



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203260
(11) (B1)

[51] Int. Cl.³
C 04 B 13/24

[22] Přihlášeno 18 03 77

[21] [PV 1803-77]

[40] Zveřejněno 30 03 80

[45] Vydáno 15 12 82

[75]

Autor vynálezu

ČERMÁK FRANTIŠEK ing., PARDUBICE a
GREGOR ALEXEJ RNDr., PRAHA

[54] Stabilizovaná ztekucující přísada pro ztekucování minerálních disperzí

1

Vynález se týká stabilizované ztekucující přísady pro ztekucování minerálních disperzí, zejména betonových, sádrových nebo keramických směsí, která obsahuje kyselé skupiny, zejména SO_3^{2-} , nebo SO_4^{2-} .

Dnešní chemický průmysl vyrábí velké množství produktů, které mění reologické vlastnosti minerálních disperzních soustav. Mechanismus působení ztekucujících přísad spočívá v rozptýlení disperzních částic, které jinak mají působením molekulárních sil snahu spojovat se ve větší celky a tvořit agregáty. Disperzní minerální částice nesou na svém povrchu v roztoku elektrolytu náboj, takže představují jakýsi makroiont. Pokud mají na svém povrchu záporný náboj, adsorbují z roztoku kladné ionty, které ulpívají na jejich povrchu a tím vyrovnávají vlastní náboj. Opačně nabitě ionty zůstávají v roztoku, ale protože roztok jako celek musí zůstat elektroneutrální, jsou adsorbované ionty z roztoku nahrazeny ionty stejného náboje z pevné fáze. To znamená, že při styku disperzních minerálních částic s elektrolytem probíhá poměrně složitý proces výměny iontů. Ionty vyrovnávající náboj disperzních částic jsou k jejich povrchu poutány elektrostatickým polem a proti tomuto poli působí termický pohyb iontů, takže ionty nejsou nahrazovány v

2

pevné poloze, ale vytvářejí iontovou atmosféru, která je k povrchu částic hustší a směrem do kapaliny její hustota klesá, takže náboj makroiontu je vyrovnáván s klesající tendencí. Síla adsorpce jednotlivých iontů je vyjádřena tak zvanou lyotropickou řadou iontů. Druh adsorbovaných iontů je rozhodující pro stabilitu a tudíž také pro tekutost suspenze. Proto je důležité iontovou výměnou reakci usměrnit takovým způsobem, aby vznikaly podmínky pro dezagregaci částic, což je možno dosáhnout vytvořením silné elektrické dvojvrstvy kolem jednotlivých disperzních částic, tzn. že dobrého ztekucení směsi se dosáhne při vytvoření co nejtlustší elektrické difúzní vrstvy. Kationty, přítomné v disperzi, musí mít proto velký poloměr a nízké mocenství, aby byl povrchový náboj vyrovnáván co největším počtem kationtů a aby tak vznikla co nejtlustší vrstva. Dalším požadavkem je, aby se vyrovnávací vrstva hydratovala a aby se vícemocné ionty, které zeslabují tloušťku difúzní vrstvy, z roztoku odstranily; jedná se zejména o vápenaté, hlinité, hořečnaté, železnaté a zinečnaté ionty. Pro hrubší disperzní soustavy se ukazuje, že lepší ztekucující účinek než anorganické elektrolyty mají ochranné makromolekulární koloidy. Tyto makromolekulární látky se adsorbují

na disperzních částicích, svými aktivními skupinami vážou molekuly vody a takto vzniklou vrstvou blokuji nenasycené valence a molekulární síly, které jsou příčinou vzájemné přitažlivosti částic, vzniku koagulačních struktur a zvyšování plastické viskozity.

