



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

222881
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 04 B 13/26

(22) Prihlášené 19 10 81
(21) (PV 7625-81)

(40) Zverejnené 30 11 82

(45) Vydané 15 03 86

(75)
Autor vynálezu

KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA, MACHO VENDELÍN ing. DrSc.,
NOVÁKY, SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc., MICHALOVCE, PAVLAČKA
EDUARD ing. CSc., PRIEVIDZA, ŠTEPITA MATEJ ing. CSc., OSTRAVA

(54) Spôsob výroby plastifikátora anorganických materiálov a/alebo
stekucovadla

1

2

Plastifikátory anorganických materiálov a/alebo stekucovadlá, vhodné ako prísady do východiskových materiálov pri výrobe stavebných hmôt, ako betónu, pri spracovaní tuhých materiálov, napr. drvení vápenca, kameňa, resp. stekucovadlá pri výrobe keramických materiálov ap., sa vyrábajú buď kondenzáciou samotného formaldehydu, spravidla vo forme vodného roztoku v zásaditom prostredí (hydroxid sodný, hydroxid vápenatý) a/alebo kondenzáciou formaldehydu v zmesi aspoň s jednou inou karbonylovou zlúčeninou C_2 až C_{10} (acetaldehyd, n-butyraldehyd, izobutyraldehyd, acetón, cyklohexanón ap.) pri teplote 5–120 stupňov Celsia (25–70 °C).

Môžu to byť tiež vedľajšie produkty, tzv. „sirupy“, tvoriace sa pri výrobe pentaerytritolu, neopentylglykolu, trimetylolpropánu a iných polyolov. Najčastejšie sú to vodné roztoky „formóz“, glykolaldehydu, glycerolaldehydu, tetrózy, hexózy, prípadne tiež mravčan alkalického kovu, alebo zeminy a prímesi diolov až polyolov.

Vynález sa týka výroby plastifikátora anorganických materiálov, resp. kombinovaného plastifikátora a/alebo stekucovadla vhodného ako prísady do východiskových surovín pri výrobe stavebných hmôt, spracovaní tuhých materiálov, pri výrobe betónov a keramických materiálov, s využitím dostupných, najmä chemických a zvlášť petrochemických surovín.

Dosiaľ známe prídavky do stavebných hmôt, zvlášť pri ich výrobe, napr. plastifikátory, sa vyrábajú úpravou sulfitových výluhov získaných pri výrobe celulózy (USA pat. 2 646 360, 2 684 720), pričom však ich účinnosť pomerne nízka, ďalej sulfonáciou alkylaromátov (čs. aut. osvedčenie 140 857). Esterifikáciou celulózy (NSR pat. 1 807 692) sa pripravujú stredne účinné plastifikátory. Pomerne dobré plastifikátory sa pripravujú sulfonáciou fenolformaldehydových novolakov (NSR pat. 2 209 275, 2 005 879). V ostatných rokoch sa vynikajúce plastifikátory pripravujú sulfonáciou 2,4,6-triamín-1,3,5-triazínformaldehydových živíc (NSR pat. 1 745 441, V. Brit. pat. 1 390 360), a sulfonáciou naftalénformaldehydových živíc (NSR pat. 2 007 603). Avšak popri mnohých prednostiach nevýhodou týchto látok je pomerne značná surovinová náročnosť, technológia sú viacstupňové, čo si vyžaduje relatívne vysoké aparatúrne vybavenie z nehrdzavejúcej ocele.

Žiada sa preto rozšíriť sortiment látok s uvedenými úžitkovými vlastnosťami, najmä však zlepšiť ich účinnosť a technickú i surovinovú dostupnosť. Tieto požiadavky spĺňa spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby plastifikátora anorganických materiálov a/alebo stekucovadla, vhodného ako prísady do východiskových materiálov pri výrobe stavebných hmôt, spracovaní tuhých materiálov a keramických hmôt, uskutočňuje tak, že sa kondenzuje samotný formaldehyd a/alebo formaldehyd v zmesi aspoň s jednou karbonylovou zlúčeninou s 2 až 10 atómami uhlíka v zásaditom prostredí pri teplote 5 až 120 °C, prípadne za pôsobenia modifikátorov reakcií, pričom z vytvoreného produktu zo zmesi karbonylových zlúčenín sa spravidla oddelí aspoň časť viacmocných alkoholov.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je pomerne nízka reakčná teplota, nízka spotreba energií, pracuje sa pri nízkych tlakoch, nepatrná korózia, široká surovinová dostupnosť. V neposlednom rade je výhodou skutočnosť, že spôsobom podľa tohto vynálezu je možné súčasne vyrábať cenné polyoly, ako sú pentaerytritol, trimetylolpropán, neopentylglykol, 2,2,6,6-tetrahydroxymetyl-1-cyklohexanol ap., pričom vedľajšie produkty sa tiež významne zhodnocujú ako plastifikátory anorganických materiálov a/alebo stekucovadla.

