



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

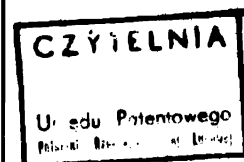
Zgłoszono: 03.01.79 (P. 212573)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.08.80

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1983

Int. Cl.³ E02D 3/14
E04B 1/64
C08L 33/00
C04B 7/35



Twórcy wynalazku: Janusz Bereś, Antoni Kandzia, Stanisław Jucha,
Stanisław Wilk, Antoni Mizia, Wojciech
Balcerowiak, Stanisława Grzymała, Stanisław
Boguszewski, Genowefa Chmura, Wanda Powierza
Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

**Środek do powierzchniowego utwardzania i uszczelniania
wyrobisk górniczych, wykopów ziemnych oraz konstrukcji
budowlanych**

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do powierzchniowego utwardzania i uszczelniania wyrobisk górniczych, wykopów ziemnych oraz konstrukcji budowlanych.

W budownictwie górniczym i wodnym przy wszelkich pracach ziemnych, drażeniu szybów, uszczelnianiu fundamentów itp. niejednokrotnie zachodzi konieczność przeprowadzania zabiegów mających na celu utwardzanie, uszczelnianie i odwadnianie powierzchni tych budowli.

Tradycyjne materiały takie jak cegła, beton, zaprawy cementowe nie zapewniają odpowiedniej szczelności, nie są też odporne na agresję siarczanową, a ich czas wiązania jest dość długi tak, że nie nadają się zupełnie do stosowania w przypadkach awaryjnych.

Znane są sposoby i środki do zestalania i uszczelniania gruntów na drodze chemicznej, polegające na wprowadzaniu do otworów lub pokrywaniu pęknięć czy powierzchni zaprawami cementowymi, zawierającymi roztwory silikatowe, bituminy i tym podobne.

Z opisu patentowego PRL nr 86068 znany jest środek służący do zeskalania lub uszczelniania gruntów metodą iniekcji, wtłaczania lub powlekania. Charakteryzuje się on tym, że składa się z soli kwasu akrylowego i/lub metakrylowego, zwłaszcza soli takich metali jak Ca, Mg, Fe, Al, z kwasu maleinowego lub jego soli, katalizatorów typu „redox”, inhibitorów polimeryzacji i dodatków modyfikujących.

2

Jako dodatki sieciujące i modyfikujące własności środka, a zwłaszcza nadające większą twardość lub elastyczność, powstającemu w trakcie utwardzania gruntu polimerowi, zwiększające własności adhezyjne i ułatwiające przenikanie roztworu środka do gruntu, korzystnie jest stosować związki wielofunkcyjne i polielektrolity, nienasycone aldehydy i nityle oraz ich pochodne a także aminy alifatyczne i aromatyczne i ich pochodne, w szczególności styren, mocznik, melaminę, żywice fenolowe i mocznikowe, alkohole wielowodorotlenowe i polikwasy, siarczan poliakroleiny i formaldehyd.

Inny środek służący do stabilizacji i uszczelniania górotworów stanowi monomer metakrylanu metylu. Środek może zawierać znane rodnikotwórcze inicjatory — nadtlenki, wodorotlenki, nadkwas, azozwiązki, układy typu „redox” i znane katalizatory takie jak aromatycznoalifatyczne związki amin, a także związki metaloorganiczne, w tym przypadku metakrylan metylu polimeryzuje pod ich wpływem.

Z opisu patentowego PRL nr 101571 znany jest układ katalityczny, złożony z nadtlenku wodoru i laktanu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentano-karboksylowego 1, umożliwiający polimeryzację monomerów akrylowych przy małym zużyciu katalizatorów, w krótkim czasie, w dowolnych warunkach atmosferycznych.

Zaletą tego układu jest nieznaczny wpływ temperatury na czas inicjowania i szybkość procesu, co umo-

żliwia prowadzenie polimeryzacji w szerokim zakresie temperatur, tak w lecie jak i w zimie. Wadą jego jest natomiast wrażliwość na pewne zanieczyszczenie, zwłaszcza występujące w cementcie jony żelaza, które powodują katalityczny rozkład nadtlenu wodoru.

