

KORRIGERT FORSIDE / CORRECTED FRONT COVER



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **315318**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

C 04 B 24/30, 103:24

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19952460	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1995.06.20	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1995.06.20	(30) Prioritet	1994.06.21, DE, 4421715
(41) Alm. tilg.	1995.12.22		
(45) Meddelt dato	2003.08.18		

(71) Patenthaver	SKW Polymers GmbH, Dr Albert-Frank-Strasse 32, D-83308 Trostberg, DE
(72) Oppfinner	Josef Felixberger, D-83278 Traunstein, DE
	Johann Plank, D-83008 Trostberg, DE
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, 0306 Oslo

(54) Benevnelse **Anvendelse av podopolymerer av keton-aldehyd-kondensasjonsprodukter og herdeforsinkere for vandige bindemiddelsuspensjoner**

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag

Anvendelse av podopolymerer på basis av keton-aldehyd-kondensasjonsprodukter og/eller syregruppeholdige ko-kondensasjonsprodukter og/eller én- eller flerverdige metallforbindelser av syre- gruppeholdige keton-aldehyd-kondensasjonsprodukter, hhv. ko-kondensasjons- produkter som herdeforsinkere for vandige bindemiddelsuspensjoner på basis av sement, gips eller anhydritt. Kondensasjonsproduktet består av a) symmetriske eller usymmetriske ketoner med alifatiske, aralifatiske, sykliske eller aromatiske hydrokarbonrester med minst én ikke-aromatisk rest, b) et aldehyd med formelen R-(CHO)_n, hvor n = 1 - 2, og hvor R kan være hydrogen, en alifatisk, aralifatisk, aromatisk eller heterosyklisk rest, på hvilke det er podet anioniske og/eller ikke-ioniske og/eller kationiske umettede monomerer.

Gjenstanden for den foreliggende oppfinnelse er anvendelse av pode-
polymerer basert på keton-aldehyd-kondensasjonsprodukter eller -kokondensasjons-
produkter, og/eller énverdige eller flerverdige metallforbindelser av disse, som
herdeforsinkere for vandige bindemiddelsuspensjoner basert på sement, gips eller
5 anhydritt.

Keton-aldehyd-kondensasjonsprodukter og kokondensasjonsprodukter
har vært kjent lenge. Således beskrives som hjelpestoff i eksempelvis DE patent-
søknad nr. 23 41 923 godt vannløselige kondensasjonsprodukter av sykloalkanoner og
formaldehyd, med natriumsulfitt anvendt som syregrupper. En alvorlig ulempe med
10 disse kondensasjonsprodukter er imidlertid
deres dårlige termiske stabilitet, hvilket innskrenker anvendelsesområdet meget sterkt.

God termostabilitet oppviser de syregruppeholdige
kondensasjonsprodukter av aldehyder og ketoner beskrevet i DE utlegningsskrift nr.
31 44 673, kokondensasjonsproduktene ifølge DE utlegningsskrift nr. 33 15 152, samt
15 metallforbindelser av disse (ko)kondensasjonsprodukter ifølge DE utlegningsskrift nr.
34 29 068. Disse produkter kan riktignok anvendes som fortykningsmiddel,
retensjonsmiddel, overflateaktivt middel, dispergeringsmiddel eller som flytgjørende
middel for vandige systemer, men når det gjelder produkttegenskaper så er disse for
mange anvendelsesområder ikke optimale. Således har disse (ko)kondensasjons-
20 produkter bare svakt forsinkende egenskaper for sement-, gips- eller anhydritt-holdige
bindemiddelsuspensjoner.

Målet med den foreliggende oppfinnelse er således å modifisere disse
keton-aldehyd-kondensasjonsprodukter, eller -kokondensasjonsprodukter, eller
metallforbindelser av disse, slik at de tilsvarende derivater får klart forbedrede
25 anvendelsestekniske egenskaper.

Disse mål oppfylles ifølge oppfinnelsen ved anvendelse av podepoly-
merer av henholdsvis keton-aldehyd-kondensasjonsprodukter og/eller keton-aldehyd-
kokondensasjonsprodukter som inneholder syregrupper og/eller énverdige eller
flerverdige metallforbindelser av syregruppeholdige keton-aldehyd-kondensasjons-
30 produkter og -kokondensasjonsprodukter, hvor kondensasjonsproduktet består av

- a) symmetriske eller usymmetriske ketoner med alifatiske,
aralifatiske, sykliske eller aromatiske hydrokarbonrester med
minst én ikke-aromatisk rest,
- b) et aldehyd med formelen $R-(CHO)_n$ hvor $n = 1 - 2$ og R kan være
35 hydrogen, en alifatisk, aralifatisk, aromatisk eller heterosyklisk
rest,

og på hvilket det er podet anioniske og/eller ikke-ioniske og/eller kationiske umettede
monomerer,

som herdeforsinkere for vandige bindemiddelsuspensjoner basert på sement, gips eller anhydritt.

Foretrukne utførelsesformer er angitt i underkravene.

Det har nemlig uventet vist seg at gjennom påpoding av de nevnte
 5 umettede monomerer på (ko)kondensasjonsproduktene, eller metallforbindelsene av disse, så lar de seg målrettet påvirke slik at de også oppviser forsinkende egenskaper.

Grunnmaterialet eller podegrunnlaget for podepolymerene anvendt ifølge oppfinnelsen består av keton-aldehyd-kondensasjonsprodukter og/eller syregruppeholdige keton-aldehyd-kokondensasjonsprodukter og/eller én- eller flereverdige
 10 metallforbindelser av disse syregruppeholdige keton-aldehyd-kondensasjonsprodukter eller -kokondensasjonsprodukter, slik som eksempelvis beskrevet i DE utlegnings-skrifter nr. 31 44 673, 33 15 152 eller 34 29 068. Som ketoner anvendes her symmetriske eller usymmetriske forbindelser med alifatiske, aralifatiske, sykliske eller aromatiske hydrokarbonrester med minst en ikke-aromatisk rest, hvor det totale
 15 antall karbon- og heteroatomer i ketonene fortrinnsvis er 3-12. Som alifatiske rester kan anvendes rettkjedede eller forgrenede, umettede og fortrinnsvis mettede alkylrester, som f.eks. metyl, etyl, propyl og isobutyl. Aralifatiske rester er f.eks. benzyl eller fenetyl, og aromatiske rester er f.eks. α - eller β -naftyl, og fortrinnsvis fenyl.

