

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67 940

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 80b,1/05

Zgłoszono: 02.III.1968 (P. 125 587)

Pierwszeństwo: 03.III.1967 Francja

MKP C04b 15/02

Opublikowano: 2.VII.1973

UKD

Twórca wynalazku: Bernard Bonnel

Właściciel patentu: Progil-Service Propriété Industrielle, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania opartych na cemencie glinowym zapraw i betonów, zawierających żywice akrylowe

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania, opartych na cemencie glinowym zapraw i betonów, zawierających żywice akrylowe, charakteryzujących się szybkim twardnieniem i wyjątkowo dużą wytrzymałością mechaniczną.

Znane są sposoby wytwarzania zapraw i betonów przy użyciu jako spoiwa hydraulicznego środków wiążących znanych pod ogólną nazwą „cement glinowy”. Zaprawy i betony oparte na tym spoiwie twardnieją przed upływem 24 godzin i wykazują względnie wysoką wytrzymałość na ściskanie, nie są jednak odporne na rozciąganie, a zwłaszcza na zginanie. Ponadto cement glinowy ze względu na wydzielanie podczas wiązania dużej ilości ciepła ma ograniczone zastosowanie wskutek tworzenia rys i pęknięć, zwłaszcza przy wykonywaniu dużych masywów.

Starano się poprawić właściwości zapraw opartych na kruszywie i spoiwach hydraulicznych przez zastosowanie do tych mieszanin, dodatków, zwłaszcza żywic akrylowych lub składników tworzących in situ polimery tego typu. Na przykład we francuskim opisie patentowym nr 1402889, w celu usunięcia niedogodności występujących wskutek obecności w zaprawie nadmiaru wody, zastąpiono część wody do zarabiania zaprawy płynną żywicą, taką jak żywica akrylowa, np. poliakrylonitrylowa. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki, nr 2948699 podano zastosowanie związków takich, jak poliakryloamid częściowo poddany hydrolizie

2

lub kwas poliakrylowy, jednak w pewnych warunkach środki te opóźniają wiązanie zapraw. W tym samym opisie patentowym zastosowano żywice akrylowe do cementów portlandzkich otrzymanych przez spiekanie mieszaniny wapienia i gliny w temperaturze około 1400°C, a następnie dodanie gipsu i uzyskanie w ten sposób krzemianu trójwapniowego, jako głównego składnika wiążącego. Dodanie do otrzymanej mieszaniny żywicy akrylowej nadaje jej właściwości szybkiego wiązania, lecz proces hydratacji nie ulega znacznieszemu przyspieszeniu, gdyż tworzy się produkt o cechach podobnych do utwardzonego kauczuku, wykazujący w najkorzystniejszym przypadku wytrzymałość na zginanie około 40 kG/cm², a po upływie 28 dni wytrzymałość ulega powiększeniu tylko o 50%.

W brytyjskim opisie patentowym nr 1014795 podano sposób polegający na wprowadzeniu do cementów glinowych soli wielowartościowych metali kwasu akrylowego lub kwasu metakrylowego, ewentualnie z dodatkiem katalizatorów polimeryzacji. W zależności od proporcji wprowadzonych do cementu wyżej wymienionych związków, dochodzącej do 1,5-krotnej ilości wagowej użytego cementu, uzyskuje się zaprawy twarde lub plastyczne.

W wymienionych wyżej opisach patentowych dodatki są wprowadzane do spoiw hydraulicznych o wiązaniu i twardnieniu powolnym i głównym efektem ich zastosowania jest znaczne zmniejszenie czasu wiązania i twardnienia, jednak wytrzy-

małość mechaniczna takich zapraw i betonów pozostają na poziomie zapraw typowych, opartych na spoiwie bez stosowania dodatków.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania zapraw i betonów szybko wiążących, o właściwościach szybkiego wiązania i twardnienia przy jednoczesnym znacznym wzroście właściwości mechanicznych.

