NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **311037** (13) B1

(51) Int Cl[7] C 08 L 97/00, C 04 B 24/34

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19964306	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1996.10.10		
(24) Løpedag	1996.10.10	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	1997.04.14	(30) Prioritet	1995.10.11, JP, 262749/95
(45) Meddelt dato	2001.10.01		

(71) Patenthaver Nippon Paper Industries Co Ltd, 4-1, Ooji 1-chome, Kita-ku, Tokyo 114-0002, JP
(72) Oppfinner Hideaki Ishitoku, Iwakuni-shi, Yamaguchi-ken, JP
Toshihiro Sugiwaki, Kuga-gun, Yamaguchi-ken, JP
Masanobu Kawamura, Iwakuni-shi, Yamaguchi-ken, JP
Tomoyuki Nakamoto, Iwakuni-shi, Yamaguchi-ken, JP
(74) Fullmektig Oslo Patentkontor AS, 0306 Oslo

(54) Benevnelse **Ligninblanding, fremstilling og anvendelse derav som dispergeringsmiddel for sement**

(56) Anførte publikasjoner US 3668123, US 3347788, US 3270001, US 4367094

(57) Sammendrag

En ligninforbindelse er karakterisert ved et innhold av aluminium og/eller jern i området 0,05-5 vekt% (basert på faststoffer i ligninløsning), og et innhold av ekstrakter med klortrifluoretylendimer på 0,01-0,4 vekt% (basert på ligninløsning) En ligninblanding med høy overflatespenning kan tilveiebringes.

Oppfinnelsenes bakgrunn

Foreliggende oppfinnelse vedrører en ligninblanding av den art som er angitt i krav 1's ingress, er fremgangsmåte som angitt i kravene 2-7, samt et dispergeringsmiddel som angitt i kravene 8 og 9.

Hittil har sulfometylerte produkter av kraftmasse (heretter forkortet som KM)-avlut eller KM-lignin renset derav med sulfitt og formaldehyd, ligninsulfonsyre erholdt fra sulfittmasse (heretter forkortet som SM)-avlut, delvis desulfonert produkt derav o.l. vært kjent som ligninblandinger, og disse opptrer hyppig innen et vidt område av industrielle felter, for eksempel i fargestoffer, sement, uorganiske og organiske pigmenter, kullvannoppslemminger, jordbrukskjemikalier og keramiker.

Videre har konvensjonelle ligninblandinger lav overflatespenning grunnet overflateaktiv virkning p.g.a. inneholdte hydrofobe substanser, hvilket representerer et problem avhengig av anvendelse. På grunn av dette anvendes hyppig en ekstraksjonsmetode, som ekstraherer med hydrofobe løsningsmidler så som n-heksan, for selektiv reduksjon og eliminasjon av hydrofobe substanser fra vandig løsning inneholdende disse substanser, samt vandig løsning av ligninblanding. Imidlertid krever denne metoden etterbehandling av avfallsløsningsmiddel, og selv om slike gjenvinnes for anvendelse, vil kostnadene bli høye.

På den annen side forårsaker den lave overflatespenningen grunnet overflateaktiv aksjon med opphav i hydrofobe substanser inneholdt i ligninblandingen, høy luftinnføring til sementbetongen ved anvendelse av konvensjonelle ligninblandinger som dispergeringsmidler for sement, hvilke midler anvendes i store kvanta innen bygningsingeniørfaget og konstruksjon. Reduksjon av sementbetongen har følgelig vært et problem.

På grunn av dette har det vært foreslått en metode for ultrafiltrering av ligninsulfonsyre og eliminasjon av forurensninger og lavmolekylær lignin som ikke bidrar til dispersjonsevnen (Japansk patentpublikasjon nr. Sho 58-6703 og Sho 59-3953), og andre metoder, men effekten av disse har ikke vært tilstrekkelig.

Foreliggende oppfinnelse fokuserer på de hydrofobe substanser i masseavlut og vedrører en enkel og økonomisk metode som ikke anvender løsningsmiddelekstraksjon for å løse de ovenfor nevnte problemer for ligninblandinger.

Det primære formål ved foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en ligninblanding med høy overflatespenning. Ytterligere vedrører et annet aspekt ved foreliggende oppfinnelse tilveiebringelse av en enkel og økonomisk metode for fremstilling av en ligninblanding med høy overflatespenning. Et tredje aspekt ved oppfinnelsen vedrører tilveiebringelse av et dispergeringsmiddel for sement med lav luftinnføring som evner å øke sementens styrke ved herding.