Ketonene kan også inneholde én eller flere substituenten, som f.eks.
 20 amino-, hydroksy-, alkoksy-, acetyl- eller alkoksykarbonylgrupper. Eksempler på ketoner med mettede alifatiske rester er aceton, metyletylketon og metylisobutylketon; eksempler på ketoner med substituerte alifatiske rester er metoksyaceton, diacetonealkohol og aceteddiksyreetyler; eksempler på ketoner med umettede alifatiske rester er metylvinylketon, mesityloksid og foron; eksempel på ketoner med aralifat-
 25 iske rester er benzylacetone; eksempler på ketoner med sykliske rester er sykloheksanon og syklopentanon; eksempler på ketoner med aromatiske rester er acetofenon og 4-metoksy-acetofenon.

Som aldehyder med formelen $R-(CHO)_n$ er det aktuelt med slike forbindelser hvor n er 1 - 2 og R er hydrogen, en alifatisk, aralifatisk, aromatisk eller
 30 heterosyklisk rest, og hvor det totale antall karbon- og heteroatomer fortrinnsvis er 1-11. Alifatiske rester er særlig alkylrester, fortrinnsvis med 1-6 karbonatomer, som f.eks. metyl, etyl, propyl, butyl, etc. De alifatiske rester kan også være forgrenede eller umettede (som f.eks. vinyl). Aromatiske rester er f.eks. α - eller β -naftyl eller fenyl, og heterosykliske rester er f.eks. furfuryl.

35 Aldehydene kan også inneholde én eller flere substituenten, som f.eks. amino-, hydroksy-, alkoksy- eller alkoksykarbonyl-grupper og/eller eventuelt syregrupper inneholdt i kondensasjonsproduktene. Det kan også anvendes aldehyder med mer enn én aldehydgruppe, i særdeleshet dialdehyder. Det er også mulig å

anvende de lavere mettede aldehyder, som formaldehyd eller acetaldehyd i sine polymere former (paraformaldehyd eller paraldehyd). Eksempler på aldehyder med mettede alifatiske rester er formaldehyd (eller paraformaldehyd), acetaldehyd (eller paraldehyd) og butyraldehyd. Eksempler på aldehyder med substituerte, mettede alifatiske rester er metoksyacetaldehyd, 3-metoksypropionaldehyd og acetaldol. Eksempler på aldehyder med umettede alifatiske rester er akrolein og krotonaldehyd. Eksempler på aldehyder med aralifatiske rester er fenylacetaldehyd og fenylpropionaldehyd. Eksempler på aldehyder med aromatiske eller heterosykliske rester er benzaldehyd, furfurol og 4-metoksyfurfurol. Som dialdehyd kan det eksempelvis anvendes glyksal eller glutardialdehyd. Som særlig foretrukket aldehyd anvendes formaldehyd.

Til forskjell fra keton-aldehyd-kondensasjonsprodukter inneholder kokondensasjonsproduktene også syregrupper som fortrinnsvis utgjøres av karboksy-, sulfo-, sulfamido-, sulfoksy-, sulfoalkylamin- eller sulfoalkyloksy-grupper. En alkylgruppe i disse rester består fortrinnsvis av 1-5 karbonatomer og er i særdeleshet metyl eller etyl. Som syregruppe-innførende forbindelser anvendes fortrinnsvis uorganiske syrer, f.eks. amidosulfonsyre, eller salter av disse, f.eks. natriumsulfitt, natriumbisulfitt eller natriumpyrosulfitt, eller organiske syrer, særlig karboksylsyrer, f.eks. aminoeddiksyre. De aktuelle kokondensasjonsprodukter kan også inneholde to eller flere forskjellige syregrupper.

Molforholdet mellom ketoner og aldehyder kan varieres innen vide grenser, men er som regel fra 1:0,5 til 1:18. Kokondensasjonsproduktet, som eksempelvis er beskrevet i DE utlegningsskrift 3315152, inneholder keton, aldehyd og syregruppe i et foretrukket molforhold fra 1:0,5 til 18:0,1-3, samt 2-60 vekt%, fortrinnsvis 10-40 vekt%, av en ytterligere bestanddel valgt blant aminoplastdanner og/eller lignin og/eller ligninderivat. Som aminoplastdanner kan det her anvendes alle vanlige nitrogenholdige forbindelser, særlig de som er egnet til kondensasjon med formaldehyd, og spesielt urea, melamin, dicyandiamid eller et guanamin (fortrinnsvis acetoguanamin eller benzoguanamin).

Som aromatiske forbindelser kan det fortrinnsvis anvendes fenoler som er egnet for dannelse av fenolharpikser, altså særlig fenol, kresoler eller xylenoler. Ved siden av kan det imidlertid også anvendes reaktive, substituerte og/eller flerekjernige aromater, f.eks. naftalin og dets derivater. Aminoplastdannere eller aromatiske forbindelser kan også helt eller delvis være i form av forkondensater eller kondensasjonsprodukter av forskjellig kondensasjonsgrad. Likeså kan det anvendes aminoplastdannere og aromatiske forbindelser som inneholder syregrupper, f.eks. naftalinsulfonsyre. Som lignittforbindelser kan det anvendes rent lignitt, lignitt behandlet med alkali, og/eller sulfonert eller sulfoalkylert lignitt. Med ligninforbindelser forstås innen rammen for foreliggende oppfinnelse også svartlut som er

dannet ved behandling av tre med natriumsulfitt (sulfitt-prosessen), men også ligninsulfonateter og deres formaldehydharpikser. Ligninene eller lignittene kan også anvendes i form av metallforbindelser (særlig jern og krom).

