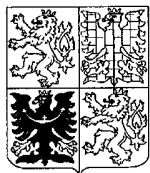


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27.04.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **30.04.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/9708831**

(33) Země priority: **GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.10.2000**
(Věstník č. 10/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/GB98/01225**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/49116**

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 3807

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 04 B 28/26

C 04 B 22/06

C 04 B 14/04

C 09 J 1/02

C 09 K 7/04

C 09 K 17/12

D 21 H 17/63

(71) Přihlašovatel:

CROSFIELD LIMITED, Warrington, GB;

(72) Původce:

Osinga Theo Jan, Cadier en Keer, NL;

Howarth Ian Maurice, Delamere, GB;

(74) Zástupce:

Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Suspenze s vysokou stabilitou při skladování
obsahující vodný roztok křemičitanu a plnivo**

(57) Anotace:

Suspenze o vysoké stabilitě při skladování obsahující vodný roztok křemičitanu a plnivo, kde roztok křemičitanu má obsah křemičitanu nejméně 20 % hmotnostních, plnivo má střední velikost částic 0,8 až 15 µm a měrnou hmotnost nižší než 2,75 kg/l, kdy plnivo je vybráno ze skupiny, kterou tvoří: a) zeolity; b) amorfni anorganický materiál ve formě jemných částic nebo vláken, který je relativně inertní k alkalickému vodnému roztoku obsahujícímu amorfni hlinitokřemičitan alkalického kovu; c) grafit nebo uhlíkovou čern ve formě jemných částic; nebo d) jejich směsi, přičemž jmenovaná suspenze má vysokou stabilitu při skladování v nepřítomnosti stabilizátoru.

25.10.99

PV 1999-3807

Suspenze s vysokou stabilitou při skladování obsahující vodný roztok křemičitanu a plnivo

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká suspenze, která má vysokou stabilitu při skladování, obsahující vodný roztok křemičitanu a plnivo.

Dosavadní stav techniky

Taková suspenze je například popsána v US-A-4,361,659. Tato suspenze obsahuje krystalický uhličitan vápenatý a práškový oxid křemičitý jako plnivo. Aby se dosáhlo vhodné stability, přidává se do suspenze organický polymer odolný alkáliím.

Organické chemikálie jsou často nežádoucí z hlediska ochrany životního prostředí a zdraví. Bezpečnost může být velkým problémem při použití v zařízeních pracujících při vyšších teplotách, například při sušení při vyšších teplotách. Dále jsou také suspenze stabilizované organickým stabilizátorem velmi citlivé na malé změny složení. Například při malém předávkování stabilizačního činidla se z nich během skladování mohou stát gely. Suspenze stabilizované organickými sloučeninami jsou často nestabilní i při malém zředění nebo při různé iontové síle vodné fáze.

V US-A-4,403,059 je popsán prostředek založený na vodném roztoku křemičitanu alkalického kovu s obsahem 10 až 40 % hmotnostních práškového anorganického plniva, který má dobrou stabilitu za použití zinečnatého mýdla mastné kyseliny obsahující 12 až 22 atomů uhlíku jako stabilizátoru. U prostředku podle této US patentové přihlášky je obtížné definovat specifické množství organického stabilizátoru potřebného pro optimální kontrolu stability bez nadměrného růstu viskozity.

Dále použití stabilizátorů obsahujících zinečnaté mýdlo a polymery omezuje možnosti použití takových suspenzí z důvodu ekologických a bezpečnostních požadavků.

Suspenze se mohou také stabilizovat anorganickými stabilizátory, jako jsou anorganické jíly, s částicemi o velikosti asi 0,1 mikrometru v průměru, přičemž se tyto jíly také používají jako zahušťovadla, která mají bobtnající vlastnosti. Tyto stabilizátory se mohou dále rušit s ostatními složkami použitými v příslušném prostředí.

Suspenze stabilizované anorganickými stabilizátory mají obvykle velkou viskozitu způsobenou zahušťovacími vlastnostmi stabilizátoru, což omezuje použitelnost a také množství pevných látek, které je možné přidat.