Oppsummering av oppfinnelsen

Hovedhensikten med oppfinnelsen er oppnådd ved en ligninblanding med som er angitt med det som er angitt i krav 1's karakteriserende del, nemlig at den også inneholder ekstrakter med klortrifluoretylendimer i området 0,01-0,4 vekt% (basert på faststoffer i ligninløsning)..

Videre har det andre aspekt ved oppfinnelsen blitt oppnådd ved en fremgangsmåte for fremstilling av en ligninblanding. Fremgangsmåten er særpreget ved det som er angitt i krav 2's karakteriserende del, ytterligere trekk fremgår av kravene 3-7.

Det tredje aspekt ved oppfinnelsen er blitt oppnådd ved hjelp av et dispergeringsmiddel for sement bestående av en ligninblanding med et innhold av enten aluminium og/eller

jern eller begge i ligninløsning på 0,05-5 vekt% (basert på faststoffer i ligninblanding) og innhold av klortrifluoretylendimer (heretter forkortet som KTFE)-ekstrakter på 0,01-0,4 vekt% (basert på faststoffer i ligninløsning).

Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

I det følgende er oppfinnelsen illustrert nærmere i detalj basert på utførelsesmetoden for å sette oppfinnelsen ut i praksis.

For at ligninløsningen skal kunne anvendes for produksjon av den nye ligninblandingen, anvendes SM-avlut, sulfometylert produkt av KM-avlut og/eller KM-lignin renset fra KM-avlut med sulfitt og formaldehyd, eller kondensat av KM-lignin og sulfanilinsyre med formaldehyd, etc.

Dessuten er anvendelse av ligninløsning erholdt ved rensing av masseavlut ved ultrafiltrering eller ligninløsning erholdt ved alkalibehandling og oksidasjonsbehandling av masseavlut å foretrekke, da de øker overflatespenningen mer effektivt.

Tretypene som kan anvendes som råmateriale for ligninløsninger kan være løvtre, nåletre eller blandinger derav, samt at ytterligere fermenteringsprodukter av disse ligninløsninger og masseavlut med mikroorganismer så som gjær, kan anvendes med stor sikkerhet.

Trivalente aluminiumforbindelser så som aluminiumsulfat, aluminiumklorid, aluminiumacetat og natriumaluminat, sulfater og klorider inneholdende bivalent eller trivalent jern så som ferrosulfat, ferrisulfat, ferroklorid og ferriklorid, og dessuten forbindelser inneholdende trivalente metaller så som krom og kobolt og seksverdig krom, o.l. kan anvendes som vannløselige aluminiumforbindelser og/eller vannløselige jernforbindelser som skal settes til disse ligninløsninger. Imidlertid anvendes fortrinnsvis alumini-

umsulfat eller jernsulfat på grunn av lav pris, enkel håndtering, ingen toksisitet o.l.

Dessuten kan nevnte vannløselige aluminiumforbindelse og vannløselige jernforbindelse også anvendes i kombinasjon.

Ved dette punkt kan det, avhengig av anvendelse av ligninblandingen, inntreffe at innhold av en enkel substans av aluminium eller jern inneholdt i blandingen blir problematisk, men den kombinerte anvendelse har en effekt som evner å redusere innholdet av en enkel substans av aluminium eller jern.

Tilsatsnivået av disse vannløselige aluminiumforbindelser og/eller vannløselige jernforbindelser til ligninblanding er kontrollert slik at ligninblandingens innhold enten av aluminium og/eller jern eller begge etter fullført reaksjon ligger i området 0,05-5 vekt% (basert på faststoffer i ligninblanding).

I tillegg er det foretrukket å justere pH-verdi av ligninløsning i et område mellom 5-8 før tilsats av disse vannløselige aluminiumforbindelser og/eller vannløselige jernforbindelser.

En reaksjonstemperatur rundt 40-100°, fortrinnsvis 70-100°C, er vanlig etter tilsats av vannløselige aluminiumforbindelser og/eller vannløselige jernforbindelser.

Dersom reaksjonstemperaturen er lavere enn dette, synker effekt av behandlingen, hvilket resulterer i en upraktisk forlengelse av reaksjonstiden. Dersom reaksjonstemperaturen er høyere enn dette, er det ingen problemer med behandlingseffekten, men da krever behandling anvendelse av trykkbeholdere så som autoklaver, og dette er uøkonomisk.

En normal reaksjonstid er om lag 20 min eller mer, fortrinnsvis i området 60-120 min.

Etter fullføring av reaksjonen ovenfor, justeres pH i henhold til det som er påkrevd for å erholde ligninblandingen ifølge foreliggende oppfinnelse.