Podobne środki opisano w opisach patentowych RFN nr 1767349, 2207793 i 1811838. Z pierwszego z nich znany jest środek do wzmacniania gruntu, zawierający obok akryloamidu i czynnika sieciującego, dodatki soli kwasu metakrylowego oraz metakrylan 2-hydroksyetylowy. W drugim natomiast, opisano wzmocnienie gruntu przy użyciu mieszaniny amidu kwasu akrylowego lub metakrylowego i związków typu 1,2-dwuhydroksyetyleno N,N'-dwuakryloamidu.

Natomiast w opisie RFN Nr 1811838 zaleca się stosowanie układu inicjatorów zawierającego jako składnik redukujący mieszaninę amin i kompleksu redukującego jonu metalicznego, rozpuszczalnych w wodzie i stabilnych w obecności amin.

Dotychczas znane preparaty typu soli kwasu akrylowego i maleinowego lub akryloamidu, metakrylanu metylu i innych monomerów winylowych, stosowane dla iniekcji górotworu, mają głównie znaczenie uszczelniające. Utworzony w górotworze żel spaja wprawdzie w pewnym stopniu — luźne cząstki piasku i okruchów skał, co prowadzi do pewnego wzrostu ogólnej wytrzymałości gruntu, jednakże w przypadku powierzchniowego naniesienia — utworzona warstwa bez obecnych w gruncie wypełniaczy, jest bardzo słaba i łatwo ulega uszkodzeniu.

Powierzchniowe uszczelnienie i wzmocnienie przy użyciu opisanych wyżej rozwiązań, uzyskać można tylko w przypadku silnie porowatych materiałów, umożliwiających wniknięcie środka do głębszych warstw, przed jego utwardzeniem. Nie nadają się one natomiast do utwardzania powierzchni mniej przepuszczalnych, np. betonu, ponieważ tworząca się powierzchniowo gumowata warstwa jest zbyt miękka i bez wypełniacza posiada niedostateczną wytrzymałość mechaniczną.

Środki dotychczasowe nie nadają się również dla uszczelniania dna wykopów ziemnych wypełnionych wodą, ponieważ łatwo ulegają rozcieńczeniu, uniemożliwiającemu ich polimeryzację.

Celem wynalazku jest znalezienie takiej kompozycji cementowej, która po utwardzeniu posiadałaby wszelkie zalety średnich betonów, równocześnie zaś charakteryzowałaby się przyspieszonym czasem utwardzania, dużą adhezją i wysoką zdolnością łączenia z różnego typu podłożem, a także posiadałaby zdolność wiązania pod powierzchnią wody.

Istotą środka według wynalazku przeznaczonego do powierzchniowego utwardzenia i uszczelnienia wyrobisk górniczych wykopów ziemnych oraz konstrukcji budowlanych jest to, że stanowi on mieszaninę produktu polimeryzacji 1—30 części wagowych akryloamidu, 10—30 części wagowych akrylanu magnezu, w obecności 50—170 części wagowych wody i 0,05—2 części wagowych inicjatorów polimeryzacji oraz 100—150 części wagowych cementu, ewentualnie do 10 części wagowych poliakryloamidu oraz ewentualnie do 400 części wagowych piasku.

Korzystnie jest stosować produkt polimeryzacji uzyskany z zastosowaniem inicjatora polimeryzacji stanowiącego mieszaninę nadsiarczanu amonu z trójetanoloaminą w proporcji 0,2—1,5 części wagowych trójetanoloaminy na 0,05—0,5 części wagowych nadsiarczanu amonu.

Przy sporządzaniu środka stosować należy wodne roztwory związków akrylowych.

Poszczególne składniki środka spełniają następującą rolę: akryloamid nadaje otrzymanym uszczelnieniom pewną elastyczność, tym większą im wyższa jest jego zawartość, równocześnie w pewnych granicach podwyższa wytrzymałość mechaniczną uszczelnienia na ściskanie oraz przedłuża czas wiązania, akrylan magnezu skraca czas wiązania oraz zmniejsza elastyczność uszczelnienia, spowodowaną obecnością akryloamidu, zwiększa wytrzymałość. Obserwuje się tutaj efekt synergiczny: wytrzymałość mechaniczna uszczelnienia uzyskanego przy udziale obu składników jest kilkakrotnie wyższa niż w przypadku obecności tylko jednego z nich.

