

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

259577
(11) (B1)

{51} Int. Cl.⁴
C 10 M 111/06

(22) Prihlášené 22. 12. 86
(21) (PV 9695-86.E)

(40) Zverejnené 15. 03. 88

(45) Vydané 15. 03. 89

{75}

Autor vynálezu

HRONEC MILAN ing. CSc., MIKULEC JOZEF ing. CSc.,
KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc., BRATISLAVA

{54} Olejová zložka pre prípravu impregnačných olejov

1

2

Riešenie je možné využiť pri príprave ochranných prostriedkov na dreve, betón a iných pórovitých látok proti botnaniu a vlhkosti. Podstatou riešenia je, že olejová zložka je tvorená frakciou uhľovodíkov s teplotou varu 190 až 165 °C pri tlaku 101 až 1 kPa, teplotou vzplanutia vyššou ako 65 °C, obsahujúcou minimálne 5 % hmot. oligomérov nenasýtených uhľovodíkov a/alebo alkylovaných alebo arylovaných aromatických uhľovodíkov s priemernou mólovou hmotnosťou vyššou ako 280 g. mol⁻¹, ktorá vzniká pri polymerizácii frakcie alebo zmesi frakcií pyrolýzneho benzínu vriacej v intervale teplôt 50 až 250 °C a tlaku 101 kPa, alebo ich zmesí s kopolymérmi olefínov s počtom uhlíkov 2 až 5 a/alebo alfa, beta nenasýtených karboxylových kyselín alebo ich anhydridov s viac ako tromi atómami uhlíka v molekule.

Vynález sa týka olejovej zložky pre prípravu impregnačných olejov.

Zvyšovanie úžitkových vlastností výrobkov z dreva, cementu, keramických hmôt a iných vodou nasiakajúcich materiálov sa zabezpečuje rozličnými spôsobmi. Najčastejšie je to aplikácia náterových hmôt alebo impregnácia s materiálmi odolnými voči vode, vlhkosti a/alebo biologickým škodcom. Od impregnačných materiálov sa požaduje, aby mali vysokú adhéziu k zušľachťovanej látke a aby boli rezistentné k okolitému prostrediu, t. j. aby sa účinné zložky nevymývali alebo neprchali.

K tomuto účelu sa používajú vodné disperzie na báze kopolymérov vinylacetátu, akrylovej kyseliny, styrénu, butadiénu a iných polymerizovateľných monomérov. Takéto výrobky odolávajú vplyvu alkalického prostredia a vlhkosti, čo ich predurčuje i pre použitie na povrchovú úpravu rozličných podkladov so zásaditými vlastnosťami. Kopolyméry uvedených typov sa môžu aplikovať aj vo forme roztokov v organických rozpúšťadlách.

V obidvoch formách účinne znižujú nasiakavosť a zvyšujú povrchovú pevnosť zušľachtených materiálov. V mnohých prípadoch sa na zabezpečenie izolácie voči vode používajú nátery pripravené z dehtových, resp. iných olejov, ktoré obsahujú rozpustné vosky, asfalt, polyolefiny, resp. rozličné polymérne alebo kondenzačné produkty.

Pre špeciálne účely sa aplikujú penetračno-adhézne hmoty, ktoré sú obvykle kombináciou olejorozpustných ropných produktov ako asfaltov, voskov a parafrínov s polymérnymi prísadami majúcimi adhézne vlastnosti, napríklad kaučuky, kopolyméry olefinov s polárnymi monomérmi a podobne. Na ochranu dreva, ktoré je vystavené priamym poveternostným vplyvom sa okrem špeciálnych náterov používajú impregnačné prípravky, ktorými sa vyznačujú niektoré roztoky alkydov, polyolefinových olejov, ropných a koksochemických olejov, vodné disperzie akrylátových a acetátových kopolymérov a rozličné vodorozpustné alebo olejorozpustné kondenzačné produkty.

