



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

252459

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 31 03 83
(21) PV 2209-83
(32) (31)(33) Právo přednosti od 01 04 82
(A 1298/82) Rakousko

(51) Int. Cl.⁴
C 09 K 3/18

(40) Zveřejněno 15 01 87
(45) Vydáno 15 07 88

(72) Autor vynálezu KAES GERTRUDE dipl. ing., VÍDEŇ (Rakousko)
(73) Majitel patentu LANG & CO., CHEMISCH-TECHNISCHE PRODUKTE KOMMANDITGESELLSCHAFT,
VÍDEŇ (Rakousko)

(54) Prostředek k ochraně proti mrznutí a k rozpouštění ledu

Předmětem řešení je prostředek k ochraně proti mrznutí a k rozpouštění ledu s obsahem ve vodě rozpustných amonných a/nebo síranových iontů a popřípadě dalších aniontů, vyznačující se tím, že dále obsahuje fosfátové anionty, uhličitánové anionty, hydrogenuhličitánové ionty, anionty polykarboxylových kyselin, fluoridové nebo silikofluoridové anionty, tvořící vápenaté soli s rozpustností ve vodě nižší než 0,1 g na 100 g vody při teplotě 20°C v množství 0,5 až 50 % hmotnostních, s výhodou 2 až 25 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost prostředku a organické nebo anorganické látky, tvořící ve vodě vysoce aglomerované systémy (micely) s velikostí částic nižší než 1 000 μm ze skupiny vysoce disperzní kyseliny křemičité, křemičitanu hořečnatého nebo hlinitého, polyelektrolytů, zvláště vysokomolekulárních polyethylenoxidů, polyakrylátů nebo polyakrylamidů v množství 0,1 až 25 % hmotnostních, s výhodou 0,25 až 5 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost prostředku.

Vynález se týká prostředku k ochraně proti mrznutí a k rozpouštění ledu.

Prostředky proti mrznutí a k rozpouštění ledu se užívají ke snížení teploty tuhnutí vodných roztoků tak, že se na jedné straně brání vzniku ledu a na druhé straně se rozpouští již vytvořený led. Tyto prostředky většinou obsahují anorganické soli, jako chlorid sodný, chlorid hořečnatý, chlorid vápenatý, fosforečnan draselný, sodný nebo smonný, dusičnan smonný, hořečnatý, dusičnany kovů alkalických zemí, síran smonný, sírany alkalických kovů a organické sloučeniny, například nízkomolekulární alkoholy, glykoly, glycerol, laktáty nebo močovina.

Uvedené prostředky sice snižují teplotu tuhnutí vody, při jejich použití však většinou dochází k nepříznivému účinku na okolní prostředí, přičemž v některých případech jsou tyto účinky velmi významné. Je známo, že do této doby je nejrozšířenější sloučeninou pro toto použití chlorid sodný, vápenatý a hořečnatý, tyto látky jsou současně nejlevnější. Obsah chloru ve vodném roztoku působí silnou korozi železa a dalších kovů, mimoto také betonu a zdiva a dále poškozuje rostliny. Obsah chloru v roztocích i v soli, přímo užívané k posypu ztěžuje zejména příjem vody kořenům stromů i nižších rostlin. Chloridy se dostávají do listů, které poškozuje. Listy hnědnou na okrajích a předčasně opadávají. Deštím a tajícím sněhem se chloridy ze spadlých listů znovu vymývají a škodlivý koloběh pokračuje. Další poškození obsahem chloridů je možno pozorovat také na obuvi a na ošacení, mimoto chloridy škodí také tlapkám domácích zvířat.

Při použití organických sloučenin nedochází ke korozi, protože organické sloučeniny jsou daleko méně agresivní. Tyto látky jsou však daleko dražší než anorganické látky a mimoto při použití některých těchto sloučenin dochází k podstatnému znečištění životního prostředí. Při použití monoethylenglykolu jako prostředku proti mrznutí vody v chladicích dochází k velkému znečištění vody. Alkoholy mají v některých případech nepříznivé účinky, například v případě methylethanolu a zvláště při použití ethanolu s nízkou molekulovou hmotností jde o těkavé látky, což způsobuje nebezpečí požáru. Mimoto při použití těkavých látek není možno zajistit dlouhodobé působení prostředku. V případě použití vyšších alkoholů může oxidací kyslíkem ze vzduchu dojít ke tvorbě kyselin, které pak způsobují silnější korozi. K organickým látkám, použitým v těchto prostředcích se proto přidávají pufrы, například fosforečnan draselný nebo boritan sodný a mimoto i inhibitory koroze kovů, jako benzotriazoly, tolyltriazoly, fosfáty, alkanolaminfosfáty nebo molybdeny. V případě, že se užívá k tomuto účelu fosfátů, je třeba zdůraznit, že tyto fosfáty v žádném případě neobsahovaly kromě iontů smonných a síranových ještě další činidlo k ochraně některých látek, například betonu proti působení těchto iontů.