V této souvislosti je třeba zmínit GB-A-2 058 818, kde se popisuje vodný postřikovací nátěrový adhezivní prostředek obsahující (i) roztok křemičitanu alkalického kovu (ii) 1 až 10 % hmotnostních jemně rozetřeného anorganického prášku obsahujícího (mineralogicky) více než 15 % kaolinitu a (iii) jemně rozetřený oxid křemičitý. Oxid křemičitý je s výhodou přítomen ve formě kyseliny křemičité. V této patentové přihlášce se kaolinitový jíl používá jako plnivo/stabilizátor. Celkové množství jemně rozetřeného plniva je omezeno maximálním množstvím 10 % hmotnostních.

V současné době je známo, jak připravit vodnou suspenzi křemičitanu obsahující relativně velké množství jemného plniva za současného udržení dostatečné stability při skladování v nepřítomnosti stabilizátoru.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález nyní poskytuje suspenzi, která má vysokou stabilitu při skladování, obsahující vodný roztok křemičitanu

a plnivo, kde suspenze obsahuje nejméně 20 % hmotnostních křemičitanu, plnivo má střední velikost částic 0,8 až 15 μm a specifickou hmotnost nižší než 2,75 kg/l, plnivo je vybráno ze skupiny, kterou tvoří a) zeolity, b) amorfni anorganický materiál ve formě jemných částic nebo vláken, který je relativně inertní v alkalickém vodném roztoku, obsahujícím hlinítokřemičitan alkalického kovu, c) jemné částice grafitu nebo uhlíkové černi nebo d) jejich směsi, kde jmenovaná suspenze má vysokou stabilitu při skladování v nepřítomnosti stabilizátoru. Je překvapivé, že suspenze podle vynálezu má vynikající stabilitu při skladování v nepřítomnosti stabilizátoru. Obvykle neprobíhá usazování jemného plniva ve sloupci kapaliny o výšce 24 cm. Měrná hmotnost plniva je s výhodou nižší než 2,5 kg/l.

Je třeba poznamenat, že u suspenze podle předkládaného vynálezu není použití stabilizátorů žádným způsobem vyloučeno a v určitých specifických použití může být výhodné přidat stabilizátor, například pro zlepšení stability suspenze nebo podobně.

Vodné roztoky křemičitanu podle dosavadního stavu techniky se používají v mnoha aplikacích, při kterých se vyžadují plnicí a pojivové vlastnosti. Například prosakující odpadní trubky se mohou v zemi renovovat pomocí napumpování koncentrovaného vodného roztoku křemičitanu do prosakujícího odpadního systému. Tento roztok křemičitanu prosakuje ven z tohoto systému do prostoru v zemi okolo místa trhliny. Po určité době se křemičitan v odpadním systému nahradí tvrdidlem, které také prosakuje do prostoru prosakování a neutralizuje křemičitan v zemi a tak utěsní místa prosakování. Křemičitan a tvrdidlo tak vyplní prostor mezi částicemi půdy okolo otvorů.

Obvykle se používají tvrdidla ve formě relativně drahých esterů organických kyselin, které se hydrolyzují, a tak se uvolňuje kyselina, která je potřebná pro neutralizaci křemičitanu.

Pro životní prostředí a z ekonomických důvodů je důležité minimalizovat množství použitého esteru (a tedy i křemičitanu, který je třeba neutralizovat).

Přítomnost plniva v suspenzi podle předkládaného vynálezu je výhodná, protože například při použití při opravě odpadního systému může toto plnivo částečně vyplnit prostory mezi částicemi půdy, čímž se sníží množství potřebného křemičitanu a potom tedy také množství potřebného esteru. Dále budou některé póry v zemi zablokovány plnivem, čímž se sníží pronikání křemičitanu a esteru do země, a tedy se dále sníží množství potřebného křemičitanu a esteru. Také se zvýší obsah pevné látky v suspenzi, čímž se dále zvýší hustota a pevnost materiálu vyplňujícího póry v zemi a následně se sníží propustnost vrstvy okolo propustné oblasti v odpadním systému.

