

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2002-1036**
(22) Přihlášeno: **26.09.2000**
(30) Právo přednosti: **07.10.1999 SE 9903621**
(40) Zveřejněno: **14.08.2002**
(Věstník č. 8/2002)
(47) Uděleno: **23.09.2009**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **04.11.2009**
(Věstník č. 44/2009)
(86) PCT číslo: **PCT/SE2000/001862**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2001/025376**

(11) Číslo dokumentu:

301 090

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C11B 3/02 (2006.01)

B27K 3/34 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

GB 695593; GB 438056; GB 377336; GB 701633; CZ 280730.

(73) Majitel patentu:

LINOTECH AKTIEBOLAG, Järlasa, SE

(72) Původce:

Selder Mikkel, Huddungeby, SE

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000

(54) Název vynálezu:

Upravený lněný olej a způsob jeho výroby

(57) Anotace:

Zpracovaný olej z lněného semene je v podstatě složen z kyselin linolenové, linolové a olejové, hlavně ve formě jejich triglyceridů, a obsah volného tokoferolu je menší než 100 ppm; a způsob zpracování lněného oleje zahrnuje následující postupové kroky: a) zahřívání surového lněného oleje na zvýšenou teplotu, která je nižší než je teplota varu vody, b) přidání zahřáté anorganické kyseliny k oleji a promíchávání, c) oddělení vysráženého materiálu, d) přísada zahřátého roztoku alkalií k oleji a promíchávání oleje, e) odstranění vytvořeného mýdla, a f) promývání oleje horkou vodou dokud není promývací voda čistá.

CZ 301090 B6

Upravený lněný olej a způsob jeho výroby

Oblast techniky

5

Předložený vynález se vztahuje na olej z lněného semena, upravený s ohledem na zlepšení jeho vlastností ve spojení s využitím např. pro impregnaci výrobků z celulózy, jako dřeva. Vynález se rovněž vztahuje na způsob výroby takového upraveného lněného oleje.

10

Dosavadní stav techniky

15

I když je předložený vynález použitelný ve spojení i s jinými výrobky než je dřevo, jejichž základem je celulóza, je v následujícím vynález popisován v propojení s dřevem ve tvaru různých druhů stavebního dříví. Rozklad dřeva při jeho venkovním použití je téměř výlučně způsoben houbami nebo bakteriemi. Mezi podmínky k růstu takových mikroorganismů náleží především přítomnost vody. Dále je potřebná vhodná teplota a přítomnost živin a kyslíku. Prevence před rozkladem může být založena na vyloučení jednoho nebo více zmíněných podmínek nezbytných pro růst mikroorganismů. Jako příklad lze uvést, že pokud se sníží vlhkost na hodnotu nižší než 20 %, zamezí se v podstatě biologický rozklad.

20

Pro ochranu dřeva je znám značný počet způsobů impregnace, a tyto způsoby je možné v zásadě rozdělit na techniky využívající přítomnost jedovatých látek, které zamezují růst mikroorganismů, a techniky, při kterých dřevo získává hydrofobní vlastnosti, např. při impregnaci některým olejem. V posledním případě impregnační činidlo je surový lněný olej, který může být získán lisováním za chladu nebo za horka, a je v obou případech vhodným tepelným zpracováním upraven na vařený lněný olej. Použití takového lněného oleje je výhodné po úpravě některých jeho vlastností, např. viskozity, která je bezesporu nevýhodně vysoká, a dále je vhodná úprava obsahu složek vytvářejících substrát vhodný pro výživu mikroorganismů, úprava pro vytvoření výhodných vysoušecích vlastností atd. Jedním ze způsobů snižujících viskozitu je zředění rozpouštědlem, což je ovšem ekologicky nepřijatelné. Použití chemických jedů je v současnosti časté, ale lze předpokládat, že bude v budoucnosti zakázáno právě z ekologických důvodů. Rovněž impregnace kombinací látek způsobujících hydrofobii a vyvolávajících toxicitu se používá,

35

Podstata vynálezu

40

Předmětem předloženého vynálezu je upravený lněný olej se zlepšenými vlastnostmi, především lněný olej pro použití pro impregnaci dřeva a výrobků ze dřeva a způsob výroby takového lněného oleje se zlepšenými vlastnostmi.