Typický prostředek proti tvorbě ledu a k rozpouštění ledu byl popsán CA-PS 969 345. Prostředky tohoto typu jsou používány také na letištních startovacích plochách a sestávají například ze směsi formanidu, močoviny, vody a chromanu, (Ca-PS 981 440). Podle dosavadních zjištění mohou mít nepříznivé účinky na vodu a okolní prostředí zejména formamid a chromany, takže se doporučuje, aby tyto látky byly pro uvedený účel vyřazeny z použití. K rychlému rozpouštění ledu a k rozpouštění sněhu na zasněžených plochách se podle DAS 1 459 639 doporučují směsi formanidu nebo formamidových derivátů, a ve vodě rozpustných alkoholů a glykolesterů. V ČS-PS 184 118 se popisuje použití ethanolu s močovinou spolu s inhibitory k rozpouštění ledu na letištích a ulicích.

Z DOS 2 933 318 je známo použití směsi chloridu sodného a draselného spolu s kyslíčnanem vápenatým, uhličitnanem vápenatým, kyslíčnanem hořečnatým a/nebo uhličitnanem hořečnatým. Také v tomto případě prostředek obsahuje škodlivé chloridy vedle rozpustných podílů vápence a dolomitu. V dalších publikacích se také dosahuje snížení koroze chloridu sodného například přísadou 0,1 až 10 % dusičnanu vápenatého. Prostředek tohoto typu je popsán například v NSR patentovém spisu 2 847 350, v němž se používá dusičnanu vápenatého ke snížení koroze kovů, avšak nesnižují se škodlivé účinky chloridu sodného na rostliny,

zvířata, stavby a podobně. Totéž platí pro prostředek s obsahem 80 až 99,9 hmotnostních % chloridů a s přísadou inhibitoru proti korozi podle DOS 2 161 522.

Vzhledem k problémům, které jsou spojeny s použitím prostředků, které obsahují chlo-
ridy byly hledány další sloučeniny, které mají obdobný účinek a nejsou škodlivé, užíván
byl například síren amonný, močovina a dusičnan sodný. Směsi tohoto typu s obsahem různých
inhibitorů koroze byly popsány například v rakouském patentovém spisu č. 191 383 a US
patentovém spisu č. 2 980 620.

Jako prostředek proti mrznutí, zejména pro kapaliny, určené k hašení se ve francouz-
ském patentovém spisu č. 2 102 933 popisuje směs močoviny, chloridu amonného, fosfore-
čnanu amonného a síranu amonného. V US patentovém spisu č. 3 624 243 se popisuje směs mo-
čoviny a dusičnanu amonného spolu s ethylenglykolem.

Všechny prostředky svrchu uvedeného složení mají současně chránit proti korozi žele-
zo a také lehké kovy. Močovina sama má v tomto smyslu poměrně dobrý účinek proti korozi,
při teplotách nižších -8°C je však při rozpouštění ledu neúčinná, přičemž teplota tuhnutí
jejího vodného roztoku je $-11,5^{\circ}\text{C}$.