V roztocích křemičitanu, které se použijí pro opravy odpadních systémů, je obvykle obsah oxidu křemičitého omezen na maximální hodnotu 33 % hmotnostních, což samozřejmě omezuje množství oxidu křemičitého v silikagelu (obsah suché pevné látky), který může vzniknout po přidání tvrdidla. Tento omezený obsah pevné látky má nejvýznamnější vliv na fyzikální a mechanické vlastnosti gelu, který se může získat, omezuje hustotu, pevnost a také omezuje dosažitelné minimum propustnosti okolního materiálu, jako je písek, zem nebo půda. Také hydrolýza esteru na kyselinu může být relativně pomalá a nekontrolovaná.

Jako plnivo v suspenzi podle předkládaného vynálezu se s výhodou použijí zeolity. Zeolity jsou krystalické hlinitokřemičitany.

O většině zeolitů je známo, že jsou relativně inertní látky neškodné vzhledem k životnímu prostředí. Příklady zeolitů, které jsou dostupné nebo které je možné připravit ve formě jemných částic jsou zeolit 4A, zeolit P, zeolit X a zeolit Y. Zeolit P je výhodný, protože má vrstevnatou strukturu, není drsný a je relativně měkký, také způsobuje menší poškození zařízení.

Je možné připravit suspenzi podle předkládaného vynálezu obsahující synteticky vyrobený zeolit P, která je dále výhodná tím, že neobsahuje karcinogenní krystalický oxid křemičitý (oxid křemičitý, krystobalit) jako v případě, kdy se použije anorganické minerální plnivo. O těchto krystalických oxidech křemičitých je známo, že jsou karcinogenní a lze očekávat, že bude jejich použití globálně zakázáno nebo omezeno.

Je výhodné použít zeolit P připravený podle způsobu popsaného v EP-A-0 384 070, který nemá poměr křemíku ku hliníku vyšší než 1,33 a kapacitu vázání vápníku definovanou v EP-A-0 384 070 nižší než 150 mg CaO na g bezvodého hlinitokřemičitanu.

Plnivo může s výhodou obsahovat jemné částice nebo vláknitý amorfni anorganický materiál, který je relativně inertní k alkalickému vodnému roztoku a obsahuje amorfni hlinitokřemičitan alkalického kovu. Příliš amorfni produkty mají sklon k přílišné reaktivitě v prostředí alkalického křemičitanu. Bylo zjištěno, že výjimkou je amorfni hlinitokřemičitan sodný, připravený srážením z vysoce alkalického roztoku hlinitanu a vysoce alkalického roztoku křemičitanu.

Výhodný příklad tohoto amorfniho plniva je syntetického původu, protože v přírodních hlinitokřemičitanech alkalických kovů se vyskytuje stopové množství krystalického oxidu křemičitého, který omezuje jeho budoucí použití z důvodů uvedených výše. Pokud se syntetický hlinitokřemičitan alkalického kovu připra-

ví z čistých kapalných surovin (křemičitan a hlinitan), neobsahuje krystalický oxid křemičitý.

Plnivem může být směs výše uvedených zeolitů, amorfního anorganického materiálu ve formě vláken nebo částic, grafitu nebo uhlíkové černi.

Anorganické plnivo používané v suspenzi podle předkládaného vynálezu s výhodou obsahuje zeolit.

Maximální velikost částic plniva je samozřejmě závislá na měrné hmotnosti plniva, tvaru plniva a měrné hmotnosti kapalného křemičitanu, molárním poměru ($\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$) a koncentraci křemičitanu alkalického kovu v roztoku křemičitanu, aby vznikla suspenze o požadované stabilitě při skladování.

Pro vysoce porézní částice s velmi otevřenou strukturou, jako například pro amorfni hlinitokřemičitan sodný, může být střední velikost částic 14,83 μm , přičemž stále vznikne suspenze o požadované stabilitě. Výhodná je však střední velikost částic plniva 0,8 až 10 μm , s výhodou 0,8 až 5 μm , výhodněji 0,8 až 4 μm a nejvýhodněji 0,8 až 2 μm .