Kondenzácia a/alebo autokondenzácia formaldehydu prebieha v alkalickom pro-

stredí pri teplote 5 až 120 °C, pričom spravidla najvhodnejšie sú teploty v rozsahu 25 až 70 °C. Na reakciu sa používa obyčajne formalín, t. j. vodný roztok formaldehydu. Tento sa dostáva do kontaktu so zásadami obyčajne s hydroxidom sodným, alebo hydroxidom vápenatým vo forme ich vodných roztokov, alebo suspenzií. Pritom formaldehyd poskytuje jednak kyselinu mravčiu, resp. jej soli, s alkalickým katalyzátorom a súčasne činidlom, t. j. napr. mravčan sodný, alebo vápenatý a kondenzačné produkty formaldehydu tzv. formózy, zvlášť glykolaldehyd, glycerolaldehyd, tetrózy, pentózy a hexózy. Tieto zmesi mravčanu alkalického kovu, alebo zeminy a kondenzačných produktov je možné použiť priamo v roztoku, alebo po ich zakonzentrovaní ako prídavky či prísady do východiskových surovín na zvýšenie tečenia stavebných hmôt s nižšími prídavkami vody, čím sa jednak skracuje doba dozrievania maltovín, betónu, tvarovaných hlin, pri výrobe stavebných a keramických hmôt, jednak znižuje spotreba energie na vysušenie či odparenie vody, ďalej znižuje sa spotreba energie na drevenie tuhých surovín, ďalej na dopravu surovín a medziproduktov, zvyšuje sa výkon čerpadiel ap. Výhodné je, keď sa pripravuje kombinovaný plastifikátor s obsahom di- až polyolov.

Tento je možné pripraviť kondenzáciou formaldehydu s aldehydmi s 2 až 10 atómami uhlíka, alebo ketónmi s 3 až 10 atómami uhlíka v alkalickom prostredí.

Ako aldehydy je možné použiť acetaldehyd, n-propionaldehyd, n-butyraldehyd, izobutyraldehyd, valeraldehyd, izovaleraldehyd, krotónaldehyd, akroleín, 2-etylhexenal, 2-etylhexenal ap., a to buď jednotlivito, alebo ich zmesi. Možno využiť aj zmesi aldehydov, vznikajúce napr. ako vedľajšie produkty, či už odpady z petrochemických výrobní, ako krotónaldehyd z výroby acetaldehydu ap. Z ketónov prichádzajú do úvahy hlavne acetón, metyletylketón, mezityloxid a cyklohexanón, t. j. tie karbonylové zlúčeniny, ktoré majú na alfa-uhlíku ku karbonylovej skupine vodík.

Kondenzácia formaldehydu s inými aldehydmi je reakcia exotermická. Modifikátormi reakcií sú hlavne inhibítory autokondenzácie formaldehydu, ktoré sa aplikujú vtedy, ak cieľom výroby nie je len plastifikátor anorganických materiálov, alebo stekucovadlo, ale hlavne výroba polyolov. Takými inhibítormi autokondenzácie formaldehydu sú zlúčeniny bóru, ako kyselina boricá a jej soli, ďalej zlúčeniny mangánu a ďalších prechodných kovov, kyslík a kyslík generujúce zlúčeniny, pričom všetky uvedené inhibítory možno aplikovať osobitne, alebo spolu.

Ak sa ale výroba plastifikátora a/alebo stekucovadla uskutočňuje len zo samotného vodného roztoku formaldehydu v zásaditom prostredí, vtedy sa inhibítory ako mo-

difikátor reakcie nepoužíva. Ďalšími modifikátormi reakcie okrem inhibítorov auto-kondenzácie formaldehydu môžu byť kyselina mravčia, oxid uhličitý, prísady solí alkalických kovov a zemín, povrchovoaktívne látky, zvlášť deemulgátory, polyelektrolyty ap.

Za prítomnosti formaldehydu a iného aldehydu, resp. ketónu vzniká hlavne di- až polyol a mravčan príslušného kovu z alkalického kondenzačného činidla. Tieto zmesi je možné taktiež použiť na plastifikáciu stavebných hmôt. Avšak ich účinok je vyšší a hlavne výroba je hospodárnejšia vtedy, keď sa reakcia vedie v prebytku formaldehydu a nadbytočný formaldehyd sa oddestiluje, alebo prevedie na formózy.