Amonné soli, které mají v roztoku nižší teplotu tání rozrušují beton, zdivo a jiné
stavební hmoty s obsahem vápníku, například rozjezdové plochy, konstrukce mostů, odpadní
trubice, vyzdívkou kanálů a podobně. Z tohoto důvodu celá řada nařízení omezuje obsah tě-
chto látek ve vodě i v půdě. Uvádí se například obsah amonného iontu pod 15 mg/litr ja-
ko koncentrace, při níž dochází ke škodlivým účinkům na beton, 15 až 30 mg/litr jako kon-
centrace, při níž dochází ke slabému poškození, koncentrace 30 až 60 mg/litr jako konc-
trac, u níž dochází k velmi silnému poškození, koncentrace vyšší než 60 mg/litr je zcela
nepřípustná. Amonné soli rozpouští zejména hydroxid vápenatý z cementu, přičemž se uvolňu-
je amoniak. S přihlédnutím na obsah síranů v roztocích podle téže normy je přípustný obsah
200 mg/litr pro portlandský cement, obsah pod 400 mg/litr pro cement, užívaný ve vysokých
pecích a nižší než 600 mg/litr v případě cementu, se zvláštní úpravou, která zvyšuje jeho
odolnost proti působení síranů. V případě běžných druhů stavebních hmot se obsah síranů
200 až 300 mg/litr považuje za slabě korozivní, 400 až 500 mg/litr za silně korozivní
a 600 až 1 500 mg/litr zcela nepřípustný. Bylo prokázáno, že v případě portlandského ce-
mentu dochází k silnému poškození v rozmezí 300 až 400 mg/litr, vyzdívkou vysokých pecí
při koncentraci síranu 500 až 600 mg/litr a u cementu se speciální úpravou proti síranům
při koncentraci 1 500 až 3 000 mg/litr. Nad 3 000 mg/litr je tedy obsah síranů nepřípustný
i u cementu se zvláštní úpravou proti působení těchto solí.

Sulfáty reagují s hlinítanem vápenatým v cementu a způsobují zvětšení objemu, takže
dochází k pukání výrobků, vyrobených z cementu.

Svrchu uvedené rozmezí je při použití běžných prostředků proti mrznutí a k rozpouště-
ní ledu většinou překročeno. Při použití síranu amonného, který je nejlevnější a používá
se nejčastěji, přichází v úvahu ještě další nepříznivé účinky, protože tato látka obsahu-
je jednak škodlivý amoniak, ale také má příliš vysoký obsah síranového iontu, takže půso-
bí nepříznivě na beton a stavební hmoty, které obsahují hlinítan vápenatý, a hydroxid vá-
penatý.

Vynález si klade za úkol navrhnout prostředky k rozpouštění ledu a proti mrznutí,
které by byly neškodné pro rostliny, zvířata i lidi. Tyto prostředky by měly umožňovat
snížení teploty vodných toků bez zmraznutí až na -20°C a neměly by ovlivňovat pevnost be-
tonu, zdiva a jiných stavebních hmot s obsahem vápníku co do pevnosti ani co do struktury.
Také kovy, zvláště železo a lehké kovy by neměly být prostředkem ovlivněny nebo by měly
být nepříznivě ovlivněny jen do malé míry. Předmětem vynálezu tedy je prostředek k ochra-
ně proti mrznutí a k rozpouštění ledu s obsahem ve vodě rozpustných amonných a/nebo sí-

renových iontů a popřípadě dalších aniontů, vyznačující se tím, že dále obsahuje fosfátové anionty, uhličit-nové anionty, hydrogenuhlíčenové ionty, anionty polykarboxylových kyselin, fluoridové nebo silikofluoridové anionty, tvořící vápenaté soli s rozpustností ve vodě nižší než 0,1 g na 100 g vody při teplotě 20 °C v množství 0,5 až 50 % hmotnostních, s výhodou 2 až 25 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost prostředku s organické nebo anorganické látky, tvořící ve vodě vysoce aglomerované systémy (micely) s velikostí částic nižší než 1 000 μm ze skupiny vysoce dispersní kyseliny křemčité, křemičitanu hořečnatého nebo hlinitého, polyelektrolytů, zvláště vysokomolekulárních polyethylenoxidů, polyakrylátů v množství 0,1 až 25 % hmotnostních, s výhodou 0,25 až 5 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost prostředku.

Podstatné pro prostředek podle vynálezu je tedy, že prostředek proti mrznutí a k rozpouštění ledu, který obsahuje sloučeniny amonné a/nebo sírany obsahuje dále takové anionty, že při použití prostředku se vytvářejí do té míry nerozpustné soli, že s nimi nemohou reagovat ani hlinitan vápenatý ani hydroxid vápenatý. Znamená to, že ionty amonné i vápenaté ztrácejí svou agresivitu. Tento ochranný účinek na stavební hmoty, které v poslední době obsahují velké množství pórů a štěrbin je dále zesílen použitím látek, které uzavírají póry, takže se brání přístupu roztoků s obsahem amonných a/nebo sírenových iontů do vnitřního prostoru stavebních materiálů.

