



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 08 H 5/02
C 04 B 31/30

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

645 123

⑳ Gesuchsnummer: 3681/77

⑦③ Inhaber:
Reed Lignin, Inc., Greenwich/CT (US)

㉒ Anmeldungsdatum: 23.03.1977

③⑩ Priorität(en): 29.03.1976 US 671397

⑦② Erfinder:
Detroit, William John, Schofield/WI (US)
Sanford, Michael Elliot, Wausau/WI (US)

㉔ Patent erteilt: 14.09.1984

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 14.09.1984

⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung resulfontierter Lignosulfonate sowie deren Verwendung.**

⑤⑦ Man erhält Lignosulfonate mit einem Gehalt von 1,5 bis 15 Gew.-% Schwefel in Form von organisch gebundenen Sulfonsäuregruppen durch Resulfonierung, z.B. mit Aldehyd und Sulfit oder Bisulfit, von teilweise entsulfonierten, alkalisch oxydierten und hydrolysierten Lignosulfonaten mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 20 000 und einem Gehalt an organisch gebundenem Sulfonsäureschwefel von 0,5 bis 5,0 Gew.-%.

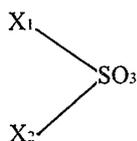
Die resulfontierten Lignosulfonate werden ebenfalls beschrieben. Sie eignen sich als Bestandteil von Erdölbohrloch-Zementen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Lignosulfonaten mit einem Schwefelgehalt von 1,5 bis 15 Gew.-% in Form von organisch gebundenen Sulfonsäuregruppen durch Resulfonierung von alkalisch oxydierten, hydrolysierten und teilweise desulfonierten Lignosulfonaten mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 20 000 und einem Gehalt an organisch gebundenem Sulfonsäureschwefel von 0,5 bis 5,0 Gew.-%.

2. Verfahren zur Herstellung von Lignosulfonaten mit einem Schwefelgehalt von 1,5 bis 15 Gew.-% in Form von organisch gebundenen Sulfonsäuregruppen durch Resulfonierung von alkalisch oxydierten, hydrolysierten und teilweise desulfonierten Lignosulfonaten mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 20 000 und einem Gehalt an organisch gebundenem Sulfonsäureschwefel von 0,5 bis 5,0 Gew.-%, in Gegenwart eines Aldehyds der Formel R-CHO, worin R Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl bedeutet, wobei die in das Ausgangsprodukt eingeführten Gruppen die Formel -(CH₂)_x-SO₃H besitzen, in der x eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Resulfonierung in wässrigem Medium bei einer Temperatur zwischen 50° und 200°C mit einem Aldehyd der Formel R-CHO und mit mindestens annähernd stöchiometrischen Mengen von Sulfiten der Formel



ausführt, wobei X₁ für Wasserstoff oder ein Alkalimetallatom und X₂ ein Alkalimetallatom steht oder X₁ und X₂ gemeinsam für ein Erdalkalimetallatom stehen.

4. Verfahren nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Formaldehyd verwendet und Sulfomethylgruppen der Formel -CH₂SO₃H durch Resulfonierung einführt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Sulfit Natriumbisulfit verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur mindestens 100°C beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszeit im Bereich von ½ Stunde bis zu 16 Stunden liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur etwa 160°C und die Reaktionszeit etwa 1 Stunde beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Resulfonierung Sulfonatgruppen eingeführt werden, welche zumindestens im überwiegenden Ausmass die aromatischen Ringe der Lignosulfonate in ortho- und/oder para-Stellung substituieren.

10. Resulfonierte Lignosulfonate, erhalten nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1.

11. Resulfonierte Lignosulfonate, erhalten nach dem Verfahren gemäss Anspruch 2.

12. Resulfonierte Lignosulfonate nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie zwischen 2,75 und 10 Gew.-% Totschwefel enthalten.

13. Resulfonierte Lignosulfonate nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie zwischen 4,5 und 6,5 Gew.-% Totschwefel enthalten.

14. Resulfonierte Lignosulfonate nach Anspruch 11,

erhalten nach dem Verfahren gemäss Anspruch 4.

15. Resulfonierte Lignosulfonate nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form eines Alkalimetallsalzes vorliegen.

16. Resulfonierte Lignosulfonate nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form eines Natriumsalzes vorliegen.

17. Resulfonierte Lignosulfonate nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine relativ konstante Molekulargrößenverteilung in einem relativ engen Molekulargrößenbereich aufweisen, mit einer nicht mehr als 20%igen volumetrischen Molekulargrößenstreuung innerhalb der im Lignosulfonat enthaltenen Molekularspezies.

18. Resulfonierte Lignosulfonate nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die relative Molekulargrößenschwankung von Molekül zu Molekül nicht mehr als 10 Volumen-% beträgt.

19. Verwendung der resulfonierten Lignosulfonate nach Anspruch 10 in Erdölbohrloch-Zementen.

20. Verwendung der resulfonierten Lignosulfonate nach Anspruch 11 in Erdölbohrloch-Zementen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuartiger und weit verbreitet anwendbarer Lignosulfonate die eine verbesserte Löslichkeit und eine verbesserte Dispergierbarkeit und ähnliche oberflächenaktive Eigenschaften aufweisen, wobei diese Produkte nachsulfonierte Einheiten alkalisch oxydierter, hydrolysierten und teilweise desulfonierter Lignosulfonate sind.

Verschiedene und vielgestaltige sulfonierte oder anders von Lignin abgeleitete Materialien wurden bisher aufgefunden, sind bekannt oder wurden entwickelt, und sie wurden vorteilhafterweise bei vielen nützlichen und vorteilhaften Anwendungszwecken eingesetzt. Dazu gehören alkalisch oxydierte, teilweise desulfonierte Lignosulfonate derart, wie sie nach der US-Patentschrift Nr. 2 491 832 hergestellt werden, indem man alkalische Sulfitablaugen der Holzcelluloseherstellung behandelt.