Z dosud známých a vyráběných produktů, měnících reologické vlastnosti minerálních disperzních soustav, představují velice účinnou skupinu organických látek, ztekucujících vodné disperze minerálních látek, polykondenzáty aldehydů nebo ketonů a alkarylsulfonáty, se sulfonovaným naftalenem, fenolem, melaminem, močovinou, m-krezolem, xylenolem, resorcinem, pyrokatechinem, hydrochinonem, anthracenem, fenantrenem nebo jejich substituenty, homology, popřípadě jejich směsmi. Sledováním ztekucujících vlastností této skupiny látek bylo zjištěno, že ztekucující schopnosti těchto přísad klesají za přítomnosti vícemocných iontů v roztoku. Při ztekucování minerálních disperzních soustav se jedná vesměs o směsi, které uvolňují do roztoku vápenaté ionty, jako je tomu u cementu, sádry nebo keramických směsí a přechodem na vápenaté soli se stávají ztekucující přísady málo rozpustné, ztrácejí svoji účinnost a tím se také ztrácí ztekucení minerální soustavy. Dalším nedostatkem těchto známých ztekucujících přísad je poměrně krátká doba skladovatelnosti; například sulfonovaný polykondenzát močoviny s formaldehydem je skladovatelný maximálně po dobu tří měsíců. To vyplývá ze skutečnosti, že ztekucující přísady jsou po svém vyrobení mírně alkalické, jejich pH se pohybuje mezi 7,5 až 8,0, což zajišťuje jejich momentální stabilitu. Stabilita těchto produktů je ale ovlivňována chemickými pochody, které během skladování probíhají. Jedná se o hydrolytické pochody, v jejichž důsledku dochází ke štěpení makromolekul a dále dochází v důsledku Canizzarovy reakce a absorpce kyslíčnicku uhlíčitěho z ovzduší ke snižování hodnoty pH, což vytváří podmínky pro dekondezaci volných složek a k vzájemné kondenzaci nízkomolekulárních podílů, které se vždy v těchto pryskyřičných produktech vyskytují. Výsledkem těchto procesů je postupné stárnutí pryskyřičných produktů, projevující se zvyšováním viskozity a snižováním rozpustnosti ve vodě, až se tyto produkty stanou technicky nezpracovatelnými.

Úkolem vynálezu je odstranit tyto ne-

dostatky dosud známých ztekucujících přísad stabilizovat jejich aktivní formu a vytvořit podmínky pro lepší ztekucení minerálních disperzních soustav a prodloužit tak životnost ztekucujících přísad.

Tento úkol je vyřešen stabilizovanou ztekucující přísadou do disperzí minerálních látek, obsahující silně kyselé skupiny, zejména SO_3^- , SO_4^- , jejíž podstata spočívá v tom, že k základní ztekucující přísadě je přidána stabilizující sloučenina, jejíž aniont je schopen vytvářet s vápenatými ionty sloučeninu s nižším součinitelem rozpustnosti než má samotná ztekucující přísada a jejíž kationt má schopnost snižovat rozpustnost vápenatých solí v roztoku. Stabilizující sloučeninou je alkalická sůl kyseliny fosforečné, polyfosforečné, sírové, siřičité, hydrosiřičité, pyrosiřičité, thiosírové, štavelové, vinné, citrónové nebo uhlíčitě, přičemž tyto stabilizující sloučeniny jsou přidány k základní ztekucující přísadě, tvořené alkalickou nebo amonnou solí sulfonovaného nebo sulfurovaného, ve vodě rozpustného polykondenzátu aldehydu nebo ketonu s fenolem, melaminem, močovinou, naftalenem nebo jejich substituenty a homology.

