



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

198390  
(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 27 K 3/50

(22) Prihlásené 30 12 75  
(21) (PV 9017—75)

(40) Zverejnené 17 09 79

(45) Vydané 30 04 84

(75)

Autor vynálezu

KATUŠČÁK SVETOZÁR ing. CSc., BRATISLAVA a DUBSKÝ BEDŘICH ing.,  
ÚSTÍ NAD LABEM

## (54) Impregnačná látka emulgovateľná vodou na báze nenasýtených polyesterových živíc

Predmetom vynálezu je impregnačná látka emulgovateľná vodou na báze nenasýtených polyesterových živíc.

Modifikácia vlastností pórovitých materiálov je spojená s mnohými technickými problémami. Takými sú napr. vysoká prchavosť impregnačných látok na báze nenasýtených monomérov, deformácie, zhoršenie húževnatosti a iných mechanických vlastností, ako aj pomalé sušenie a vytvrdzovanie in situ — trvajúce často aj niekoľko týždňov — pri použití dosiaľ známych a používaných vodou riediteľných a umývateľných impregnačných látok na báze polárnych formaldehydových kondenzátov. Ďalším problémom, hlavne pri použití impregnačných látok na báze nenasýtených monomérov a polyesterových živíc, ktoré nie sú miešateľné s vodou, je tvorba inkrustov na povrchu modifikovaného materiálu po vytvrdnutí impregnačnej látky in situ. Pri použití impregnačných látok na báze samotných nenasýtených monomérov je vážnym problémom dlhý čas potrebný na vytvrdnutie a to tak pri radiačných, ako pri termochemických spôsoboch vytvrdzovania: Pri radiačných výrobných drôvkach plastických materiálov sa čas potrebný na vytvrdnutie pohybuje v intervaloch rádovo desiatok hodín, a pri termochemickom vytvrdzovaní známych sústav na báze styrénu, alebo metylmetakrylátu sa doba vytvrdzovania pohybuje v rozsahu 5—30 hodín.

Ťažkosti vznikajú pri použití impregnačných látok, ktoré nie sú miešateľné, alebo umývateľné vodou, alebo vodnými roztokmi, napr. (povrchovo aktívnych látok) vtedy, ak je potrebné čistenie impregnačného zariadenia, alebo prípravné impregnačné látky. Obtiažny je v takých prípadoch prechod vo výrobe na inú impregnačnú látku, pretože to vyžaduje vyčistenie impregnačného zariadenia a pomocných zariadení, vrátane prípravkov a mechanizmov pre manipuláciu s materiálom pri impregnácii a vytvrdzovaní, ako je tomu napr. pri zmene farby impregnačnej sústavy.

Nedostatkom známych impregnačných látok určených pre impregnáciu pórovitých materiálov, ako je drevo a aglomerované materiály, je ďalej to, že po vytvrdnutí in situ spôsobujú zhoršenie lepidelnosti materiálu lepidlami, ktoré sa používajú v drevárskej a nábytkárskej praxi. To vyvoláva potrebu zmeny lepidiel, prípadne vývoja nových vhodných lepidiel a niekedy aj zmenu technológie lepenia príp. zariadení používaných na lepenie. Tieto zhoršené technologické vlastnosti drevných materiálov impregnovaných vytvrditeľnými impregnačnými látkami, sú spôsobené prítomnosťou nepolárneho polyméru v povrchových vrstvách dreva, ktoré sa zúčastňujú na lepení.

Pri vytvrdzovaní impregnovaných pórovitých materiálov, hlavne účinkom tepla a radikálových katalyzátorov, vznikajú na povrchu materiálu inkrusty vytvrdneného polyméru. Tieto inkrusty

sa vyskytujú aj pri radiačnom vytvrdzovaní, hlavne na čelách drevoplastických materiálov. Polymér na povrchu materiálu spôsobuje značné ťažkosti pri ďalšom spracovaní. Ťažkosti pri mechanickom opracovaní pórovitého materiálu s inkrustami na povrchu spočívajú v tom, že inkrusty zvyšujú zanášanie brúsnych papierov, zvyšujú otupovanie frézovacích a iných rezných nástrojov, pri automatických linkách, ako napr. skladacích alebo olepovacích, sťažujú automatickú manipuláciu s materiálom, spomaľujú prehrievanie materiálu a spôsobujú zlý kontakt lepených materiálov.