45

Ve spojení s rozsáhlým výzkumem a experimentální prací byl v souhlase s předloženým vynálezem nalezen způsob zpracování lněného oleje, při kterém se dosáhne menší obsah volného tokoferolu než 0,01 % hmotn., a jehož výsledkem je podstatné zlepšení vlastností lněného oleje, zvláště pokud se použije jako impregnační prostředek pro dřevo nebo stavební dříví.

50

Tyto a další předměty vynálezu jsou objasněny v následujícím popisu způsobu výroby upraveného lněného oleje, který v podstatě sestává z linolenové, linolové a olejové kyseliny, hlavně ve formě triglyceridů, a zmíněný lněný olej je charakterizovaný tím, že jeho obsah tokoferolu je menší než asi 0,01 % hmotn. Obzvláště je dávana přednost lněnému oleji, jehož obsah volného tokoferolu je menší než asi 0,0075 % hmotn. a zvláštní přednost má olej s menším obsahem tokoferolu než 0,005 % hmotn.

Další vynález poskytuje způsob, při kterém absorpce oleje dřevem nebo výrobky ze dřeva ve spojení s impregnační podstatně vzrůstá a může dokonce dosáhnout skoro 100% stupeň absorpce oleje.

- 5 Ačkoliv lněný olej jako výchozí materiál pro použití podle předloženého vynálezu může být vyroben studeným nebo horkým lisovacím postupem, je dáána přednost oleji k úpravě podle předloženého vynálezu, který byl vyroben studeným lisovacím postupem.

10 Nový způsob výroby upraveného lněného oleje podle předloženého vynálezu a se shora uvedenými vlastnostmi je charakterizován následující kroky:

- a) zahřátí surového lněného oleje na zvýšenou teplotu, ale na nižší teplotu než je teplota varu vody,
- b) přidání zahřáté anorganické kyseliny k oleji a smíšení s olejem,
- c) oddělení vysráženého materiálu, např. sedimentací a odlitím a odstraněním sedimentu vytvo-
- 15 řeného na dně,
- d) přidání horkého vodného roztoku alkálie k oleji a smíšení s olejem,
- e) odstranění vytvořeného mýdla, a
- f) promývání oleje horkou vodou, dokud neodtéká čistá proplachovací voda.

- 20 Při postupu ohřátí podle shora uvedeného kroku a) se olej zahřívá na teplotu v rozsahu asi 80 až asi 99 °C, ale zamezí se dosažení teploty varu vody.

25 Anorganická kyselina se přednostně přidává v množství od asi 0,5 do 30 % hmotn., vztaženo na hmotnost oleje. Mezi vhodné anorganické kyseliny je možné zařadit kyselinu fosforečnou, kyselinu sírovou a kyselinu chlorovodíkovou. Použití kyseliny fosforečné se dáva přednost, např. termické kyselině fosforečné o koncentraci např. 80 % a v množství asi 0,5 do asi 2 % hmotn., zejména od asi 1 do asi 1,5 % hmotn.

30 Mísení podle kroku b) se provádí tak dlouho, dokud se reakce sama nezastaví, a to odpovídá časovému úseku od asi 10 min do asi 30 min.

35 Jako alkálie je vhodná jakákoliv alkalická sloučenina, např. alkalický hydroxid nebo hydroxid kovu alkalické zeminy, zvláště pak hydroxid sodný nebo hydroxid draselný. Obzvláštní přednost je dáána hydroxidu sodnému, zvanému někdy také kaustická soda. Alkalická sloučenina se vhodně přidává v množství rovném asi od 2 do asi 5 % hmotn. suché hmotnosti, vztaženo na hmotnost oleje. Alkálie se vhodně přidává ve formě vodného roztoku v množství asi 7 až 15 % hmotn. hmotnosti vody, přičemž toto je také vztaženo na hmotnost oleje.