Obsah plniva v suspenzi má své fyzikální meze. S výhodou je obsah plniva v suspenzi takový, že lze suspenzi lít nebo pumpovat, což je požadavek pro specifickou aplikaci. Pro jiné aplikace (například pro lepení papíru, dřeva, betonu nebo cihel) se vyžadují koncentrovanější suspenze o vyšší viskozitě. S výhodou je obsah plniva 2 až 50 % hmotnostních, výhodněji 10 až 40 % hmotnostních a ještě výhodněji 10 až 30 % hmotnostních.

V suspenzi podle předkládaného vynálezu není vodný roztok křemičitanu konkrétně omezen a může být vybrán ze známých roztoků křemičitanů v závislosti na požadavcích specifické aplikace. Obvykle je roztok křemičitanu roztok křemičitanu alkalického

kovu, tj. roztok křemičitanu sodného, draselného, lithného nebo roztok křemičitanu amonného nebo jejich směs.

Podle předkládaného vynálezu se použije molární poměr $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ v křemičitanu podle množství určeného pro specifický roztok křemičitanu, přičemž M je specifický alkalický kov nebo amoniový ion (Na , K , Li , NH_4).

Molární poměr $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ těchto rozpustných křemičitanů se může měnit mezi 1,0 až 4,0 a pro křemičitan lithný může být i vyšší. Všechny roztoky křemičitanů jsou alkalické, ale alkalita se snižuje se zvyšujícím se molárním poměrem. Tedy, roztoky křemičitanu s vyšším molárním poměrem jsou bezpečnější při manipulaci, což může být demonstrováno následující klasifikací bezpečnosti standardních roztoků křemičitanů, která je k dispozici na trhu.

Molární poměr Roztok dostupný na tr- Evropská klasifikace

<u>$\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$</u>	<u>hu jako</u>	<u>(bezpečnost)</u>
1,0	Metasilikát	korozivní
2,0	„Alkalický“ křemičitan vysoce dráždivý (nebo „alkalické vodní sklo“)	
3,3	„Neutrální“ křemičitan neklasifikováno jako (nebo „neutrální vodní nebezpečné sklo“)	

Výhodný poměr $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ pro většinu aplikací je proto z bezpečnostních důvodů vyšší než 2,6 a výhodněji 3,3 a vyšší. Pro tyto aplikace vyžadující tvrdnutí je také výhodné maximalizovat obsah SiO_2 a následně také poměr $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, aby se minimalizovalo množství tvrdidla potřebného pro neutralizaci. Překvapivě bylo zjištěno, že vyšší molární poměr je také vhodnější pro vznik stabilnější suspenze.

Vlastnosti suspenze jsou silně ovlivněny molárním poměrem $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$. Proto je s výhodou molární poměr $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ ve vodném

roztoku křemičitanu 1 až 4,5, s výhodou 2 až 4 a nejvýhodněji 2,6 až 4.

Obsah křemičitanu v suspenzi podle vynálezu je nejméně 20 % hmotnostních a zejména nejméně 25 % hmotnostních. S výhodou je obsah křemičitanu co nejvyšší.

Předkládaný vynález dále poskytuje adhezni prostředek obsahující suspenzi podle předkládaného vynálezu. Tyto adhezni prostředky se mohou použít pro všechny druhy adhezních aplikací, například pro lepení papíru, dřeva, betonu, cihel, dlažby, gumy, kůže (například boty), skla, kovu (například hliníkových fólií), překližky, omítky a dřevotřískových desek a tak dále. Je možné zejména vzájemně slepit materiály s nepravidelným povrchem, které je obvykle obtížné slepit, jako je například filtrační papír, dřevo nebo beton. Lepidlo je dále zvláště vhodné pro spojení perlitu, vermikulitu, skelných vláken, minerálních vláken, minerální vlny, například při tepelném nebo akustickém izolování krytů, panelů, desek, tvarů, vložek, stříkaných nátěrů a podobně. Suspenze podle předkládaného vynálezu způsobí velmi rychlé spojení a schne relativně rychle za vzniku ohebného spoje a za výrazného snížení prašnosti.