Cel ten osiągnięto przez zastosowanie do zapraw i betonów szybko wiążącego cementu glinowego z dodatkiem żywicy akrylowej wytworzonej na drodze polikondensacji akryloamidu z formaldehydem, prowadzącej do wytworzenia żywicy o usieciowaniu przestrzennym, w przeciwieństwie do stosowanych dotychczas żywic akrylowych termoplastycznych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do cementu glinowego o zawartości co najmniej 30% wagowych Al_2O_3 , zmieszanego z wypełniaczami typowymi, takimi, jak piasek, żwir, tłuczeń lub glina lub ich mieszanina, dodaje się roztwór wodny aldehydu mrówkowego i akryloamidu w proporcji molowej 0,5 — 1,5:1 oraz typowy układ katalityczny polikondensacji i wytwarza in situ żywicę akrylową o usieciowaniu przestrzennym.

Do cementu dodaje się wypełniacze typowe takie, jak piasek, żwir, tłuczeń lub glina lub ich mieszaninę i ewentualnie czynnik opóźniający polimeryzację mieszaniny monomerów, jak również dodatkową ilość wody. Używany jako surowiec cement glinowy jest cementem o dużej zawartości tlenku glinowego, którego zasadniczym składnikiem jest glinian jednowapniowy (Kirk-Othmer, Encyklopedia technologii chemicznej, wydanie drugie tom 4 strona 696). Zwłaszcza w Europie znany jest pod nazwą „cement topiony” i różni się on od cementów klasycznych, np. od cementu portlandzkiego, składem i szczególnymi właściwościami, a zwłaszcza stosunkowo powolnym wiązaniem, lecz szybkim twardnieniem.

W sposobie według wynalazku stosuje się korzystnie cement glinowy o zawartości co najmniej 30% Al_2O_3 . Wodny roztwór mieszaniny monomeru akryloamidowego i aldehydu mrówkowego może zawierać produkt polikondensacji tych składników w dowolnej proporcji, korzystnie 30—60% wagowych w stosunku do suchej substancji. Mieszaninę akryloamidu i aldehydu mrówkowego uzyskuje się przez połączenie w temperaturze 20—70°C roztworów wodnych akryloamidu i aldehydu mrówkowego w obecności katalizatora zasadowego, na przykład węgla sodu lub roztworu wodnego wodorotlenku sodu, przy czym do reakcji stosuje się aldehyd mrówkowy i akryloamid w proporcji molowej 0,5 — 1,5:1. Jako katalizator polikondensacji stosuje się typowe katalizatory polikondensacji, na przykład nadtlenki organiczne, takie jak nadtlenek benzoilu, a także sole kwasów nadtlenowych, jak nadsiarcezan potasu lub też układy redoksy na przykład kwas solny — wodosiarczyny metalu alkalicznego, ewentualnie z dodatkiem kwasów organicznych lub nieorganicznych, względnie związków alkalicznych, takich jak wodorotlenki lub węglany, rozpuszczalnych w wodzie. Korzystnie stosuje się katalizator w postaci stałej, rozpuszczalny w wodzie lub

mieszaninę katalityczną dwóch składników, z których jeden jest substancją stałą a drugi cieczą, jak na przykład nadsiarcezan metalu alkalicznego aktywowany ciekłym dwualkiloaminopropionitrylem.

Czynnik opóźniający polimerizację ma na celu przedłużenie początkowej fazy reakcji poprzedzającej tworzenie się łańcuchów mokrocząsteczkowych w reakcyjnej mieszaninie. W tym celu można stosować inhibitory znanych typów, zwłaszcza żelazianek potasu.

W praktyce, zgodnie z wynalazkiem, łączy się ze sobą w momencie stosowania dwa typy mieszanin, jeden w postaci proszku a drugi w postaci cieczy.

Mieszanina sproszkowana składa się z cementu glinowego, wypełniacza oraz katalizatora polikondensacji lub stałego składnika katalitycznego.

Mieszanina ciekła zawiera roztwór wodny akryloamidu i aldehydu mrówkowego, ewentualnie o odpowiednim rozcieńczeniu dodatkową ilością wody, ciekły składnik katalizatora polimeryzacji, jak również czynnik opóźniający polimeryzację.