Ve vodě rozpustné sloučeniny, jejichž anionty tvoří s kationtem vápníku sloučeniny s malou rozpustností ve vodě jsou zejména fosforečnan amonný a/nebo fosforečnan alkalických kovů a také organické monokarbonáty a polykarbonáty. V tomto případě je také možno užít fluoridy nebo fluokřemičitany, které tvoří ve vodě nerozpustné sloučeniny vápníku, jejich použití je však omezeno vzhledem k omezení jejich koncentrace v životním prostředí.

Rozpustnost hydroxidu vápenatého Ca(OH)_2 je při teplotě 18 °C celkem 0,118 g CaO nebo 0,152 g Ca(OH)_2 , rozpustnost sádry $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je 0,2036 g na 100 g vody. Aby bylo možno zabránit tvorbě hydroxidu vápenatého, který se ve vodě nerozpouští a reaguje s amonnými ionty, se na povrchu stavebních hmot se nacházejí hydroxid vápenatý převádí na vodě nerozpustné sloučeniny, aby nebyl napaden amonnými solemi, obsaženými v prostředcích proti mrznutí a rozpouštění ledu. Stejněho principu je možno užít pro hlinitan vápenatý v betonu. Relativně ve vodě nerozpustnými sloučeninami vápníku jsou například svrchu uvedené orthofosforečnany. Reakcí vápenatých iontů ve vodném roztoku s fosforečnanovým aniontem vzniká hydrogenfosforečnan vápenatý, který má při teplotě 24,5 °C rozpustnost 0,02 g/100 g vody a v přítomnosti amoniaku vytváří ve vodě stálý hydroxyapatit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2$.

Podobné ve vodě nerozpustné vápenaté sloučeniny se tvoří také v přítomnosti organických karboxylových a polykarboxylových aniontů, přičemž je možno zesílit vliv na nerozpustnost výsledných vápenatých sloučenin prodlužováním uhlíkového řetězce. S výhodou padá v úvahu použití solí dikarboxylových kyselin, například dreselových nebo amonných solí kyseliny melonové, jantarové, glutarové nebo adipové, tyto soli jsou výhodnější než soli monokarboxylových kyselin, například alkalická nebo amonná mýdla kyseliny palmitové a/nebo stearové, protože ve vodě rozpustné soli dikarboxylových kyselin mají samy o sobě dobrý vliv na snížení teploty tuhnutí vody což znamená, že je pak možno užít menší množství solí s obsahem iontu amonného a/nebo sírenového. Stejný účinek na snížení teploty tuhnutí vody mají také fosforečnany alkalických kovů a fosforečnan amonný, takže tyto látky nejsou pouze ochranným činidlem proti korozi stavebních hmot, nýbrž také účinnou součástí prostředků proti mrazu nebo k rozpouštění ledu.

Těmito přísadami se také brání tvorbě sádry v případě, že prostředek obsahuje sírenový ion, protože rozpustnost sekundárního fosforečnanu vápenatého ve vodě tvoří pouze 1/10 rozpustnosti sádry.

Ochranný účinek na stavební hmoty, které obsahují ve vodě rozpustné sloučeniny vápní-

ku je možno zlepšit použitím prostředků s obsahem iontů amonných a/nebo síranových, které tvoří ve srovnání s hydroxidem vápenatým, hlinitenem vápenatým a sádrou ve vodě nerozpustné sloučeniny vápníku, takže se brání reakci hydroxidu vápenatého s amonnými solmi za tvorby sádry a ostatních svrchu uvedených sloučenin.

Tyto případy, které obsahují zejména soli kyseliny orthofosforečné a soli organických dikarboxylových kyselin jsou poněkud dražší než například síran amonný. Je však zapotřebí brát v úvahu, že tyto látky uzavírají póry stavebních hmot, které by jinak byly prostředkem napadeny a že tedy může tento prostředek být ve styku s uvedenými hmotami daleko delší dobu. Vzhledem k tomuto ochrannému účinku bylo nutné užít poměrně vysokého podílu dražších ochranných látek, protože jinak by mohlo dojít při styku tohoto prostředku se stavebními hmotami ke změně jejich objemu. Je překvapující, že ve vodě koloidní rozpustné disperze, například disperze kyseliny křemičité, křemičitanu hlinitého a křemičitanu hořečnatého s vysokým povrchem a organické vysokomolekulární sloučeniny mají synergický vliv s fosfáty a dikarbonáty, které jsou přítomny jako ochranné látky v prostředku podle vynálezu. Může to být způsobeno tím, že tyto vysoce disperzní látky s vysokou molekulovou hmotností nebo silnou schopností aglomerace uzavírají póry ve stavebních hmotách a brání vniknutí amonných a/nebo síranových iontů, obsažených v prostředku proti mrznutí nebo k rozpouštění ledu. Tímto způsobem se účinnost prostředku podle vynálezu zvyšuje a je tedy možno poněkud snížit obsah dražších přísad při dosažení stejného účinku.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady.