Najlepsze wyniki uzyskuje się przy stosunku wagowym akryloamid:akrylan magnezu = 0,3—1:1, poliakryloamid podwyższa lepkość układu, ułatwiając uzyskanie stabilnych zawieszin cementu i piasku, zmniejsza płynność mieszaniny, co jest ważne przy nanoszeniu środka na powierzchnie pionowe oraz w pewnym stopniu podwyższa wytrzymałość na ściskanie, jego obecność w środku zależy od wymaganej lepkości, oraz rodzaju uszczelnianej konstrukcji, piasek spełnia rolę analogiczną jak w betonach tradycyjnych; zapobiega zmianom objętości w czasie oraz pozwala na obniżenie kosztów uszczelnienia.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że jeśli przy sporządzaniu betonu stosuje się zamiast wody zarobowej wodny roztwór układu monomerów akryloamid — akrylan magnezu, wraz z inicjatorami polimeryzacji, czas wiązania cementu skraca się do kilkunastu minut, a uzyskany produkt posiada nowe, niezwykle cenne własności jak elastyczność, wysoką szczelność i odporność na sole. Nieodzowny jest udział obu wymienionych monomerów oraz odpowiednia ich wzajemna proporcja. Użycie tylko jednego z monomerów prowadzi do uzyskania produktu o niewielkiej wytrzymałości mechanicznej. W wyniku synergicznego działania obu składników, wytrzymałość produktu kilkakrotnie wzrasta.

Skład środka według wynalazku pozwala na utworzenie w ciągu bardzo krótkiego czasu, rzędu kilku minut, zwartej, elastycznej warstwy doskonale przyczepnej do różnego rodzaju podłoża, to jest do gruntów, materiałów budowlanych takich jak beton, cegła, gips itp. Jest to szczególnie ważne przy tworzeniu powłok izolacyjno-ochronnych.

Środek według wynalazku może być stosowany w warunkach silnego zawodnienia, jak również i zasolenia. Zdolność wiązania środka według wynalazku w środowisku wodnym jest tak wysoka, że w określonych warunkach może on służyć do uszczelniania dna zbiorników wypełnionych wodą, a także do tamowania wycieków przez wprowadzenie mieszaniny uszczelniającej w strumień wypływającej wody. Dzięki wysokiej wytrzymałości mechanicznej oraz elastyczności, preparat doskonale nadaje się do likwidacji pęknięć i szczelin w konstrukcjach budo-

wlanych i tamach, zwłaszcza narażonych na osuwanie się podłoża i ruchy górotworów.

Utwardzona środkiem według wynalazku powierzchnia ma wytrzymałość rzędu $14,7 \cdot 10^6$ — $19,6 \cdot 10^6$ Pa już po 15 minutach po naniesieniu środka. Ma to szczególnie duże znaczenie we wszystkich awaryjnych przypadkach, w których konieczne jest szybkie utwardzanie podłoża, na przykład dróg, wałów przeciwpowodziowych, wykopów ziemnych, rumowisk skalnych itp. Ze względu na krótką żywotność środka zawierającego inicjatory polimeryzacji zaleca się przechowywanie inicjatorów oddzielnie i przygotowanie preparatu tuż przed jego stosowaniem.

Przykład I. Środek o składzie 30 części wagowych akryloamidu, 29 części wagowych akrylanu magnezu, 145 części wagowych wody, 0,5 trójetanolaminy, 0,1 części wagowej nadsiarczanu amonu i 150 części wagowych cementu, ulega zestaleniu w czasie 15 minut z wydzieleniem znacznych ilości ciepła. Otrzymany produkt, badany po czasie wynoszącym 1 godzinę od uformowania, poddany naciskowi wynoszącemu $14,7 \cdot 10^6$ Pa, ulega nieznacznemu, odwracalnemu odkształceniu.