Innhold av aluminium og/eller jern eller begge i ligninblandingen er etter fullført reaksjon ikke mindre enn 0,05 vekt% (basert på faststoffer i ligninblandingen). Dersom innholdet av aluminium og/eller jern i ligninblandingen er lavere enn dette, minsker effekten av økning av overflatespenning, hvilket er ufordelaktig.

Med hensyn til øvre grense av aluminium- og jerninnhold, om lag 5 vekt%, er 2 vekt% (basert på faststoffer i ligninblanding) vanlig både for innhold av aluminium og/eller jern eller begge. For høyt innhold av aluminium og/eller jern resulterer i økonomiske ulemper og reduksjon av lignininnhold i ligninblandingen, hvilket er ufordelaktig.

Mengde KTFE-ekstrakter i ligninblandingen etter reaksjon ligger passende i området 0,01-0,4 vekt% (basert på faststoffer i ligninløsning), fortrinnsvis innen 0,01-0,2 vekt% (basert på faststoffer i ligninblanding).

Dersom mengden av KTFE-ekstrakter er under 0,01 vekt%, øker tilsatsnivået av vannløselige aluminiumforbindelser og/eller vannløselige jernforbindelser, hvilket er ufordelaktig. Er dessuten ikke mengden av KFTE-ekstrakter over 0,4 vekt%, vil effekt av økning av overflatespenning synke, hvilket er ufordelaktig.

I oppfinnelsen er mengden av KFTE-ekstrakter anvendt som en indeks for mengden av hydrofobe substanser inneholdt i ligninblandingen.

Det er antatt at de hydrofobe substanser i ligninblandingen endres til substanser som ikke lar seg ekstrahere med klortrifluoretylendimer ved tilsats og reaksjon med enten vannløselige aluminiumforbindelser og/eller vannløselige

jernforbindelser eller begge, hvilket tillater økning av overflatespenning av vandig løsning av ligninblandingen samt reduksjon i luftinnføring. Dessuten kan aluminium- og jerninnhold i ligninblandingen enkelt bestemmes ved atomabsorpsjonsmålinger med for eksempel en atomabsorpsjonsflamme dualanalytisk apparatur: "AA-860" fra Nihon Jourrel-Ash Co., Ltd. etc.

Bestemmelse av mengden av KFTE-ekstrakter ble utført ved anvendelse av en bærbar oljebestemmende apparatur (OIL-105) fra Anatec-Yanaco Co., i henhold til JIS K0102-1993 (karbontetraklorid ekstraksjon-infrarød analytisk metode), som vedrører testmetode for industriell effluent. Klortrifluoretylendimer (varemerke "S-316" fra Horiba Co., Ltd.) ble anvendt som ekstraherende løsningsmiddel.

Den foreliggende ligninblanding utviser høy overflatespenning og lav luftinnføring når den anvendes som dispergeringsmiddel for sement som beskrevet ovenfor.

Når den foreliggende ligninblanding anvendes som dispergeringsmiddel for sement, kan følgende sementtyper anvendes: normal portlandsement, hurtigherdende portlandsement, ultrahurtigherdende portlandsement, portland slaggsement, moderatvarme portlandsement, flyveaskesement, sulfatresistent sement og dessuten høy-belitt-type laveksoterm sement o.l.

Videre kan andre additiver for sement, for eksempel vannreduserende midler, luftinnførende stoffer, settleretarderende stoffer, vanntettende stoffer, "inflating" midler, kiselrøyk, stenpulver, etc., anvendes i kombinasjon.

Videre kan ligninblandingen anvendes i kombinasjon med andre eksisterende dispergerende midler, for eksempel bifenoler-aminobenzensulfonsyre-formaldehydkondensat (heretter forkortet som BAF), fenoler-aminobenzensulfonsyre-formaldehydkondensat, naftalensulfonsyre-formaldehyd-

kondensat, melaminsulfonsyre-formaldehydkondensat, polykarboksyl-dispergerende midler, polyetertype dispergerende midler etc. Fremfor alt kan kombinert anvendelse med bifenoler-aminobenzensulfonsyre-formaldehydkondensat gi utmerkede resultater for forbedring av effekter på fluidet etc., samt redusert luftinnføring og økt styrke ved herding.

Allment kjente produksjonsmetoder, for eksempel en fremstillingsmetode som beskrevet i ugransket japansk patentsøknad nr. Hei 6-93067, kan nevnes for bifenoler-aminobenzensulfonsyre-formaldehydkondensat.

