlíkovou čern, vhodné pro grafické barvy za použití pro jejich výrobu kaučukových odpadů obsahujících saze a extraktů získaných jako vedlejší produkt při rafinaci minerálních olejů selektivními rozpouštědly.

Podle způsobu známého z polského patentového spisu číslo 97 435 se získá homogenní směs kaučukových odpadů s asfaltem zahříváním kaučukových odpadů na teplotu 250 až 400 °C v přítomnosti ropného asfaltu, minerálních olejů a těžkých olejů ze zpracování uhelných dehtů. Skupinou minerálních olejů se míní extrakty olejů selektivními rozpouštědly, s výhodou furfurolové extrakty.

Řešení také zahrnuje způsob rozkladu kaučukových oxidačních produktů, s výhodou po smíšení s asfaltem nebo s extrakty selektivní rafinace, přičemž obsah kaučukových rozkladných produktů v oxidační směsi je hmotnostně 0,1 až 40,0 %. Polský patentový spis číslo 100 302 popisuje způsob izolace modifikovaných asfaltů smícháním oxidovaných ropných asfaltů s produkty destrukce kaučukových odpadů nebo oxidací předem připravené směsi asfaltů z ropných zbytků a produktů odbourání kaučuku, přičemž obsah odbouraného kaučuku ve směsi je hmotnostně 1 až 40 %.

V uvedených patentových spisech přísada kaučukových odpadů do asfaltu plastifikuje asfalt, snižuje jeho teplotu bodu křehnutí, zvyšuje penetraci a zvětšuje interval mezi teplotou křehnutí a teplotou měknutí.

Způsob přípravy asfaltu podle vynálezu je založen na tom, že se kaučukové odpady a použité kaučukové produkty obsahující alespoň hmotnostně 6 % uhlíkové černě - sazí - podrobí tepelnému odbourání v prostředí olejů po rafinaci ropy při teplotě 250 až 360 °C, s výhodou 270 až 310 °C.

Jakožto odpadního kaučuku je možno použít použité kaučukové produkty, jako pneumatiky, kaučukové hadice nebo kaučukové odpadky kaučukářského a obuvnického průmyslu. Nejlepších výsledků se dosahuje za použití kaučukového odpadu na bázi přírodního kaučuku, butadienstyrenového kaučuku, butadienového kaučuku, isoprenového kaučuku a jejich směsí.

Odpadní kaučuky ve hmotnostním množství 10 až 80 dílů, s výhodou 40 až 70 dílů obsahující saze se zavádějí do extraktu získaného při rafinaci ropných destilátů a/nebo do extraktu rozpustných zbytků po rafinaci ropy o kinetické viskozitě nad $8 \text{ mm}^2/\text{s}$ při teplotě 100°C , s výhodou $16 \text{ mm}^2/\text{s}$ ve hmotnostním množství 20 až 90 dílů, s výhodou 30 až 60 dílů za teploty 250 až 360°C , s výhodou 270 až 310°C . Pak se směs vystaví oxidaci vzduchem až do získané teploty bodu měknutí asfaltu 110 až 160°C , s výhodou 135 až 155°C , měřené metodou prstenec a kulička. Obsah odbouraného kaučuku v oxidované směsi má být takový, aby obsah sazí v hmotném asfaltu byl alespoň hmotnostně 3 %.

Asfalt získaný způsobem podle vynálezu je charakterizován intenzivně tmavým černým odstínem, snadno se mechanicky převádí na prášek, je lesklý a poskytuje v toluenu homogenní roztok. Grafické barvy, vyrobené za použití tohoto asfaltu mají některé přednosti ve srovnání s tiskovými barvami, vyrobenými na bázi tradičních asfaltů, například poskytují nesmazatelný tisk ostrých obrysů a silně černé barvy. Neprorážejí papírem a při jejich výrobě není zapotřebí používat sazí. Asfalt je křehký a dá se snadno mlít na prášek. Důležitou předností je možnost přípravy tiskových barev levným způsobem za použití dostupných odpadních látek.