K základní ztekucující přísadě se mohou také přidávat látky tlumící hodnoty pH ztekucující přísady nebo se vytvoří podmínky pro vznik těchto látek, regulátoru pH, přímo v roztoku ztekucující přísady, čímž se životnost ztekucující přísady zvýší až na dvojnásobek. Množství stabilizátoru, nutného ke snížení rozpustnosti Ca^{++} iontů a k jejich vázání na nerozpustné sloučeniny lze odvodit z rozpustnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve vodě. Podle H. J. Basseta J. Chem. Soc. 1270, 1934 je rozpustnost $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v závislosti na teplotě následující:

Teplota	°C	0	10	18	25	50	75	100
CaO	g/l	1,3	1,25	1,2	1,130	920	72	0,52

Vápenaté ionty se vylučují z cementového slínku i po nasycení roztoku ve formě krystalů $\text{Ca}(\text{OH})_2$, krystalizujících v hexagonální soustavě v důsledku hydratační reakce.

Rozpustnost vápenatých iontů se značně snižuje za přítomnosti alkalických iontů, zejména Na^+ . Například podle R. Hedina, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Proceedings, 3, 137, 1945 a podle N. Frantiniho — Ann. Chim. Appl. 39, 616, 1949 je rozpustnost $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ovlivňována alkalickými ionty následovně:

KOH g/l	0,4	1,6	2,5	5	8	20	
CaO g/l	1,05	0,73	0,57	0,34	0,22	0,1	Hedin
	1,06	0,75	0,57	0,32	0,2	0,11	Frantini
NaOH	0,4	1,6	2,5	5	8	20	
	0,96	0,49	0,36	0,18	0,09	0,02	Hedin
	1,04	0,61	0,44	0,24	0,15	0,05	Frantini

Je skutečností, že určité množství stabilizátoru se vždy náhodně vyskytuje i v normálních kondenzátech tohoto typu, avšak spolehlivosti tohoto účinku nemohlo být dosaženo, pokud nebyla známa příčina a nebyla jasně formulována myšlenka vynálezu. Určitého účinku se mohlo dosáhnout pouze náhodně, nepozorovaně a bylo prakticky vyloučeno, aby se dosáhlo plného účinku jako podle vynálezu. To se projevuje také tím, že stabilizovaná ztekucující přísada podle vynálezu má vyšší obsah alkalických iontů, například sodných, než 6,0 g NaOH na 1000 g sušiny kondenzátu a obvykle má vyšší obsah stabilizujícího iontu, například SO_4^{2-} , než 9,0 g SO_4^{2-} na 1000 g sušiny kondenzátu, což jsou horní hranice u běžného kondenzátu, kdy jsou tyto kationty a anionty přítomny, aby se zabránilo další kondenzaci a nikoliv za účelem stabilizace ztekucujících schopností přísady.

Při samotné kondenzaci ztekucující přísady, to znamená při reakci sulfonovaného fenolu, naftalenu, melaminu apod. s formaldehydem, dochází při zvýšené teplotě k částečnému odštěpování skupin SO_3H . Určování obsahu volné H_2SO_4 v produktu kondenzace fenolsulfokyseliny a formaldehydu bylo zjištěno, že touto reakcí se odštěpí až 25 % sulfoskupin. Tato skutečnost má za následek zhoršení ztekucujících vlastností přísady. Tento nedostatek se podle vynálezu odstraní tím, přidá-li se k vyrobenému polykondenzátu znovu 1 až 10 váhových dílů koncentrované kyseliny sírové siřičité, hydrosiřičité nebo thiosírové, popřípadě jejich solí. V tomto případě probíhá sulfonace mnohem pomaleji, přesto však po asi 24 až 48 hodinách je patrné zvýšení ztekucujících vlastností.

Stabilizovaná ztekucující přísada podle vynálezu je objasněna pomocí následujících příkladů provedení.