Nedostatky známeho stavu rieši do značnej miery impregnačná látka emulgovateľná vodou na báze nenasýtených polyesterových živíc, monomérov ako sú styrén, vinylacetát, metylmetakrylát, kyselina metakrylová alebo akrylonitril v rozsahu 30—75 % hmot. a/alebo prídavných látok ako sú peroxidické katalyzátory, biologicky aktívne látky a aniónaktívne alebo neionogénne povrchovo aktívne látky v koncentračnom rozsahu od 0,2 do 4 % hmot., vyznačujúca sa tým, že obsahuje 10—45 % hmot. nenasýtenej polyesterovej živice riediteľnej styrénom a 10 až 55 % hmot. vodou emulgovateľnej nenasýtenej polyesterovej živice.

Ako vodou emulgovateľné nenasýtené polyesterové živice sa s výhodou používajú polykondenzačné produkty polyalkylénglykolov s nenasýtenými dikarboxylovými kyselinami alebo ich anhydridmi. K týmto môžu byť pridané nasýtené karboxylové kyseliny alebo anhydridy. Ako polyalkylénglykoldioly sú vhodné najmä zlúčeniny typu  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , kde  $n$  je obvyčajne 5—11; Pritom sa môžu pre prípravu použiť aj zmesné reakčné produkty syntézy alkylénglykoldiolor s relatívnou priemernou mol. hmotnosťou v rozsahu  $M_n = 240—600$ . Príkladmi nenasýtených dikarboxylových zlúčenín alebo ich anhydridov sú maleínanhydrid a kyseliny fumarová a itakonová. Ako nasýtené kyseliny alebo anhydridy sa môžu použiť kyselina ftalová, tereftalová, izoftalová, jantárová alebo adipová.

Je výhodné pripraviť impregnačnú látku tak, že sa prídavné látky hlavne organické farbivá zmiešajú vopred s aniónaktívnymi alebo neutrálnymi emulgátormi. Potom nasleduje zmiešanie koncentráty prídavnej látky v emulgátore s ostatnými zložkami impregnačnej látky.

Pri použití styrénu alebo iných monomérov, ktoré boli dlhší čas skladované s nižším obsahom stabilizátora a u ktorých sa zistil zvýšený obsah polyméru, je výhodné zmiešať farebný koncentrát najprv s nenasýtenou polyesterovou živcou s viskozitou nižšou ako 700 m.Pa.s. Potom môže nasledovať zmiešanie so styrénom alebo s inými monomérmi. Pri použití monomérov, ktoré neobsahujú väčšie množstvo polyméru, možno voliť aj iné spôsoby prípravy impregnačnej látky.

Výhoda impregnačnej látky podľa vynálezu spočíva predovšetkým v tom, že impregnačná látka je emulgovateľná vodou, pričom vodou emulgovateľná nenasýtená polyesterová živica tvorí iba časť impregnačnej látky v rozsahu 10 až 45 % hmot. potrebnú k tomu, aby výsledná látka bola ešte do určitého stupňa umývateľná

vodou. Pritom ostatná časť impregnačnej látky tj. nenasýtené polyesterové živice riediteľné styrénom nemiešateľné vodou a nenasýtené monoméry sa dajú použiť pre regulovanie mechanických vlastností výsledného impregnovaného polyméru a technologických vlastností impregnačnej látky ako sú viskozita, doba želatínácie a vytvrdenia, povrchové napätie a prípadne ceny impregnačnej látky.

Výhody impregnačnej látky podľa vynálezu spočívajú ďalej v tom, že impregnované pórovité materiály a tiež zariadenia a rôzne prípravky možno umývať vodou alebo vodnými časticami prostriedkami. Ďalšiu časť impregnačnej látky tvoria iné typy nenasýtených polyesterových živíc riediteľné styrénom a nemiešateľné s vodou, nenasýtených monomérov, alebo aj prídavné látky, podľa požadovaných vlastností, podľa dostupnosti týchto zložiek a podľa cenovej výhodnosti.

