

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

210 778 B

(21) A bejelentés ügyszáma: 536/91

(22) A bejelentés napja: 1991. 02. 18.

(30) Elsőbbségi adatok:
A 0372/90 1990. 02. 19. AT

(51) Int. Cl.⁶

C 08 G 75/20

C 04 B 16/08

(40) A közzététel napja: 1992. 06. 29.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1995. 07. 28.

(72) Feltalálók:

dr. Jäger, Emmerich, Rohr (AT)
Lechner, Walter, Linz (AT)

(73) Szabadalmaz:

Chemie Linz GmbH., Linz (AT)

(74) Képviselő:

S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

(54) **Eljárás szabad formaldehid-tartalmú naftalinszulfonsav-formaldehid
kondenzátumok előállítására és eljárás építőanyagok előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány 0,1 tömeg% alatti mennyiségű szabad formaldehidet tartalmazó naftalinszulfonsav-formaldehid kondenzátumok előállítására vonatkozik.

A találmány szerinti eljárást az jellemzi, hogy a

naftalinszulfonsav és formaldehid kondenzációs termékét közvetlenül a savas kondenzáció után legalább 80 °C-on, 11,5 pH-nál nagyobb értékre állítják be, és ezen a hőmérsékleten tartják, amíg a kívánt, szabad formaldehid-tartalmat eléri.

A találmány tárgya eljárás 0,1 tömeg% alatti szabad formaldehidet tartalmazó naftalinszulfonsav-formaldehid kondenzátumok előállítására.

Naftalinszulfonsav-formaldehid kondenzátumokat, valamint azok betonfolyósító szerként történő felhasználását írják le az USP 2 141 569, a DEP 2 007 603 vagy az EP-A 214 412 számú szabadalmi leírások. Előállításuk úgy történik, hogy naftalint koncentrált kénsavval szulfonálnak, majd a képződött naftalinszulfonsavat formaldehiddel savasan kondenzálják előnyösen 110–116 °C-on és 30 bar-ig terjedő nyomáson. Kondenzáció után a pH-t 7,5 és 11 közé, előnyösen 8-ra állítjuk be. Az ismert naftalinszulfonsav-formaldehid kondenzátumoknak elsősorban az a hátránya, hogy viszonylag nagy a szabad formaldehid-tartalmuk, ami 0,3 tömeg% körül van. A nagy formaldehid-tartalom mind a gyanták, például cementkeverékek adalékanyagként történő felhasználásánál, mind az ezekből a cementkeverékekből előállított építőelemekben nem kívánatos, mert a formaldehid a környezetbe kerül, a környezetet károsítja és egészségre ártalmas.

A találmány célja, kis mennyiségű szabad formaldehid-tartalmú naftalinszulfonsav-formaldehid kondenzátumok előállítása volt. Meglepő módon azt találtuk, hogy ilyen kondenzátumok úgy nyerhetők, hogy a naftalinszulfonsav és formaldehid kondenzációs terméket a savas kondenzáció után azonnal magasabb hőmérsékleten és nagyobb pH-értéken kezeljük. A találmány szerinti kondenzátumok szabad formaldehid-tartalma 0,1 tömeg% alatt, sőt előnyösen a kimutathatósági határ alatt van, ami kisebb 0,004–0,005 tömeg%-nál.

A találmány tárgya ennek megfelelően eljárás 0,1 tömeg% alatti mennyiségű szabad formaldehidet tartalmazó naftalinszulfonsav-formaldehid kondenzátumok előállítására, mely abban áll, hogy a naftalinszulfonsav és formaldehid kondenzáció termékét közvetlenül a savas kondenzáció után legalább 80 °C-on 11,5 pH-nál nagyobb értékre állítjuk be, és ezen a hőmérsékleten tartjuk, amíg a kívánt kis szabad formaldehid-tartalmat elérjük.

Magasabb pH-értéknél a kívánt kis szabad formaldehid-tartalmat már rövidebb idő alatt is elérjük. A kondenzáció után előnyösen 12-nél magasabb pH-értéket állítunk be.

Az előnyös hőfoktartomány 85 és 100 °C között van.

A naftalinszulfonsav és formaldehid kondenzációs termékeket az EP-A 214 412 számú szabadalmi leírás szerint például naftalin koncentrált kénsavval végzett szulfonálása és a képződött naftalinszulfonsav-formaldehiddel, előnyösen 110–160 °C-on és 1–11 bar nyomáson végzett kondenzációja után állítjuk elő. Az így kapott kondenzációs termékeket a találmány szerint a savas kondenzációt közvetlenül követően legalább 80 °C-ra, előnyösen 85–100 °C-ra melegítjük, ezután a pH-t 11,5-nél, előnyösen 12-nél magasabb értékre állítjuk be, és a kondenzátumot ezen a hőmérsékleten tartjuk egészen addig, amíg a kívánt szabad formaldehid-tartalmat elérjük.