Příklad 1

Ke 129,7 hmot. dílů 36,5% formaldehydu se přidá 50 hmot. dílů vody, 50 hm. d. pyrosiřičitanu sodného, 66,2 hm. d. me-

laminu. Reakční směs se zalkalizuje roztokem hydroxidu sodného na pH 10 až 11, zahřeje se k varu a vaří se 30 min. Po této době se ochladí na teplotu 80 až 90 °C a zředěným roztokem kyseliny fosforečné se upraví pH na 7,5 až 8,5. Po dosažení viskozity 1000 až 1500 MPa.s se reakční směs ochladí na teplotu 65 až 70 °C, přidá se 210 hm. d. vody a její pH se upraví přidáním zředěné kyseliny fosforečné nebo sírové na hodnotu 5,5 až 7,5 a provede se de-kondenzace do viskozity 50 MPa.s. Potom se ochladí na 20 až 25 °C a zneutralizuje přebytkem roztoku hydroxidu sodného na pH 11,5, obvykle 1,5 až 3,0 hm. d. na 100 hm. d. pryskyřice. Pro zvýšení ztekucujícího účinku se do pryskyřice přidá 1 až 10 hm. d. pyrosiřičitanu sodného. Množství neutralizačního louhu je závislé na průběhu sulfonační a kondenzační reakce a je voleno tak, aby se dosáhlo tlumicího roztoku s pH asi 11,5.

Příklad 2

470 hmot. dílů fenolu se smísí s 499,8 hmot. díly H_2SO_4 min. 98% koncentrace a směs se zahřívá při bodu varu 96 až 100 °C po dobu tří až pěti hodin. Poté se reakční směs naředí přidáním 484 hmot. dílů vody a přidáním vodného roztoku NaOH s koncentrací asi 50 % se upraví pH na hodnotu 8 až 10, měřeno na skleněnou elektrodu, a ochladí se na teplotu 20 až 30 °C. Po ochlazení se přidá 822,2 hmot. dílu 36,5% formaldehydu a reakční směs se zahřeje na teplotu 80 až 90 °C. Při této teplotě se za stálého upravování pH louhem sodným na hodnotu 8 až 10 provádí kondenzace k dosažení viskozity max. 50 MPa.s. Potom se ochladí na teplotu 20 až 30 °C, zneutralizuje se roztokem NaOH, naředí se vodou na obsah sušiny asi 33 % a přidá se 5 hm. d. pyrosiřičitanu sodného. Množství neutralizačního louhu je závislé na průběhu sulfonační a kondenzační reakce a je voleno tak, aby se dosáhlo tlumicího roztoku s pH asi 11,5.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Stabilizovaná ztekucující přísada pro ztekucování minerálních disperzí, zejména betonových směsí, obsahující kyselé skupiny, zejména SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , jejíž základní ztekucující látkou je alkalická nebo amonná sůl sulfonovaného nebo sulfurovaného, ve vodě rozpustného polykondenzátu aldehydu nebo ketonu s fenolem, melaminem, močovinou, naftalenem, nebo jejich směsmi, popřípadě jejich substituenty a homology, vyznačující se tím, že obsahuje 1 až 10 hmot. dílů, zejména 1 až 5 hmot. dílů stabilizující přísady, tvořené kyselinou nebo její solí, jejímiž anionty jsou s vápenatými ionty vytvořeny méně rozpustné soli než základní ztekucující látka a jejímiž kationty je snížena rozpustnost vápenatých iontů

v roztoku, a látku tlumící hodnoty pH roztoku.

2. Stabilizovaná ztekucující přísada podle bodu 1, vyznačující se tím, že stabilizující přísada je tvořena kyselinou fosforečnou nebo polyfosforečnou, popřípadě její alkalickou solí.

3. Stabilizovaná ztekucující přísada podle bodu 1, vyznačující se tím, že stabilizující přísada je tvořena kyselinou sírovou, popřípadě siřičitou, hydrosiřičitou, pyrosiřičitou nebo thiosírovou, nebo její solí.

4. Stabilizovaná ztekucující přísada podle bodu 1, vyznačující se tím, že stabilizující přísada je tvořena kyselinou šťavelovou, popřípadě vinnou, citrónovou, uhličitou, nebo její alkalickou solí.