

1333/93

1993

675
A

57.282/PA

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

KIVONAT

**Eljárás hidraulikus kötőanyagok és építőanyag tulajdonságainak
javítására**

CHEMIE LINZ GESELLSCHAFT m.b.H LINZ, AUSZTRIA

A bejelentés napja: 1993. 05. 07.

Elsőbbsége: 1992. 05. 08. (A 937/92 sz.), AUSZTRIA

A találmány ~~tárgya~~ eljárás ^{+ ismertet} hidraulikus kötőanyagok tulajdonságainak, különösen a hidraulikus kötőanyagok, például cement, anhidrit vagy gipsz folyókéességének javítására, melynek során a hidraulikus kötőanyagokhoz melamin és glioxilsav kondenzációs termékét adják, továbbá az ilyen kötőanyagokból előállított építőanyagok. Kiemelendő, hogy a találmány lehetővé teszi a vizes kötőanyag-szuszpenziók kielégítően hosszú ideig alkalmazásra alkalmas folyókéességének fenntartását.

felkészítő aláírás: Ø

Pécs

1333/93

1993

57.282/PA

S.B.G. & K.
Budapesti Nemzetközi
Szabványügyi Iroda
H-1061 Budapest, Dalszínház u. 10.
Telefon: 153-3733, Fax: 153-3664

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

^u A ^u

US2051 004B 24/00

67591

**Eljárás hidraulikus kötőanyagok és építőanyag tulajdonságainak
javítására**

CHEMIE LINZ GESELLSCHAFT m.b.H LINZ, AUSZTRIA

Feltalálók: Dr. ALBRECHT Gerhard, LINZ,

Dr. SCHWARZ Franz-Tomas, WOLFERN,

KRAMMER Johann, LINZ-STEYREGG, AUSZTRIA

A bejelentés napja: 1993. 05. 07.

Elsőbbsége: 1992. 05. 08. (A 937/92 sz.), AUSZTRIA

A találmány tárgya eljárás hidraulikus kötőanyagok tulajdonságainak, különösen a hidraulikus kötőanyagok, például cement, anhidrit vagy gipsz folyóképességének javítására, melynek során a hidraulikus kötőanyagokhoz melamin és glioxilsav kondenzációs termékét adjuk, továbbá az ilyen kötőanyagokból előállított építőanyagok. Kiemelendő, hogy a találmány lehetővé

teszi a vizes kötőanyag-szuszpenziók kielégítően hosszú ideig alkalmazásra alkalmas folyóképességének fenntartását.

A magas-, mély- és útépítés során, előregyártott elemek előállításánál, valamint az épületvédelemben és -szanálás során a hidraulikus kötőanyagok, például portlandcement, kohócement, traszcement és pernyecement, anhidrit, gipsz, stb. csak vízzel vagy más szervetlen (homok, kavics, kőzetliszt) és/vagy szerves alkotórészekkel (műanyagszálak, műanyagdiszperziók, gyanták, stb.) együtt történő feldolgozása igen nagy jelentőségű. A 3,537,869 vagy 4,725,665 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásból ismert, hogy a kötőanyagokhoz adalékanyagként naftalinszulfonsavsó-formaldehid polikondenzátum-alapú anyagot adnak, a friss kötőanyagok meghatározott víz-kötőanyag arány melletti feldolgozhatóságának, főleg folyóképességének növelésére, vagy a kapott kikeményedett építőanyag mechanikus tulajdonságainak a víz-kötőanyag-faktor redukálásával történő javítására. Ezeknek a folyósítóként, szuperfolyósítóként, folyósítószerként, diszpergálószerként vagy vízcsökkentőszerként nevezett anyagoknak hátránya azonban, hogy a kötőanyagkeverék folyóképessége nem megfelelően hosszú ideig tartható fent. Mivel egyre nagyobb mennyiségű betont szállítanak az építkezésekre transzportbetonként, a viszonylag rövid időtartam miatti feldolgozhatósági veszteség ("slump loss") sürgősen megoldandó problémát jelent.

Átmeneti megoldásként a szuperfolyósítót közvetlenül az építkezésen történő alkalmazása előtt adják a transzportbetonhoz. Ez a módszer azonban bizonytalanságot és hibákat eredményez a folyósítószer adagolásában és elkeverésében, speciális berendezéseket igényel, és egy további műveleti lépést jelent.

A találmány célkitűzése ezért olyan adalékanyagok kifejlesztése hidraulikus kötőanyagokhoz, melyek a kötőanyagkeverékek folyóképességét kielégítően hosszú ideig gyakorlati szempontból fenntartják, anélkül ugyanakkor, hogy a kikeményedési és kötési folyamatokat lényegesen rontanák.

