



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232304

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 09 11 81
(21) (PV 8216-81)

(40) Zveřejněno 30 12 83

(45) Vydáno 15 07 86

(51) Int. Cl.³

C 08 H 5/02,
C 08 K 5/07,
C 04 B 13/24

(75)

Autor vynálezu

TOMIS BOŘIVOJ ing. CSc., FRÝDEK-MÍSTEK, MILICHOVSKÝ MILOSLAV ing. CSc.,
KADERÁBEK VLADIMÍR doc. ing. CSc., LEBR FRANTIŠEK prof. ing. CSc.,
PARDUBICE, ŠKVÁRA FRANTIŠEK RNDr. CSc.,
NOVOTNÝ JÁROSLAV prof. ing. DrSc., KOLÁŘ KAREL ing., PRAHA,
ZADÁK ZDENĚK ing. CSc., KOLÍN

(54) Způsob výroby plastifikátoru

Způsob výroby plastifikátoru pro cementy, tvářecí těsta, keramické lící břčky, malty, betonu, injekční směsi apod., z ligninových sloučenin a kondenzátů amidických derivátů kyseliny uhličitě s aldehydy.

Restek ligninové sloučeniny s výhodou lignosulfonát vápenatý obsažený v sulfitovém výluhu nebo v odpadní vodě se sráží amidickým kondenzátem s výhodou močovinoformaldehydovým v hmot. poměru lignin : kondenzát = 20 až 0,1 : 1, načež vzniklá sraženina se rozpustí zehřátím na 40 až 120 °C a stabilizuje přidávkou formaldehydu 0,001 až 20 % hmot. a/nebo siřičitanu ve formě Na, K, NH₄ solí v množství 0,001 až 40 % hmot. na sušinu sraženiny a/nebo ekvimolární směsí formaldehydu a siřičitanu.

Vynález popisuje způsob výroby plastifikátoru z ligninových sloučenin a kondenzátů amidických derivátů kyseliny uhlíkové s aldehydy s proměnlivou dobou tuhnutí.

Tyto plastifikátory jsou pak použitelné např. pro cementy, tvářecí těsta, keramické licí břečky, injektážní směsi, kaše, malty, betony z portlandského cementu a jiných hydraulických a nehydraulických pojiv, např. na bázi silikátů prostých sádrovce.

Je známo, že jako plastifikátory pro směsi stavebních hmot se využívají ligninové sloučeniny zvláště sulfitové výluhy. Sulfitové výluhy se používají jako takové, např. US pat. 2 169 980 nebo jsou různým způsobem modifikovány za účelem zlepšení jejich plastifikačních účinků nebo ovlivnění doby tuhnutí směsí stavebních hmot. Nejznámějším způsobem takového modifikace je odskoušení retardačních charakteristik buď biologickým zpracováním sacharidické frakce sulfitových výluhů, viz US pat. 2 435 594, či jejich oxidací např. US pat. 2 491 832 či US pat. 3 726 850, odbouráním v alkalickém prostředí např. US pat. 3 448 096 nebo adsorpcí - US pat. 2 868 695 ap. Plastifikační účinky lignosulfonátů lze ovlivnit změnou jejich molekulových hmotností buď řízenou alkalickou kondenzací - US pat. 3 448 096, oxidací - US pat. 3 476 740 nebo přidávkou vícemocného kationtu do reakční směsi např. jak je uvedeno v US pat. 3 126 291. Zvýšení plastifikačních účinků sulfitových výluhů je možné dosáhnout jejich smícháním s dalšími látkami. Např. US pat. 3 663 251 řeší přípravu plastifikátoru ze sulfitového výluhu a polyalkenglykolu, US pat. 2 927 033 používá odcukerný sulfitový výluh ve směsi s CaCl_2 , formaldehydem, aromatickou sulfonovanou kyselinou a smínam. US pat. 3 398 005 řeší přípravu plastifikátoru ze sulfitového výluhu a epoxidu.

Retardační schopnost sulfitových výluhů lze ovlivnit rovněž jejich chemickou modifikací. Např. US pat. 3 784 493 řeší přípravu retardéru tuhnutí cementů z kyseliny lignosulfonové, alkenolaminu a formaldehydu. US pat. 3 053 673 navrhuje použití retardéru tuhnutí cementových směsí skládajícího se ze dvou složek a to lignosulfonátu a glukózových sloučenin. US pat. 4 047 567 řeší otázku retardace tuhnutí cestou sulfoalkylace ligninových sloučenin většinou desulfonovaných, jak je rovněž uvedeno v US pat. 4 065 318.