P ř í k l a d 1

V mísicím zařízení se homogenně promísí směs 50 hmotnostních % síranu amonného, 39,5 hmotnostních % močoviny, 10 hmotnostních % hydrogenfosforečnanu amonného a 0,5 hmotnostních % vysoce disperzní kyseliny křemičité se středním průměrem částic 12 mikrometrů (Aerosil 200). K tomuto pevnému prostředku k rozpuštění ledu se přidá led v poměru 1:2, například se smísí 100 g prostředku s 200 g drceného ledu. Při chlazení této směsi je možno prokázat, že směs je kapalná při teplotě -15°C a k novému tuhnutí dojde až při teplotě -24°C . Močovina za stejných podmínek zajišťuje kapalnost směsi do -8°C , k úplnému tuhnutí dochází při teplotě $-11,5^{\circ}\text{C}$.

Při styku této směsi se stavebním materiálem po dvě zimní období nebylo možno pozorovat žádné poškození těchto materiálů, všechny povrchové plochy byly zcela beze změn.

P ř í k l a d 2

V mísicím zařízení se vytvoří směs práškové močoviny, síranu amonného a hydrogenfosforečnanu amonného s obsahem 42,98 hmotnostních % síranového iontu, 16,61 hmotnostních % amonného iontu, 3,30 hmotnostních % fosforečnanového iontu a 7,53 hmotnostních % organického uhlíku a 2,00 hmotnostních % nerozpustného podílu, sestávajícího z křemičitanu hlinitého se střední velikostí částic 0,2 mikrometrů (Kaophil 2). Tímto prostředkem se posype 5 cm silná ledová vrstva o ploše 135×200 mm. K posypu se užije 0,405 g prostředku, to jest 15 g/m^2 . Pak se sleduje tání při teplotě 20°C . Vniknutí prostředku do povrchu ledu trvá 30 sekund, proniknutí až na spodní stranu ledové desky 3 minuty. Po 6 minutách dojde k tání, k úplnému roztání po 8 minutách. Analogické hodnoty při použití chloridu sodného jsou 30 sekund do vniknutí do povrchu, 3,5 minut k dosažení spodní strany desky, 8,5 minut do tání a 14 minut do úplného roztání. Je zřejmé, že prostředkem podle vynálezu je možno zajistit rychlejší tání než chloridem sodným. Přitom ani při delším styku se stavebními hmotami nedochází k jejich narušení. Naproti tomu prostředek, který obsahuje chlorid sodný způsobil značné narušení betonových desek při použití po stejně dlouhou dobu, to jest třikrát 6 měsíců.

P ř í k l a d 3

Vytvoří se pevná směs s obsahem 83,5 hmotnostních % síranu amonného, 15,00 hmotnostních % močoviny a 1,5 hmotnostních % hydrofilní křemičité se střední velikostí částic 5 mikrometrů (Sipernsit 22 S). Dále se rozpustí ve vodě 10 hmotnostních % draselných solí dikarboxylových kyselin, a to 30 až 35 hmotnostních % soli kyseliny adipové, 40 až 45 hmotnostních % soli kyseliny glutarové a 20 až 25 hmotnostních % soli kyseliny jantarové, tato směs se běžně užívá jako vedlejší produkt při výrobě kyseliny adipové. Uvedené množství se rozpustí ve 20 hmotnostních % vody. Pevná směs se využívá současně s uvedeným vodným roztokem draselných solí dikarboxylových kyselin jako prostředek proti mrznutí a k rozpouštění ledu na betonových plochách ve formě současného posypu a postřiku. Výhoda tohoto prostředku spočívá v tom, že dochází snadno k odstranění účinné látky působením větru nebo v silničním provozu a mimoto dochází k velmi rychlému rozpouštění ledu. Takto ošetřené betonové vozovky na ulicích nebo mostech jsou při použití 15 až 20 g prostředku na 1 m² zcela odolné proti namrzání, prostředek je účinný až do teploty -26°C.