40 Aby se zamezilo zhoustnutí oleje během jeho zahřívání může být olej zahříván při dalším výrobním kroku za přísady vhodného činidla, jako je tetraboritan manganatý. Vhodný teplotní rozsah při tomto dalším postupu je od asi 120 do asi 140 °C. Ke zlepšení zkušebních vlastností oleje může být přidán vhodný katalyzátor, např. tetraboritan manganatý. Činidlo použité jako katalyzátor může být stejné jako činidlo pro zamezení zhoustnutí oleje během zahřívání.

45

Příklady provedení vynálezu

50 V dalším popisované pracovní postupy podle předloženého vynálezu předpokládají, že příklady jsou neomezuující, a že uvedená množství a procentuální množství se vztahují na hmotnost, pokud není jinak uvedeno. U uvedených příkladů jsou používány zkratky mastných kyselin přítomných v lněném oleji. Podle toho je kyselina olejová uváděna jako C18:1, kyselina linolová C18:2 a kyselina linolenová jako C18:3. Číslice za dvojtečkou tak ukazují stupeň nenasycenosti.

Příklad 1

Způsob úpravy lněného oleje

- 5 Jako výchozí materiál při zpracování oleje je použit surový lněný olej získaný studeným lisováním lněného semena, jehož původem je Švédsko. Zpracování tohoto lněného oleje se provede následujícím způsobem.
- 10 Surový, za studena lisovaný olej se zahřeje na asi 90 °C a pak se k lněnému oleji přidá 1,2 hmotn. % horké 80% termické kyseliny fosforečné a směs se míchá po dobu asi 20 min. Na dně usazený kal ve formě černé sraženiny, vytvořené během tohoto zpracování, se shromáždí sedimentací a odstraní se.
- 15 Pak se k lněnému oleji zpracovanému kyselinou přidá 3,7 hmotn. % hydroxidu sodného rozpuštěného v 11 hmotn. % horké vody a míchá se po 7 až 10 min za pozorování probíhající reakce. Mýdlo vytvořené během tohoto alkalického zpracování se odstraní a získaný olej se 5 až 7krát přečistí promytím 25 % obj. horké vody, nebo dokud promývací voda není čirá a nemá hodnotu pH odpovídající normální vodě.
- 20 Při tomto zpracování se v podstatě odstraní všechny nežádoucí složky lněného oleje, především jeho původní nežádoucí obsah tokoferolu. Aby olej dosáhl potřebné vlastnosti pro zasychání, zahřívá se na teplotu asi 127 °C po dobu 6 h, a použije se při tom asi 0,02 hmotn. % tetraboritanu manganatého jako katalyzátoru. Důvodem této úpravy je, aby olej nehoustl během varu.
- 25 V následujících příkladech výsledků rozborů upraveného lněného oleje podle předloženého vynálezu, jsou uváděny i odpovídající analytické údaje pro obvyklé výrobky dosažitelné na trhu.

Příklad 2

- 30 Analýzy upraveného lněného oleje podle předloženého vynálezu a dvou komerčně dosažitelných lněných olejů
- 35 V níže uvedené tabulce jsou uvedena data pro olej z lněného semena KH.KF Eg 1382, vařeného lněného oleje pro laky, vyrobeného ze surového, za studena podle švédského způsobu lisovaného surového lněného oleje ze semen z úrody roku 1998. Dva dále uvedené komerčně dosažitelné oleje jsou FK.K Eg 1382 a AC. K Eg 1383, a to za horka lisovaný lněný olej prodávány Färghandelskompaniet v Malmö a rovněž za horka lisovaný lněný olej od Alfort & Cronholm Grosshandel AB, Stockholm.
- 40 Jak je patrné z analytických údajů uvedených v tab. 1, obsah volného tokoferolu se u lněného oleje silně snížil až k nulové hodnotě ve lněném oleji podle předloženého vynálezu. Dále byl zjištěn podstatný úbytek kyseliny olejové a je rovněž možné pozorovat větší snížení obsahu fosforu.