Tilsatsnivået av foreliggende sementdispergeringsmiddel til sement ligger innenfor området 0,01-2,0 %, fortrinnsvis 0,1-0,6 %. Dersom tilsatsnivået er under 0,1 %, kan ikke de forventede effekter oppnås, og dersom det er høyere enn 0,6 %, dispergeres sementen i for stor grad slik at segregeringsfenomenet inntreffer, hvilket igjen er ufordelaktig.

I det følgende beskrives oppfinnelsen i detalj basert på eksempler.

Eksempel 1

Ved anvendelse av ikke-fermentert Na-base SM-avlut fra nåletre (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,50 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning) som ligninløsning, ble pH justert til pH 7, aluminiumsulfat ble satt til under omrøring i mengder av 2,0 vekt% (basert på ligninfaststoffer) regnet som aluminium, og blandingen ble reagert 1 t ved en temperatur på 90°C. Deretter ble blandingen avkjølt for å erholde en ligninblanding ifølge oppfinnelsen (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,08 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning, innhold av aluminium: 2,0 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Eksempel 2

Ved anvendelse av gjær-fermentert Ca-base SM-avlut fra blandet nåletre og løvtre (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,58 vekt% basert på faststoffer) som ligninløsning, ble pH-verdi av ligninløsningen justert til pH 5, ferrisulfat ble satt til under omrøring i mengder på 0,12 vekt% (basert på ligninfaststoffer) regnet som jern, og blandingen ble reagert i 2 t ved en temperatur på 80°C. Deretter ble blandingen avkjølt for å erholde en ligninblanding ifølge oppfinnelsen (mengde av KFTE-ekstrakter: 0.1 vekt% basert på faststoffer i ligninløsningen, innhold av jern: 0,12 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Eksempel 3

En KM-blekende avlut fra nåletre ble oppvarmet til 70°C og, etter justering av pH til pH 3 med 10 vekt% vandig løsning av svovelsyre, ble utfelt lignin filtrert og vasket tre ganger med vann. Bunnfall av lignin erholdt på denne måten ble oppløst i vandig alkali (pH 9/faststoff 30 vekt%), og 9 vekt% (basert på faststoffer i ligninløsning) av natriumsulfitt ble satt til, og temperaturen ble deretter økt til 90°C under omrøring.

Etter dette ble 120 mol% (basert på natriumsulfitt) formaldehyd (37 vekt% vandig løsning av formaldehyd) satt til suksessivt i løpet av 1 t, og reaksjonen ble deretter utført ved 130°C i løpet av 19 t. Det sulfometylerte produkt av KM-lignin erholdt på denne måten, ble laget som en ligninløsning (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,70 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning) for anvendelse ved reaksjon.

Deretter ble aluminiumacetat i mengder av 0,040 vekt% (basert på faststoffer i ligninløsning) regnet som aluminium og aluminiumsulfat i mengde av 0,040 vekt% (basert på faststoffer i ligninløsning) regnet som aluminium satt til lig-

ninløsningen (justert til pH 6) under omrøring, og reaksjonen ble utført i 30 min ved en temperatur på 70°C.

Deretter ble dette avkjølt for å erholde en ligninblanding ifølge oppfinnelsen (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,14 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning, innhold av aluminium: 0,089 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Eksempel 4

En KM blekende avlut fra nåletre ble oppvarmet til 70°C, og etter justering av pH til pH 3 med 10 vekt% vandig løsning av svovelsyre, ble utfelt lignin filtrert av og vasket to ganger med vann. Bunnfall av lignin erholdt på denne måten, ble oppløst i vandig alkali (pH 9/faststoffer 30 vekt%), og 9 vekt% (basert på faststoffer i ligninløsning) av sulfanilinsyre ble satt til, og temperaturen ble deretter hevet til 90°C under omrøring.

Etter dette ble 110 mol% (basert på sulfanilinsyre) av formaldehyd (37 vekt% vandig løsning av formaldehyd) suksessivt satt til i løpet av 1 t, og reaksjonen ble deretter utført ved 90°C i 20 t. Formaldehydkondensat av KM-lignin og sulfanilinsyre erholdt på denne måten, ble laget som en ligninløsning (mengde KFTE-ekstrakter: 0,65 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning) for anvendelse ved reaksjon.

Deretter ble natriumaluminat i mengder på 0,080 vekt% (basert på faststoffer i ligninløsning) regnet som aluminium satt til ligninløsningen (justert til pH 8) under omrøring, og reaksjonen ble utført i 1 t ved 70°C.