Způsob výroby plastifikátoru pro stavební hmoty z cementu nebo anhydridu sádrovce je popisován v NDR pat. 136 260, který řeší částečně i otázku retardace tuhnutí. Je vyráběn kondenzací modifikované sulfonované melaminové pryskyřice a lignosulfonátmočovinoformaldehydové pryskyřice.

Nevýhodou výše zmíněných postupů je ta skutečnost, že připravené plastifikátory či retardační přísady nemají univerzální použitelnost z hlediska druhu pojiva a jsou většinou určeny jen pro portlandský cement. K ovlivnění retardačních charakteristik a především k prodloužení doby tuhnutí je potřeba radikálních a poměrně energeticky náročných zásahů do stavby makromolekul lignosulfonátů. Rovněž doposud nebyly vyřešeny otázky přípravy účinných plastifikátorů s regulovatelnou retardující složkou. Všechny uvedené a další nedostatky dosevadních postupů řeší tento vynález. Dalším přínosem vynálezu je ta skutečnost, že současně řeší i ekologické problémy z hlediska znečištění odpadních vod ligninovými sloučeninami, které jsou tak vyizolovány.

Vynález popisuje způsob výroby plastifikátoru na bázi ligninových sloučenin a kondenzátů amidických derivátů kyseliny uhlíkové s aldehydy, s proměnlivou dobou tuhnutí připravených tak, že roztok ligninové sloučeniny s výhodou lignosulfonát vápenatý obsažený v sulfitovém výluhu nebo v odpadní vodě se sráží amidickým kondenzátem v hmotnostním poměru lignin : amidický kondenzát = 20 až 0,1 : 1 vyznačený tím, že vzniklá sraženina se rozpustí zahřátím na teplotu 40 až 120 °C a stabilizuje se po dobu 1 až 120 min při pH 2 až 10 přidávkou formaldehydu v množství 0,001 až 20 % hmot. a/nebo siřičitanu ve formě Na^+ , K^+ nebo NH_4^+ soli v množství 0,001 až 40 % hmotnostních na sušinu sraženiny. Ke stabilizaci je rovněž možno s výhodou použít 0,001 až 20 % hmot. formaldehydu v předem připravené směsi se siřičitanem, s výhodou ekvimolární směsí.

Takto připravený kondenzát je možno použít jako takový či dále upravit přiděvkem lignosulfonátu a/nebo sulfonované melamin-formaldehydové pryskyřice a/nebo naftalenformaldehydové sulfonované pryskyřice a/nebo sulfonovaných polyfenolátů a/nebo huminových kyselin v množství 0,05 až 90 % na sušinu kondenzátu.

Připravené plastifikátory je možno použít v získané formě, nebo je zahustit či vysušit do sucha. Tyto plastifikátory jsou pak použitelné např. pro cementy, tvářecí těsta, keramické lící břečky, injektážní směsi, kaše, malty, betony z portlandského cementu a jiných hydraulických a nehydraulických pojiv, např. na bázi silikátů prostých sádrovce.

Způsob přípravy plastifikátoru popsany v předmětu vynálezu nebyl až dosud znám ani používán. Možnost využití tohoto řešení je zřejmá z následujících příkladů provedení, které objasňují podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoliv způsobem omezovaly.

P ř í k l a d 1

10 l surového Cabi sulfitového výluhu o sušině 12,0 % se smíchá s 400 ml močovinoformaldehydové pryskyřice připravené podle čs. AO 206 636 a po sedimentaci je sraženina rozpuštěna zahřátím při 70 °C. K získanému roztoku o pH 8 se přidá 20 ml 30% formaldehydu a teplota se zvýší na 90 °C, přičemž se zahřívá při této teplotě 10 minut. Takto připravený kondenzát se smíchá v objemovém poměru 1 : 0,5 s původním sulfitovým výluhem a v reakci je pokračováno dalších 5 minut. Vzorek se pak vysuší v rozprašovací sušině.

P ř í k l a d 2

100 ml surového Mg bisulfitového výluhu o sušině 11 % se smíchá s 6 ml močovinoformaldehydové pryskyřice připravené podle čs. AO 206 636. Vzniklá směs se zahřeje pod zpětným chladičem na teplotu 90 °C a tato se udržuje po dobu 30 minut. Po ochlazení je vzorek připraven k použití.