I stedet for de syregruppelholdige kokondensasjonsprodukter kan man
 5 også anvende én- eller flerverdige metallforbindelser av de syregruppelholdige keton-
 aldehyd-kondensasjonsprodukter eller -kokondensasjonsprodukter, som beskrevet i
 DE utlegningsskrift 3429068. Som metallforbindelser er fortrinnsvis forbindelser med
 metaller fra grupper II A til VIII A og/eller grupper I B til V B (ifølge definisjonen i
 10 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publishers New
 York-London-Sydney, 2. utg. 1965, vol. 8, sider 94-96) egnet, hvor særlig de én- eller
 flerverdige uorganiske eller organiske salter av disse metaller finner anvendelse.

Eksempler på metallforbindelser er to- eller fireverdige mangansalter,
 toverdige nikkelsalter, to- eller fireverdige blysalter, tre- eller seksverdige kromfor-
 bindelser, to- eller treverdige jernforbindelser, treverdige aluminiumforbindelser,
 15 en- og toverdige kobberforbindelser, toverdige magnesiumforbindelser, samt
 treverdige bismutforbindelser. Andelen metall i disse forbindelser ligger på < 70
 vekt%, fortrinnsvis på 0,1-20 vekt%. Fremstillingen av disse metallforbindelser er
 beskrevet i DE utlegningsskrift 3429068.

Det er vesentlig for anvendelsen som herdeforsinkere at de aktuelle
 20 keton-aldehyd-kondensasjonsprodukter eller syregruppelholdige-kokondensasjons-
 produkter eller metallforbindelsene av disse syregruppelholdige (ko)kondensasjons-
 produkter, er podet med anioniske og/eller ikke-ioniske og/eller kationiske, umettede
 monomerer.

Som anioniske umettede monomerer anvendes fortrinnsvis vinylforbind-
 25 elser med karboksy-, sulfo- eller fosforsyregrupper. Eksempler på slike umettede
 forbindelser med karboksysyregrupper er akrylsyre, metakrylsyre, maleinsyre, fumar-
 syre og itakonsyre, og salter av disse. Eksempler på vinylforbindelser med sulfon-
 syregrupper er vinylsulfonsyre, allylsulfonsyre, meta-allylsulfonsyre, AMPS og
 styrensulfonsyre, og salter av disse. Eksempler på vinylforbindelser med fosforsyre-
 30 grupper er vinylfosforsyre, 2-akrylamido-2-metyl-propanfosforsyre og metakryloksy-
 etylfosfat.

I stedet for de anioniske, umettede monomerforbindelser kan det også
 anvendes ikke-ioniske monomerer, hvor vinyl- eller akrylderivater er å anse som
 foretrukket. Her finner først og fremst N-vinylpyrrolidon, akrylamid, metakrylamid,
 35 N,N-di-metakrylamid, akrolein, mesityloksid, allylalkohol, akrylnitril og vinylacetat,
 samt styren, anvendelse.

Ytterligere eksempler på slike umettede forbindelser er esterne av de umettede syrer
 nevnt over.

Endelig er det ved podingen også mulig å anvende kationiske umettede monomerer, som fortrinnsvis er kvaternære ammoniumforbindelser. Eksempler på slike kvaternære ammoniumforbindelser er metakroyloksyetyltrimetylammoniumklorid (METAC), (met)akrylamidopropyltrimetylammoniumklorid (MAPTAC),
5 trimetyllallyloksyetylammmoniumklorid (TAAC) og dimetyldiallylammoniumklorid (DMAAC).

Vektforholdet mellom keton-aldehyd-kondensasjonsproduktet eller -kokondensasjonsproduktet, og den umettede monomer kan varieres innen vide grenser, imidlertid har det vist seg særlig fordelaktig å anvende et forhold mellom
10 1:0,02 og 1:10. Gjennomføringen av podereaksjonen er forholdsvis ukritisk og kan gjennomføres etter vanlig kjente metoder. Fortrinnsvis gjennomføres podereaksjonen i vandig løsning ved en temperatur fra 0 til 100 °C, samt ved en pH-verdi fra 1 til 13, idet det benyttes vanlige radikalinitiatorer på basis av redokssystemer, som f.eks. H₂O₂ og jern(II)-salter (f.eks. jern(II)-sulfat-heptahydrat), peroksoedisulfat/pyrosulfitt
15 eller sulfitt, cerium(IV)-salter eller termiske initiatorer som AIBN, eller organiske eller uorganiske peroksider.

Etter gjennomføringen av podereaksjonen, som vanligvis er ferdig i løpet av noen få timer, blir reaksjonsløsningen fortrinnsvis nøytralisert med vanlige baser eller syrer. Den således dannede podopolymerisatløsning har vanligvis et faststoff-
20 innhold mellom 5 og 50 vekt%.

De benyttede podopolymerer, eller fremstillingen av dem, er kjent fra tysk patentsøknad P 4322112.2. Disse podopolymerer, med en molekylvekt fra 500 til 2000000 og en viskositet som alt etter faststoffinnholdet fortrinnsvis er fra 10 til 5000 mPas, oppviser overraskende gode forsinkende egenskaper ved utharding av sement-,
25 gips- eller anhydrid-holdige bindemiddelsuspensjoner. De forlenger på utmerket måte bearbeidbarheten av eksempelvis betong, mørtel, sementslam (eksempelvis også for borehullsementering), gips- og anhydrittslam, idet disse podopolymerer på grunn av god termostabilitet heller ikke mister effekten ved forholdsvis høye temperaturer. De aktuelle podopolymerer anvendes her fortrinnsvis i en mengde fra 0,01 til 5 vekt%,
30 fortrinnsvis fra 0,3 til 1,0 vekt%, basert på vekten av det tilsvarende bindemiddel, for å oppnå den ønskede herdeforsinkelse.