V prípade, že sa zmes používa len ako plastifikátor, po ukončení reakcie nie je potrebné neutralizovať reakčnú zmes. Je však podstatne ekonomickejšie, keď sa po dobehnutí žiadanej reakcie zmes zneutralizuje a zo zmesi sa oddelí podstatné množstvo di- až polyolu, prípadne tiež mravčan vápenatý a len „matečné lúhy“ z výroby sa použijú ako kombinovaný plastifikátor a/alebo stekucovadlo.

Spôsob výroby a ďalšie výhody spôsobu výroby podľa tohto vynálezu sú zrejmé aj z príkladov, ktoré však nevyčerpávajú všetky kombinácie jeho príprav.

Príklad 1

Do 300 g vodného roztoku formaldehydu o konc. 36 % hmot. vyhriateho na teplotu 75 °C sa pridáva oxid vápenatý po 2 g tak, aby prestal vývoj tepla a zanikol zápach formaldehydu. Po pridaní 22,5 g oxidu vápenatého čistoty 91 % hmot. po 100 min reakcie sa stanoví zloženie roztoku. Roztok obsahuje 14,5 % hmot. mravčanu vápenatého a 20,3 % hmot. kondenzačných produktov formaldehydu a 0,8 % hmot. voľného hydroxidu vápenatého. Stanovenie kondenzačných produktov sa robí jodistanovou metódou na vicinálne dihydroxyzlúčeniny. Prepočet sa robí na glukózu. Produkt má pôvodne žlté sfarbenie. Polovica sa použije priamo, táto časom zhnedne; druhá polovica až po neutralizácii s kyselinou mravčou na pH 7, táto zostane slabo žltá. Prvá časť sa použije ako kombinovaný plastifikátor do cementu a druhá pri drvení vápenca.

Príklad 2

Do zmesi 1333 g formalínu o konc. 36 % hmot. formaldehydu, 0,5 g síranu manganatého a 3035 g suspenzie s obsahom 7,9 % hmot. hydroxidu vápenatého sa počas 40 minút dávkuje vodný roztok acetaldehydu o konc. 48,5 % hmot. pri teplote 40 °C.

Po nadávkovaní acetaldehydu sa teplota udržiava ešte 20 min, potom sa polovica roztoku zneutralizuje kyselinou mravčou a roztok sa ďalej spracuje.

Druhá polovica roztoku sa vyhreje na teplotu 50 °C, po 30 min vyhrievania zanikne zápach formaldehydu a vzorka začne tmavnúť.

Roztok sa zneutralizuje prefukovaním oxidu uhličitého. Potom sa odfiltruje nerozpustný uhličitán vápenatý, roztok sa zahusťí pri teplote 80 °C tak, aby bol nasýtený na pentaerytritol. Prítom vypadne suspenzia mravčanu vápenatého. Roztok sa za horúca odfiltruje a nechá sa vykryštalizovať pri teplote 20 °C. Vykryštalizovaný pentaerytritol sa odsaje a „matečné lúhy“ sa zahustia ešte druhý raz podľa skôr popísaného postupu.

Celkove sa získa z polovice vzorky 95 g surového pentaerytritolu a 44 g mravčanu vápenatého; 218 g „matečných lúhov“ obsahuje 10 % hmot. pentaerytritolu, 13 % hmot. mravčanu vápenatého a 30 % hmot. sirupov z formaldehydu, t. j. vedľajších produktov z výroby pentaerytritolu a mravčanu vápenatého. Uvedené „sirupy“ sa použijú ako plastifikátor pri výrobe betónových zmesí, alebo ako stekucovadlo pri výrobe cementu, alebo aj pri výrobe obkladačiek (dosiahne sa dostatočná plasticita hliny aj pri podstatne zníženom obsahu vody).

Z prvej polovice zneutralizovanej reakčnej zmesi sa za tlaku oddestiluje formaldehyd pri pretlaku 0,4 MPa, roztok sa zahusťí a postupne oddelí mravčan vápenatý a pentaerytritol. Po kryštalizácii sa získa 103 g surového pentaerytritolu, 56 g mravčanu vápenatého a 150 g „matečných lúhov“ o obsahu 8 % hmot. pentaerytritolu, 13 % hmot. mravčanu vápenatého a 19 % hmot. zmesných kondenzátov až polykondenzátov acetaldehydu a formaldehydu, z ktorých 10 % hmot. tvoria „sirupy“ z formaldehydu. Produkt sa aplikuje ako stekucovadlo pri výrobe keramických hmôt, ako aj pri výrobe cementu.