Es ist eine Vielzahl von Literaturstellen erhältlich, welche sich mit gewissen Forschungsbereichen über die Identität und Natur des Lignins an sich und vieler Derivate des Lignins einschliesslich der Lignosulfonate beschäftigen (welche im übrigen im allgemeinen relativ ungenau und nicht vollständig sind). Über die Herstellung und die weit verbreiteten Anwendungsmöglichkeiten der in Betracht gezogenen Materialien können wesentliche Klarstellungen beispielsweise in den US-Patentschriften Nr. 1 842 292; 2 371 136; 2 371 137; 2 505 304; 2 576 418; 2 598 311; 2 800 449; 3 156 520 und 3 726 850 gefunden werden. Weitere hier interessierende Fakten nach dem Stand der Technik können in den US-Patentschriften Nr. 18 268 («reissue»); 2 057 117; 2 104 701; 2 399 607 und 2 434 626 nachgelesen werden.

Eine weitere ausgezeichnete Informationsquelle auf diesem Gebiet ist das technische Bulletin Nr. 131 von der AMERICAN CAN COMPANY (Greenwich, Connecticut 06830, USA) mit dem Titel «Chemicals From Wood».

Die alkalisch oxydierten, hydrolysierten, teilweise desulfonierten Lignosulfonate, welche als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der neuartigen nachsulfonierten Lignosulfonate gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren dienen, werden im allgemeinen am einfachsten und am günstigsten nach der in der US-Patentschrift Nr. 2 491 832 angegebenen Verfahrensweise hergestellt. Bei diesem Verfahren wird, und zwar wenn eine erhöhte Nebenproduktausbeute an Vanillin ange-

strebt wird, häufig vorteilhaft von einer Ablauge ausgegangen, die von der Behandlung von Weichholz oder zumindestens teilweise von der Behandlung von Weichholz stammt, wobei dies jedoch keine einschränkende Begrenzung ist, weil auch Hartholz-Ausgangsmaterialien wenn nötig ebenso angewandt werden können.

Beim erwähnten Verfahren hängt der Grad der Desulfonierung, welcher festgestellt wird, von der für die Reaktion angewandten Menge Ätzmittel, von der Stärke der bewirkten Oxydation (d.h. der relativen Luftmenge oder Sauerstoffmenge, die angewandt wird – wobei jedoch die Oxydationsbedingungen nicht derartig drastisch sein dürfen, so dass Demethylierung eintritt); den Reaktionszeiten und den Temperaturbedingungen, sowie von der Feststoffverdünnung (im wesentlichen in Wasser) der Lignosulfit enthaltenden Sulfitablaugen ab, welche behandelt werden sollen, wobei stärkere Verdünnungsbedingungen dazu neigen, dass eine intensivere Desulfonierung eintritt, was auf eine erhöhte Verfügbarkeit der reaktionsfähigen Moleküle, die dem oxydierenden Einfluss unterliegen, zurückzuführen ist.

Während sehr erwünschte, teilweise desulfonierte Lignosulfonate durch alkalische Oxydation hergestellt werden, wenn man eine Sulfitablauge verwendet, welche etwa 30–35 Gew.-% gelöste Feststoffe aufweist, können die Ablaugen, welche beim Desulfonierungsverfahren gekocht werden, nur etwa 14 bis etwa 10 Gew.-% und bis zu etwa 40 Gew.-% Feststoffe enthalten, wodurch man nützliche desulfonierte Produkte erhält.

Im wesentlichen kann fast jede Ätzalkalilösung angewandt werden, um die teilweise Desulfonierungsreaktion zu bewirken, obwohl ein niedriger Alkaliwert im allgemeinen zu einer geringeren Desulfonierung führt. Mehr Ätzmittel wird benötigt, wenn Zucker und andere Saccharide anwesend sind (und sie sind im allgemeinen anwesend bei anders unbehandelten Sulfitablaugen), und zwar in beliebigen Mengen oder in wesentlicheren Mengen, weil dann Ätzmittel verbraucht wird um derartige Saccharide zu zersetzen. Im allgemeinen werden sehr gute Resultate erhalten, wenn ausreichende Ätzmittelkonzentration während dem gesamten Kochen zur Desulfonierung angewandt wird, so dass der pH-Wert der Reaktionsmasse in einem relativ hohen Bereich zwischen etwa 10,5 und etwa 11 liegt. Beispielsweise liegt ein durchaus zufriedenstellendes Verhältnis von Lignosulfonatfeststoffen zu Ätzmittel in der Reaktionsmasse vor, wenn man eine wässrige Lignosulfonatlösung von etwa 31 bis 32 Gew.-%, die eine Dichte von etwa 1,22 bis etwa 1,24 g/cm³ oder ähnlich aufweist, sowie eine Ätzmittelkonzentration in der Lösung von etwa 140 g NaOH/Liter anwendet.

Geeignete Oxydationsbedingungen zur Erreichung der erwünschten Desulfonierungsgrade der Lignosulfonate in den Sulfitablaugen können erreicht werden, wenn man – ob in Form von Luft oder Sauerstoff – zwischen etwa 20–25 und etwa 40 bis etwa 50 g elementaren Sauerstoff (O₂) pro 100 g Lignin im Lignosulfonatmaterial, das desulfoniert wird, durch die kochende Reaktionsmischung hindurchleitet. Bei einer speziellen Ausführungsform dieses Verfahrens wird zur Erreichung eines meistens besonders erwünschten Bereiches an teilweise desulfoniertem Material zwischen etwa 27 und etwa 35 g O₂ pro Gramm Lignin angewandt.

Obwohl Variationsmöglichkeiten bestehen, werden üblicherweise Temperaturen im Bereich von etwa 140°C bis etwa 170°C, und vorteilhafterweise in der Gegend von 165°C angewandt. Selbstverständlich wird die Reaktionsmasse gekocht, bis der erwünschte Grad der Desulfonierung (oder wenn das Vanillin als Nebenprodukt wichtig ist, bis zur erwünschten Ausbeute an diesem) erhalten wird. Üblicherweise wird bei einer Temperatur von etwa 165°C die Kochzeit in der Grössenordnung von etwa 75 Minuten liegen, und die

optimale Zeit hängt, wie vom Fachmann durchaus einzusehen ist, von den Reaktionsbedingungen und dem Grad der gewünschten Desulfonierung und dem erwünschten, teilweise desulfonierten Lignosulfonatmaterial ab. Es ist häufig vorteilhaft (wenn nicht überhaupt grundsätzlich wegen der Handhabung des Materials notwendig), das Kochen abzubrechen, wenn noch etwas freies Ätzmittel (Natriumhydroxyd) in der Reaktionsmasse vorhanden ist. Dies führt dazu, dass Probleme bezüglich der Emulgierbarkeit während der anschliessenden Zurückgewinnung der teilweise desulfonierten Lignosulfonate vermieden werden. Vorzugsweise und insbesondere für den hier angestrebten Verwendungszweck, kann die Reaktion dementsprechend abgebrochen werden, wenn etwa 4–5 g/Liter freies Natriumhydroxyd in der Reaktionsmasse verbleibt.