De etterfølgende eksempler vil belyse oppfinnelsen nærmere. I Tabell 1 gis en oversikt over utgangsproduktene anvendt i fremstillingseksemplene.

Tabell 1

Synteseeksempler

Eks.	Podegrunnlag		Syregruppe	Modifikasjon	Podepolymer	Initiator
	Keton	Aldehyd				
A.1	Aceton	Formaldehyd	Natriumsulfitt	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Akrylsyre	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$
A.2	Aceton	Glyoksal	Taurin	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Akrylsyre Vinylacetat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$
A.3	Syklloheksanon	Formaldehyd	Natriumsulfitt	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Metakryl- syre	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$
A.4	Diaceton- alkohol	Formaldehyd	Natriumsulfitt	Urea	Akrylsyre	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$
A.5	Aceton	Formaldehyd	Aminoeddiksyre	Fenol	Styrensul- fonsyre	$\text{FeSO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$
A.6	Aceton	Formaldehyd	Natriumsulfitt	Ligno-Cr $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Maleinsyre	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$
A.7	Aceton	Formaldehyd	-	-	Metakryl- syre	AIBN
A.8	Aceton	Formaldehyd	-	-	N-vinyl- pyrrolidin/ AMPS	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$

A. Synteseeksempler

Eksempel A.1

I en rørebeholder med innvendig termometer og tilbakeførskjøler ble det i angitt rekkefølge fylt

5 129,1 vektdeler vann,
54,2 vektdeler natriumsulfitt og
39,9 vektdeler aceton
og varmet til 56 °C.

Så snart acetontilbakeførskjølet startet ble 258,2 vektdeler 30 %ig formaldehydløsning tilsatt dråpevis innen 10 min. På grunn av den sterke eksoterme reaksjon ble den første tiendedel av formalinløsningen tilsatt langsomt og jevnt. Etter at reaksjonen hadde startet, hvilket viste seg gjennom begynnende gulfarging av innholdet og et forsterket acetontilbakeførskjølet, ble resten av formalinet tilsatt, hvorefter temperaturen i satsen fikk stige til kokepunktet. Etter at formaldehydet var tilsatt ble
15 det gjennomført en ytterligere 30 min lang termisk etterbehandling av den dyprøde sats ved 95 °C. Etter avkjøling til værelsestemperatur ble pH-verdien justert fra 9,8 til 4 med 42,4 vektdeler 96 %ig eddiksyre.

Til harpiksløsningen ble det tilsatt 68,6 vektdeler av en 40 %ig vandig jern(III)sulfat-løsning og satsen omrørt i 2 timer ved værelsestemperatur. For fremstilling av jern-krom-forbindelsen ble det tilsatt til den brune løsning av jernforbindelse 50,0 vektdeler av en 45 %ig vandig løsning av natriumdikromat-dihydrat og
20 omrørt på nytt i 2 timer ved værelsestemperatur. pH-verdien ble justert fra 3,5 til 2,0 med 27,3 vektdeler 50 %ig H₂SO₄. Faststoffinnholdet i den lavviskøse løsning utgjorde 29 vekt%.

25 Den brune løsning ble oppvarmet til 60 °C og luften i rørebeholderen fortrent med en 30 min nitrogenstrøm. Med 30 min mellomrom ble det tilsatt 37,5 vektdeler jern(II)sulfatheptahydrat, 193,0 vektdeler akrylsyre, og 15,3 vektdeler 30 %ig hydrogenperoksidløsning jevnt dosert i løpet av 2 min ved
30 hjelp av en slangepumpe. Derved steg temperaturen til 90 °C, og løsningen ble høyviskøs. Den brune reaksjonsløsning ble omrørt i 2 timer ved 60 °C, fortynnet med 200 vektdeler vann og etter avkjøling til værelsestemperatur nøytralisert med ca. 383 vektdeler 35 %ig natronlut. Podedpolymerisatet hadde et faststoffinnhold på 30 vekt% og en viskositet på 146 mPas.

Eksempel A.2

I en rørebeholder med innvendig termometer og tilbakeføpskjøler ble det i angitt rekkefølge fylt

166,7 vektdeler vann,

5 52,1 vektdeler taurin,

16,7 vektdeler fast natriumhydroksid, samt

48,3 vektdeler aceton

og varmet til 56 °C. Så snart denne temperatur var nådd, ble det fra en lagerbeholder

tilsatt totalt 250 vektdeler av en 30 %ig vandig glyksal-løsning i løpet av 10 min,

10 hvorpå temperatur steg til 65 °C. Etter aldehyd-tilsetningen ble det omrørt i ytterligere

6 timer ved 70 °C. For overføring til metallforbindelse ble den brune varme harpiks-løsning tilsatt 30,6 vektdeler av en 60 %ig løsning av kobber(II)sulfat-pentahydrat og omrørt i 2 timer ved 85 °C.

Den avkjølte løsning hadde et faststoffinnhold på 22 vekt% og en pH-

15 verdi på 2,1. Løsningen ble oppvarmet til 60 °C og luften fortrent fra rørebeholderen med en 30 min nitrogenstrøm.

Med 30 min mellomrom ble det tilsatt

19,2 vektdeler jern(II)sulfatheptahydrat,

30,4 vektdeler akrylsyre + 36,2 vektdeler vinylacetat, og

20 7,96 vektdeler 30 %ig hydrogenperoksid-løsningsmiddel ble med en slangepumpe dosert jevnt innen 2 min.

Deretter ble den brune reaksjonsløsning omrørt i ytterligere 2 timer ved 60 °C og etter avkjøling til værelsestemperatur nøytralisert med ca. 108 vektdeler 35 %ig natronlut.