Ilyen kis szabad formaldehid-tartalmú naftalinszulfonsav formaldehid kondenzátumok azonban meglepetésszerűen csak akkor nyerhetők, ha ezt a kezelést

a kondenzáció befejezése után azonnal elvégezzük. Ha a terméket a kondenzáció után például szobahőmérsékletre hűtjük vagy azt bizonyos ideig alacsonyabb pH-értéken tartjuk, akkor a formaldehid-tartalom csökkentése csak kisebb mértékben sikerül vagy lehetetlenné válik. Ezután már hosszú hőkezeléssel sem érhető el a formaldehid-tartalom csökkentése.

A találmány szerinti naftalinszulfonsav-formaldehid kondenzátumokat előnyösen építőanyagok, mint cementek, habarcsok és falképző anyagok, hidraulikus meszek, építőipari gipszek, anhidrit- vagy magnézit kötőanyagok adalékanyagaiként használjuk. Ezek az anyagok mindenekelőtt az építőanyagok, például egy cement- vagy betonkeverék folyékonytá tételeit idézik elő, aminek következtében adott esetben kevesebb víz kötőanyaggal hosszabb idejű feldolgozhatóságot biztosítanak az épületelem megfelelően nagyobb szilárdsága mellett. Az említett kondenzátumokat az építőanyagokhoz ezekre vonatkoztatva mintegy 0,05–5 tömeg%, előnyösen 0,1–2 tömeg% mennyiségben adjuk, szilárdanyagként számítva.

1. példa

Keverőművel és azeotróp desztillációra alkalmas berendezéssel ellátott üstbe 964 kg megolvasztott naftalint és 420 liter 96 t%-os kénsavat töltöttünk és 155 °C szulfonálási hőmérséklet elérése után a reakcióban képződött vizet benzín-azeotróppal ledesztilláljuk. Amint a reakcióban képződött víz teljes mennyiségét eltávolítottuk a szulfonálási reakcióelegyből, a benzint ledesztilláltuk.

Az üstöt légmentesen lezártuk és hűtés közben 882 liter vizet töltöttünk bele. 120 °C hőmérséklet elérése után 30 perc alatt 670 liter 35 t%-os formaldehidoldatot adtunk a reakcióelegyhez, majd azt 140 °C-ra melegítettük. 90 percig ezen a hőmérsékleten folytattuk a kondenzációt. A savas gyantához (pH = 0,8) azután hűtés közben 830 liter vizet adtunk és azt 95 °C-ra hűtöttük. Ezután enyhe hűtés közben kb. 450 liter 50 t%-os nátrium-hidroxidot adtunk hozzá, míg 11,7 pH-t értünk el. A reakcióelegyet 3 órán át 95 °C-on tartottuk, majd szobahőmérsékletre hűtöttük. A végtermék szilárdanyag-tartalma 40 tömeg% volt, viszkozitása 50 mPa.s (DIN 52 562 szerint).

A kondenzátum formaldehid-tartalmát a nátrium-hidroxid hozzáadása után azonnal, majd 1, 2 és 3 óra múlva mértük. A mért értékeket, valamint a pH-értékcsökkenést az I. táblázat tünteti fel.

A formaldehid meghatározás a Z. Anal. Chem. 281 sz., 17–21. old. (1976) közleményben leírt és általuk módosított módszerrel történt:

3–4 g gyantát 300 ml-es főzőpohárba mértünk be és kb. 150 ml desztillált vízben oldottuk. Az oldat pH-ját pontosan 10-re állítottuk be (0,1N HCl-lel, illetve 0,1N NaOH-val). Ehhez az oldathoz azután kb. 50 ml 1 mólos, előzőleg szintén pontosan pH = 10-re beállított nátrium-szulfid-oldatot adtunk és az elegyet 10 percig kevertük. A biszulfid addíciós termék-képződés következtében keletkezett nátrium-hidroxidot 0,1N HCl-lal pH = 10-ig visszatitáltuk.

$$\text{Számítás: formaldehid\%} = \frac{0,1N \text{ HCl fogyás} \times 0,3003}{\text{bemerés}}$$

A kimutatási határ kb. 0,004–0,005 tömeg%.

2. és 3. példa

Az 1. példában leírt módon állítottunk elő naftalin-szulfonsav-formaldehid kondenzátumokat azzal a különbséggel, hogy a kondenzáció után a pH-t 12,2, illetve 12,6 értékre állítottuk be. A kondenzátumok formaldehid-tartalmát, valamint a pH-értékcsökkenést 0, 1, 2 és 3 óra múlva mértük. Az eredményeket az I. táblázatban foglaltuk össze.