Die Ausführung des Verfahrens nach der US-Patentschrift Nr. 2 491 832 ergibt eine oxydierte Ablauge, welche teilweise desulfonierte, im allgemeinen säureunlösliche, chemisch veränderte organische Ligninsubstanzen enthält. Diese werden üblicherweise isoliert und/oder fraktioniert, indem man mit Säure ausfällt (hauptsächlich Schwefelsäure), wodurch verschiedene schlammbildende Bestandteile (meist auf Calciumbasis) abgetrennt werden. Nach dem Niederschlag wird das gereinigte, teilweise desulfonierte Lignosulfonatmaterial im allgemeinen in einem Ätzmittel (Natronlauge) gelöst, wodurch man ein Natriumsalz erhält. Sodann wird sprühtrocknet oder auch anders getrocknet, wodurch man ein pulverartiges Produkt erhält. Es kann aber auch eine ungetrocknete flüssige Form hergestellt werden, oder man kann eine wässrige flüssige Phase in jeder beliebigen Konzentration herstellen.

Das teilweise desulfonierte Lignosulfonatmaterial, das so erhalten wird, ist nicht direkt aus den ursprünglichen Sulfitablaugen erhältlich, wie sie normalerweise erhalten werden, und üblicherweise als Lignosulfonate bezeichnet werden, weil es sich beim vorliegenden Material um ein ausgezeichnet reines Material handelt, welches im wesentlichen keine Zucker oder Polysaccharide enthält und nur verschwindende Spuren des Totschwefels in Form von Sulfit aufweist, und weil dieses Material ebenso andere unterscheidende Eigenschaften aufweist, wie zum Beispiel die relativ einheitliche und im wesentlichen konstante Molekulargrössencharakteristik.

Obwohl eine Zucker und Saccharid enthaltende Sulfitablauge erwünscht ist, um als Ausgangsmaterial für die Herstellung von teilweise desulfonierten Lignosulfonaten zu dienen, aus welchen die resultierenden Zusammensetzungen nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhalten werden, können auch andersartig behandelte Sulfitablaugen gleicherweise angewandt werden. Derartige Ablaugen können beispielsweise derartige sein, welche vorgehend in verschiedenen Verfahren behandelt wurden und welche anderen vorangehenden Umwandlungsverfahren unterworfen waren, bei welchen die Zucker und/oder Saccharide angewandt oder verbraucht wurden, wie zum Beispiel bei der vorgängigen Herstellung von Hefe oder Alkohol aus den rohen Sulfitablaugen oder nach anderen Verfahren, welche eine Sulfitablauge ergeben, welche Zucker und/oder Saccharid frei oder abgereichert ist.

Die alkalisch oxydierten, teilweise desulfonierten Lignosulfonate, welche anionische Polyelektrolyte sind und Molekulargewichte in der Grössenordnung von 1000 bis 20 000 aufweisen, aus welchen die resultierenden Produkte nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt werden, haben im allgemeinen einen Schwefelgehalt in Form von organisch gebundenen Sulfonsäuregruppen (–SO₃), der, berechnet als Gew.-% an Schwefel, im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-% liegt. Für bestimmte Zwecke ist ein Schwefelgehalt

im engeren Bereich von 1,75 bis 3,25 Gew.-% vorteilhafter, während es sehr oft vorzuziehen ist, dass die teilweise desulfonierten Lignosulfonate 2,2 bis 2,8 Gew.-% Totalschwefelgehalt in Form von Sulfonsäuregruppen aufweisen.

Ein handelsüblich erhältliches Produkt, nämlich «MARASPERSE CB®» von der AMERICAN CAN COMPANY ist ein gutes Beispiel für ein ausgezeichnetes alkalisch oxydiertes, hydrolysiertes und teilweise desulfoniertes Lignosulfonat, das bei der Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens angewandt werden kann.

Das Material «MARASPERSE CB», wie es üblicherweise erhältlich ist, hat im allgemeinen die folgenden typischen Analysenwerte, Eigenschaften und physikalischen Charakteristiken:

Typische Analysen-Ergebnisse (feuchtigkeitsfreies Produkt; die Resultate sind in Gew.-% angegeben):

pH einer 3%igen Lösung	8,5– 9,2
Total-Schwefel, %	2,5– 2,9
Sulfat-Schwefel, %	0,1– 0,25
Sulfit-Schwefel, %	0– 0,05
CaO, %	0,02– 0,05
MgO, %	Spuren– 0,03
Na ₂ O, %	9,4– 9,9
Reduzierende Zucker, %	0
OCH ₃ , %	12,4–12,9
Natriumlignosulfonat, %	99–99,6
Feststoffe, %	92–94

Ultraviolett-spektroskopische Analysen (die K-Werte stellen die Basislinie dar):

UV	
K Feststoffe bei max. (275 nm)	29– 30,5
K OCH ₃ bei max. max. nm	225–250
K Feststoffe bei max.	250–252
K OCH ₃ bei max.	10– 11,3
Basislinie K Feststoffe	82– 88
Phenolisches OH, %	9,5– 10,5
OH/OCH ₃	1,8– 2,1
	0,26– 0,30

Physikalische Charakteristika:

Übliche Form:	Pulver
Feuchtigkeitsgehalt (max., % H ₂ O)	8,0
Farbe	Schwarz
Schüttdichte g/cm ³ , (Pfund/Kubikfuss)	0,69–0,75 (43–47)
Löslichkeit in Wasser (%)	100
Löslichkeit in Ölen und den meisten organischen Lösungsmitteln (%)	0
Oberflächenspannung einer 1%igen Lösung	etwa 51,4·10 ⁻³ N/m