Úgy találtuk, hogy a melamin és glioxilsav kondenzációs termékei önmagukban, vagy ismert diszpergálószerekkel kombinálva a kötőanyagkeverékek folyóképességét növelik, és feldolgozhatósági idejüket növelik.

A találmány tárgya ennek megfelelően eljárás hidraulikus kötőanyagok tulajdonságainak javítására, azzal jellemezve, hogy a hidraulikus kötőanyaghoz melamin és glioxilsav vagy sói kondenzációs termékét adjuk. Meglepő módon úgy találtuk, hogy a találmány szerinti termékekkel a kötőanyagkeverékek feldolgozhatósági időtartama a csökkentett "slump loss" következtében növelhető, és a viszonylag magas karboxilcsoport-tartalom ellenére is a kész építési anyag szilárdsága és kötési folyamata csak kis mértékben változik.

A találmány szerinti kondenzációs termékeket melamin és glioxilsav reakciójával állíthatjuk elő. A glioxilsav hidratizált formájában vagy sójaként, például nátriumsójaként illetve sóival alkotott keverékként is alkalmazható. A reakció során előnyösen 1-6 mól glioxilsavat alkalmazunk 1 mól melaminra számítva. Különbösen előnyös az 1:2 és 1:4 közötti melamin-glioxilsav arány. A reakciót előnyösen vizes közegben végezzük, mivel így maga az oldat felhasználható kötőanyag-adalékként. Eljárhatunk azonban úgy is, hogy a terméket az oldószer ledesztillálásával, a terméket nem oldó oldószer hozzáadásával, vagy porlasztva szárítással

poralakban nyerjük. A reakciót előnyösen $40 - 120^{\circ}\text{C}$, előnyösen $80-100^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten végezzük. Ilyen hőmérsékleten a kondenzáció általában 10 - 60 perc alatt lejátsszódik. A reakciót 1,5 és 7, célszerűen 4 és 7, előnyösen 5 és 6 közötti pH-n végezzük. A találmány szerinti kondenzációs termékeket például úgy állítjuk elő, hogy 50%-os glioxilsavat vízzel hígítunk, és adott esetben 50%-os nátriumhidroxid-oldat hozzáadásával pH-ját 5 és 6 közötti értékre állítjuk. Ezután a kívánt melamin-glioxilsav-aránynak megfelelő számított mennyiségű melamint adjuk hozzá, az elegyet melegítjük, és addig keverjük, míg a teljes melamin-mennyiség feloldódik. Ezután az oldatot a kondenzációs hőmérsékleten tovább keverjük, míg kevésbé viszkózus, tiszta oldatot kapunk.

A találmány szerinti kondenzációs terméket közvetlenül, vizes oldatként, vagy porként adhatjuk a kötőanyagkeverékekhez, például cementpasztához, habarcszhoz vagy betonhoz. Az adalékanyag mennyisége 0,01 - 3 tömeg%, előnyösen 0,05 - 1 tömeg% a kötőanyagra számítva. A termékek jó folyósító tulajdonságokkal rendelkeznek, így a kötőanyag megnövekedett folyóképessége 120 percig terjedő időtartamig fenntartható. Ha nincsen szükség megnövelt folyóképességre, alacsonyabb víz-kötőanyag arány mellett a kikeményedett építőanyag nagyobb szilárdsága is elérhető.

A találmány szerinti kondenzációs termékeket mind önmagukban, mind szokásos diszpergáló- vagy folyósítószerekkel, például naftalinszulfonsavsó-formaldehid kondenzátumokkal vagy szulfonált melamin-formaldehid kondenzátumokkal együtt adagolhatjuk, ahol a keverési arány széles határok között változhat. Egy ilyen keverékben nagyobb mennyiségű találmány szerinti kondenzációs termék jelenléte az elfolyósítás időtartamát is növeli.

Ezáltal lehetővé válik az egyes komponensek arányainak megfelelő beállítással a "slump loss" gyakorlati követelmények szerinti csökkentése, mivel a kötőanyagkeverékek bekeverése és az építkezésen történő alkalmazás közötti időtartam optimálisan beállítható. A találmány szerinti és hagyományos adalékanyagok ilyen kombinációjának folyósító hatása meglepő módon nagyobb, mint az egyes komponensek hatásának addíciója alapján várható lenne. Így lehetővé válik, hogy azonos folyósító hatás elérése mellett az egyes komponensek mennyiségét csökkentsük. Ez a hatékonyabb dózis-hatás összefüggésben jelentkező pozitív szinergetikus hatás nemcsak gazdasági szempontból jelentős, hanem sokkal lényegesebb, hogy nem-kívánatos mellékhatások kiküszöbölhetők illetve csökkenthetők, például a kötési folyamatok túlzott gátlása, nagyobb mennyiségű folyósítószer adagolása mellett.