25 Løsningen hadde et faststoffinnhold på 27 vekt% og en Brookfield-viskositet på 10 mPas.

Eksempel A.3

I en rørebeholder med innvendig termometer og tilbakeføpskjøler ble det i angitt rekkefølge fylt

30 116,6 vektdeler vann,

62,4 vektdeler natriumsulfitt, samt

10,7 vektdeler sykloheksanon

og denne suspensjon ble varmet til 90 °C.

35 Fra en lagerbeholder lot man deretter totalt 275,1 vektdeler formaldehydløsning (30 %ig) langsomt tilflyte innholdet, hvorved temperaturen i reaksjonsløsningen kunne stige til 100 °C. Etter formalin-tilsetningen ble det

gjennomført en ytterligere 10 min lang termisk etterbehandling av satsen ved 95-100 °C.

Den således oppnådde rødbrune harpiksløsning ble tilsatt 88,3 vektdeler av en 40 %ig vandig jern(III)sulfat-løsning. Etter 2 timers omrøring ved 95 °C var
 5 dannelsen av metallforbindelsen ferdig. Satsen ble avkjølt til 60 °C, og med 17,2 vektdeler 50 %ig svovelsyre ble pH justert fra 3,3 til 2. Deretter ble luften fortrent fra rørebeholderen med en 30 min nitrogenstrøm.

Med 30 min mellomrom ble det tilsatt
 70 vektdeler jern(II)sulfatheptahydrat,
 10 150 vektdeler metakrylsyre, og
 57 vektdeler 30 %ig hydrogenperoksid-løsningsmiddel ble dosert jevnt innen 5 min med en slangepumpe.

Deretter ble den rødbrune reaksjonsløsning omrørt i ytterligere 3 timer ved 60 °C, og etter avkjøling til værelsestemperatur ble det nøytralisert med 19,3
 15 vektdeler 35 %ig natronlut av pH 1,0.

Den brune lavviskøse polymerisatløsning hadde et faststoffinnhold på 34 vekt% og en Brookfield-viskositet på 15 mPas.

Eksempel A.4

20 I en rørebeholder med innvendig termometer og tilbakesløpskjøler ble det i angitt rekkefølge fylt
 119,2 vektdeler vann,
 20,0 vektdeler natriumsulfitt,
 7,2 vektdeler urea, samt
 25 34,6 vektdeler diacetonalkohol
 og varmet til 60 °C.

Til dette gulaktige, klare innhold ble 119,1 vektdeler 30 %ig formalde-
 hyd tilsatt jevnt, dråpevis i løpet av 10 min slik at temperaturen steg til 90 °C. Dette
 ble omrørt ved 90 °C i 2 timer og fortynnet med vann etter behov. Den dyprøde
 30 løsning hadde et faststoffinnhold på 10 vekt% og viskositet på 180 mPas.

Etter avkjøling til værelsestemperatur ble løsningen justert fra pH 12,7 til pH 2 med 23 vektdeler 50 %ig svovelsyre, og varmet til 60 °C. Luft ble fortrent fra rørebeholderen med en 30 min nitrogenstrøm.

Etter 30 min ble det tilsatt
 35 32,0 vektdeler jern(II)sulfatheptahydrat,
 200,0 vektdeler vann,
 72,0 vektdeler akrylsyre, og
 15,2 vektdeler 30 %ig hydrogenperoksidløsning

som ved hjelp av en slangepumpe ble jevnt tilført innen 1 min.

Deretter ble reaksjonsløsningen omrørt i ytterligere 2 timer ved 60 °C og etter avkjøling til værelsestemperatur nøytralisert med ca. 131 vektdeler 35 %ig natronlut. Den høyviskøse, brune gel hadde et faststoffinnhold på 18 vekt% og en viskositet på 1800 mPas.

Eksempel A.5

I en rørebeholder med innvendig termometer og tilbakeløpskjøler ble det i rekkefølge fylt

161,3 vektdeler vann,
36,9 vektdeler fast natriumhydroksid,
34,6 vektdeler aminoeddiksyre,
43,4 vektdeler fenol, samt
26,8 vektdeler aceton,
og oppvarmet til begynnende acetontilbakeløp.

Til dette fargeløse, klare innhold ble det fra en lagerbeholder tilført totalt 138,3 vektdeler 30 %ig formaldehydløsning i løpet av 5 min, idet temperaturen ved slutten av formalin-tilsetningen kunne stige til 95 °C. Etter formalin-tilsetningen ble den gule, klare løsning holdt ved 95 °C i ytterligere 1 time, og ble etter avkjøling til værelsestemperatur justert fra pH 12 til pH 2 med 110 vektdeler 50 %ig svovelsyre. Den oransjerøde reaksjonsløsning (faststoffinnhold: 30 vekt%, viskositet: 10 mPas) ble varmet til 60 °C og luften i rørebeholderen fortrent med en 30 min stadig nitrogenstrøm.

Med 30 min mellomrom ble det tilsatt

26,0 vektdeler jern(II)sulfatheptahydrat,
60,0 vektdeler styrensulfonsyre (Aldrich),
og etter ytterligere 30 min ble
11,0 vektdeler 30 %ig hydrogenperoksidløsning tilført innen 1 min ved hjelp av en slangepumpe.

Deretter ble den mørkebrune reaksjonsløsning omrørt i ytterligere 2 timer ved 60 °C og etter avkjøling til værelsestemperatur nøytralisert med 110 vektdeler 35 %ig natronlut.

Den mørkebrune lavviskøse podopolymerisatløsning hadde et faststoffinnhold på 34 vekt% og en viskositet på 18 mPas.

Eksempel A.6

I en rørebeholder med innvendig termometer og tilbakesløpskjøler ble det i angitt rekkefølge fylt

39,8 vektdeler vann,

5 17,4 vektdeler natriumsulfitt, samt

15,2 vektdeler aceton

og suspensjonen ble oppvarmet til 56 °C.