Tabulka 1

Složení mastné kyseliny, %	FK.K 1381	Eg	KH.KF 1382	Eg	ACK 1383	Eg	IUPAC 2.302 (m)
C16:0	5,1		4,1		5,1		
C18:0	3,6		3,3		3,6		
C18:1	18,1		12,2		18,1		
C18:2	15,6		14,8		15,7		
C18:3	55,9		64,1		55,9		
C20:0	0,2		0,1		0,1		
C20:1	0,2		0,2		0,2		
C22:0	0,1		0,1		0,1		
C24:0	0,1		0,1		0,1		
C24:1	0,3		0,4		0,2		
Neznámé	0,8		0,7		0,9		
Tokoferol, 0,0001 % hmotn.							IUPAC 2,432
Alfa	< 5		< 5		< 5		
Alfa T3	< 5		< 5		< 5		
Gama	170		< 5		168		
Gama T3	< 5		< 5		< 5		
Delta	5		< 5		5		
Delta T3	< 5		< 5		< 5		
Fosfor AAS, mg/kg	250		40		250		IUPAC 2.423 (m)

5

Příklad 3

10 Analýza upraveného lněného oleje podle předloženého vynálezu a tří komerčně dostupných lněných olejů

15 V následující tabulce jsou uvedena data tří různých lněných olejů. KH.KI Eg 1387 je upravovaný vařený lněný olej pro impregnaci ze sklizně roku 1998. Tři komerčně dostupné oleje jsou BE.K. Eg 1384, vařený lněný olej od Beckers, Stockholm, AL.R Eg 1385 je surový, podle švédského způsobu za studena lisovaný surový lněný olej od Ilcro Färg, Stockholm, a EA.R. Eg 1386 je za horka lisovaný lněný olej od Eskil Akerberg AB, Malmö.

Tabulka II

	BE.K 1384	Eg	AL.R 1385	Eg	EA.R 1386	Eg	KH.KI 1387	Eg	
Složení mastné kyseliny %									IUPAC 2.302 (m)
C16:0	5,0		5,2		5,0		4,3		
C18:0	3,6		3,8		3,1		3,8		
C18:1	18,0		13,5		20,8		14,8		
C18:2	15,5		18,0		15,0		14,5		
C18:3	56,5		58,0		54,0		61,1		
C20:0	0,1		0,1		0,2		0,1		
C20:1	0,2		0,1		0,3		0,2		
C22:0	0,1		0,1		0,2		0,1		
C22:1	< 0,1		< 0,1		0,1		< 0,1		
C24:0	0,1		0,1		0,1		0,1		
C24:1	0,3		0,4		0,3		0,3		
Neznámé	0,6		0,7		0,9		0,7		
Tokoferol, 0,0001% hmotn.									IUPAC 2.432
Alfa	< 5		< 5		< 5		< 5		
Alfa T3	< 5		< 5		< 5		< 5		
Gama	105		350		230		< 5		
Gama T3	< 5		< 5		< 5		< 5		
Delta	5		5		5		< 5		
Delta T3	< 5		< 5		< 5		< 5		
Fosfor AAS, mg/kg	206		20		87		25		IUPAC 2.423 (m)

5 Z dat uvedených v této tabulce lze rovněž zaznamenat, že podle předloženého vynálezu upravený lněný olej téměř neobsahuje tokoferol, zatímco obsahy kyseliny olejové a fosforu jsou nižší než u dvou komerčních olejů, zatímco třetí komerční olej má rovněž relativně nízké obsahy kyseliny olejové a fosforu.