Während die bekannten alkalisch oxydierten, hydrolysierten, teilweise desulfonierten Lignosulfonate wie zum Beispiel «MARASPERSE CB» ausgezeichnete oberflächenaktive Mittel, Dispergiermittel, Detergenzien und Materialien mit anderen vorteilhaften Eigenschaften sind, welche in einer Vielzahl von Verwendungszwecken eingesetzt werden können, weisen sie bestimmte unangepasste Eigenschaften

auf, welche Verwendung bei bestimmten Verwendungszwecken nicht erlaubt, und dementsprechend können bei bestimmten ungewöhnlichen und schwierigen Anwendungen diese Materialien nicht eingesetzt werden. Dementsprechend ist eine verbesserte und erweiterte Anwendbarkeit für viele Anwendungszwecke mit grossen Vorteilen erwünscht. Unter diesen Schwierigkeiten werden diejenigen erwähnt, die bei der Anwendung der erwähnten teilweise desulfonierten Lignosulfonate entstehen, aufgrund ihrer relativ beschränkten Löslichkeit in Kochsalzlösung und aufgrund ihrer manchmal nicht vollständig zufriedenstellenden Wirksamkeit als ausserordentlich gutes, allgemein anwendbares oberflächenaktives Material.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von relativ reinen Lignosulfonatderivaten, die sich durch stark erhöhte Löslichkeit, insbesondere in Kochsalzlösungen und in saurem Milieu, verbesserte Dispergier-eigenschaften und verbesserte Eigenschaften als oberflächenaktive Mittel auszeichnen sollen. Diese Aufgabe wird durch die Verfahren der unabhängigen Ansprüche 1 und 2 gelöst.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Lignosulfonate sind basisch resulfonierte Derivate der oben beschriebenen und identifizierten alkalisch oxydierten, hydrolysierten und teilweise desulfonierten Lignosulfonate. In ihrer chemischen Zusammensetzung sind sie mit Vorteil derart ausgezeichnet, dass sie im Vergleich zu vielen anderen Lignosulfonaten eine gleichmässige oder sehr ähnliche relative Molekulargrössenverteilung aufweisen, wobei im allgemeinen Toleranzen von 10–20% gegenüber einem Konstantwert auftreten (dieser wird insbesondere durch volumetrischen Vergleich mit der Molekulargrösse von 2-Naphthalinsulfonsäure gegeben). Ebenso weisen die Substanzen in aller Regel eine Löslichkeit, insbesondere eine Löslichkeit in Kochsalzlösungen, sowie eine Verträglichkeit mit Kochsalz und/oder wässrigen sauren Medien von mindestens 10%, und üblicherweise eine 2- bis 3mal grössere Löslichkeit auf als die teilweise desulfonierten Lignosulfonate, die als Ausgangsmaterialien angewandt werden und aus welchen die resulfonierten Produkte nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt werden, sowie eine wesentlich verbesserte oberflächenaktive und dispergieraktive Wirkung, d.h. dass eine Steigerung von mindestens 50% bis zu etwa dem 15- bis 20-fachen Wert eintritt.

Die resulfonierten Lignosulfonate werden leicht durch direkte Sulfonierung oder Sulfoalkylierung der entsprechenden alkalisch oxydierten, hydrolysierten, teilweise desulfonierten Lignosulfonat-Ausgangsmaterialien hergestellt. Üblicherweise und am einfachsten wird dies ausgeführt, indem man geeignete Sulfonierreagenzien in einer wässrigen Lösung des Ausgangsmaterials anwendet, und vorteilhafterweise wird während der Reaktion gerührt (wobei es besser ist heftiges Rühren auszuführen entweder mittels mechanischer Rührwerke oder Mischer und/oder in Form durch Mischung durch einen Dampfstrom, der in die Reaktionsmasse eingebracht wird, wobei dieser Dampf auch für die Heizung dient). Die Reaktion kann bei jeder erwünschten und geeigneten Temperatur ausgeführt werden. Im allgemeinen wird die Reaktion innerhalb eines Temperaturbereiches von etwa 50°C bis etwa 200°C ausgeführt, jedoch ist es im allgemeinen erwünscht, dass man mindestens bei Siedetemperatur (d.h. etwa 100°C oder einen ähnlichen Wert) arbeitet, um unerwünscht lange Reaktionszeiten zu vermeiden. Üblicherweise ist eine Temperatur in der Grössenordnung von 160°C für die meisten Resulfonierungsreaktionen zufriedenstellend. Selbstverständlich wird die Reaktion unter dem entsprechenden Druck ausgeführt, wenn Temperaturen oberhalb der Siedetemperatur angewandt werden. Die Reaktionszeit variiert üblicherweise mit der angewandten Temperatur, wobei bei

niedrigen Temperaturen längere Reaktionszeiten notwendig sind. Bei höheren Temperaturen kann die Resulfonierung bereits nach nur einer halben Stunde beendet sein, während bei Temperaturen am Unterende des Temperaturbereiches Reaktionszeiten von bis zu 16 Stunden vonnöten sind, bis die Reaktion vollständig ist. Wenn man bei einer Temperatur von etwa 160°C arbeitet, ist die Resulfonierungsreaktion im allgemeinen innerhalb einer Stunde abgeschlossen.

Für die Resulfonierungsreaktion können beliebige Sulfonierungsreagenzien angewandt werden. Wenn direkte Sulfonierungen erwünscht werden, werden sie vorteilhafterweise unter Anwendung eines Alkalimetallsulfites (wie zum Beispiel Natriumsulfit) oder unter Anwendung von Schwefeldioxid ausgeführt. Sulfoalkylierungen, welche häufig ebenso erwünscht sind, werden ausgeführt, indem man Mischungen eines geeigneten Niederalkylaldehydes und eines Bisulfites verwendet. Die Sulfonsäuregruppe an sich, welche bei der direkten Sulfonierung eingeführt wird, ist selbstverständlich die $-SO_3H$ -Gruppe. Die Sulfoalkylate, welche üblicherweise Alkyleinheiten mit 1-3 Kohlenstoffatomen enthalten, weisen die Struktur $-(CH_2)_x-SO_3H$ auf, wobei x in dieser Formel einen ganzzahligen Wert von 1 bis 3 aufweist, und wenn x grösser als 1 ist, kann die Alkyleinheit linear gebunden sein oder, was wahrscheinlich der häufigere Fall ist, einen Seitenkettenaufbau besitzen.