4. és 5. Összehasonlító példák

Az 1. példában leírtakkal analóg módon naftalin-szulfonsav-formaldehid kondenzátumokat állítottunk elő azzal a különbséggel, hogy a kondenzáció után a pH-értéket 10,1-re, illetve 11,2-re állítottuk be. A kondenzátumok 0, 1, 2 és 3 óra múlva mért formaldehid-tartalmát az I. táblázat tünteti fel.

6. Összehasonlító példa

Az 1. példában leírtakkal analóg módon naftalin-szulfonsav-formaldehid kondenzátumokat állítottunk elő azzal a különbséggel, hogy a kondenzáció után 12-es pH-értéket állítottunk be, a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtöttük, 3 órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk, ezután 95 °C-ra melegítettük és 1 órán át 95 °C-on tartottuk. A kondenzátum formaldehid-tartalma 0,24 tömeg% volt.

7. példa

A 2. példában leírtak szerint nyert naftalinszulfonsav-formaldehid kondenzátum felhasználásával a következő betonkeveréket állítottuk elő:

65 literes Eirich gyártmányú kényszerkeverőben 38,96 kg 0–4 mm szemcseátmérőjű folyami kavicsot, 12,98 kg 4–8 mm szemcseátmérőjű folyami kavicsot, 12,99 kg 8–16 mm szemcseátmérőjű folyami kavicsot, 12,0 kg PZ 275(F) cementet (Perlmooser Zementwerke gyártmány) száraz állapotban 30 másodpercig kevertünk, ezután 4,4 kg vizet és további 30 másodperc múlva 2,23 kg vizet adtunk hozzá és további 1 percig kevertük. Ezután 90 g, a 2. példában foglaltak szerint előállított gyantát adtunk hozzá és további 1 percig kevertük. A víz–cementarány 0,54 volt, a cement-tartalom 340 kg cement/m³ beton.

Összehasonlítás céljából ezzel analóg módon betonkeveréket készítettünk gyanta-adalékanyag nélkül is.

Az elkészített betonkeverékeken a DIN 1048, Blatt 1, illetve az ÖNORM B 3303 szerint a következő jellemzőket mértük:

- területi mérték cm-ben, mint a folyóképesség mértéke;
- Nyomószilárdság 18 óra és 28 nap múlva (15 cm élhosszúságú gúlaalakú próbatesten).

Szilárdság (3 meghatározás átlaga)

	Területi mérték	18 óra múlva	28 nap múlva
gyanta nélkül	35 cm	8,53 Nm ⁻²	41,3 Nm ⁻²
gyantával	64 cm	8,71 Nmm ⁻²	41,5 Nmm ⁻²

I. táblázat

A gyanták formaldehid-tartalma

	Hőkezelés 95 °C-on			
	0 óra múlva	1 óra múlva	2 óra múlva	3 óra múlva
1. példa Formaldehid (tömeg%) pH	0,34 11,7	0,32 11,7	0,28 11,4	0,06 9,4
2. példa Formaldehid (tömeg%) pH	0,33 12,2	* 12,0	* 11,9	* 11,8
3. példa Formaldehid (tömeg%) pH	0,28 12,6	* 12,7	* 12,7	* 12,7
V4 összehasonlító példa Formaldehid (tömeg%) pH	0,34 10,1	0,34 9,8	0,34 9,7	0,34 9,3
V5 összehasonlító példa Formaldehid (tömeg%) pH	0,34 11,2	0,33 11,2	0,32 10,8	0,30 10,2

* = a kimutatási határ alatt

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás 0,1 tömeg% alatti mennyiségű szabad formaldehidet tartalmazó naftalinszulfonsav-formaldehid kondenzátumok előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a naftalinszulfonsav és formaldehid kondenzációs termékét közvetlenül a savas kondenzáció után legalább 80 °C-on, 11,5 pH-nál nagyobb értékre állítjuk be, és ezen a hőmérsékleten tartjuk, amíg a kívánt, szabad formaldehid-tartalmat elérjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás naftalinszulfonsav-formaldehid kondenzátumok előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a kondenzációs terméket közvetlenül a savas kondenzáció után 85 °C-tól 100 °C-ig terjedő hőmérsékleten tartjuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás naftalinszulfonsav-formaldehid kondenzátumok előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a kondenzációs termék pH-értékét közvetlenül a savas kondenzáció után 12-nél nagyobb értékre állítjuk be.

4. Eljárás építőanyagok előállítására, *azzal jellemezve*, hogy azokhoz az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti előállított naftalinszulfonsav-formaldehid kondenzátumot adjuk, szilárd anyagként számítva mintegy 0,05–5 tömeg%, előnyösen 0,1–2 tömeg% mennyiségben, az építőanyagra vonatkoztatva.