Så snart aceton-tilbakesløpet begynte ble totalt 82,9 vektdeler 30 %ig formaldehydløsning tilsatt dråpevis i løpet av 10 min. Etter formaldehyd-tilsetningen ble nok en 30 min lang termisk etterbehandling av den dyprøde sats gjennomført ved 10 95 °C. Til denne 95 °C varme harpiksløsning ble det tilsatt 26,1 vektdeler av en 40 %ig jern(III)sulfat-løsning og så varmet 2 timer ved koking. Den erholdte løsning av metallforbindelse hadde et faststoffinnhold på 27 vekt%. Brookfield-viskositeten etter avkjøling til værelsestemperatur var 15 mPas.

15 Reaksjonsløsningen ble varmet til 90 °C og tilsatt 181 vektdeler 40 %ig 95 °C varm vandig ligno-Cr-løsning, 13,7 vektdeler salisylsyre, samt 13,7 vektdeler paraformaldehyd. Reaksjonsblandingen ble omrørt i 6 timer ved 95 °C. Løsningen hadde et faststoffinnhold på 34 vekt% og en viskositet på 50 mPas.

Løsningens pH-verdi ble justert fra 3,7 til 3,2 med 10 vektdeler 50 %ig 20 H₂SO₄. Den rødbrune løsning ble varmet til 60 °C og luften i rørebeholderen fortrent med en 30 min nitrogenstrøm.

Til innholdet ble det etter 30 min tilsatt

55 vektdeler jern(II)sulfatheptahydrat,

117 vektdeler maleinsyre, og

25 45 vektdeler 30 %ig hydrogenperoksidløsning, tilført jevnt innen 8 min ved hjelp av en slangepumpe.

Deretter ble reaksjonsløsningen omrørt i nok 3 timer ved 60 °C og etter avkjøling til værelsestemperatur justert fra pH 1,0 til nøytral med 288 vektdeler 35 30 %ig natronlut. Løsningen hadde et faststoffinnhold på 34 vekt% og en viskositet på 19 mPas.

Eksempel A.7

Et aldolkondensat uten syrefunksjon ble fremstilt analogt oppskriften til Houben-Weyl, bind 14/II (1963), s. 422 eksempel 3(a).

35 I et begerglass ble det i den angitte rekkefølge fylt

696 vektdeler aceton,

2178 vektdeler 30 %ig formaldehydløsning,

20 vektdeler kaliumkarbonat løst i

35 vektdeler vann.

I den klare løsningen steg temperaturen til koking i løpet av 45 min. Løsningen fikk stå i 26 timer og ble deretter nøytralisert med ca. 5 vektdeler konsentrert saltsyre. Den fargeløse løsning ble deretter i en rotasjonsfordamper dampet inn fra 17 vekt% faststoffinnhold til ca. 40 vekt%, og ikke omsatt aceton og formaldehyd ble fjernet. Den således oppnådde, fullt vannløselige harpiksløsning var fargeløs og hadde en Brookfield-viskositet på 70 mPas ved et faststoffinnhold på 42,4 vekt%.

I en rørebeholder med innvendig termometer og tilbakeskjøler ble det fylt 500 vektdeler 20 %ig aldolkondensat-løsning som var fremstilt etter oppskriften over, justert fra pH 8,6 til 7 med 0,6 vektdeler 50 %ig svovelsyre og oppvarmet til 80 °C. Luften i rørebeholderen ble fortrent med en 30 min stadig nitrogenstrøm.

Til innholdet ble det pumpet en løsning bestående av 2,9 vektdeler 2,2-azobis-(2-metyl-propionsyrenitril) (AIBN) og 100,0 vektdeler metakrylsyre innen 20 min.

Den gulaktige løsning ble omrørt i 3 timer ved 80 °C og etter behov fortynnet med vann.

Den gulaktige, høyviskøse polymerløsning hadde et faststoffinnhold på 34 vekt% og en viskositet på 2000 mPas.

Eksempel A.8

Et aldolkondensat uten syrefunksjon ble fremstilt analogt oppskriften til Houben-Weyl, bind 14/II (1963), s. 422 eksempel 3(a).

I et begerglass ble det i den angitte rekkefølge fylt

696 vektdeler aceton,
2178 vektdeler 30 %ig formaldehydløsning,
20 vektdeler kaliumkarbonat løst i
35 vektdeler vann.

I den klare løsningen steg temperaturen til koking i løpet av 45 min. Løsningen fikk stå i 26 timer og ble deretter nøytralisert med ca. 5 vektdeler konsentrert saltsyre. Den fargeløse løsning ble deretter dampet inn i en rotasjonsfordamper fra 17 vekt% faststoffinnhold til ca. 40 vekt%, og ikke omsatt aceton og formaldehyd ble fjernet. Den således oppnådde, fullt vannløselige harpiksløsning var fargeløs og hadde en Brookfield-viskositet på 70 mPas ved et faststoffinnhold på 42,4 vekt%.

I en rørebeholder med innvendig termometer og tilbakeskjøler ble det fylt 500 vektdeler 20 %ig aldolkondensat-løsning som var fremstilt etter oppskriften over, oppvarmet til 60 °C, og luften i beholderen ble fortrent med en 30 min stadig

nitrogenstrøm. Til dette innhold ble det tilsatt 120 g Na-AMPS ("Lubrizol 2405") og 30 g N-vinylpyrrolidon, og omrørt i 2 min. Deretter ble 2,5 g 30 %ig hydrogenperoksid tilsatt, og etter kort omrøring (ca. 1 min) ble reaksjonen startet gjennom tilsetning av 6,15 g jern(II)sulfatheptahydrat, og omrørt i 2 timer ved 60 °C.

Den brune reaksjonsløsning ble justert fra pH 3,8 til nøytral med 32,4 vektdele 5 %ig natronlut. Løsningen hadde et faststoffinnhold på 19,3 vekt% og en Brookfield-viskositet på 120 mPas.