Ugyancsak a találmány tárgya eljárás a hidraulikus kötőanyagok folyókéességének és adott esetben az abból előállított építőelemek szilárdságának növelésére, azzal jellemezve, hogy a hidraulikus kötőanyaghoz melamin és glioxilsav vagy sói kondenzációs termékeit adjuk.

A találmány további tárgya egy olyan kötőanyag-keverék, mely hidraulikus kötőanyagot, melamin és glioxilsav vagy sója kondenzációs termékét és adott esetben vizet, szokásos adalékanyagokat és segédanyagokat tartalmaz, valamint egy növelt folyókéességű, hidraulikus kötőanyag-alapú építőanyag, mely melamin és glioxilsav vagy sója kondenzációs termékét tartalmazza.

A. A kondenzációs termékek előállítása

1. példa

4 literes, keverővel, visszafolyató hűtővel, csepegtető feltéttel, porbetöltő feltéttel és hőmérővel felszerelt ötnyakú lombikba 1066 g (7,2 mól) 50%-os vizes glioxilsavat (Chemie Linz gyártmány) mérünk be, és 540,6 g ionmentesített vízzel hígítjuk. Ezután keverés közben 576 g (7,2 mól) 50%-os vizes nátriumhidroxidoldatot adunk hozzá oly módon, hogy végül a pH-érték 5,0 és 5,5 között legyen. A hőmérsékletet hűtéssel 45-50°C-on tartjuk. Ezután 302,7 g (2,4 mól) melamint (Chemie Linz) adunk hozzá, és az elegyet 95°C hőmérsékleten 30 percen át kondenzáltatjuk, míg az A adalékanyag átlátszó oldatát (38,2 tömeg%-os) nyerjük.

2.- 6. példa

Az 1. példában megadottak szerint különböző molarányú melaminból és glioxilsavból állítunk elő kondenzációs termékeket, oly módon, hogy az 1066 g glioxilsav és 576 g 50%-os nátriumhidroxidoldat (7,2 mól) mellett az 1. táblázatban megadott mennyiségű vizet és melamint alkalmazzuk.

1. táblázat

pél- da	adalék- anyag	H ₂ O g	melamin g	mól	melamin: glioxilsav mólarány	oldat kon- centráció (tömeg%)
1	A	540,6	302,7	2,40	1 : 3	38,2
2	B	313,5	151,3	1,20	1 : 6	29,5
3	C	358,9	181,6	1,44	1 : 5	35,6
4	D	427,0	227,0	1,80	1 : 4	36,0
5	E	767,6	454,1	3,60	1 : 2	39,1
6	F	994,6	605,4	4,80	1 : 1,5	39,9

B. A kondenzációs termékek alkalmazása

7. példa

450 g cementet (Portlandcement PZ 275F), 450 g finom homokot és 900 g durva homokot 234 g, összesen 3,15 g 1. példa szerint előállított A adalékanyagot (8,25 g 1. példa szerinti oldat) tartalmazó vízzel a DIN 18555 szabvány szerint betonkeverőben keverünk. Az A adalékanyagtartalom a cementmennyiségre számítva 0,70 tömeg%, a víz/cement arány (W/Z) 0,52. Ezután DIN 18555 szerinti rázóasztalon meghatározzuk a szétterülési mértéket, és a mérést minden 30 percben megismételjük. A mérési értékeket a 2. táblázat mutatja.

Ezenkívül a kötésllassulás meghatározására 2000 ml-es főzőpohárba 1000 g cementet mérünk, és 20°C hőmérsékleten 321 g vizet adunk hozzá, melyben 7,0 g A adalékanyagot (0,70 tömeg%, a cement mennyiségére számítva) oldottunk. 30 mp elteltével az elegyet 120 mp-ig keverjük, majd 93 mm átmérőjű műanyagedénybe

töltjük, melyet hőérzékelővel láttunk el és Dewar-edényben helyezzük el. Ezután a Dewar-edényt lezárjuk, és felvesszük a hőmérsékleti görbét. A kötésslassulás értékének azt az időt vetjük, melynél a hőmérsékleti görbe maximuma az ugyanolyan vízcement faktorú, azonban adalékanyagot nem tartalmazó összehasonlító cementkeverék (V16 példa) hőmérsékleti görbéjének maximumához képest eltolódott. Az eredményeket ugyancsak a 2. táblázat mutatja.

8. - 16. példa

A 7. példában leírtak szerint határoztuk meg a szétterülési mérték időfüggését, valamint a cementkeverékek kötésslassulását, azonban, a 2. táblázaton látható módon, a V16 összehasonlító példában nem használtunk adalékanyagot, és a V17 - V20 összehasonlító példákban az A adalékanyag helyett a következő kereskedelmi forgalomban levő folyósítókat (M, X, Y) illetve kötésslassítót (Z) használtuk:

- M Szulfonált melamin-formaldehid-gyanta alapú folyósítószer:
Liquiment MPK, Chemie Linz;
- X Akrilsav-kopolimerizátum alapú folyósítószer: Cormix 2001,
Cormix;
- Y Poliakrilsav-só alapú folyósítószer: Sokalan CP10, BASF;
- Z Glükonát alapú kötésslassító: Dissolvine NGC, AKZO.