10 Zkoušky provedené s upraveným lněným olejem podle předloženého vynálezu ukazují, že takto zpracované oleje mají podstatně zlepšené vlastnosti, především jsou-li použity pro impregnaci dřeva a výrobků ze dřeva. Tak olej upravený způsobem výroby uvedeným v předloženém vynálezu má nižší viskozitu a tím umožňuje jednodušší zpracování, a po zpracování má i nižší obsahy látek představující vhodné substance pro mikroorganismy a při použití pro impregnaci dřeva vykazuje podstatně zvýšenou odolnost dřeva. Tak rychlotesty provedené v houbové komoře ukau-
15 zují, že lněný olej po zpracování podle předloženého vynálezu podstatně vylepšuje odolnost dřevěných výrobků proti hnilobě po impregnaci v porovnání s impregnací CCA (CCA = chrom, měď, arsen). Totéž platí pro odolnost proti hnilobě u dřevěných kůlů zasazených do vlhké zemi-
20 ny ve sklepním prostředí s relativně vysokou vlhkostí a teplotou. Navíc byly provedeny zkoušky odolnosti proti hnilobě s impregnovanými kůly zasazenými do země obsahující organismy mikroflóry a agresivní hnědou hnilobu a bylo zjištěno, že upravený lněný olej vyrobený podle předloženého vynálezu poskytuje podstatně zlepšenou odolnost proti hnilobě v porovnání s impreg-
nací CCA a impregnací za použití konvenčního oleje z lněného semena.

25 Je třeba poznamenat, že předložený vynález není omezen na specifické případy použití, které jsou uvedeny shora. V rámci předloženého vynálezu mohou být snadno provedeny modifikace a změny a takové změny a modifikace mohou být snadno pochopeny a provedeny zkušenými odborníky v oboru.

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Upravený lněný olej, sestávající v podstatě z kyselin linolenové, linolové a olejové, především ve formě triglyceridů, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jeho obsah volného tokoferolu je menší než 0,0075 % hmotn.

10

2. Upravený lněný olej podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jeho obsah volného tokoferolu je menší než 0,005 % hmotn.

3. Upravený lněný olej podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že je založen na oleji z lněného semena připraveného lisováním za studena.

15

4. Způsob výroby upraveného lněného oleje podle kteréhokoliv z předcházejících nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje následující kroky:

a) zahřívání surového lněného oleje na zvýšenou teplotu nižší než je teplota varu vody;

b) přidání zahřáté anorganické kyseliny k oleji a jeho promíchávání;

20

c) oddělení vysráženého materiálu;

d) přidání horkého vodného roztoku alkálie k oleji a promíchávání oleje;

e) odstranění vytvořeného mýdla; a

f) promývání oleje horkou vodou, dokud promývací voda není čistá.

25

5. Způsob podle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že při zahřívání podle kroku a) je teplota vyšší než asi 80 °C.

6. Způsob podle nároku 4 nebo 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že anorganická kyselina se přidává v množství asi 0,5 až do 30 % hmotn. vztaženo na hmotnost oleje.

30

7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 4 až 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se míchání v kroku b) provádí po dobu asi 10 až 30 min.

8. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 4 až 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije alkalický hydroxid sodný v roztoku, vhodně přidávaný v množství rovném asi 2 až 5 % hmotn. suché hmotnosti, vztaženo na hmotnost oleje.

35

9. Způsob podle nároku 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že hydroxid sodný se přidá rozpuštěný v množství asi 7 až 15 % hmotn. hmotnosti zahřáté vody, vztaženo na hmotnost oleje.

40

10. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 6 až 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že po promývacím kroku f) zahrnuje další krok tvořený zahříváním oleje za přísady činidla předcházejícího zhušťování oleje během zahřívání.

45

11. Způsob podle nároku 10, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se olej zahřívá na teplotu asi 120 až 140 °C.

12. Způsob podle nároku 10 nebo 11, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako činidla předcházejícího zhušťování oleje použije tetraboritan manganatý, současně působící jako katalyzátor.

50