B. Anvendelseseksempler

B.1 Stivneforsinkelse av sementvelling med normstivhet (DIN 1164)

Resept

500 g Portlandsement PZ35F

100-125 g vann

2,5 g hjelpestoff (0,5 vekt% basert på sementinnhold)

Utførelse

I henhold til DIN 1164 ble det tilberedt en vann-sement-blanding som hadde en eksakt, definert normstivhet. I en blander ble det til denne tilsatt en vandig løsning av hjelpestoffer og 100-125 g vann, og 500 g sement ble tilsatt til dette. Blandingen ble blandet i 3 min og deretter støpt i en hårdgummiring. 5 min etter blandestart ble stivheten bestemt med et Vicat-apparat som var forsett med en inntrengningsstav.

Sementen har normstivhet når inntrengningsstaven 30 s etter at den er frigjort befinner seg 5-7 mm over hårdgummiringens grunnflate. Den foreliggende vannmengde må varieres inntil normstivhet oppnås. Har sementvellingen normstivhet blir prøven så vel som hårdgummiringen anbragt i en kasse med vanddampmettet luft.

For bestemmelse av stivnestarten ble inntrengningsstaven byttet med en nål med nøyaktig definerte dimensjoner, og sementens stivhet ble målt med 10 min intervaller. Som stivnestart gjelder det tidspunkt hvor nålen forblir 3 til 5 mm over grunnflaten.

For bestemmelse av stivneslutt ble, etter at stivnestarten var bestemt, hårdgummiringen samt sementvellingkjeglen stilt på hodet og nålens inntrengning i den tidligere grunnflate målt med 10 min mellomrom. Stivneslutt er definert som det tidspunkt når nålen trenger høyst 1 mm inn i den stivnede sementvelling.

Resultater

Tabell 2: Stivning av sementvelling med normstivhet

Eksempel	V/S	Stivne-	
		start (h:min)	slutt (h:min)
Uten tilsetnings- middel	0,300	2:27	3:26
A.2	0,276	6:59	10:30
A.5	0,286	4:51	5:56
A.7	0,312	6:55	9:20

B.2 Forsinkelse av stivnestart hos gips med inntrengningskonus ifølge DIN 1168

Resept

700 g α -CaSO₄ x 1/2H₂O

140-200 g vann

3,5 g hjelpestoff (0,5 vekt% basert på gipsinnholdet)

Utførelse

I henhold til DIN 1168 ble det tilberedt en vann-gips-blanding som hadde en spredningsgrad på 16-17 cm. Til denne ble det tilsatt 140-200 g vann og den vandige løsning av hjelpestoffet med 700 g α -gips x 1/2 H₂O. Etter en svelletid på 1 min ble gipsblandingen blandet i en blander i 3 min og deretter ble spredningsgraden bestemt. Den foreliggende vannmengde ble variert inntil det ble oppnådd en spredningsgrad på 16 - 17 cm.

For å bestemme stivningsstarten ble det blandet en blanding med riktig spredningsgrad, og umiddelbart etter blanding fulgte måling med et Vicaapparat med inntrengningskonus. Som stivnestart er angitt tiden i minutter inntil inntrengningskonusen ble stående 18 ± 2 mm over gipskjeglens grunnflate. Tiden regnes fra innblanding av gips begynner.

Resultater

Tabell 3: Stivnestart for normgips

Eksempel	Dosering (vekt% basert på gips)	V/G	Sprednings- grad (cm)	Stivnestart (h:min)
uten tilsetning	0,0	0,286	16,6	0:07
A.1	0,5	0,236	16,0	6:30
A.2	0,1	0,246	17,0	2:11
	0,5	0,236	17,0	> 31:00
A.4	0,1	0,274	16,9	24:04
	0,5	0,286	16,0	> 30:00
A.5	0,1	0,240	16,8	> 7:00 <23:00
	0,5	0,240	17,1	> 29:00

B.3 Stivneforsinkelse av borehullsement5 B.3.1 Test med atmosfærisk konsistometerResept

792 g "Dyckerhoff Class G" sement

77 g NaCl

10 349 g vann

3,96 g hjelpestoff (0,5 vekt% basert på sementinnhold)

Utførelse

15 Vann og hjelpestoff ble fremstilt som løsning og deretter rørt sammen med sement og NaCl i en "Waring Blendor". Sementvellingen ble deretter fylt i en celle i det atmosfæriske konsistometer og stivnetiden bestemt ved 87,8 °C (190 °F). Under stivningen av sementvellingen ble det tegnet opp en stadig stigende viskositetskurve. Stivnetiden er definert som tidsintervallet mellom målestart og tidspunktet når det oppnås et dreiemoment på 70 Bc.

Resultater

Tabell 4: Atmosfærisk konsistometer

Eksempel	V/S	Dosering av hjelpstoff (vekt% basert på sement)	Stivnetid (h:min)
uten hjelpe- middel	0,44	0,0	ca. 1:00
A.2	0,44	0,5	5:46
A.6	0,44	0,5	3:18
A.7	0,44	0,5	5:13

5 B.3.2. Test med HTHP-konsistometerResept

860 g "Lone Star Class H" sement

327 g vann

10 4,3 g hjelpstoff (0,5 vekt% basert på sementinnhold)

Utførelse

Vann og hjelpstoff ble fylt i et "Waring"-blandebeholder og sementen rørt inn med et "Waring-Blendor". Sementvellingen ble fylt i en HTHP-målecelle og stivnetiden målt

15 etter måleprogram 6 g ifølge API-spesifikasjon 10 (utgave 1991).