Vo všetkých prípadoch je snaha dosiahnuť vysokú vodoodpudivosť, chemickú stálosť a v špeciálnych prípadoch sa od takýchto látok požaduje, aby dobre rozpúšťali alebo dispergovali fungicídne a/alebo biocídne prípravky, farbivá, pigmenty a rozličné špeciálne prísady. V prípade impregnácie cementobetónových výrobkov je potreba zamedziť kapilárnej vzliavosti vody. Tieto požiadavky nespĺňajú v celom rozsahu bežné impregnačné prípravky.

Uvedené nedostatky sú odstránené olejovou zložkou pre prípravu impregnačných olejov podľa vynálezu, ktorej podstata spočíva v tom, že je tvorená frakciou uhľovodíkov s teplotou varu 190 až 165 °C pri tlaku 101 až 1 kPa, teplotou vzplanutia vyššou ako 65 °C, obsahujúcou minimálne 5 % hmot.

oligomérov nenasýtených uhľovodíkov a/alebo alkylovaných alebo arylovaných aromatických uhľovodíkov s priemernou molovou hmotnosťou vyššou ako 280 g.mól⁻¹, ktorá vzniká pri polymerizácii frakcie alebo zmesi frakcií pyrolýzneho benzínu vriacej v intervale teplôt 50 až 250 °C a tlaku 101 kPa, alebo ich zmesi s kopolymérmi olefinov s počtom uhlíkov 2 až 5 a/alebo alfa, beta nenasýtených karboxylových kyselín alebo ich anhydridov s viac ako tromi atómami uhlíka v molekule.

Prípravuje sa z nenasýtených frakcií produktov pyrolýzy vriacich v intervale teplôt 50 až 250 °C, alebo v prítomnosti ďalších nenasýtených monomérov, ktoré sa termicky a/alebo katalyticky polymerizujú v prítomnosti alebo neprítomnosti rozpúšťadla a po oddelení katalyzátora, rozpúšťadla a uhľovodíkov od vzniknutých ropných živíc, destiláciou a/alebo stripovaním vodnou parou alebo inertným plynom sa rozpúšťadlo a uhľovodíky podrobia následnej destilácii alebo inému fyzikálnemu procesu, ktorým sa odstráni rozpúšťadlo a tie uhľovodíky, ktoré majú nižšiu teplotu vzplanutia a/alebo vyššiu teplotu tuhnutia, ako sú požiadavky pre výslednú uhľovodíkovú zmes.

Nenasýtené uhľovodíky, ktoré sa nachádzajú v produktoch pyrolýzy vriacich v rozmedzí teplôt 130 až 300 °C sú rovnako ako uvedená frakcia prevažne aromatického charakteru. Jedná sa hlavne o styren, alfa-metylstyren, vinyltoluén, dicyklopentadién, indén a alkyldény. Tieto olefiny, prípadne ešte v kombinácii s ďalšími organickými monomérmi sa v procese polymerizácie premieňajú na polymérne materiály nazývané repné živice, alebo pri miernych podmienkach polymerizácie len na dimérne, trimérne, oligomérne látky alebo alkylované a arylované aromatické zlúčeniny.

V niektorých prípadoch je možné pri príprave vychádzať z užších destilačných frakcií, napr. C₈, C₉ frakcie, frakcie 130 až 190 stupňov Celzia alebo frakcie 190 až 240 °C. Tieto sa používajú priamo na polymerizáciu, avšak v niektorých prípadoch ako napríklad u frakcie 190 až 240 °C, ktorá obsahuje pomerne vysoké množstvo naftalénu a jeho alkylderivátov, a pri normálnych podmienkach je tuhá a zle sa s ňou manipuluje, je výhodné ju riediť rozpúšťadlom v množstve 5 až 60 %.

Rozpúšťadlo sa volí také, aby v procese polymerizácie bolo prevažne inertné a po reakcii sa dalo ľahko izolovať. Obvykle sa ako rozpúšťadlá používajú aromatické uhľovodíky ako toluén, xylény a pod., ktoré sa s frakciou dobre miešajú a rozpúšťajú tuhé aromatické uhľovodíky. Polymerizácia nenasýtených uhľovodíkov môže byť katalytická, napríklad v prítomnosti Friedel-Craftsových katalyzátorov alebo v prítomnosti radikálových iniciátorov, prípadne prebieha len termicky pri vyšších teplotách. Ak sa

používa katalytická polymerizácia, ktorá sa uskutočňuje pri teplotách 0 až 100 °C v priebehu niekoľkých sekúnd až hodín, tak po ukončení reakcie je potrebné katalyzátor deaktivovať a z reakčného systému odstáť napríklad vypieraním vodou alebo vodnými roztokmi alkálií.