P ř í k l a d 4

Vytvoří se směs podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo vysoce disperzní kyseliny křemičité (Aerosol 200) užije 0,5 hmotnostních % polymeru ethylenoxidu s molekulovou hmotností přibližně 4 000 000 (Polyex 301). Ochrana proti mrznutí i ochranný účinek na beton a další stavební plochy je analogický jako v příkladu 1.

P ř í k l a d 5

Směs 45 hmotnostních % močoviny, 45 hmotnostních % síranu amonného, 9 hmotnostních % směsi, sestávající z 50 hmotnostních % hydrogenfosforečnanu a dihydrogenfosforečnanu draselného a 1 hmotnostní % dispergované kyseliny křemičité s průměrnou velikostí částic 0,021 mikrometrů (Hi-Sil T 600 Silicon Thickner) se použije jako ochranný prostředek proti mrznutí a k rozpouštění ledu. K rozpouštění ledu dochází až do teploty -20°C, energetické stavební hmoty nejsou korodovány ani při vyšší teplotě až do +30°C.

P ř í k l a d 6

Směs 80 hmotnostních % síranu amonného, 19 hmotnostních % směsi uhličitanu a hydrogenuhlíčitanu amonného a 1 hmotnostní % polyakrylátu sodného s molekulovou hmotností 6 000 (Geed-rite K-739) se užije jako prostředek při rozpouštění ledu a proti mrznutí. Výsledky jsou srovnatelné s produktem z příkladu 2.

P ř í k l a d 7

Režtek s obsahem 35 hmotnostních % dusičnanu amonného, 10 hmotnostních % hydrogenfosforečnanu amonného a 3 hmotnostních % koloidní kyseliny křemičité s obsahem pevného podílu přibližně 30 % a se středním obsahem kyslíčnicku křemičitého o velikosti částic 8 mikrometrů (Nalcoag 1 130) zůstává kapalný až do teploty -25°C a je možné jej užít například jako kapaliny k přenosu tepla. Tento prostředek chrání kovy proti korozi a při jeho použití za přítomnosti stavebních materiálů nedochází k jejich poškození ani v případě, že tyto materiály obsahují ve vodě rozpustné sloučeniny vápníku.

Příklad použití A

Ke sledování účinku prostředku proti mrznutí a k rozpouštění ledu podle příkladu

1 byl tento prostředek nanesen ve formě 3% vodného roztoku na 6 měsíců na betonové desky, které obsahovaly velký podíl pórů. Roztok byl obnovován každý měsíc. Pro srovnání byly stejné desky ponořeny pouze do neutrální vody, stupeň tvrdosti 12. Po půl roce bylo možno prokázat, že všechny rohy a hrany desek byly přímé a ostré a že nedošlo k žádným trhlinám nebo ke změně objemu desek.

Pevnost v ohybu po 6 měsících působení 3% vodného roztoku svrchu uvedeného prostředku byla při hustotě $2,30 \text{ kg/dm}^3$ průměrně $11,6 \text{ N/mm}^2$, u desek, ponořených do vody při hustotě $2,39 \text{ kg/dm}^3$ průměrně $11,7 \text{ N/mm}^2$.

Protože zkušební desky ve svrchu uvedeném pokusu nebyly prostředkem podle příkladu 1 nijak poškozeny přes svůj poměrně vysoký obsah pórů, byl prostředek podle příkladu 1 nanesen ještě na beton s vysokým obsahem pórů tak, že bylo použito prostředku s obsahem iontů amonných i síranových a pokus byl prováděn 30 dnů při použití 3% vodného roztoku, avšak při teplotě $+40^\circ\text{C}$. I při takto zesíleném působení prostředku byly po jednom měsíci všechny rohy a hrany zkušebních desek ostré a nedošlo také k trhlinám, zvlnění ani k žádným změnám objemu desek.