P ř í k l a d 3

Ke 100 ml vzorku plastifikátoru připraveného podle příkladu 2 se přidají při pH 10 2 g Na_2SO_3 a 0,5 g 38% formaldehydu. Směs se zahřeje na teplotu 115 °C a udržuje se při této teplotě po dobu 6 hodin. Po ochlazení se reakční směs smíchá s 10 g sulfonované naftalenformaldehydové pryskyřice.

P ř í k l a d 4

500 ml sulfitového výluhu s Ca^{2+} varnou zásadou o sušině 12,6 % se smíchá se 40 ml močovinoformaldehydové pryskyřice Diakol S. Vzniklá sraženina se zahřeje na teplotu 95 °C a po rozpuštění se přidá k roztoku 5 ml 30% formaldehydu a 8,3 g K_2SO_3 . Po 1,5 hodině varu se roztok ochladí a smíchá s 6 g kyseliny huminové. Připravený preparát je možno použít jako takový, nebo vysušit v rozprašovací sušárně.

P ř í k l a d 5

500 ml zahuštěného sulfitového výluhu s Ca^{2+} zásadou o sušině 53 % se smíchá s 250 ml UF pryskyřice připravené podle čs. AO 206 636 obsahující 2 % metanolu. Po zahřátí sraženiny na 80 °C se k roztoku přidá 50 g 38% formaldehydu a 68 g Na_2SO_3 a v zahřívání se pokračuje při teplotě 160 °C po dobu 45 minut. Výsledná směs je smíchána s původním sulfitovým výluhem v hmotnostním poměru 2 : 1 a s 50 g sulfonované melaminformaldehydové pryskyřice.

P ř í k l a d 6

500 ml sulfitového výluhu s Ca^{2+} vernou zásadou o sušíně 11,8 % se smíchá s 50 ml močovinoformaldehydové pryskyřice Unaskol C. Ke směsi se přidá 6 g Na_2SO_3 a zahřívá se na teplotu 105 °C po dobu 2 hodin. Ke směsi se přidá 10 g sulfonované melaminformaldehydové pryskyřice a 25 g sulfonované naftalenformaldehydové pryskyřice a po 10 minutách se výsledná směs ochladí.

P ř í k l a d 7

100 g struskoportlandského cementu 325 ČSN 72 122 z Prachovických cementáren a vápenice bylo smícháno s vodou tak, aby vodní součinitel činil 0,5 a ke směsi byl přidán vzorek připravených preparátů plastifikátorů v množství odpovídajícím 0,4 % sušiny plastifikátoru vztaheno na cement. Výsledná směs byla podrobena měření viskozitních charakteristik na přístroji Rheotest 2 ve válcovém měřicím zařízení s označením N. Rychlostní gradient byl volen 80,19 s^{-1} . Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 1.

P ř í k l a d 8

Modifikovaný, rychlovlazný, vysokopevnostní cement neobsahující sádrovec o měrném povrchu 400 $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$, výrobek cementárny Hranice, byl použit pro přípravu vodněcementové kaše o vodním součiniteli 0,30 a při přidavku připravených plastifikátorů v množství 1 % na hmotnost suchého cementu. Při přípravě kaše byl dodržován stejný postup v pořadí ženěných látek. V 30 ml H_2O se nejprve rozpustil 1 g bezvodého Na_2CO_3 , pak se přidal 1 g plastifikátoru. Kapalina byla vlita do třecí misky se 100 g cementu. Suspenze byla míchána 3 minuty, 2 minuty byla ponechána volně stát. Po nalití suspenze do měrné nádoby viskozimetru Rheotest 2 byl přístroj ihned uveden do chodu a po 1 minutě odečteny hodnoty. Zbytek suspenze se nalil do polyetylenové nádoby a tam se vizuálně pozoroval počátek tuhnutí. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 2.

T a b u l k a 1

pokus č.	použitý vzorek plastifikátoru	Viskozita směsi (Pa.s)			
		po 1 min	po 2 min	po 5 min	po 10 min
1	referenční bez plastifikátoru	0,12	0,29	0,70	1,70
2	připravený podle příkladu 1	0,040	0,045	0,051	0,095
3	připravený podle příkladu 2	0,051	0,049	0,057	0,081
4	připravený podle příkladu 3	0,072	0,070	0,073	0,074
5	připravený podle příkladu 5	0,065	0,062	0,067	0,101

Tabulka 2

pokus č.	použitý vzorek plastifikátoru	viskozita směsi (Pa.s)	počáteční doba tuhnutí (hod)
1	plastifikátor Ligraso (SCP Ružomberok)	0,7612	3 až 4
2	VD plastifikátor (JIP Větrní)	0,7856	2,5
3	připravený podle příkl. 1	0,4209	24
4	připravený podle příkl. 2	0,8062	3 až 4
5	připravený podle příkl. 3	0,6187	7
6	připravený podle příkl. 4	0,7731	4 až 5
7	připravený podle příkl. 5	0,6881	2,5 až 3
8	připravený podle příkl. 6	0,8404	13