Der Aldehyd soll mindestens in etwa stöchiometrischen Mengen zusammen mit dem Bisulfit bei der Sulfoalkylierung angewandt werden, die zur Resulfonierung ausgeführt wird, und dieser Aldehyd weist die Formel $RCH=O$ auf, wobei in dieser Formel R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen bedeutet. Es ist offensichtlich, dass, falls dies erwünscht ist, gemischte Aldehyde eingesetzt werden können, obwohl im allgemeinen darin kein Vorteil besteht. Üblicherweise ist es sehr erwünscht, die Resulfonierung unter Anwendung einer Sulfomethylierungsreaktion, unter Anwendung von Formaldehyd, (CH_2O) und Natriumbisulfit ($NaHSO_3$) als Reagenzien auszuführen, so dass man Sulfomethylgruppen der Formel $-CH_2SO_3H$ in das resulfonierte Produkt einführt.

Wie bereits oben angegeben, werden mit Vorteil etwa stöchiometrische Mengen der Aldehyd- und Bisulfit-Reagenzien angewandt, um die Resulfonierungsreaktion zu bewirken. Die Reagenzien sollen in Mengen angewandt werden, welche derartig berechnet sind, dass Sulfonsäureeinheiten in das endgültig erhaltene resulfonierte Produkt zu einem gewünschten Ausmass oder in einer gewünschten Menge eingebaut werden. Effektiv ist eine Toleranz von plus oder minus 20% gegenüber den exakten stöchiometrischen Verhältnissen anwendbar. Bei Sulfomethylierungsreaktionen kann die Menge des angewandten Formaldehydes im Bereich

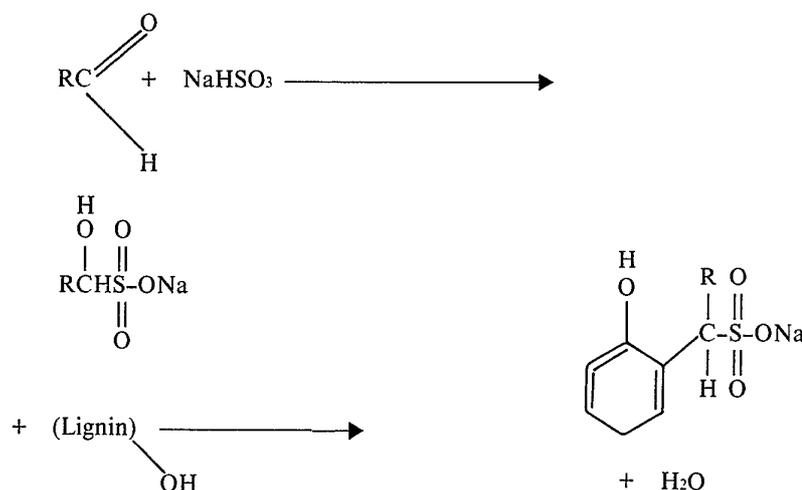
von etwa 1,5 bis etwa 12 Gew.-% des desulfonierten Ausgangsmaterials variieren, während die Menge Bisulfit entsprechend in Mengen zwischen etwa 5 und etwa 40 Gew.-%, bezogen auf die gleiche Basis, angewandt werden können.

Insbesondere erwünschtes resulfomethyliertes Produkt, welches etwa 5,5 Gew.-% Schwefel in Form von organischen Sulfonatgruppen enthält, wird erhalten, indem man in der beschriebenen Weise «MARASPERSE CB» mit etwa 15 Gew.-% Natriumbisulfit und etwa 4,5 Gew.-% Formaldehyd, bezogen auf das Gewicht von «MARASPERSE CB», umsetzt und während einer Stunde bei 160°C kocht.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten resulfonierten Produkte haben einen Gehalt im Bereich von 1,5 Gew.-% bis zu 15 Gew.-% am Totschwefel in gebundener organischer Sulfonsäure-Form. Vorteilhafterweise liegt der Bereich des Schwefelgehaltes zwischen 2,75 und 10 Gew.-%, wobei der Bereich des Schwefelgehaltes von 4,5-6,5 Gew.-% besonders bevorzugt ist.

Obwohl man sich hier nicht auf eine spezielle Theorie vollständig abstützen will, wird angenommen, dass das alkalisch oxydierte, hydrolysierte, teilweise desulfonierte Lignosulfonat-Ausgangsmaterial (wie es erhalten wird, wenn man dem Verfahren gemäss US-Patentschrift Nr. 2 491 832 folgt) die Sulfonsäuregruppen mindestens teilweise, wenn nicht vorwiegend oder gänzlich, auf den Seitenketten innerhalb der Ligninmoleküle trägt, wobei es sich im allgemeinen um die Seitenketten-Kohlenstoffatome handelt, welche in α -Stellung zu einem Ring stehen, und welche von der anfänglichen Substitution herrühren, die bei der Ausgangssulfitablaugung (Pulpenbildung) auftreten. Andererseits wird angenommen, und dies ist überraschend, dass die Sulfonat- und/oder Sulfoalkyleinheiten, welche bei der Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens eingeführt werden, im wesentlichen, wenn nicht vorwiegend oder gänzlich, in ortho- und/oder para-Stellung auf den aromatischen Ringen der Ligninmoleküle sitzen. Dementsprechend ist das resulfonierte Produkt, welches nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt wird, ganz offenkundig ein grundsätzlich verschiedenes und unähnliches Lignosulfonat im Vergleich zum Lignosulfonatmaterial, welches in den Sulfitablaugen gefunden wird, und aus welchen die Lignosulfonate, die als Ausgangsmaterialien für das vorliegende erfindungsgemässe Verfahren dienen, gewonnen werden, und die nach dem erfindungsgemässen Verfahren resulfoniert werden.

Eine typische Resulfonierungsreaktion von der angenommen werden kann, dass sie bei der Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens eintritt, kann beispielsweise durch folgendes chemisches Reaktionsschema veranschaulicht werden:



Die Erfindung sei nun im einzelnen näher erläutert, und es werden die ausserordentlichen Vorteile und Neuerungen näher beschrieben, welche bei der Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens erreicht werden, und ebenso die ausserordentlich nützlichen und vielseitig verwendbaren resulfonyierten Lignosulfonate, welche nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhalten werden.