Výhody použití suspenze podle předkládaného vynálezu v adhezních prostředcích jsou následující: - Nepoužije se žádná organická sloučenina (včetně těkavých rozpouštědel). - Není nutné čistit nebo sušit povrchy před použitím suspenze křemičitanu jako plniva nebo lepidla a (anorganické) lepidlo nebo plnivo snižuje hořlavost použitého materiálu.

Protože nejsou přítomny organické materiály, které by sami o sobě nebyly bezpečné, a tyto materiály jsou spojeny lepidlem podle předkládaného vynálezu (například papír, kartón, dřevo, písek, zem a podobně), mohou se následně zlikvidovat v zavlácce.

Molární poměr $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ ve vodném roztoku křemičitanu v adhezivu podle předkládaného vynálezu, kdy M je alkalický kov nebo amonium, je s výhodou 2,8 až 4,2. Vyšší molární poměr obvykle vede k viskózním produktům. Tyto viskózní produkty se však mohou použít jako lepidla a mohou být, pokud je to vhodné, zředěny za snížení viskozity. Střední velikost částic je s výhodou nižší než $3\text{ }\mu\text{m}$.

Výhodný příklad suspenze podle předkládaného vynálezu, která je vhodná jako lepidlo, je suspenze zeolitu Zeocros CG180 od společnosti Crosfield (Eijsden, Nizozemí), přičemž se použije 10 až 30% (hmotnostně) suspenze v neutrálním křemičitanu obsahujícím 35 % hmotnostních křemičitanu s molárním poměrem 3,3, kdy střední velikost částic Zeocros CG180 je asi $1\text{ }\mu\text{m}$. Když se malé množství této suspenze rozetře na část povrchu listu papíru a potom se přikryje jiným listem papíru, zjistí se, že došlo k okamžitému pevnému přilepení, a že schnutí probíhá za normálních podmínek při asi $20\text{ }^\circ\text{C}$ několik minut. K silnému spojení mezi listy papíru dojde i u filtračního papíru, stejně jako u standardního papíru a jednotlivé části papíru není možné oddělit bez roztrhnutí. Při použití lepidla podle předkládaného vynálezu se sníží hořlavost spojených částí papíru, nepoužijí se organické sloučeniny a dosáhne se lepšího spojení.

Pomocí lepidel podle předkládaného vynálezu lze vyrobit laminovaný papír, spirálovitě vinuté laminované papírové trubky, kartón, vlnitý kartón, tapety, laminované dřevo, překližku, kůži, například podrážky bot a stavení materiály. Při lepení cihel a podrážek bot bylo pozorováno, že při použití suspenze zeolitu Zeocros CG180 s vyšším obsahem zeolitu (například 27 %) se dosáhne pevnějšího spojení, a proto je tento obsah výhodný. Lepidla se mohou také použít pro lepení prášků nebo jiných částicových nebo vláknitých materiálů za vzniku větších aglomerátů, například při výrobě strukturovaných stavebních

prvků, jako jsou cihly, dlažba a podobně. Tento prostředek se také může použít při výrobě papírové drti pro výrobu papírových výrobků.

Lepidla podle předkládaného vynálezu se mohou také použít pro spojování kamenných, cihlových nebo betonových stavebních materiálů při stavbě zdí, domů a také při opravování bot a podrážek bot lepením kožených součástí.

Bylo zjištěno, že při těchto použitích jako lepidel není nutné přidávat povrchově aktivní látky nebo tvrdidla, pokud je lepený materiál dostatečně porézní a umožňuje proniknutí lepidla a umožňuje schnutí suspenze. Avšak v případě, že je odpařování vody přítomné v suspenzi příliš pomalé nebo pokud se vyžaduje odolnost proti vodě, je vhodné přidat povrchově aktivní látku. Jako povrchově aktivní látku je výhodné použít kationtovou povrchově aktivní látku jako je cetyltetraamonium-chlorid.