V prípade, že sa použije impregnačná látka riediteľná vodou, možno materiál po impregnácii opláknúť vodou. Po opláknutí nedochádza na povrchu počas vytvrdzovania k tvorbe inkrustov. Okrem toho povrch materiálu neobsahuje polymér a možno ho lepiť pomocou lepidiel a spôsobov, ktoré sa používajú na pôvodný nemodifikovaný materiál.

Ďalšou výhodou tejto impregnačnej látky je ľahká údržba zariadení a pomocných prípravkov, nosičov, mechanizmov pre manipuláciu s materiálom. Údržba resp. čistenie zariadenia, hlavne impregnačného a prípravne impregnačnej látky, miešacích nádrží, pomocných koncentrátov prídavných látok, čerpadiel, potrubí, ventilov, spôsobuje značné ťažkosti ak sa používa impregnačná látka, ktorá nie je miešateľná vodou.

Možnosť čistenia zariadenia vodou sa veľmi výhodne prejavuje pri odstavení, haváriách, opravách, údržbe, pri zmene zloženia impregnačnej zmesi, hlavne pri zmene farby impregnačnej látky.

Miešateľnosť impregnačnej látky na báze nenasýtených polyesterov s vodou má veľký význam z hľadiska bezpečnosti práce. Pri havárijných stavoch zariadení, napr. poruchách, netesnostiach alebo pri zvýšenom nebezpečenstve požiaru alebo výbuchu, možno sústavu jednoducho likvidovať zmiešaním s vodou. Pri prekročení niektorého z bezpečnostných parametrov — ako sú kritická teplota, nebezpečná koncentrácia pár vo vzduchu, dolná medza výbušnosti môže zodpovedná obsluha využiť pre odstránenie nebezpečnej situácie niektorý zo spôsobov zásahu vodou. Takými sú postrek vodou, využitie vodných nádrží, sprchy, ponorenie impregnovaného materiálu do oplakovacích alebo iných vhodných nádrží s vodou apod. Je zrejmé, že uvedené prvky, alebo celý zabezpečovací systém možno rozpracovať do automatických zabezpečovacích havárijných systémov. Pritom sa využijú indikátory teploty, koncentrácie povrchových zložiek, nebezpečných z hľadiska požiaru alebo výbuchu.

Ďalšie výhody použitia impregnačnej látky podľa vynálezu vyplývajú z toho, že látka je viac-zložková. Vlastná živica emulgovateľná vodou tvorí iba časť impregnovanej látky. To prináša

nasledovné špecifické výhody: Nenasýtené polyesterové živice emulgovateľné vodou sú väčšinou tmavšie zafarbené, čo spôsobuje ťažkosti s udržaním estetickéj úrovne takých materiálov, ako je drevo, hlavne kvalitné svetlé druhy. Tento problém rieši impregnačná viaczložková látka, ktorá obsahuje iba časť živice emulgovateľnej vodou, pričom hlavnú časť tvoria svetlé alebo bezfarebné polyesterové živice riediteľné styénom, alebo nemiešateľné s vodou a ďalej nenasýtené monoméry a ďalšie prídavné látky.

Úprava špeciálnych vlastností sa výhodne dosahuje s využitím zmien zloženia resp. zastúpenia nenasýtených polyesterových živíc nemiešateľných vodou a nenasýtených monomérov. Tak napr. sa ukázalo ako veľmi výhodné meniť mechanické vlastnosti ako húževnatosť a ohybnosť drevných materiálov využitím zmäkčujúcich typov nenasýtených polyesterových živíc. Pritom sa zvyšuje možnosť znižovania obsahu nenasýtenej polyesterovej živice emulgovateľnej vodou, pri udržaní žiadanej umývateľnosti impregnačnej látky. Tento variant zmäkčovania sa ukázal ako omnoho výhodnejší ako zmäkčovanie pomocou nereaktívnych zmäkčovadiel, ako sú dibutylftalát a trikrezylfosfát, a to tak z technologického hľadiska, ako aj z hľadiska dosahovaných mechanických vlastností materiálu.