V prípade iniciovanej a termickej polymerizácie, ktoré prebiehajú obvykle pri teplotách 100 až 160 °C alebo 190 až 260 °C, reakčná zmes sa podrobuje priamo spracovaniu destiláciou a/alebo stripovaním vodnou parou alebo inertným plynom, čím sa oddelia nezreagované uhľovodíky, prípadne vzniknuté oligoméru alkylované a arylované aromatické zlúčeniny, alebo použité rozpúšťadlo, od polymerizáciou vytvorenej ropnej živice.

Následnou destiláciou sa z uhľovodíkovej zmesi odstráni rozpúšťadlo, prípadne ľahšie uhľovodíky, ktoré sú z hľadiska ďalšieho použitia impregnačného oleja nevhodné, nakoľko znižujú teplotu vzplanutia impregnačného oleja, čím obmedzujú oblasti jeho používania. Ak sa k príprave použili také nenasýtené pyrolýzne frakcie, ktoré obsahovali uhľovodíky, ktoré sú za normálnych resp. znížených teplôt tuhé, napr. naftalén a jeho alkylované deriváty, tak tieto sa odstraňujú destiláciou alebo iným fyzikálnym procesom, napríklad kryštalizáciou za znížených teplôt alebo adsorpciou, čím sa upraví ich obsah v uhľovodíkovej zmesi používanej pre výrobu impregnačných olejov tak, aby teplota tuhnutia vyhovovala požiadavkám ďalšieho použitia tohoto oleja.

Výhody surovinovej zmesi pre prípravu impregnačných olejov podľa vynálezu je vidieť z nasledovných príkladov:

Príklad 1

Uhľovodíková zmes pre prípravu impregnačného oleja sa získala z nehydrogenovanej frakcie pyrolýzneho benzínu vriacej v intervale 130 až 190 °C, hustoty 891 kg . m⁻³, obsahujúcej 38,7 % hmot. nenasýtených uhľovodíkov. Táto frakcia (100 dielov) sa najprv termicky polymerizovala pri teplote 215 stupňov Celzia 4 hodiny. Potom sa nezreagované uhľovodíky vriace za normálneho tlaku do teplôt 190 °C oddestilovali, a to najprv za tlaku 101 kPa pri teplotách do 160 °C a ďalšia časť za zníženého tlaku (13 kPa).

V polymerizačnom produkte zostávajúce uhľovodíky s teplotou varu vyššou ako 190 stupňov Celzia (pri 101 kPa), ktoré sa vytvorili oligomerizáciou nenasýtených uhľovodíkov sa odstránili destiláciou pri tlaku 1 kPa a teplote kvapaliny v destilačnej banke až do 165 °C. Počas destilácie sa do kvapaliny privádzal vysušený dusík, ktorý napomáhal oddeleniu ľahších podielov. Takto sa oddestilovalo 6,1 dielu oligomérnych uhľovodíkových látok s teplotou vzplanutia 76 °C, viskozitou pri 50 °C, 6 mm² . s⁻¹, tep-

lotou tuhnutia -21 °C a priemernou mólovou hmotnosťou 281 g . mól⁻¹.

Príklad 2

Surovina ako v príklade 1 a k nej sa ešte pridalo 5 dielov maleinanhydridu a 0,5 dielu oligomérov propylénu vriacich v intervale teplôt 160 až 210 °C. Zmes sa polymerizovala v prítomnosti 1,3 % hmot. kvapalného komplexu chloridu hlinitého (počítané na AlCl₃) pri teplote 65 °C a reakčnom čase 3 hodiny. Po deaktivácii a odstránení katalyzátora sa polymerizačná zmes podrobila destilácii postupom ako v príklade 1. Získalo sa 2,2 dielu zmesi oligomérov uhľovodíkov s teplotou varu vyššou ako 190 °C (pri 101 kPa), teplotou vzplanutia -11 °C a priemernou mólovou hmotnosťou 301 g . mól⁻¹.