Předkládaný vynález dále poskytuje vrtný výplach obsahující suspenzi podle předkládaného vynálezu. Při vrtání ropných vrtů se suspenze různých pevných látek ve vodném systému cirkulují přes vyvrtanou díru, přičemž se tato suspenze nazývá vrtný výplach nebo výplachový kal. Hlavním úkolem této kapaliny je ochlazení hlavy vrtáku a odstranění úlomků.

Úkolem jmenovaných pevných látek použitých ve vrtném výplachu je zvýšit hustotu vrtného výplachu a proniknout do pórů v zemi okolo vyvrtané díry, čímž se tyto póry zablokují a minimalizuje se únik vrtného výplachu do okolí. Prakticky tyto pevné látky představují problém, protože mohou vést k usazování, ke kterému může dojít během přerušování vrtání například při nastavování délky vrtné trubky a tak dále. V oblasti vrtání se křemičitany již používají pro zvýšení hustoty vrtného výplachu a pro usnadnění odstranění úlomků.

Vysoká hustota vrtného výplachu je nutná proto, aby se zabránilo tak zvanému „vypuzení“ v případě, že dojde k vytvoření vrstvy o vysokém tlaku.

Použití suspenze podle předkládaného vynálezu jako vrtného výplachu má však mnoho dalších výhod. Dosáhne se snadného a bezpečného dávkování částic, které jsou již v suspendované formě (není to prášek), což je bezpečné vzhledem ke zdraví a životnímu prostředí (kapalina neobsahuje žádný krystalický oxid křemičitý, ani jiné jedovaté složky nebo složky nebezpečné životnímu prostředí). Suspendované částice se mohou snadněji oddělit tak, že aby měly správnou velikost pro ucpání pórů v zemi. V kapalině se mohou současně dávkovat dvě hlavní složky pro vrtání. Protože je možné snadno upravit střední velikost částic, je nebezpečí usazování částic ve vrtném výplachu odstraněno.

Z ekologických důvodů se vrtné výplachy, které obsahují vysoké hladiny organických sloučenin používané v minulosti nyní nahrazují vodnými vrtnými výplachy, které neobsahují nebo prakticky neobsahují organické sloučeniny. V souvislosti s touto změnou vyvstává problém s mazáním hlavy vrtáku, který se v minulosti řešil přidáním organických mazadel, která v současné době nejsou přijatelná.

Použití stabilní suspenze obsahující grafit nebo uhlíkovou čern poskytuje dobré řešení tohoto problému s mazáním, souvisejícího s použitím vodných vrtných výplachů, kdy není praktické mísit jemný prášek grafitu nebo uhlíkové černi ve vrtném výplachu za větru nebo na vrtných plošinách mimo pobřeží.

Předkládaný vynález dále poskytuje kapalinu pro opravování kanálů obsahující suspenzi podle předkládaného vynálezu. Jak bylo diskutováno výše, suspenze podle vynálezu se může použít v kapalinách pro opravu kanálů a má následující výhodné vlastnosti. Obsah pevné látky v použité suspenzi křemičitanu je

daleko vyšší, než ve dříve známých suspenzích, čímž dojde k lepšímu zaplnění prostoru mezi částicemi půdy, a vytvoří se tak hustější a pevnější těsnicí vrstva okolo prostoru štěrbiny a prodlouží se tak životnost opravené části odpadního potrubí. Dále se dosáhne menší propustnosti vrstvy okolo opravené části kanálu a tak se dále minimalizuje prosakování kapaliny z kanalizace do okolí nebo podzemní vody do kanalizace. Dosáhne se tak lepší účinnosti a snížení prosakování použité suspenze do půdy. Toto může být velmi významná výhoda u vysoce porézních půd, kde jsou takové ztráty podstatné.

V případě použití Zeocros CG180 se dosáhne také další ochrany prostředí, protože tato látka váže některé těžké kovy, minerální oxidy a minerální prach. Nepropustnost pro odpadní kapalinu tedy nemusí být stoprocentní a pokud proteče malé množství této kapaliny, mohou se těžké kovy zachytit jmenovaným zeolitem Zeocros CG180, a tak se zabrání jejich proniknutí do životního prostředí.