Każda w ten sposób przygotowana mieszanina może być przechowywana oddzielnie w ciągu wielu miesięcy w warunkach normalnych, to znaczy w suchej atmosferze, co jest szczególnie ważne dla mieszaniny sproszkowanej. Wymaga się jednak, aby ciecz składowana nie zawierała czynnika katalizującego polikondensację mieszaniny akryloamidu i aldehydu mrówkowego. Proporcje składników mogą się wahać w szerokich granicach, w zależności od rodzaju wytwarzanej zaprawy i na ogół stosuje się ilości składników odpowiadającą zawartości 3—10% polimeru w stosunku do ciężaru produktu końcowego. Poniżej 3% wagowych polimeru w końcowym produkcie nie wpływa na polepszenie właściwości mechanicznych zapraw i betonów otrzymywanych sposobem według wynalazku, natomiast powyżej 10% wagowych nie ma uzasadnienia ekonomicznego. Korzystnie mieszanina sproszkowana zawiera cementu glinowego 50—90% wagowych, zwłaszcza 60—80% wagowych, nie uwzględniając zawartego w mieszaninie katalizatora polikondensacji, przy czym uzupełnienie do 100% wagowych stanowi wypełnienie i części stałe układu katalitycznego.

Ilość wody dodana ewentualnie do roztworu wodnego mieszaniny akryloamidu i aldehydu mrówkowego jest zależna od początkowego stężenia ich roztworu i żądanej zawartości polimeru w końcowym produkcie. Mieszanina ciekła, jako odpowiednik mieszaniny sproszkowanej, może ilościowo wahać się w szerokich granicach, na ogół 0,25—0,30 części wagowej mieszaniny sproszkowanej, to jest około 20—25% wagowych zaprawy.

Ilość katalizatora na ogół wynosi 0,1—1% w stosunku do wagi zaprawy i dotyczy katalizatora stałego, na przykład soli kwasu nadtlenowego, jak również aktywatora, takiego jak dwuetyloaminopropionitryl, wprowadzanego do cieczy w ilości do 0,1% wagowych ogólnego ciężaru gotowej zaprawy. Związek ten nie ma działania katalitycznego polikondensacji bez udziału soli kwasu nadtlenowego.

Zróżnicowana ilość katalizatora ma istotny wpływ

na dobór odpowiednich warunków czasu wiązania końcowego produktu.

Ilość czynnika opóźniającego polikondensację wprowadzonego do mieszanki ciekłej korzystnie wynosi 0,01—0,03% wagowych.

Stosowanie sposobu według wynalazku jest bardzo łatwe i polega na wprowadzeniu ciekłej mieszaniny do mieszanki sproszkowanej w odpowiedniej proporcji, przy jednoczesnym energicznym mieszaniu, aż do uzyskania jednolitej masy plastycznej dającej się formować, aż do ścięcia się. Różnorodne reakcje, które rozpoczynają się z chwilą połączenia proszku z cieczą, to jest hydratacja a następnie twardnienie cementu i polikondensacja mieszaniny akryloamidu i aldehydu mrówkowego, korzystnie oddziałują na siebie i wskutek tych reakcji, a zwłaszcza hydratacji cementu, następuje lekki wzrost temperatury mieszaniny i po pewnym czasie polikondensacja mieszaniny akrylowej. Reakcja ta jest silnie egzotermiczna i przyspiesza twardnienie cementu. Mechanizm reakcji nie jest dotychczas w pełni wyjaśniony, jednak przypuszcza się, że wzajemne oddziaływanie powyższych procesów powoduje przyspieszenie procesu dojrzewania zaprawy, czyli jej „starzenia” i osiągnięcie szybko optymalne właściwości mechaniczne, których nie można było dotychczas uzyskać.

Zastosowanie zapraw sporządzonych sposobem według wynalazku może być szerokie ze względu na ich liczne korzystne cechy i mogą być wykorzystane na przykład przy zastrzykach wgłębnych, do zapewniania szczeliny w robotach betonarskich, w kopalniach do kotwień, zwłaszcza cięgieł służących do odbudowy terenów górniczych lub do stabilizowania kabli zastrzykami z zaprawy, stabilizacji gruntów i innych celów. Zaprawy mogą być użyte przez wstrzykiwanie, pompowanie, formowanie przy użyciu zaprawy półpłynnej przygotowanej w warunkach uprzednio wskazanych, a także w sposób podobny jak przy zaprawach klasycznych.

Niżej podane przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczający jego zakresu.