Príklad 3

Pri príprave sa vychádzalo zo 100 dielov nehydrogenovanej frakcie pyrolýzneho benzínu vriacej v intervale teplôt 180 až 239 °C, hustoty pri 20 °C 939 kg . m⁻³ a obsahujúcej 10,2 % hmot. naftalénu, ktorá sa zriedila 100 dielmi toluénu. Celá zmes sa polymerizovala v miešanom reaktore pri teplote 85 °C 1 hodinu. Ako katalyzátor sa použil komplex chloridu hlinitého v množstve 1,15 % hmot. počítané na AlCl₃. Po deaktivácii a odstránení katalyzátora sa polymerizačná zmes destilovala za normálneho tlaku, čím sa odstránilo rozpúšťadlo. Po ochladení sa polymerizačná zmes podrobila destilácii pri tlaku 1,3 kPa, pričom sa destilovalo, až kým teplota kvapaliny vo varnej banke nedosiahla 150 °C. Takýmto postupom sa získala 38 dielov destilátu s teplotou tuhnutia 19 °C a teplotou vzplanutia 46 °C, obsahujúceho 22,4 % hmot. naftalénu.

Ďalšie spracovanie destilátu bolo ochladením a kryštalizáciou, čím sa oddelilo 6,2 dielu naftalénu. Z ostávajúcej časti (31,8 dielu) sa oddestilovali podiely do 200 °C a získalo sa 26,8 dielov zmesi uhľovodíkov s teplotou vzplanutia 68 °C a teplotou tuhnutia -3 °C. Analýzou tejto zmesi (oddestilovaním podielov prchajúcich pri teplote 160 °C a 0,07 kPa) sa zistilo, že obsahuje 7,3 % hmot. látok s priemernou mólovou hmotnosťou 349 g . mól⁻¹.

Príklad 4

K 100 hmot. dielom olejovej zmesi pripravenej postupom ako v príklade 1 sa pridalo 16 hmot. dielov asfaltu vyhovujúceho požiadavkám ČSN 65 7201 a 3,8 hmot. dielu styrén-butadiénového kaučuku. Celá zmes sa zahriala na 95 °C a zhomogenizovala. Vzniknutá kvapalná látka sa použila na impregnáciu malých cementobetónárskych výrobkov slúžiacich ako podklad pre asfaltové

izolačné vrstvy. Nanesením 1,7 g tejto hmoty na 1 dm² povrchu sa znížila nasiakavosť výrobku vodou o 18 %.

Olejová zložka podľa vynálezu umožňuje dobrú rozpustnosť fungicídnych prostriedkov, pigmentov, farbív, špeciálnych prísad,

významne zabezpečuje ochranu dreva, betónu a iných pórovitých látok voči vlhkosti a botnaniu. Je stála pri príprave impregnačných materiálov ako aj v procese impregnácie.

PREDMET VYNÁLEZU

Olejová zložka pre prípravu impregnačných olejov vyznačujúca sa tým, že je tvorená frakciou uhľovodíkov s teplotou varu 190 až 165 °C pri tlaku 101 až 1 kPa, teplotou vzplanutia vyššou ako 65 °C, obsahujúcou minimálne 5 % hmot. oligomérov nenasýtených uhľovodíkov a/alebo alkylovaných alebo arylovaných aromatických uhľovodíkov s priemernou mólovou hmotnosťou vyš-

šou ako 280 g.mól⁻¹, ktorá vzniká pri polymerizácii frakcie alebo zmesi frakcií pyrolyzneho benzínu vriacej v intervale teplôt 50 až 250 °C a tlaku 101 kPa, alebo ich zmesi s kopolymérmi olefinov s počtom uhlíkov 2 až 5 a/alebo alfa, beta nenasýtených karboxylových kyselín alebo ich anhydridov s viac ako tromi atómami uhlíka v molekule.