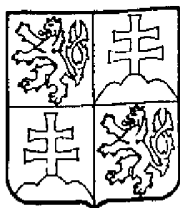


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00400-91.R

(13) A3

5(51) C 08 G 16/02
C 08 L 61/00

(22) 15.02.91

(32) 19.02.90

(31) 90/372

(33) AT

(40) 15.09.91

(71) Chemie Linz Gesellschaft m.b.H., Linz, AT

(72) Jäger Emmerich dr., Linz, AT
Lechner Walter, Linz, AT

(54) Způsob výroby kondenzátů kyseliny
naftalensulfonové a formaldehydu s nízkým obsahem
volného formaldehydu

(57) Kondenzační produkty kyseliny naftalensulfonové
a formaldehydu se uvedou bezprostředně po ukon-
čení kondenzace na teplotu alespoň 80 stupňů C
a pH vyšší než 11,5 a tyto podmínky se udržují
až do dosažení požadovaného obsahu formaldehydu.
Tyto pryskyřice se užívají jako plastifikátory
pro stavební hmoty, například pro betonové
směsi.

Způsob výroby kondenzátů kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu s nízkým obsahem volného formaldehydu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby kondenzátů kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu s nízkým obsahem volného formaldehydu.

Dosavadní stav techniky

Jsou známy kondenzáty kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu a také jejich použití jako plastifikátory pro beton, tyto materiály byly popsány například v US-PS č. 2 141 569, DE-PS č. 20 07 603 nebo EP-A-214 412. Tyto kondenzáty je možno získat sulfonací naftalenu koncentrovanou kyselinou sírovou s následnou kondenzací vzniklé kyseliny naftalensulfonové s formaldehydem v kyselém prostředí při teplotě 110 až 160 °C a tlaku až 3 MPa. Po kondenzaci se upraví pH na hodnotu 7,5 až 11, s výhodou 8. Nevýhodou známých kondenzátů tohoto typu je jejich poměrně vysoký obsah volného formaldehydu přibližně 0,3 % hmotnostní. Vysoký obsah formaldehydu je nežádoucí při použití pryskyřice, jako přísady k cementovým směsím a také v získaných stavebních dílech vzhledem k tomu, že se formaldehyd vypařuje do okolního prostředí, které znečišťuje, mimoto je tato látka škodlivá zdraví.

Podstata vynálezu

Cílem vynálezu bylo získat kondenzáty kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu s nízkým obsahem volného formaldehydu. Tyto kondenzáty byly neočekávaně získány tak, že kondenzační produkty kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu byly bezprostředně po kondenzaci zpracovávány působením vyšší teploty při vyšším pH. U těchto kondenzátů je obsah volného formaldehydu pod 0,1, obvykle však pod hranicí zjištělnosti, tj. méně než 0,005 nebo 0,004 % hmotnostních.

Podstatou vynálezu je tedy způsob výroby kondenzátů kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu s nízkým obsahem volného formaldehydu, tento postup spočívá v tom, že se kondenzační produkt kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu zahřeje bezprostředně po ukončení kondenzace na teplotu alespoň 80 °C při pH vyšším než 11,5 a na této teplotě se udržuje do dosažení požadovaného nízkého obsahu volného formaldehydu.

Při vyšším pH je možno dosáhnout nízkého obsahu volného formaldehydu již po kratší době. S výhodou se pH po kondenzaci upraví na hodnotu vyšší než 12.

Výhodné teplotní rozmezí je 85 až 100 °C.

Kondenzační produkty kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu je například možno získat podle EP-A-214 412. sulfonací naftalenu koncentrovanou kyselinou sírovou s následnou kondenzací získané kyseliny naftalensulfonové s formaldehydem v kyselém prostředí při teplotě 110 až 160 °C a tlaku 0,1 až 1,1 MPa. Takto získané kondenzační produkty se při provádění způsobu podle vynálezu bezprostředně po kondenzaci v kyselém prostředí zahřejí na teplotu alespoň 80, s výhodou 85 až 100 °C a pH se upraví na hodnotu vyšší než 11,5, s výhodou vyšší než 12 a na této teplotě se materiál udržuje až do dosažení požadovaného nízkého obsahu volného formaldehydu.