Beispiel 1

Resulfonyierte Derivate ausgezeichneter Qualität, welche etwa 5,5 Gew.-% Schwefel in Form von organischen Sulfonsäuregruppen (bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung) enthalten, werden in grossmassstäblicher Darstellung durch Sulfomethylierung von «MARASPERSE CB» darge-

stellt, welches etwa 2,6 Gew.-% Total Schwefelgehalt aufweist, der als Schwefel nach der folgenden allgemeinen Verfahrensweise bestimmt wird (alle Prozentsätze sind Gewichts-Prozentsätze):

A) Synoptische Darstellung des Verfahrens:

Die «MERASPERSE CB» Lösung wird sulfomethyliert, indem man während einer Stunde bei 160°C mit 15% Natriumhydrogensulfit und 4,5% Formaldehyd kocht.

Molekulargewichte der einzelnen angewandten Reagenzien:

Formaldehyd (CH₂O): 30
Natriumbisulfit (NaHSO₃): 104

B) Materialbilanz:

	Basis: Mengen der Materialien in kg für 100 kg Endprodukt	Basis: Ansatz von etwa 22 7101 (6000 US-Gallonen)			
		US-Gallonen (Liter)	Flüssigkeit Pfund (kg)	Feststoffe Pfund/Gallone (g/cm ³)	Feststoffe Pfund (kg)
«MARASPERSE CB» Lösung	85,50	5400 (20 440)	52 800 (23 940)	3,71 (0,445)	20 000 (9070)
Formaldehyd	3,85	270 (1022)	2450 (1110)	3,33 (0,400)	900 (408)
Natriumbisulfit	12,80		3000 (1360)		3000 (1360)
Total	102,15		58 250 (26 413)		23 900 (10 808)
Endprodukt	100				23 400 (10 581)

C) Beschreibung des Verfahrens im einzelnen:

I. Vorbereitung für die Reaktion

1. Es wird «MARASPERSE CB» Flüssigkeit in den Reaktionsstank eingepumpt (etwa 20 800 Liter; etwa 5500 US Gallonen);
2. Es wird das Volumen im Tank gemessen;
3. Es wird eine Probe von 0,4732 Liter (einer Pinte Flüssigkeit USA) genommen;
4. Es wird die Temperatur und die spezifische Dichte der Flüssigkeit bestimmt;
5. Es wird die Menge Feststoff in Pfund/Gallone Lösung (g/cm³) aus der Dichtebestimmung berechnet;
6. Die Flüssigkeit wird mit Dampf durchmischt und auf etwa 80°C erhitzt, und sodann wird
7. 4,5% Formaldehyd, bezogen auf die Menge Feststoffe an «MARASPERSE CB» in der Flüssigkeit zugefügt (es wird ein 222 kg Fass (180 Pfund Trommel) Formaldehyd mit 37% Feststoffen, welche 81,6 kg (180 Pfund) Formaldehyd enthält, angewandt);
8. Es wird langsam unter gutem Durchmischen 15% Natriumbisulfit, bezogen auf die Feststoffe in der «MARASPERSE CB» Flüssigkeit zugesetzt (man muss dabei beachten, dass keine Einmischung erreicht wird, wenn die Zugabe zu schnell erfolgt); und sodann wird
9. nachdem das Bisulfit vollständig eingemischt worden ist, die Durchmischung während weiteren 15 Minuten fortgesetzt.

II. Ausführung der eigentlichen Reaktion

1. Es werden etwa 7000 Liter (1850 US Gallonen) der Flüssigkeit in einen Einfüllbehälter für den Hochtemperatur-

Druckreaktionskessel eingefüllt, während man die Temperatur im Bereich von etwa 80°C hält.

2. Die Flüssigkeit wird aus dem Einfüllstank in einen mit einem Rührwerk versehenen Druckreaktionsautoklaven eingepumpt.
3. Man heizt mit Dampf auf 160°C auf;
4. Man kocht während einer Stunde bei 160°C;
5. Man belüftet das kochende Material langsam, so dass kein Schäumen auftritt.

D) Prozess-Veränderungen:

Die «MARASPERSE CB» Flüssigkeit sollte eine Dichte von etwa 1,16 bis etwa 1,18 bei Zimmertemperatur (0,42–0,47 g/cm³; 3,5–3,9 Pfund Feststoffe pro U.S. Gallone) aufweisen, wobei der maximale lösliche Calciumgehalt weniger als etwa 0,1% Calciumoxid betragen soll. Die Zugabe von Bisulfit zur Lösung ist kritisch. Diese muss sehr langsam erfolgen, um zu vermeiden, dass sich eine Kruste auf der Oberfläche bildet, welche nur sehr schwer aufzubrechen ist.

Indem man der oben angegebenen Verfahrensweise folgt, werden die Produkte leicht in Form von Feststoffen erhalten, und zwar üblicherweise in Form von gepulverten Alkalimetallen (nämlich im allgemeinen Natriumsalzen) indem man Sprühtrocknung oder ein anderes Trocknungsverfahren anwendet.

Die resulfonyierten Lignosulfonatprodukte, welche nach dem oben angegebenen Verfahren erhalten werden, zeigen ausserordentliche Qualitäten und Charakteristiken in allen Einzelheiten auf die weiter oben bereits eingegangen wurde.

Sie sind in synthetischen und natürlichen Salzlösungen, wie zum Beispiel Nordseewasser, löslich, sie sind leicht in saurem Milieu bis herab zu einem pH-Wert von etwa 1,5 löslich, sie sind stark oberflächenaktiv; sie zeigen einen engen Molekulargrossenbereich und eine Konstanz in diesem Bereich ist leicht bis zu einer Toleranz von 20% erreichbar (und üblicherweise wird eine Toleranz von weniger als 10%, und häufig von noch weniger erreicht) wenn man mit einer gegebenen Standardgrösse eines Moleküles wie zum Beispiel 2-Naphthylsulfonsäure («2-NSA») vergleicht, wie dies mittels Diffusionsversuchen durch mikroporöse Filtermedien, die aus Cellulosezellmembranen bestehen, oder mit Filtern deren durchschnittliche Porengrösse 0,4 μ beträgt, festgestellt werden kann.