Okrem príkladov zloženia, použitia prípravy impregnačnej látky uvedených v predchádzajúcom opise, uvedieme ešte niektoré:

#### Príklad 1

Impregnačná látka emulgovateľná vodou o zložení:

|                                                                                                                                                                                                 |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| vodou emulgovateľná nenasýtená polyesterová živica                                                                                                                                              |        |
| (napr. typu CHS POLYESTER 300)                                                                                                                                                                  | 24,0 % |
| nenasýtená polyesterová živica nemiešateľná s vodou typu CHS POLYESTER 100, 104, 105, 115                                                                                                       | 24,0 % |
| styrén                                                                                                                                                                                          | 43,3 % |
| vinylacetát                                                                                                                                                                                     | 4,9 %  |
| kyselina metakrylová                                                                                                                                                                            | 1,9 %  |
| dibenzoylperoxid                                                                                                                                                                                | 1,9 %  |
| Táto impregnačná látka má viskozitu $\eta_{20C} = 43$ m.Pa.s. Čas želatinácie v bloku je $t_z = 8,2$ min. a čas vytvrdzovania $t_v = 11,6$ min. Maximálna teplota exotermického piky je 164 °C. |        |

#### Príklad 2

Biologicky účinná impregnačná látka emulgovateľná vodou pre impregnáciu dreva:

|                                                                               |        |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------|
| vodou emulgovateľná nenasýtená polyesterová živica                            | 40,9 % |
| nenasýtená polyesterová živica riediteľná styénom s viskozitou 700 m.Pa.s     | 27,3 % |
| zmäkčujúca polyesterová živica typu CHS POLYESTER 200, s viskozitou 25 m.Pa.S | 13,6 % |
| butylakrylát-metakrylátový kopolymér (Solakryl BMX)                           | 6,8 %  |
| styrén                                                                        | 4,1 %  |
| metakrylová kyselina                                                          | 2,7 %  |
| bis-tributylcínoxid                                                           | 2,5 %  |
| tercetylperbenzoát                                                            | 1,4 %  |
| kuménhydroperoxid                                                             | 0,7 %  |

Impregnačná látka je vhodná pre impregnáciu dreva máčaním (povrchová impregnácia), alebo pre hĺbkovú impregnáciu s využitím striedania vákua a atmosférického, alebo zvýšeného tlaku. Vytvrdzuje pri teplote 80-150 °C za 30—180 min.

#### Príklad 3

1 % organického farbiva Fluorogrüngold RLV sa miešal v hnetacej nádrži pri teplote 72 °C s 1,8 % anionaktívneho emulgátora (Slovafol 909), pri rýchlosti miešania 45 min.<sup>-1</sup> počas 10 minút. Potom sa hnetacia nádrž ochladila na 30 °C a pridali sa 1,9 % etylalkoholu. Pri pridaní 28,2 % nenasýtenej polyesterovej živice riediteľnej vodou sa zmes prečerpala zubovým čerpadlom do miešacej nádrže. Do miešacej nádrže sa za stáleho miešania pridali ostatné zložky impregnačnej látky: 36,6 % metylmetakrylátu, 18,8 % nenasýtenej polyesterovej živice nemiešateľnej s vodou (CHS—POLYESTER 115) a 9,4 % zmäkčovacej nenasýtenej polyesterovej živice (CHS POLYESTER 200) a 2,3 % dibenzoylperoxidu. Takto pripravená impregnačná látka sa použila pre termochemickú modifikáciu dreva.

#### Príklad 4

Impregnačná látka s vysokým obsahom monomérneho styrénu, ktorá má nízku viskozitu, je emulgovateľná vodou s teplotou nad 40 °C sa dá pripraviť podľa receptúry uvedenej v tomto príklade; Touto látkou sa dajú dosiahnuť dobré mechanické vlastnosti výsledných impregnovaných pórovitých materiálov:

|                                                                                                                                                                          |       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| styrén (s obsahom 15 ppm hydrochinónu)                                                                                                                                   | 72 %  |
| nenasýtená polyesterová živica emulgovateľná vodou na báze oktaetylenglykolu a maleínanhydridu pri hmotnostnom pomere oktaetylenglykolu k maleínanhydridu = 3,7          |       |
| číslo kyslosti 25 mg KOH/g. obsah styrénu                                                                                                                                | 15 %  |
| 28 % hmot.                                                                                                                                                               |       |
| nenasýtená polyesterová živica riediteľná styénom na báze propan 1,2 — diolu (230 hmot. dielov), maleínanhydridu (196 hmot. dielov) kyseliny ftalovej (166 hmot. dielov) |       |
| číslo kyslosti 30 mg KOH/g                                                                                                                                               |       |
| obsah styrénu 30 % hmot.                                                                                                                                                 | 10 %  |
| Organické farbivo rozpustné v organických rozpúšťadlách                                                                                                                  |       |
| C. I. Solwent Black 7                                                                                                                                                    | 1 %   |
| dibenzoylperoxid                                                                                                                                                         | 1,3 % |
| tercetylperbenzoát                                                                                                                                                       | 0,4 % |
| acetón                                                                                                                                                                   | 0,3 % |