Příklad 8

Vytvoří se pevná směs s obsahem 90 hmotnostních dílů síranu amonného, 6 hmotnostních dílů hydrogenuhlíkatu draselného, 3 hmotnostní díly dihydrogenfosforečnanu draselného KH_2PO_4 a 1 hmotnostní díl kyseliny křemičité (Sipernat 22). Směs se homogenizuje v rotačním míchadle. Hodnota pH vodného roztoku svrchu uvedené směsi leží v blízkosti 7, což znamená vznik neutrálního roztoku. Prostředek Sipernat 22 obsahuje kyselinu křemičitou, sušenou rozprašováním s vysokou sací schopností a s optimálním spektrem velikosti částic. Střední průměr primárních částic je 18nm , střední průměr sekundárních částic (aglomerovaná forma) je přibližně 100 mikrometrů , povrch částic je $190 \text{ m}^2/\text{g}$ podle BET (DIN 66131), obsah SiO_2 je 98 %.

Uvedenou směs je možno užít k rozmrazování až hluboko pod -20°C . Roztok o koncentraci 3 % může být na povrchu betonu vystaven 50-násobnému cyklu zmraznutí a tání, aniž by došlo k zjištělným změnám na povrchu betonu.

Směs je dobře sypná a při vysoké vzdušné vlhkosti a je možno ji skladovat buď v silech nebo v pytlích.

Příklad 9

Vytvoří se pevná směs, která obsahuje 50 hmotnostních dílů močoviny, 6 hmotnostních dílů hydrogenuhlíkatu sodného, 3 hmotnostní díly kyseliny citronové a 1 díl materiálu, tvořící micely. V případě látky, tvořící micely může jít o sodnou sůl polysakrylátu (bílý sypký prášek) s molekulovou hmotností průměrně 5,100, pH 1% vodného roztoku se pohybuje v rozmezí 6,0 až 8,0, obsah polymeru 71,1 % hmotnostních, obsah sodíku 18,9 %, obsah vody 10 %.

Takto získaná pevná směs se používá k rozmrazování kolejí elektrických drah na ulicích a železničních kolejí. Rozmrazuje led i zmrzlý sníh a ujetý sníh. Další zmraznutí je podstatně zpomalené i při dalším sněžení.

Příklad 10

Smísením se získá pevná směs, která obsahuje 72 hmotnostních dílů dusičnanu amonného, 15 hmotnostních dílů hydrogenuhlíkatu amonného, 10 hmotnostních dílů dihydrogenuhlíkatu draselného a 3 hmotnostních dílů Hectoritu. Hectorit je látka, tvořící micely

s patří do skupiny mintmorillonitu. Sestává v podstatě z křemičitanů hořečnatých a obsahem 17 % oxidu hořečnatého, jde o volně syprý prášek se střední velikostí částic pos 200 mesh (75 mikrometrů) většina částic na průměr v rozmezí 10 až 20 mikrometrů.

Tento prostředek je možno užít k rozmrazování všude tam, kde se voda po rozmrazení dostává do půdy a kde je žádoucí dobré hnojení dusíkem, draslíkem i fosforem pro růst rostlin v následujícím roce.

Příklad 11

96 hmotnostních dílů síranu amonného, 3 hmotnostní díly sodné soli kyseliny laurové, 1 hmotnostní díl polyakrylamidu s molekulovou hmotností v rozmezí 650 000 až 800 000 se smísí na práškovitý prostředek k rozmrazování. Na betonu a na stavebních materiálech, které obsahují vápník se tvoří ve vodě nerozpustná vápenatá sůl kyseliny laurové, jejíž rozpustnost ve 100 g vody je při teplotě 15°C pouze 0,004 g.

Polyakrylamid, který je ve směsi látkou, tvořící micely, je možno užít až do střední velikosti částic o 000 000 se stejným účinkem (například prostředek Superfloc, Cynamid Company.)

Prostředek svrchu uvedeného složení je možno užít k rozmrazování až do teploty -24°C.

Příklad použití A

Ke sledování účinku prostředku proti mražení a k rozpuštění ledu podle příkladu 1 byl tento prostředek nanesen ve formě 3% vodného roztoku na 6 měsíců na betonové desky s velkým podílem pórů. Roztok byl obnoven každý měsíc. Pro srovnání byly stejné desky ponořeny pouze do neutrální vody, stupeň tvrdosti 12. Po půl roce bylo možno prokázat, že všechny rohy a hrany desek byly přímé a ostré a že nedošlo k žádným trhlinám nebo ke změně objemu desek.