Preparat o identycznym składzie pozbawiony akrylanu magnezu, ulega zestaleniu po około 1 godzinie, dając elastyczny produkt o konsystencji miękkiej gumy.

Przeprowadzając analogiczne doświadczenie z pominięciem akryloamidu, uzyskano produkt zestalający się w czasie 4-ch minut, którego wytrzymałość mechaniczna na ściskanie, mierzona po czasie 1 godziny wynosi $2,35 \cdot 10^6$ Pa. Same monomery — bez cementu tworzą warstwę typu miękkiej gumy o niskiej wytrzymałości.

Środek według przykładu może być stosowany do uszczelniania wykopów, których dno znajduje się pod lustrem wody, uszczelnianie obudów szybów górniczych, powlekania wykopów ziemnych czy przyzm piasku.

Przykład II. Środek o analogicznym składzie jak w przykładzie I, zawierający dodatkowo 2 części wagowe poliakryloamidu zestala się w czasie 10 minut. Po czasie 15 minut od uformowania, poddany naciskowi $17,5 \cdot 10^6$ Pa, ulega nieznacznemu, odwracalnemu odkształceniu.

Przykład III. Środek o składzie 10 części wagowych akryloamidu, 29 części wagowych akrylanu magnezu, 2 części wagowych poliakryloamidu, 70 części wagowych wody, 0,2 części wagowych trójetanolaminy, 0,05 części wagowych nadsiarczanu amonu

nu i 150 części wagowych cementu i 300 części wagowych piasku zestala się w czasie 6 minut, a po 24 godzinach jego wytrzymałość na ściskanie wynosi $13,7 \cdot 10^6$ Pa.

Przykład IV. Środek o składzie 10 części wagowych akrylanu magnezu, 1 część wagowa akryloamidu, 50 części wagowych wody, 1,5 części wagowych trójetanolaminy, 0,5 części wagowych nadsiarczanu amonu, 100 części wagowych cementu i 200 części wagowych piasku zestala się w czasie 2 minut a jego wytrzymałość na ściskanie wynosi $8,34 \cdot 10^6$ Pa.

Opisane w przykładach I—IV środki tworzą w czasie od 2—15 minut zwartą elastyczną warstwę doskonale przyczepną do betonu, gipsu, ziemi, tworząc powłoki izolacyjnoochronne. Tworzeniu powłoki utwardzającej i uszczelniającej nie przeszkadza woda. Środek tworzy również trwałe i wytrzymałe uszczelnienia pod wodą, uszczelniając dna zbiorników wypełnionych wodą. Opisane środki nadają się również do likwidacji pęknięć i szczelin w konstrukcjach budowlanych i tamach narażonych na osuwanie się podłoża i ruchy górotworów.

Utwardzona środkami według przykładów I—IV powierzchnia ma dużą wytrzymałość a utwardzenie i uszczelnienie uzyskuje się w stosunkowo krótkim czasie, co ma istotne znaczenie szczególnie w czasie awarii lub zagrożenia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do powierzchniowego utwardzania i uszczelniania konstrukcji budowlanych oraz wykopów ziemnych i wyrobisk górniczych, zawierających w swym składzie sole kwasu akrylowego, inicjatory polimeryzacji, wodę, **znamienny tym**, że stanowi mieszaninę produktu polimeryzacji 1—30 części wagowych akryloamidu, 10—30 części wagowych akrylanu magnezu, w obecności 50—170 części wagowych wody i 0,05—2 części wagowych znanych inicjatorów polimeryzacji oraz 100—150 części wagowych cementu, ewentualnie do 10 części wagowych poliakryloamidu oraz ewentualnie do 400 części wagowych piasku.

2. Środek do powierzchniowego utwardzania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako produkt polimeryzacji stosuje się polimer uzyskany z zastosowaniem inicjatora polimeryzacji stanowiącego mieszaninę nadsiarczanu amonu z trójetanolaminą, w proporcji 0,2—1,5 części wagowych trójetanolaminy na 0,05—0,5 części wagowych nadsiarczanu amonu.