Resultater

Tabell 5: HTHP-konsistometer

Eksempel	V/S	Dosering av hjelpstoff (vekt% basert på sement)	Stivnetid (h:min)
uten hjelpe- middel	0,38	0,0	ca. 1:00
A.2	0,38	0,5	> 7:20
A.6	0,38	0,5	4:30
A.7	0,38	0,5	> 7:30

B.4 Forsinkelse av trykkfasthetutviklingen hos betong

Resept

6,3-6,4 kg sement "Kiefersfelden PZ 35 F"

5 v/s = 0,48

17,2 kg sand 0/4 mm

2,8 kg grus 4/8 mm

8,5 kg grus 8/16 mm

11,5 kg grus 16/32 mm

10

Betongfremstilling

Tilslagsmaterialet (sand, grus) og sementen ble forblandet i 1 min i en 30 l sykklon-
tvangsblender, tilsatt vann og blandet i ytterligere 1 min. Deretter ble sementfor-
sinkerens (A.2, A.7) tilsatt og det ble blandet i nok 1 min. Vannmengden ble under
15 hensyntagen til sementforsinkerens vanninnhold (vandige løsninger) valgt slik at det
for alle betongblandinger ble oppnådd et v/s-forhold på 0,48.

Betongblandingen ble deretter i et "Wicker-rystebord RTL" rystet med
9000 svingninger pr. min, og til slutt ble det støpt terningformede prøvelegemer med
15 cm kantlengde. Prøvelegemene ble lagret ved 20 °C og 65 % relativ luftfuktighet,
20 og testet etter varierende tidsrom med hensyn på trykkfasthet.

Resultater

Tabell 6: Trykkfasthet av betong

Eks.	Dosering av hjelpe-stoff (vekt% m.h.t. sement)	V/S	Spred- nings- grad (cm)	Trykkfasthet (N/m ²)			
				1d	2d	3d	7d
uten hjelpe- stoff	0,0	0,48	36	20	31	33	39
A.2	0,5	0,48	47	4	29	38	48
A.7	0,5	0,48	52	7	24	31	37

P a t e n t k r a v

1. Anvendelse av podepolymerer av henholdsvis keton-aldehyd-kondensa-
5 sjonsprodukter og/eller keton-aldehyd-kokondensasjonsprodukter som inneholder
 syregrupper og/eller énverdige eller flerverdige metallforbindelser av syregruppeholdige
 keton-aldehyd-kondensasjonsprodukter og –kokondensasjonsprodukter, hvor kondensa-
 sjonsproduktet består av
 - a) symmetriske eller usymmetriske ketoner med alifatiske, aralifatiske,
10 sykliske eller aromatiske hydrokarbonrester med minst én ikke-
 aromatisk rest,
 - b) et aldehyd med formelen $R-(CHO)_n$ hvor $n = 1 - 2$ og R kan være
 hydrogen, en alifatisk, aralifatisk, aromatisk eller heterosyklisk rest,
 og på hvilket det er podet anioniske og/eller ikke-ioniske og/eller kationiske umettede
15 monomerer,
 som herdeforsinkere for vandige bindemiddelsuspensjoner basert på sement, gips eller
 anhydritt.
2. Anvendelse ifølge krav 1, hvor det totale antall karbon- og heteroatomer i
20 ketonene er fra 3 til 12.
3. Anvendelse ifølge krav 1, hvor det totale antall karbon- og heteroatomer i
 aldehydene er fra 1 til 11.
- 25 4. Anvendelse ifølge krav 1-3, hvor molforholdet keton:aldehyd er fra 1:0,5 til
 1:18.
5. Anvendelse ifølge krav 1-4, hvor kokondensasjonsbestanddelen til de
 syregruppeholdige keton-aldehyd-kondensasjonsprodukter er aminoplastdanner og/eller
30 aromatiske forbindelser, eller deres kondensasjonsprodukter.
6. Anvendelse ifølge krav 5, hvor aminoplastdanneren består av urea, melamin,
 dicyandiamid eller et guanamin.
- 35 7. Anvendelse ifølge krav 5, hvor den aromatiske forbindelse er et fenolderivat.
8. Anvendelse ifølge krav 5, hvor den aromatiske forbindelse er et naftalin-
 derivat.

9. Anvendelse ifølge krav 1-4, hvor kokondensasjonsbestanddelene til de syregrupp持dige keton-aldehyd-kondensasjonsprodukter består av et lignin- og/eller lignitt-derivat.

5 10. Anvendelse ifølge krav 1-9, hvor syregruppene for keton-aldehyd-kondensasjonsproduktene, eller -kokondensasjonsproduktene, består av karboksy-, sulfo-, sulfa-mido-, sulfoksy-, sulfoalkylamin- eller sulfoalkyloksy-grupper.

10 11. Anvendelse ifølge krav 1-10, hvor molforholdet keton: syregrupper i de syregrupp持dige keton-aldehyd-kondensasjonsprodukter eller -kokondensasjonsprodukter, er fra 1:0,1 til 1:3.

15 12. Anvendelse ifølge krav 1-11, hvor metallforbindelsene av de syregruppeholdige kondensasjons- eller -kokondensasjonsprodukter inneholder metaller fra grupper II A til VIII A og/eller fra grupper I B til V B.

13. Anvendelse ifølge krav 1-12, hvor de anioniske umettede monomerer utgjør vinylforbindelser med karboksy-, sulfo- eller fosforsyregrupper.

20 14. Anvendelse ifølge krav 1-12, hvor de ikke-ioniske umettede monomerer er vinyl- eller akrylderivater.

15. Anvendelse ifølge krav 1-12, hvor de kationiske umettede monomerer er kvaternære ammoniumforbindelser.

25 16. Anvendelse ifølge krav 1-15, hvor vektforholdet mellom keton-aldehyd-kondensasjonsprodukt, eller -kokondensasjonsprodukt, og umettet monomer er fra 1:0,02 til 1:10.

30 17. Anvendelse ifølge krav 1-16, hvor podepolymeren anvendes i en mengde fra 0,01 til 5 vekt% med hensyn på vekten av det anvendte bindemiddel.