Deretter ble dette avkjølt for å erholde en ligninløsning ifølge oppfinnelsen (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,18 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning, innhold av aluminium: 0,082 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Eksempel 5

En gjær-fermentert Ca base SM-avlut fra nåletre ble laget som en ligninløsning (mengde KFTE-ekstrakter: 0,50 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning) for anvendelse ved reaksjon.

Deretter ble denne ligninløsningen (justert til pH 7) tilsatt ferrosulfat (II) i mengde av 0,050 vekt% (basert på faststoffer i ligninløsning) regnet som jern under omrøring, og etter reaksjon i 7 t ved 80°C ble dette avkjølt for å erholde en ligninblanding ifølge oppfinnelsen (mengde KFTE-ekstrakter: 0,35 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning, jerninnhold: 0,051 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Eksempel 6

En ikke-fermentert Mg base SM-avlut fra nåletre ble underlagt alkalireaksjon (tilsatsnivå av natriumhydroksid 6 vekt% basert på lignin faststoffer/reaksjonstemperatur 70°C/reaksjonstid 20 t) og oksidasjonsreaksjon (oksygenbehandling/oksygentrykk 50 kPa/reaksjonstid 10 t), og dette ble laget som en ligninløsning (mengde KFTE-ekstrakter: 0,60 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning) for anvendelse ved reaksjon.

Deretter ble ferriklorid (III) i mengde av 0,5 vekt% (basert på faststoffer i ligninløsning) regnet som jern og aluminiumsulfat i mengde av 0,5 vekt% (basert på faststoffer i ligninløsning) regnet som aluminium satt til ligninløsningen (justert til pH 7) under omrøring, og etter reaksjon ved 100°C i 1 t, ble dette avkjølt for å erholde en ligninblanding ifølge oppfinnelsen (mengde av KFTE-ekstrakter henholdsvis: 0,05 vekt%, jerninnhold: 0,50 vekt%, aluminiuminnhold: 0,50 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Eksempel 7

En ikke-fermentert Na base SM-avlut fra nåletre ble underkastet ultrafiltrering (behandlet med ultrafiltreringsmembran med fraksjonerende molekylvekt på 50.000 inntil mengden av reduserende sukre i konsentrat blir 5 vekt% basert på faststoffer), og konsentratet ble laget som en ligninløsning (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,67 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning) for anvendelse ved reaksjon.

Deretter ble ferrisulfat (III) i mengde av 0,50 vekt% (basert på ligninfaststoffer) regnet som jern satt til ligninløsning (justert til pH 5), og reaksjonen ble utført 2 timer ved 80°C for å erholde en ligninblanding ifølge oppfinnelsen (mengde KFTE-ekstrakter; 0,04 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning, jerninnhold: 0,50 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Eksempel 8

Ligninløsningen fra Eksempel 4 (justert til pH 8) ble tilsatt aluminiumklorid i mengder av 4,5 vekt% (basert på faststoffer i ligninløsning) regnet som aluminium, og reaksjonen ble utført 20 min ved 40°C for å erholde en ligninblanding ifølge oppfinnelsen (mengde KFTE-ekstrakter: 0,36 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning, aluminiuminnhold: 4,5 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Eksempel 9

Ligninløsningen fra Eksempel 1 (justert til pH 9) ble tilsatt ferroklorid (II) i mengder av 0,05 vekt% (basert på ligninfaststoffer) regnet som jern, og reaksjonen ble utført 2 t ved 30°C for å erholde en ligninløsning ifølge oppfinnelsen (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,38 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning, jerninnhold: 0,06 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Eksempel 10

Ligninløsningen fra Eksempel 2 (justert til pH 5) ble tilsatt aluminat i mengder av 0,2 vekt% (basert på ligninfaststoffer) regnet som aluminium, og reaksjonen ble utført 10 min ved 50°C for å erholde en ligninblanding ifølge oppfinnelsen (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,40 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning, aluminiuminnhold: 0,20 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Eksempel 11

Ligninløsningen fra Eksempel 3 (justert til pH 2) ble tilsatt ferrosulfat (II) i mengder av 5,0 vekt% (basert på ligninfaststoffer) regnet som jern, og reaksjonen ble utført 20 min ved 70°C for å erholde en ligninblanding ifølge oppfinnelsen (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,38 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning, jerninnhold: 5,0 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Sammenligningseksempel 1

Den ikke-fermentert Na-base SM-avlut fra nåletre anvendt i Eksempel 1 ble laget som en ligninblanding av Sammenligningseksempel 1 (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,50 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Sammenligningseksempel 2

Den fermenterte Ca-base SM-avlut fra blandet nåletre og løvtre anvendt i Eksempel 2 ble laget som en ligninblanding av Sammenligningseksempel 2 (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,58 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Sammenligningseksempel 3