Az adagolt szilárdanyag tömeg% értékek a cement mennyiségére vonatkoznak; ezeket és a mért értékeket ugyancsak a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

Cementkeverékek folyósodási és kötési tulajdonságai (W/Z = 0,52,
Portlandcement PZ 275F)

pél- da	adalék tömeg%	szétterülési mérték mm-ben (perc a keverés után)					kötésllassulás (óra)
		0	30	60	90	120	
7	0,70 A	190	189	187	187	183	3,0
8	0,70 D	186	186	186	184	172	2,5
9	0,70 E	184	183	180	181	173	6,3
10	0,50 A						
	0,05 M	204	200	187	164	150	7,0
11	0,40 A						
	0,10 M	195	190	186	160	140	5,0
12	0,30 A						
	0,15 M	225	216	184	164	141	4,3
13	0,17 A						
	0,17 M	234	188	172	150	140	3,0
14	0,10 A						
	0,20 M	229	180	154	143	130	1,0
15	0,05 A						
	0,20 M	187	156	149	143	128	2,0
V16	-	163	155	149	145	137	0,0
V17	0,40 M	182	155	145	137	120	1,5
V18	0,20 X	234	173	158	150	137	4,0
V19	0,20 Y	216	179	166	156	140	10,0
V20	0,20 M						
	0,10 Z	225	193	174	150	139	14,0

* Szilárdanyag, a cementre számítva

C. Szilárdsági vizsgálatok

A 7., 8., 9., V16 és V17 példák szerinti cementkeverékekből készített kikeményedett próbatestek hajlítási szilárdságát és nyomásszilárdságát a DIN 18555 szerint 2, 7 és 28 nap elteltével vizsgáltuk. Az eredményeket a 3. táblázat szemlélteti.

3. táblázat

Cementkeverék próbatestek szilárdsági adatai (W/Z = 0,52; Portlandcement PZ 275F)

példa	adalék tömeg%	hajlítási szilárdság (N/mm ²)			nyomási szilárdság (N/mm ²)		
		2nap	7nap	28nap	2nap	7nap	28nap
7	0,70 M	4,00	6,94	8,58	16,4	36,6	49,2
8	0,70 D	4,68	7,79	9,05	18,5	36,2	51,6
9	0,70 E	3,51	7,08	8,70	14,7	34,3	53,8
V16	-	4,19	6,06	7,85	20,5	30,5	48,8
V17	0,40 M	4,65	6,63	8,00	20,4	31,9	47,0

* szilárdanyag a cementre számítva

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás hidraulikus kötőanyagok tulajdonságainak javítására, azzal jellemezve, hogy a hidraulikus kötőanyaghoz melamin és glioxilsav vagy sói kondenzációs termékét adjuk.

2. Eljárás hidraulikus kötőanyagok folyóképességének és adott esetben az azokból előállított építőelemek szilárdságának növelésére, azzal jellemezve, hogy a hidraulikus kötőanyaghoz melamin és glioxilsav vagy sói kondenzációs termékét adjuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy olyan kondenzációs terméket alkalmazunk, melyben a melamin és glioxilsav mólaránya 1:2 és 1:4 között van.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a kondenzációs terméket a hidraulikus kötőanyag mennyiségére számítva 0,05 - 1 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk.

5. Adalékanyag hidraulikus kötőanyagokhoz, azzal jellemezve, hogy melamin és glioxilsav vagy sói kondenzációs termékéből áll.

6. Kötőanyagkeverék, azzal jellemezve, hogy hidraulikus kötőanyagot és melamin és glioxilsav vagy sói kondenzációs termékét, valamint adott esetben vizet, szokásos adalékanyagokat és segédanyagokat tartalmaz.

7. Megnövelt folyóképességű, hidraulikus kötőanyag alapú építőanyag, azzal jellemezve, hogy melamin és glioxilsav, vagy sói kondenzációs termékét tartalmazza.

8. Melamin és glioxilsav vagy sói kondenzációs termékének alkalmazása hidraulikus kötőanyagok adalékanyagaként.

A meghatalmazott

Parragh Gábor dr.

Parragh Gábor dr.

szabványügyi tanácsadó

az S.B. 0. 3. sz. Rendszer Munkaközi

szabványok szerzője

H-1061 Budapest, Dalszínház u. 10.

Telefon: 153-3733, Fax: 153-3664

12 oldal : 0 rajz lap

Parragh