In der beiliegenden Zeichnung zeigen die Kurven sehr deutlich bei einem typischen Material die sehr enge Molekulargrossenverteilung der resulfontierten Lignosulfonate, welche nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt wurden, im Vergleich zu bisher bekannten üblichen «Lignosulfonat»-Produkten. Es geht daraus klar hervor, dass die resulfontierten Lignosulfonate, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt werden, (im Gegensatz zu üblichen und bisher bekannten «Lignosulfonaten») die beschriebene relativ enge relative Molekulargrossenverteilung aufweisen. Die resulfontierten Produkte, die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden, sind alle äusserst nützlich und wirksam als verbesserte Dispersionsmittel für Farbstoffe, Pestizidmaterialien, Tone und ähnliches, und für die Anwendung bei und in keramischen, hitzebeständigen Zusammensetzungen, wie auch für die Emulgierung von Ölen und verschiedenen Erdölprodukten und zusätzlich sind sie wertvolle und hoch wirksame Retardierungsmittel für Ölbohrlochzement-Zusammensetzungen, um das Abbinden unter hohen Temperaturen und Druckbedingungen auch in stark salzhaltigen, wässrigen Umgebungen genau zu regulieren und einzustellen.

Ähnliche, sehr gute Resultate werden erhalten, indem man geeignete Reagenzien anwendet, um die resulfontierten Produkte durch direkte Sulfonierung ohne Einführung von Alkylgruppen herzustellen, wie auch bei Sulfoäthylierungen, Sulfopropylierungen und ähnlichem.

Beispiel 2

Unter Anwendung von resulfontomethylierten Produkten die nach Beispiel 1 hergestellt wurden, wurden einige Salzverträglichkeitstestes in extrem hochkonzentrierten, wässrigen synthetischen Kochsalzlösungen ausgeführt. In jedem Fall enthielt die Salzlösung je 1 Liter wässriger Lösung, 50 g Natriumchlorid (NaCl), 16,5 g Calciumchlorid (CaCl₂) und 15,5 g Magnesiumchlorid (MgCl₂). Etwa 0,50 g des zu testenden Lignosulfonatproduktes wurden in etwa 60 ml (2 Flüssigkeiten) der Lösung eingebracht. Sodann wurden weitere 50 ml der Salzlösung der Mischung zugesetzt, und die Mischung wurde kurz geschüttelt, um eine erste Auflösung zu erreichen, und anschliessend brachte man den Behälter in eine mechanische Schüttelmaschine um eine möglichst vollständige Auflösung zu erreichen. Anschliessend wurde eine Probe von 10 ml der gesamten Mischung in eine graduierte Zentrifugenröhre einer üblichen Laborzentrifuge des Types DeLaval eingebracht und man zentrifugierte während 5 Minuten bei 20 000 Umdrehungen pro Minute. Der Volumenprozentsatz an Bodenkörper, welcher nach der Zentrifugation gefunden wurde (bezogen auf das Ausgangsvolumen des zentrifugierten Materials) wurde sodann bestimmt. In allen Fällen wiesen die resulfontierten Produkte, welche nach dem Verfahren gemäss Beispiel 1 hergestellt wurden, niemals mehr als 2,0, und üblicherweise (in mindestens 9 von 10 Fällen) weniger als 1,6 Volumen-% abgedehnten Boden-

körper nach der Zentrifugation auf. Im Gegensatz dazu zeigt beim gleichen Salzlösung-Löslichkeitstest das übliche «MARASPERSE CB» Ausgangsmaterial, das im ersten Beispiel angewandt wurde, einen Bodenkörper von etwa 6

5 Volumen-% nach der Analyse durch Zentrifugation.

Analoge Resultate werden erhalten, wenn die gleichen Löslichkeitstests in Salzlösungen wiederholt werden, jedoch mit der Ausnahme, dass das wässrige Salzlösungsmedium folgende Zusammensetzung aufweist: 200 g Natriumchlorid/10 Liter und «Nordseewasser» welches 30,0 g Natriumchlorid, 1,16 g Calciumchlorid und 5,54 g Magnesiumchlorid enthält, wodurch man einen gesamten gelösten Feststoffanteil von 36,70 g/l derartiger Salze erhält.

Beispiel 3

Ein desulfoniertes Lignosulfonat, welches ein Abfallprodukt der Vanillinherstellung war, enthielt 0,7 Gew.-% Total Schwefelgehalt in Form von organischen Sulfonsäuren.

20 Dieses Material wurde in einer Menge von 5 g in 50 ml einer verdünnten Schwefelsäure mit pH 1,5 zu lösen versucht, und sodann wurde durch ein feines Filtersieb filtriert. Die Lösung wies vor der Filtration eine sehr trübe Erscheinungsform auf und nach dem Durchgang durch den Filter (die Filtrationsgeschwindigkeit war sehr langsam) blieben 4,7 g ungelöste Feststoffe auf dem Filterpapier zurück.

Im Gegensatz dazu wurden 3 resulfontierte oder resulfontomethylierte Produkte aus demselben desulfonierten Ausgangsmaterial hergestellt, und man unterwarf sie dem gleichen Test. Die Probe «X» aus dem resulfontierten bzw. resulfontomethylierten Produkt enthielt 1,5 Gew.-% Total Schwefel; die Probe «Y» 2,3 Gew.-% und die Probe «Z» 2,0 Gew.-% Total Schwefel. Die Lösung der Probe «X» war leicht trübe und filtrierte langsam, aber es blieben nur 0,2 g ungelöste Feststoffe auf dem Filterpapier zurück. Die Lösung der Probe «Y» war eine klare braune Flüssigkeit in der stark sauren Lösung, aber sie filtrierte ziemlich schnell und liess keinen Rückstand (d.h. effektiv 0,0 g) auf dem Filterpapier zurück, welches nach der Filtration rein blieb.

40 Die Lösung der Probe «Z» ergab eine leicht trübe Lösung, sie filtrierte jedoch schnell und liess keinen messbaren Rückstand auf dem Filterpapier zurück, welches nach der Filtration nur sehr leicht verfärbt war.