Příklad 9

Pro zlepšení reologických vlastností cementových kaší byl připraven plastifikátor na bázi močovinoformaldehydové pryskyřice a lignosulfonanu. V případě A byl plastifikátor připraven podle příkladu 1 a v případě B podle příkladu 5. Pro přípravu cementové kaše byl použit cementářský slínek z cementárny Hranice umletý na měrný povrch $780 \text{ m}^2/\text{kg}$ za nepřítomnosti sádrovce. Do záměsové vody byl přidán plastifikátor a uhlíčen sodný. Připravené kaše měly volně tekutý charakter. V daných časových intervalech byla stanovena pevnost v tlaku. Procenta jsou vztažena na hmotnost cementu.

Přísady	Voda : cement	Počátek tuhnutí	Pevnost v tlaku (MPa)		
			1 den	7 dnů	28 dní
1 % Na_2CO_3 + 0,6 % plastif. A	0,27	5 hodin	33	98	125
1 % Na_2CO_3 + 0,9 % plastif. A	0,27	10 hodin	-	-	-
1 % Na_2CO_3 + 0,7 % plastif. B	0,27	8 hodin	9,2	75	132
1 % Na_2CO_3 + 1,0 % plastif. B	0,27	12 hodin	-	-	-

Kontrolní pokus 1: Použití standardních plastifikátorů: Ligrasol (Ružomberok)
Ligoplast (Větrní)

1 % Na_2CO_3 + 1 % plastif. (Ligrasol)	0,27	30 minut	-	-	-
1 % Na_2CO_3 + 1 % (Ligoplast)	0,27	1 hodina	-	-	-

Kontrolní pokus 2

Pro dosažení stejných reologických vlastností cementových kaší (volně tekutý charakter) s běžným portlandským cementem bylo nutno zvýšit poměr vody k cementu o 20 až 70 %. Dosažené pevnosti po 28 dnech byly o 50 až 150 % nižší.

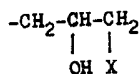
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby plastifikátoru na bázi ligninových sloučenin a kondenzátů amidických derivátů kyseliny uhličitě s aldehydy, s proměnlivou dobou tuhnutí připravených tak, že roztok ligninové sloučeniny s výhodou lignosulfonát vápenatý obsažený v sulfurovém výluhu nebo v odpadní vodě se srazí amidickým kondenzátem v hmotnostním poměru lignin : amidický kondenzát 20 až 0,1 : 1 a vyznačený tím, že vzniklá sraženina se rozpustí zahřátím na teplotu 40 až 120 °C a stabilizuje se po dobu 1 až 120 min při pH 2 až 10 přidávkou formaldehydu v množství 0,001 až 20 % hmot. a/nebo siřičitanu ve formě Na^+ , K^+ nebo NH_4^+ soli v množství 0,001 až 40 % hmotnostních, přičemž hmotnostní procenta jsou vztažena na sušinu sraženiny.

2. Způsob výroby plastifikátoru podle bodu 1, vyznačený tím, že ke stabilizaci se použije 0,001 až 20 % hmot. formaldehydu v předem připravené směsi se siřičitanem, s výhodou ekvimolární směsí.

3. Způsob výroby plastifikátoru podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že připravená směs se dále doplní přidávkou 0,05 až 90 % hmot. sulfonované melaminformaldehydové pryskyřice a/nebo sulfonované naftalenformaldehydové pryskyřice a/nebo sulfonovaných polyfenolátů a/nebo huminových kyselin, přičemž hmotnostní procenta jsou vztažena na sušinu sraženiny.

2. Způsob přípravy sloučenin podle bodu 1 obecného vzorce I, kde Y je skupina vzorce



vyznačený tím, že se působí epichlorhydrinem nebo epibromhydrinem na imidazol nebo jeho deriváty obecného vzorce II



(II)

kde R_1 , R_2 , R_3 a X mají význam uvedený v bodě 1, za přítomnosti organických rozpouštědel rozpouštějících alespoň jednu složku reakční směsi.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se reakce provádí v bezvodém prostředí v přítomnosti organických rozpouštědel vybraných ze skupiny zahrnující nižší alkoholy, aceton, alifatické uhlovodíky a cyklické uhlovodíky.