Den KM blekende avlut fra nåletre anvendt i Eksempel 2 ble sulfometylert ved metode som ligner Eksempel 3 for å lage

en ligninblanding av Sammenligningseksempel 3 (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,70 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Sammenligningseksempel 4

Formaldehydkondensatet av KM-lignin og sulfanilinsyre erholdt ved kondensering av KM blekende avlut fra nåletre anvendt i Eksempel 4 ved metode som ligner Eksempel 4 ble laget som en ligninblanding av Sammenligningseksempel 4 (mengde KFTE-ekstrakter: 0,65 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Sammenligningseksempel 5

Den gjær-fermenterte Ca base SM-avlut fra nåletre anvendt i Eksempel 5 ble laget som en ligninblanding av Sammenligningseksempel 5 (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,50 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Sammenligningseksempel 6

Den ikke-fermenterte Mg base KM-avlut fra nåletre anvendt i Eksempel 6 ble underkastet alkalireaksjon og oksideringsreaksjon ved metoder som ligner Eksempel 6 for å lage en ligninblanding av Sammenligningseksempel 6 (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,60 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Sammenligningseksempel 7

Kondensatet erholdt ved å ultrafiltrere den ikke-fermenterte Na base SM-avlut fra nåletre ved metode som ligner Eksempel 7, ble laget som en ligninblanding av Sammenligningseksempel 7 (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,67 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Sammenligningseksempel 8

Ligninblandingen anvendt i Sammenligningseksempel 1 ble tilsatt vannuløselig ferrioksid (III) i mengder av 0,2 vekt% (basert på faststoffer i ligninløsning) regnet som jern, og reaksjonen ble utført 5 t ved 90°C for å lage en ligninblanding av Sammenligningseksempel 8 (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,50 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning, jerninnhold: 0,2 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Sammenligningseksempel 9

Ligninblandingen anvendt i Sammenligningseksempel 2 ble tilsatt sinksulfat i mengder av 1,3 vekt% (basert på faststoffer i ligninløsning) regnet som sink, og reaksjonen ble utført i 5 t ved 90°C for å lage en ligninblanding av sammenligningseksempel 9 (mengde av KFTE-ekstrakter: 0,56 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning, sinkinnhold: 1,3 vekt% basert på faststoffer i ligninløsning).

Overflatespenning ble målt for hver av ligninblandingene i eksemplene og sammenligningseksemplene ovenfor, og resultatene er gitt i Tabell 1.

Målinger av overflatespenning ble utført ved konsentrasjoner av ligninblandinger på 0,5 vekt% og 1,0 vekt% (pH 7,5/20°C i et termostatisk kammer) ved anvendelse av en platinaplate på en Wilhelmy's overflatespenningsmålende apparatur (CBVP-A3) fra Kyowa Surface Science Co., Ltd.

Tabell 1 Resultater av overflatespenningsmålinger

Type av ligninblanding	Overflatespenning x 10^2 (N/m)	
	Konsentrasjon 0,5 vekt%	Konsentrasjon 1,0 vekt%
Eksempel 1	6,4	6,1
Eksempel 2	6,4	6,1
Eksempel 3	6,3	6,0
Eksempel 4	6,2	5,9
Eksempel 5	6,0	5,7
Eksempel 6	6,5	6,2
Eksempel 7	6,5	6,2
Eksempel 8	6,0	5,7
Eksempel 9	5,9	5,6
Eksempel 10	5,8	5,5
Eksempel 11	5,9	5,6
Sammenl. eks. 1	4,9	4,5
Sammenl. eks. 2	4,8	4,5
Sammenl. eks. 3	4,6	4,2
Sammenl. eks. 4	4,7	4,3
Sammenl. eks. 5	4,9	4,5
Sammenl. eks. 6	4,7	4,4
Sammenl. eks. 7	4,6	4,2
Sammenl. eks. 8	4,7	4,4
Sammenl. eks. 9	4,9	4,5

Som det fremgår av Tabell 1, har ligninblandinger 1-11 ifølge oppfinnelsen høyere overflatespenning enn ligninblandinger ifølge Sammenligningseksempel 1-9, både ved en konsentrasjon på 0,5 vekt% og 1,0 vekt%, .

Deretter ble betongtester utført for alle eksempler og sammenligningseksempler. I betongtesten ble sement, aggregater og 0,20 vekt% (basert på sement) dispergerende middel i blandingsforhold som angitt i Tabell 2, eltet i 3 min i

en 100-liter bærbar helletypeblander for å fremstille betong. Mengde luft i betong erholdt på følgende vis ble målt i henhold til en JIS-metode. Resultatene er gitt i Tabell 3.