P ř í k l a d 1

6 kg zbytku po extrakci furfurelem z rafinace vakuově destilované ropy o kinetické viskozitě $16 \text{ mm}^2/\text{s}$ při teplotě 100°C a o teplotě $+16^\circ\text{C}$ a 4 kg rozřezaných kaučukových pneumatik o obsahu sazí hmotnostně 15 % se po oddělení drátů mísí při teplotě 295°C až do vzniku homogenního produktu. Získaná směs se oxiduje vzduchem při teplotě 290°C ; tak se získá asfalt obsahující saze ve hmotnostním množství 10 % s těmito vlastnostmi:

teplota bodu měknutí, zjištěná metodou prstenec kulička 154°C
penetrace při teplotě 25°C - 0 mm/10
obsah podílů nerozpustných v benzenu - hmotnostně 3 %
zbytek po spálení - hmotnostně 2,5 %
barva - intenzivně černá

P ř í k l a d 2

50 kg odpadního kaučuku z pneumatik obsahujících hmotnostně 20 % sazí a 50 kg extraktu z rozpouštědlové rafinace zbytku nafty (z deasfaltizace zbytku parafinových olejů) o kinetické viskozitě $51 \text{ mm}^2/\text{s}$ při teplotě 100°C se mísí při teplotě 320°C po dobu jedné hodiny. Získaná homogenní směs se oxiduje vzduchem při teplotě 270°C . Tak se získá asfalt obsahující přibližně hmotnostně 15 % sazí s těmito vlastnostmi:

teplota bodu měknutí, zjištěná metodou prstenec - kulička 135°C
penetrace při teplotě 25°C - 0 mm/10
roztok v toluenu - homogenní
obsah podílů nerozpustných v benzenu - hmotnostně 2,5 %
zbytek po spálení - hmotnostně 1,7 %
barva - intenzivně černá

P ř í k l a d 3

Způsob přípravy tiskové barvy

Asfalt o vysoké teplotě tání ve hmotnostním množství přibližně 50 dílů se homogenizuje s aromatickým rozpouštědlem, s výhodou s toluenem. Asfalt se převede na prášek a pak se míchá s toluenem za získání homogenní směsi. Popřípadě se do získané směsi přidávají přídatné saze nebo jiné složky. Získaná tisková barva má tyto vlastnosti:

výtok z Fordova pohárku při průměru 4 mm - 44 sekund
velikost pevných částic - 15 mikrometrů
odolnost proti oděru - II řádu
pružnost - odpovídá standardu
odstín a čistota barvy: intenzivně černý výraznější než standard
modrý odstín
povlak s leskem

Připravená tisková barva poskytuje zlepšený tisk, který je intenzivně černý, ostrých obrysů, neprorážející, nelepavý a nečernící při dotyku.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby vysokotajících asfaltů s intenzivním černým zabarvením za použití procesu oxidace roztoku odbouraného kaučuku v asfaltech a v extraktech z rozpouštědlové rafinace ropy, získatelných oddělováním aromatických uhlovodíků a pryskyřic z rop selektivními rozpouštědly, vyznačený tím, že se odpadní kaučuk obsahující saze přidává ve množství 10 až 80 hmotnostních dílů do extraktů z rozpouštědlové rafinace ropy v množství 20 až 90 hmot. dílů získaných rafinační extrakcí aromatických uhlovodíků a pryskyřic z produktů vakuové destilace surové ropy a/nebo zbytků ropy po odasfaltování zbytků po vakuové destilaci surové ropy za použití selektivních rozpouštědel, o kinetické viskozitě nad $8 \text{ mm}^2/\text{s}$ při teplotě 100°C , za udržování teploty 250 až 360°C , načež se získaná směs obsahující hmotnostně alespoň 3 % sazí, podrobuje oxidaci až do dosažení teploty bodu měknutí, měřené metodou prstenec - kulička, alespoň 110°C a penetrace $0 \text{ mm}/10$ při teplotě 25°C .

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se odpadní kaučuky ve množství 25 až 70 hmotnostních dílů zavádějí do 75 až 30 hmotnostních dílů extraktů z rozpouštědlové rafinace ropy.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá extraktů z rozpouštědlové rafinace ropy o viskozitě $16 \text{ mm}^2/\text{s}$.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se odpadní kaučuk mísí s extraktem z rozpouštědlové rafinace ropy za udržování teploty 270 až 340°C .

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se oxidace rozkladných produktů kaučuku a extraktů z rozpouštědlové rafinace ropy provádí až do dosažení teploty měknutí, měřené metodou prstenec - kulička, 135 až 160°C .