Je překvapující, že kondenzáty kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu s tak nízkým obsahem volného formaldehydu je možno získat pouze tak, že se toto zpracování provádí okamžitě po ukončení kondenzace. V případě, že se výsledný produkt po kondenzaci například zchladí na teplotu místnosti nebo se produkt udržuje určitou dobu při nízkém pH, probíhá snížení obsahu formaldehydu podstatně pomaleji nebo je zcela nemožné. Ani po dlouhém tepelném zpracování pak již není možné dosáhnout snížení obsahu formaldehydu.

Kondenzáty kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu podle vynálezu se užívají jako přísady ke stavebním materiálům, například cementovým směsím, do pojiv pro omítky a zdivo, do hydraulického nebo vzdušného vápna, sádry, do pojiva pro anhydrid nebo magnesit. Tyto látky působí jako plastifikátory, zejména v případě cementových nebo betonových směsí, přičemž je možno popřípadě i s menším množstvím vázané vody dosáhnout vysoké pevnosti stavebních děl.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Do nádoby, opatřené míchacím zařízením a zařízením pro azeotropní destilaci se vloží 964 kg roztaveného naftalenu a 420 litrů 96% kyseliny sírové a po dosažení sulfonační teploty 155 °C se vznikající reakční voda oddestiluje azeotropně spolu s benzinem. Jakmile se ze sulfonační směsi odstraní veškerá reakční voda, oddestiluje se také nosné prostředí.

Pak se nádoba těsně uzavře a za chlazení se přidá 882 litrů vody. Po dosažení teploty 120 °C se v průběhu 30 minut přidá 670 litrů 35% roztoku formaldehydu a směs se zahřeje na 140 °C. Při této teplotě probíhá kondenzace 90 minut. Pryskeřice s pH 0,8 se pak za chlazení smísí s 830 litry vody a směs se upraví na teplotu 95 °C. Pak se přidává za mírného chlazení přibližně 450 litrů 50% hydroxidu sodného až do dosažení pH 11,7. Reakční směs se udržuje 3 hodiny na teplotě 95 °C a pak se zchladí na teplotu místnosti. Výsledný produkt má obsah pevných látek 40 % hmotnostních a jeho viskozita při stanovení podle normy DIN 52 562 je 60 mPa.s.

Obsah formaldehydu v kondenzátu byl měřen okamžitě po přidání hydroxidu sodného a pak po 1, 2 a 3 hodinách. Naměřené hodnoty a hodnoty pH jsou shrnuty v tabulce 1.

Stanovení formaldehydu bylo prováděno podle publikace Z. Anal. Chem. 281, 17 - 21 (1976) a také novou modifikovanou metodou:

3 až 4 g pryskyřice se rozpustí ve 150 ml destilované vody v kádince s objemem 300 ml. Pak se pH roztoku upraví na hodnotu přesně 10 přidáním 0,1 N kyseliny chlorovodíkové nebo hydroxidu sodného. Tento roztok se pak smísí s 50 ml 1M roztoku siřičitanu sodného, předem upraveného na pH přesně 10 a směs se 10 minut míchá. Hydroxid sodný, vznikající při tvorbě adičního produktu hydrogen-siřičitanu se zpětně titruje 0,1 N roztokem kyseliny chlorovodíkové na pH 10.

$$\text{Výpočet: \% formaldehydu} = \frac{\text{spotřeba 0,1 N HCl} \cdot 0,3003}{\text{navážka}}$$

Hranice zjistitelnosti je přibližně 0,004 až 0,005 % hmotnostních.

Příklady 2 a 3

Kondenzáty kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu se vyrobí analogicky jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se po kondenzaci upraví pH na 12,2 a 12,6. Obsah formaldehydu se stanoví po poklesu pH po 0,1, 2 a 3 hodinách, výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Srovnávací příklady 4 a 5

Kondenzáty kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu se získají jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se po kondenzaci pH upraví na 10,1 a 11,2. Obsah formaldehydu v kondenzátu po 0,1, 2 a 3 hodinách je uveden v následující tabulce 1.