Beispiel 4

Eine Probe «MARASPERSE CB» (2,6 Gew.-%S) und zu Vergleichszwecken eine Probe aus resulfontomethyliertem Derivat dieser Substanz mit einem Schwefelgehalt von 5,5 Gew.-%, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren gemäss Beispiel 1 hergestellt wurde, wurden als Dispergierungsmittel für Sternton (stellar clay) nach dem gut bekannten Standardverfahren ASP-200 Sternton-Test (Stellar Clay Test) geprüft, indem man für die Messungen ein 55 Fann-Rotationsviskosimeter verwendete, das von der Fann Instrument Company, Houston, Texas, USA geliefert wird. Es wurden Werte für Fliesspunkt und Xerogel bei Einstellungen des Fann-Gerätes von 600°, 300°, 200°, 6° und 3° vermessen. Die so erhaltenen Werte geben die Kraft an, welche notwendig ist, um ein stationäres Tonerdesystem von den 60 Pfropfenfliessbedingungen zu plastischen Fliessbedingungen in einem Rohr überzuführen, wobei die numerischen Werte in Pfund/100 Quadratfuss (bzw. in μ bar in Klammern beigelegt) auf die Röhrenfläche angegeben sind. Niedrige Zahlenwerte bedeuten eine bessere Dispersionswirksamkeit des Zusatzstoffes, und daraus folgt, dass eine geringere Kraft zur Bewegung der Mischung durch die Apparatur notwendig ist. Die so erhaltenen Resultate waren die folgenden:

Produkt	Fließpunkt	600			300			200		Fann°	6		3		Xerogel
		600	300	200	Fann°	100	6	3							
«MARASPERSE CB»	69 (336)	91 (444)	80 (390)	72 (352)	63 (307)	39 (190)	34 (166)	36 (176)							
Resulfomethyliertes Derivat	16 (78)	34 (166)	25 (122)	22 (108)	18 (87)	13 (63)	13 (63)	15 (73)							

Die Überlegenheit des nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Produktes ist aus der obigen Tabelle und den vorangegangenen Darstellungen klar ersichtlich.

Beispiel 5

Eine Reihe von Zusammensetzungen, welche unter anderem ein normales (und nicht resulfoniertes) desulfoniertes Lignosulfonat (wie es von oxydierten Ablaugen aus dem Vanillinherstellungsverfahren gemäss der oben angegebenen US-Patentschrift Nr. 2 491 832 entsteht) umfasste, sowie ein resulfoniertes (insbesondere resulfomethyliertes) Derivat dieses Materiales, welches nach dem Beispiel 1 der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde, wurde bezüglich deren Wirksamkeit und Fähigkeiten zur Dispersion und Regelung der Aushärtungsverzögerungszeit von Typ I Zementen (d.h. Zementen die denjenigen ähnlich sind, welche von der ASPM Vorschrift C150 für Zemente spezifiziert werden) untersucht, wobei man das Fann-Viskosimeter (wie weiter vorne im Beispiel 4 beschrieben) zur endgültigen Bestimmung der Messresultate anwandte. Jede der Testproben-Zusammensetzungen wurde hergestellt, indem man 300 g Zement Typ I (von der IDEAL CEMENT COMPANY), 25 g Natriumchlorid (was in der endgültigen Zusammensetzung etwa 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der totalen Zusammensetzung, an wässriger Salzlösung ergab), 3 g Lignosulfonatzusatzstoff und 138 ml destilliertes Wasser

anwandte. In jedem Fall wurde die Zusammensetzung, die getestet werden sollte, vorgängig hergestellt, indem man in einem Labormischer von Waring, der bei niedriger Geschwindigkeit betrieben wurde, das Lignosulfonat-Dispergierungsmittel mit dem Wasser, sodann mit dem Salz und schliesslich mit dem Zement vermischte. Das Einmischen jedes einzelnen Bestandteiles wurde während 10 Minuten bei einer Betriebsspannung von 40 Volt (60 Hz Wechselstrom) des Mixers ausgeführt. Nachdem die Mischung ausgeführt war, wurde jede Probenmischung in einen Testbecher eingebracht, und in jedem Testbecher wurde sodann ein Tropfen (d.h. etwa 0,1 ml) Octanol zugegeben, bevor man die Testgefässe in das Fann-Viskosimeter einbrachte. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle angegeben, wobei unter Probe «D» das desulfonierete Lignosulfonat-Ausgangsmaterial (das wie oben beschrieben aus einem Vanillinherstellungsverfahren gewonnen wurde) vorlag, welches 0,66 Gew.-% organisch gebundenen Schwefel in Form von Sulfonatgruppen enthielt, während die Proben «A», «B» und «C» resulfomethylierte Derivate dieses Materiales waren, welche jeweils 2,10; 2,29; bzw. 3,65 Gew.-% von als Sulfonsäuregruppen vorliegenden Schwefel enthielten, zusammen mit zusätzlichen kleineren Mengen nicht als Sulfonsäuregruppen vorliegenden Schwefels, wobei der Gesamtschwefel nach dem in «Analytical Chemistry» in Band 32, No. 7, Juni 1960, auf Seite 850 beschriebenen Verfahren bestimmt wurde.

Tabelle

Probe Nr.	Fließpunkt	Fann°	600			300			200		Xerogel	Abbindezeit zu Leichtgel
			600	300	200	100	6	3				
«A»	102	164	133	120	104	59	48	53	3 Std.			
«B»	101	159	130	116	101	56	43	53	3 Std.			
«C»	70	114	92	87	70	49	32	37	4 Std.			
«D»	112	176	144	128	111	60	50	62	2 Std.			

Die vorliegenden Daten illustrieren in eindringlicher Weise die Verbesserungen bei der Verzögerung der Zementabbindezeit, welche mit den nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Zusammensetzungen erreicht werden.

Der Vollständigkeit halber sei hier festgehalten, dass die hier angegebenen Beispiele lediglich die Erfindung näher erläutern, jedoch in keiner Weise deren Rahmen einengen, bzw. begrenzen sollen. Es ist durchaus einzusehen, dass der Fachmann im Rahmen der Erfindung gewisse Modifikationen anbringen kann.