Stejný princip, který se aplikoval při renovaci odpadního systému, se může použít i v jiných systémech, ve kterých se opravují otvory nebo praskliny, například v betonu, což lze využít například u podlah v (chemických) továrnách a také u betonových nádrží, při ochraně nádrží, které obsahují chemikálie, a které jsou umístěny uvnitř betonových nádrží. Systém se může také použít při opravách silnic, kde se mohou díry a praskliny vyplnit suspenzí s tvrdidlem. Pokud jde o větší díry, může se přidat plnivo, například písek.

Předkládaný vynález také poskytuje pojivo obsahující suspenzi podle předkládaného vynálezu. Pojivo má mnoho možných aplikací a samozřejmě nemůžeme vyjmenovat všechny. Suspenze podle předkládaného vynálezu se může použít při spojování částic při aglomeraci a podobně. Výhodných pojivových vlastností se může využít například u stříkaného betonu, při výrobě střešních

krytin nebo dalších stavebních prvků, ve slévárnách (písek + pojivový systém), u řídké malty, při výrobě pevných (stavebních nebo konstrukčních) bloků z různých pevných látek a křemičitanu jako pojiva. Při tomto způsobu použití se mohou pevné látky v práškové formě, například prášky z popela a různé polétavé popely, použít při různých stavebních aplikacích.

Suspenze podle předkládaného vynálezu zvyšuje hustotu, tvrdost a nepropustnost vyrobených produktů. V případě zpopelněného odpadu a polétavého popele se také přispěje ke snížení vyloužení těžkých kovů obsažených v těchto materiálech. Suspenze se může také použít k pojení prašných látek, například minerálního prachu, asbestu.

Předkládaný vynález dále poskytuje prostředky fixující odpady obsahující suspenzi podle předkládaného vynálezu. Vyvinuly se určité postupy fixace odpadu. Okolo skládky, kde se skladuje odpad, se může vytvořit nepropustná stěna a nepropustná podlaha. Tato stěna a podlaha se obvykle skládá z vrstvy plastu a/nebo ztuhlé vrstvy, například betonu.

Podle předkládaného vynálezu jmenovaná stěna a podlaha obsahuje vrstvu skládající se z pevné látky a křemičitanu, který se tvrdí neutralizací a gelováním.

Za použití suspenze podle předkládaného vynálezu jako materiálu pro fixaci odpadů se dosáhlo následujících výsledků.

Protože suspenze obsahuje zvýšené množství pevných látek, získá se tvrdší a hustější a tedy i méně propustná vrstva, která má lepší opouzdřovací vlastnosti a potenciálně delší životnost opouzdřovacího materiálu. Za použití suspenze podle předkládaného vynálezu se téměř vyloučí vyluhování.

Jak bylo uvedeno výše, použití zeolitu typu P, například zeolitu Zeocros CG 180, poskytne další výhody, protože tento zeo-

lit váže mnoho těžkých kovů a také aminy a amoniové ionty, pokud ještě dochází k jejich vytékání.

Předkládaný vynález dále poskytuje fixační a tvrdící prostředky pro zemní povrchy (například písek, půdu nebo jíl), které obsahují suspenzi podle předkládaného vynálezu. Fixace nebo tvrzení povrchu se použije u prostředků pro výstavbu silnic nebo pro přípravu tvrdšího základu, například pro stavby a tak dále, a prostředek je také vhodný pro fixaci čistých pískových povrchů, například dun a pouští, které se rozšiřují nebo pohybují pomocí větru.

Podle předkládaného vynálezu mohou být povrchy fixovány a tvrzeny pomocí impregnace těchto povrchů (například postříkáním) suspenzí podle vynálezu. Tvrzení se může provést neutralizací pomocí oxidu uhličitého ve vzduchu a gelováním. Toto je však velmi pomalý způsob a alternativně se může použít tvrdidlo, s výhodou na základě amorfního oxidu křemičitého.