Srovnávací příklad 6

Kondenzáty kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu se získají jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se po kondenzaci pH upraví na 12, směs se zchladí na teplotu místnosti, na této teplotě se udržuje 3 hodiny, pak se zahřeje na 95 °C a na této teplotě se 1 hodinu udržuje. Obsah formaldehydu v kondenzátu byl 0,24 % hmotnostních.

Příklad 7

Při použití kondenzátu kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu podle příkladu 2 byla vyrobena následující betonová směs:

V míchacím zařízení s objemem 65 litrů (Eirich) bylo mícháno v suchém stavu 30 sekund

38,96 kg písku se zrnitostí 0 až 4 mm,

12,98 kg písku se zrnitostí 4 - 8 mm ,

12,99 kg písku se zrnitostí 8 - 18 mm,

12,0 kg cementu PZ 275 (F) (Perlmöser Zementwerke, Werk Kirchbichl),

pak bylo přidáno 4,4 kg vody a po dalších 30 sekundách ještě 2,23 kg vody a směs byla míchána ještě 1 minutu.

Pak bylo přidáno 90 g pryskyřice, získané podle příkladu 2 a směs byla ještě 1 minutu míchána. Poměr vody a cementu byl 0,54, obsah cementu 340 kg/m³ betonu.

Pro srovnání byla rovněž vyrobena betonová směs bez přísady pryskyřice.

S použitím těchto betonových směsí byly měřeny podle normy DIN 1048, list. 1 a podle normy ÖNORM B 3303 následující vlastnosti:

- roztékání v centimetrech jako míra roztékání a
- pevnost v tlaku po 18 hodinách a 28 dnech (krychle o hraně 14 cm).

vzorek	roztékání	pevnost (průměr ze tří stanovení)	
		po 18 hod.	po 28 dnech

bez pryskyřice	35 cm	8,53 N mm ⁻²	41,3 N mm ⁻²
s kryskyřicí	64 cm	8,71 N mm ⁻²	41,5 N mm ⁻²

T a b u l k a 1

Obsah formaldehydu v pryskyřici

teplota 95 °C, doba zpracování
po 0 hod. po 1 h. po 2 h. po 3 h.

příklad 1

formaldehyd, % hmot.	0,34	0,32	0,28	0,06
pH	11,7	11,7	11,4	9,4

příklad 2

formaldehyd, % hmot.	0,33	neg.	neg.	neg.
pH	12,2	12,2	11,9	11,8

příklad 3

formaldehyd, % hmot.	0,28	neg.	neg.	neg.
pH	12,6	12,7	12,7	12,7

srovnávací př. 4

formaldehyd, % hmot.	0,34	0,34	0,34	0,34
pH	10,1	9,8	9,7	9,3

srovnávací př. 5

formaldehyd, % hmot.	0,34	0,33	0,32	0,30
pH	11,2	11,2	10,8	10,2

neg. = hodnota pod hranicí zjistitelnosti.

PATENTOVÉ NÁROKY

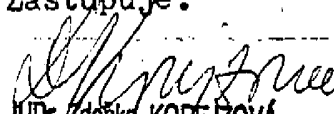
1. Způsob výroby kondenzátů kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu s nízkým obsahem volného formaldehydu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se kondenzační produkt kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu bezprostředně po ukončení kondenzace upraví při teplotě alespoň 80 °C na pH vyšší než 11,5 a při uvedené teplotě se udržuje až do dosažení požadovaného nízkého obsahu volného formaldehydu.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se teplota kondenzačního produktu bezprostředně po ukončení kondenzace upraví na rozmezí 85 až 100 °C.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se pH kondenzačního produktu upraví bezprostředně po ukončení kondenzace na hodnotu vyšší než 12.

4. Použití kondenzátů kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu, získaných podle nároků 1 až 3 jako přísady do stavebních materiálů.

Zastupuje:


JUDr. Zdenka KOREJZOVÁ
advokátka