Príklad 3

V kontinuálnej aparatúrke pozostávajúcej za 4 reaktorov (3 miešané s vonkajším chladiacim cirkulačným okruhom, štvrtý piestový reaktor) o objeme 1000 cm³ sa pripravuje 2,2-dihydroxymetyl-1-butanol. Do prvého reaktora sa privádza formaldehyd, hydroxid vápenatý, n-butyraldehyd a síran manganatý ako inhibitor vnútornej kondenzácie formaldehydu. Mólový pomer formaldehyd : n-butyraldehyd : hydroxid vápenatý je 4,0 : 0,6 : 1,0. Koncentrácia formaldehydu v násade je 17 % hmot., koncentrácia inhibítora v násade 0,005 % hmot. Rýchlosť privádzania zmesi do reaktora je 1 dm³.h⁻¹. V reaktoroch sa udržiava teplota 35, 37, 39 a 39 °C.

Na výstupe zo štvrtého reaktora sa stanovuje obsah voľného formaldehydu a „sirupy“ z formaldehydu jodistanovou metódou.

dou. Po štvrtom reaktore sa roztok neutralizuje kyselinou mravčou na pH 7.

Po oddestilovaní zvyškového formaldehydu, zahustení a oddelení mravčanu vápenatého sa zo zakonzentrovaného roztoku oddestiluje trimetylolpropán. Zvyšok $25 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ o obsahu 5 % hmot. mravčanu vápenatého, 10 % hmot. trimetylolpropánu a 80 % hmot. vyššievrúcich kondenzačných produktov sa zriedi vodou na $50 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ a používa sa ako „mazadlo“ pri dezintegrácii stavebných hmôt, ako kameniva, pri výrobe cementu, alebo ako stekucovadlo.

Príklad 4

2,2,6,6-Tetrahydroxymetyl-1-cyklohexanol

sa pripravuje z formaldehydu a cyklohexanónu v diskontinuálnej aparatúre za použitia hydroxidu sodného ako katalyzátora. Mólový pomer cyklohexanónu k formaldehydu a hydroxidu sodnému je 1 : 6 : 1,2; koncentrácia formaldehydu v roztoku je 20 % hmot.

Po ukončení reakcie pri teplote 40°C sa časť roztoku aplikuje ako plastifikátor do stavebných hmôt. Z druhej časti sa oddestiluje voda a oddelí sa 2,2,6,6-tetrametylol-1-cyklohexanol a zvyšok s obsahom mravčanu sodného, 2,2,6,6-tetrametylol-1-cyklohexanolu a kondenzačných produktov sa aplikuje ako plastifikátor pri výrobe betónu, resp. stekucovadlo pri výrobe cementu alebo keramických materiálov.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby plastifikátora anorganických materiálov a/alebo stekucovadla, vhodného ako prísady do východiskových materiálov pri výrobe stavebných hmôt, spracovaní tuhých materiálov a keramických hmôt, vyznačujúci sa tým, že sa kondenzuje samotný formaldehyd a/alebo formaldehyd v zmesi aspoň s jednou karbonylovou zlúčeninou s 2 až 10 atómami uhlíka v zásaditom prostredí pri teplote 5 až 120°C stupňov Celsia, prípadne za pôsobenia modifikátorov reakcií, pričom z vytvoreného produktu zo zmesi karbonylových zlúčenín sa spravidla oddelí aspoň časť viacmocných alkoholov.

2. Spôsob výroby plastifikátora anorganických materiálov a/alebo stekucovadla podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa kon-

denzuje formaldehyd v zmesi s alifatickými aldehydmi s 2 až 10 atómami uhlíka, s výhodou s acetaldehydom a/alebo n-butyraldehydom a/alebo formaldehydom, a/alebo ketónmi s 3 až 10 atómami uhlíka, s výhodou s acetónom a/alebo s cyklohexanónom.

3. Spôsob výroby plastifikátora anorganických materiálov a/alebo stekucovadla podľa bodov 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že zásadité prostredie vytvára hydroxid alkalického kovu, s výhodou hydroxid sodný a/alebo hydroxid alkalického zeminy, s výhodou hydroxid vápenatý.

4. Spôsob výroby plastifikátora anorganických materiálov a/alebo stekucovadla podľa bodov 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že zásadité prostredie vytvárajú iónomeniče, s výhodou aniónaktívna živica.