Tabell 2 Blandingsforhold for betong

W/C [%]	S/a [%]	Enhetsvekt[1] [kg/m³]			
		C	W	S	G
52,2	47,0	320	167	843	950

1) C = sement: blanding av tre typer alminnelige portlandsementer; spesifikk gravitet 3,16

W = vann: springvann

S = lite aggregat: landsand fra Kimizu/ knust sand fra Kodama = 7/3, spesifikk gravitet 2,61 F.M. (finhetsmodul) 2,73

G = stort aggregat: knust sten fra Oume, spesifikk gravitet 2,61 F.M. (finhetsmodul) 6,68

Tabell 3 Testresultater for betong 1

Type dispergerende middel	Mengde luft [%]
Eksempel 1	2,7
Eksempel 2	2,9
Eksempel 3	3,0
Eksempel 4	3,2
Eksempel 5	3,6
Eksempel 6	2,5
Eksempel 7	2,5
Eksempel 8	3,7
Eksempel 9	4,0
Eksempel 10	4,2
Eksempel 11	4,0
Sammenl. eks. 1	7,2
Sammenl. eks. 2	7,5
Sammenl. eks. 3	9,0
Sammenl. eks. 4	8,2
Sammenl. eks. 5	7,3
Sammenl. eks. 6	7,7
Sammenl. eks. 7	8,0
Sammenl. eks. 8	7,2
Sammenl. eks. 9	7,4

Som det fremgår av Tabell 3, har ligninblandinger 1-11 ifølge oppfinnelsen et lavere luftinnhold i betong enn ligninblandinger i henhold til Sammenligningseksempler 1-9.

Blandinger av ligninblandinger fra Eksempel 7 eller sammenligningseksempel 7 (faststoff-forhold 1:1) og bifenoler-aminobenzensulfonsyre-formaldehydkondensat (BAF; fremstilt i henhold til metode beskrevet i japansk ugransket patentpublikasjon nr. Hei 6-93067) ble anvendt for fremstilling av betong ved hjelp av den ovenfor nevnte metode for å måle lengde av slump og luft i henhold til JIS-metode. Resulta-

tene er gitt i Tabell 4.

Tabell 4 Testresultater for betong 2

Type dispergerende middel	Slump [cm]	Mengde av luft [%]
Eksempel 7 : BAF = 1:1	19,5	2,2
Sammenligningseksempel 7 : BAF = 1:1	17,5	6,7

Som det fremgår av Tabell 4, utviste blandingen av ligninblanding fra Eksempel 7 og bifenoler aminobenzensulfonsyre-formaldehydkondensat økt forbedret fluidet (slump) i tillegg til redusert luftinnhold i betong sammenlignet med blandingen av ligninblanding fra Sammenligningseksempel 7 og bifenoler-aminobenzensulfonsyre-formaldehydkondensat.

Ved anvendelse av ligninblandinger fra Eksempel 1-11 og Sammenligningseksempler 1-9 ble ytterligere betonger fremstilt med blandingsforhold som angitt i tabell 2 slik at mengde luft var 4,0 + 0,3 % med AE middel eller skumdempende middel. Kompresjonsstyrke for betong etter herding ble målt i henhold til JIS-metode. Resultatene er gitt i Tabell 5.

Tabell 5 Testresultater for betong 3

Type dispergerende middel	Tilsatsnivå (vekt% basert på sement)			Kompresjonsstyrke [N/mm^2]		
	Dispergerende middel	AE middel	Skumdempende middel	3 dager	7 dager	28 dager
Eksempel 1	0,2	0,0033	uten tilsats	19,6	28,4	34,0
Eksempel 2	"	0,0031	"	19,5	28,2	33,7
Eksempel 3	"	0,0030	"	19,5	28,1	33,5
Eksempel 4	"	0,0026	"	19,4	27,9	33,3
Eksempel 5	"	0,0010	"	19,4	27,8	33,2
Eksempel 6	"	0,0040	"	19,6	28,6	34,1
Eksempel 7	"	"	"	19,7	28,7	34,2
Eksempel 8	"	uten tilsats	"	19,3	27,7	33,1
Eksempel 9	"	"	"	19,3	27,7	33,0
Eksempel 10	"	"	"	19,3	27,6	33,0
Eksempel 11	"	"	"	19,3	27,7	33,0
Sammenl. eks. 1	0,2	uten tilsats	0,0040	19,0	26,9	32,0
Sammenl. eks. 2	"	"	0,0045	19,0	26,9	31,9
Sammenl. eks. 3	"	"	0,0062	18,9	26,8	31,7
Sammenl. eks. 4	0,2	uten tilsats	0,0053	18,9	26,8	31,6
Sammenl. eks. 5	"	"	0,0041	18,8	26,7	31,5
Sammenl. eks. 6	"	"	0,0047	19,1	27,1	32,2
Sammenl. eks. 7	"	"	0,0051	19,1	27,1	32,2
Sammenl. eks. 8	"	"	0,0040	18,8	26,5	31,5
Sammenl. eks. 9	"	"	0,0043	18,8	26,4	31,5