Przykład I. Wykonano 2 typy mieszanin przechowywanych w temperaturze $19^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Mieszanina sproszkowana składa się z 920 g cementu glinowego („Fondu Lafarge”), 70 g suchego piasku (z Fontainebleau), 2 g nadsiarczanu amonu. Mieszanina ciekła składała się z roztworu wodnego monomeru akryloamidu i 44% roztworu aldehydu mrówkowego w ilości 96 g w przeliczeniu na produkty 100%, 19,8 g dodatkowej wody, 5% roztworu wodnego dwuetyloaminopropionitrylu w ilości 4,2 g, 0,0132 g żelazicianku potasu. Przygotowano zaprawę wlewając od razu ciecz do proszku i intensywnie mieszając w ciągu kilku sekund. Otrzymano płynną masę dającą się łatwo pompować. Zaprawę formowano w próbkach według normy AFNOR P 15 301 i dokonano badań na rozciąganie zgodnie z wymienioną normą. Czas wiązania mierzony przy pomocy igły Vicata według normy AFNOR P 15 431, wynosił od 15 do 17 minut, w temperaturze $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Otrzymane wyniki badań przedstawiono w tablicy I. Każdy wynik jest średnią trzech prób.

Tablica I

Czas pomiaru w dniach	Wytrzymałość na rozciąganie w kg/cm^2
1	73,2
2	89,0
3	92,5
6	117,3
7	120,0

W próbie porównawczej zaprawa o zawartości 80% wagowych cementu typu „Fondu Lafarge” po dwóch dniach wykazała wytrzymałość na rozciąganie 48 kg/cm^2 , a po sześciu dniach wytrzymałość wzrosła zaledwie do 50 kg/cm^2 . Wyniki badań wytrzymałości na zginanie wykonane według normy AFNOR P 15 451 przedstawiono w tablicy II.

Tablica II

Czas pomiaru w dniach	Wytrzymałość na zginanie w kg/cm^2
1	99,0
3	150,0
7	150,0

Przykład II. W takich samych warunkach jak opisano w przykładzie I, przygotowano próbki z zaprawą otrzymaną przez zmieszanie dwóch mieszanin o niżej podanym składzie, przechowywanych w temperaturze $19 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Mieszanina sproszkowana zawierała: 280 g cementu („Fondu Lafarge”), 118 g suchego piasku (z Fontainebleau) oraz 2 g nadsiarczanu amonu. Mieszanina ciekła zawierała: roztwór wodny monomeru akryloamidu i 50% roztwór aldehydu mrówkowego w ilości 96 g w przeliczeniu na 100% produkty, 19,8 g dodatkowej wody, 5% roztwór wodny dwuetyloaminopropionitrylu w ilości 4,2 g i 0,036 g żelazicianku potasu. Czas wiązania mierzono w tych samych warunkach jak w przykładzie I i wynosił od 28 do 30 minut, w temperaturze $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Próby wytrzymałości na zginanie i na rozciąganie dokonano według normy AFNOR P 15 451 i AFNOR P 15 301. Otrzymane wyniki badań przedstawiono w tablicy III.

Tablica III

Czas pomiaru w dniach	Wytrzymałość na zginanie w kg/cm^2	Wytrzymałość na rozciąganie w kg/cm^2
1	108	68,3
2		90,0
3	147	
5		109,0
7	powyżej 150	powyżej 120

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania opartych na cemencie glinowym zapraw i betonów, zawierających żywice akrylowe, **znamienny tym**, że do cementu glinowego o zawartości co najmniej 30% wagowych Al_2O_3 , zmieszanego z wypełniaczami takimi, jak piasek, żwir, tłuczeń lub glina, lub ich mieszanka, dodaje się roztwór wodny aldehydu mrówkowego i akryloamidu o proporcji molowej 0,5 — 1,5:1 oraz układ katalityczny polikondensacji aldehydu mrówkowego z akryloamidem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór wodny mieszaniny akryloami-

du i aldehydu mrówkowego, zawierający 30—60% w stosunku do suchej substancji produktu polimeryzacji powyższych składników.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako układ katalityczny stosuje się sól kwasu nadtlenowego i aminonitryl alifatyczny.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się dodatkowo układ katalityczny, stanowiący inhibitor reakcji polimeryzacji roztworu akryloamidu i aldehydu mrówkowego.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że roztwór akryloamidu i aldehydu mrówkowego stosuje się w ilości 3—10% wagowych w stosunku do produktu końcowego.