Pevnost v ohybu po 6 měsících působení 3% vodného roztoku svrchu uvedeného prostředku byla při hustotě 2,30 kg/dm³ průměrně 11,6 N/mm², u desek, ponořených do vody při hustotě 2,39 kg/dm³ průměrně 11,7 N/mm².

Protože zkušební desky ve svrchu uvedeném pokusu nebyly prostředkem podle příkladu 1 nijak poškozeny přes svůj poměrně vysoký obsah pórů, byl prostředek podle příkladu 1 nanesen ještě na beton s vysokým obsahem pórů tak, že bylo užito prostředku s obsahem iontů amonných i sírenových a pokus byl prováděn 30 dnů při použití 3% vodného roztoku, avšak při teplotě +40°C. I při takto zesíleném působení prostředku byly po jednom měsíci všechny rohy a hrany zkušebních desek ostré a nedošlo také k trhlinám, zvlnění ani k žádným změnám objemu desek.

Je tedy zřejmé, že při použití prostředku podle vynálezu k rozpuštění ledu a k ochraně proti mražení je možno zajistit vysoký ochranný účinek na beton s vysokým obsahem pórů, takže je možno užít prostředků s obsahem sírenových i amonných iontů. Při použití srovnávacích roztoků bez obsahu fosfátu a vysoce disperzní kyseliny křemičité bylo možno pozorovat na zkušebních deskách již při teplotě místnosti silné snížení pevnosti v ohybu a mimoto trhliny, zvlnění a změny objemu.

Příklad použití B

V 1 000 ml vodného roztoku chloridu sodného a v roztoku prostředku podle příkladu 1

byl skladován z mechanického míchání 10 dnů černý plech ve formě proužků při teplotě 20°C. Při použití 5% roztoku chloridu sodného byla ztráta hmotnosti 470 mg/dm².d, ztráta při použití 5% roztoku podle vynálezu proti mrznutí byla 4,5 mg/dm². d. V popsanych roztocích s tímto ještě v 5% vodném roztoku močoviny byla sráženina po 4 dnech oddělena filtrací, zpopelněna, oxidovaný popel byl zvážen a analyzován. Bylo získáno následující množství hmotnostních % popelu.

NaCl: 1,80 %, močovina: 0,20 %, příklad 1: 0,05 %.

Obecně je možno uvést, že při výhodném provedení prostředku podle vynálezu se pohybuje obsah aniontů, vytvářejících nízkorozpustné vápenaté sloučeniny v rozmezí 0,5 až 50 hmotnostních %, s výhodou 2 až 25 hmotnostních % a podíl vysoce disperzních látek 0,1 až 25 hmotnostních %, s výhodou 0,25 až 5 hmotnostních %, vztaženo na celkovou hmotnost prostředku. Látky, vytvářející disperzní systémy mohou být také polyelektrolyty, zejména vysokomolekulární polyethylenoxidy, polyakryláty nebo polyakrylamidy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Prostředek k ochraně proti mrznutí a k rozpouštění ledu s obsahem ve vodě rozpustných amonných a/nebo síranových iontů a popřípadě dalších aniontů, vyznačujících se tím, že dále obsahuje fosfátové anionty, uhličitánové anionty, hydrogenuhličitánové ionty, anionty polykarboxylových kyselin, fluoridové nebo silikofluoridové anionty, tvořící vápenaté soli s rozpustností ve vodě nižší než 0,1 g na 100 g vody při teplotě 20 °C v množství 0,5 až 50 % hmotnostních, s výhodou 2 až 25 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost prostředku a organické nebo anorganické látky, tvořící ve vodě vysoce aglomerované systémy - micely, s velikostí částic nižší než 1 000 μm, ze skupiny vysoce disperzní kyseliny křemičité, křemičitanu hořečnatého nebo hlinitého, polyelektrolytů, zvláště vysokomolekulárních polyethylenoxidů, polyakrylátů nebo polyakrylamidů v množství 0,1 až 25 % hmotnostních s výhodou 0,25 až 5 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost prostředku.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako aniont s nízkou rozpustností vápenatých solí ve vodě obsahuje sůl organické dikarboxylové kyseliny nebo organický dikarboxylát s obsahem alespoň tří uhlíkových atomů.

3. Prostředek podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako organický dikarboxylát obsahuje draselnou sůl a/nebo amonnou sůl směsi kys. liny malonové, jantarové, glutarové a/nebo adipové.