Anvendt AE middel: AE-4 (fra Nippon Paper Industries & Co., Ltd.)

Anvendt skumdempende middel: Trimin DF-32 5 (fra Miyoshi Oil & Fat Co., Ltd.)

Som det fremgår av Tabell 5, har ligninblandinger fra Eksempel 1-11 ifølge oppfinnelsen høyere kompresjonsstyrke for betong etter herding enn ligninblandinger i henhold til Sammenligningseksempler 1-9.

Siden ligninblanding i følge oppfinnelsen har høy overflatespenning for dets vandige løsning og produseres enkelt og økonomisk, er den anvendelig innen en rekke industrielle felter, for eksempel i fargestoffer, jordbrukskjemikalier og keramikk, og besitter derfor en signifikant industriell betydning.

Ved anvendelse av ligninblandingen ifølge foreliggende oppfinnelse som dispergeringsmiddelet for sement, er reduksjon i luftinnføring mulig og kompresjonsstyrken av sementbetong ved herding er også høy. Spesielt har en blanding av ligninblanding ifølge oppfinnelsen og bifenoler-aminobenzensulfonsyre-formaldehydkondensat en forbedret fluidet og høyere reduksjon av luftmengde i betong.

P a t e n t k r a v

1. Ligninblanding inneholdende 0,05 - 5 vekt%, regnet på faststoffene i ligninoppløsningen, av ioner av aluminium og/eller jern,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den også inneholder ekstrakter med klortrifluoretylendimer i en mengde på 0,01 - 0,4 vekt%, regnet på faststoffene i ligninoppløsningen.

2. Fremgangsmåte ved fremstilling av en ligninblanding,
k a r a k t e r i s e r t v e d at en ligninoppløsning omsettes med en mengde på 0,05 - 5 vekt%, regnet på faststoffene i ligninoppløsningen, med aluminium og/eller jern, i form av vannoppløselige salter, inntil innholdet av ekstraktet med klortrifluoretylendimer blir 0,01 - 0,4 vekt%, regnet på faststoffene i ligninoppløsningen.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at ligninoppløsningen er en sulfittmasseavlut.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at masseavluten underkastes alkalibehandling og oksidasjonsbehandling ved høy temperatur og høyt trykk, eller renses ved hjelp av ultrafiltrering.

5. Fremgangsmåte ved fremstilling av en ligninblanding,
k a r a k t e r i s e r t v e d at en masseavlut underkastes alkalibehandling og oksidasjonsbehandling ved høy temperatur og høyt trykk, eller at avluten renses ved ultrafiltrering, hvoretter den således behandlede ligninoppløsning omsettes med 0,05 - 5 vekt%, regnet på faststoffene i ligninoppløsningen, med aluminium og/eller jern, i form av vannoppløselige salter, inntil innholdet av ekstraktet med klortrifluoretylendimer blir 0,01 - 0,4 vekt%, regnet på faststoffene i ligninoppløsningen.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at ligninoppløsningen underkastes alkalibehandling og oksidasjonsbehandling ved ca. 70°C og ved et trykk på ca. 50 kPa.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 5 eller 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at avfallsluten renses ved ultrafiltrering.

8. Dispergeringsmiddel for sement omfattende en lignin-blanding med et innhold av aluminium- og/eller jernioner i området 0,05 - 5 vekt%, regnet på faststoffene i ligninoppløsningen,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den også inneholder ekstrakter med klortrifluoretylendimer i en mengde på 0,01 - 0,4 vekt%, regnet på faststoffene i ligninoppløsningen.

9. Dispergeringsmiddel for sement omfattende en lignin-blanding med et innhold av aluminium- og/eller jernioner i området 0,05 - 5 vekt% regnet på faststoffer i ligninoppløsningen,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den også inneholder ekstrakter med klortrifluoretylendimer i en mengde på 0,01 - 0,4 vekt%, regnet på faststoffene i ligninoppløsningen, samt bisfenolaminbenzensulfonsyre-formaldehydkondensat.