Táto impregnačná látka je emulgovateľná vodou. Doba želatinácie v bloku  $t_z = 12$  min., doba vytvrdzovania  $t_v = 18$  min., max. teplota exotermického piky je 142 °C.

#### Príklad 5

Vzorky bukoveho dreva *Fagus silvanica* sa impregnovali vákuovo-tlakovo vodou emulgovateľnou impregnačnou látkou na báze nenasýtených polyesterových živíc, so zložením ako v príklade 4. Drevo sa najprv evakovalo 30 min. pri vákuu 2500 Pa, potom sa pripustila do impregnačného kotla impregnačná látka a jej prienik

do dreva sa uskutočnil pri tlaku 6 MPa po dobu 3 hodín. Impregnačný materiál sa vytvrdil pri teplote 95 °C po dobu 4,5 hodiny. Impregnovaný drevný materiál mal nasledovné mechanické vlastnosti: pevnosť v ohybe pri statickom zaťažení  $P_{oh} = 175 \pm 18$  MPa, (kontrola  $P_{oh} = 111,2 \pm 11,2$  MPa), tvrdosť podľa Brinnela 7,4 kp.mm<sup>-2</sup>, (kontrola 2,32 kp.mm<sup>-2</sup>), prerážacia práca je  $4,5 \pm 0,58$  J, (kontrola  $4,4 \pm 0,21$  J), objemové napúčanie vo vode 12,0 % obj. (kontrola 20,4 % obj.)

Uvedené vlastnosti drevného materiálu impregnovaného vodou emulgovateľnou polyesterovou impregnačnou látkou sa dosiahli pri priemernej retencii  $R \pm 64$  % hmot. polyméru vzťahovanej na hmotnosť dreva pred impregnáciou.

Impregnačná látka podľa vynálezu sa dá použiť pre modifikáciu pórovitých materiálov ako sú drevo, aglomerované materiály na báze dreva, papier, aglomerované materiály na báze

pazderia a iných lignocelulózových materiálov, pre hliníkové a iné kovové odliatky, pre odliatky blokov motorov, pórobetón a iné anorganické a polyméranorganické materiály. Impregnácia a nasledovné vytvrdenie impregnačnej látky in situ v pórovitom materiáli sa pritom uskutoční niektorým zo známych spôsobov impregnácie napr. účinkom striedania vákua a atmosférického alebo zvýšeného tlaku. Vytvrdenie sa uskutoční účinkom tepla alebo vysokoenergetického žiarenia.

Impregnačná látka sa využije pre úpravu vlastností pórovitých materiálov ako sú mechanické a iné fyzikálne vlastnosti, odolnosť proti účinkom vody, pár a agresívnych kvapalín, pre zvýšenie biologickej odolnosti organických pórovitých materiálov pre upchatie pórov a mikropórov, ktoré sú nežiadúce z hľadiska ďalšieho použitia materiálu, alebo výrobkov z neho.

#### P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Impregnačná látka emulgovateľná vodou na báze nenasýtených polyesterových živíc, monomérov ako sú styrén, vinylacetát, metylmetakrylát, kyselina metakrylová alebo akrylonitril v rozsahu 30—75 % hmot. a/alebo prídavných látok ako sú peroxidické katalyzátory, biologicky aktívne látky a aniónaktívne alebo neionogénne povrchové

vo aktívne látky v koncentračnom rozsahu od 0,2 do 4 % hmot., vyznačujúca sa tým, že obsahuje 10—45 % hmot. nenasýtenej polyesterovej živice riediteľnej styénom a 10—55 % hmot. vodou emulgovateľnej nenasýtenej polyesterovej živice.