Vynález poskytuje další alternativu pro betonové cementové prostředky pro stavebnictví obsahující suspenzi podle předkládaného vynálezu. Při této aplikaci se může suspenze podle vynálezu smísit s tvrdidlem (s výhodou oxidem křemičitým nebo amorfním metasilikátem). Ve výhodném provedení této aplikace se také přidají další pevné látky (například písek), čímž se zvýší pevnost získané pevné látky po tvrzení a sníží se cena.

Předkládaný vynález dále poskytuje postříkový nátěrový prostředek obsahující suspenzi podle předkládaného vynálezu. Postříkové nátěry jsou například nátěry popsané v GB-A 058 818.

Předkládaný vynález dále poskytuje papírové plnivo obsahující suspenzi podle předkládaného vynálezu. Bylo zjištěno, že zejména zeolity typu P s velmi malými částicemi (okolo 1 μm), jako je například Zeocros CG180, jsou využitelné v papírenském průmyslu jako potenciální plnivo, které má optimální charakte-

ristiky pokud jde o opacitu a dosažené tiskové vlastnosti v porovnání s nejlepšími produkty na trhu. Pro papírenský průmysl je nutné, aby byl zeolit Zeocros CG 180 v suspendované formě a ne ve formě prášku.

Proto jsou pro tento účel suspenze podle předkládaného vynálezu velmi vhodné.

Předkládaný vynález se také týká použití lepidla obsahujícího suspenzi podle předkládaného vynálezu pro přípravu materiálů obsahujících celulózu, jako jsou papírové výrobky, například papírová drť, laminovaný papír, jako je kartón, spirálové nebo stočené (paralelní) vinuté laminované papírové trubky a bubny a podobně. Lepidlo se může například použít při způsobu výroby trubek skládajících se ze dvou nebo více vrstev kartónu a/nebo papíru, kdy se lepidlo nanese na nejméně jeden povrch těchto vrstev, vrstvy se spirálovitě svinou a lepidlo podle vynálezu se nanese na jmenované povrchy. Při použití lepidla při způsobu výroby trubek a bubnů se může dosáhnout lepší tvrdosti lepší odolnosti proti zmačkání a nižšího obsahu vlhkosti ve finálních trubkách ve srovnání s organickými lepidly používanými dnes (například dextriny nebo polyvinylacetátem (PVA)). Překvapivě je možné ve srovnání s dosud používanými lepidly zvýšit rychlost výroby. Dále se může stejné lepidlo použít pro přilepení vnější vrstvy trubky, například tenkého papíru, k ostatním vrstvám vyrobeným z kartónu. Podle dosavadního stavu techniky se musela pro přilepení této tenké papírové vrstvy k vnější vrstvě kartónu na jedné straně a ke slepení vrstev kartónu na druhé straně, používat různá lepidla.

Papírový materiál pokrytý lepidlem podle předkládaného vynálezu má vlastnosti snižující hořlavost. Toto je významná a důležitá vlastnost, protože papírové/kartónové produkty připravené za použití lepidla podle předkládaného vynálezu se mohou použít při vyšších teplotách a jsou bezpečné při použití, i

při skladování. U laminovaných papírových výrobků se může lepidlo podle předkládaného vynálezu umístit jako vrstva mezi vrstvami papíru tak, že tato papírová vrstva má jmenované vlastnosti snižující hořlavost.

Suspenze podle předkládaného vynálezu se může s výhodou použít jako ohnivzdorný nátěr jakéhokoli druhu substrátu, jak je například uvedeno výše.

Předkládaný vynález se zejména týká také použití lepidla obsahujícího suspenzi podle předkládaného vynálezu jako pojiva pro minerální vlnu nebo skelná vlákna.

Je zřejmé, že výše uvedené aplikace nejsou úplným výčtem možných použití a je možné prostředky podle vynálezu použít v mnoha dalších aplikacích.

Suspenze podle předkládaného vynálezu se mohou s výhodou tvrdit pomocí tvrdidla. Toto tvrdidlo s výhodou obsahuje amorfní oxid křemičitý nebo alternativně amorfní křemičitan kovu, jako je křemičitan hlinitý, křemičitan hořečnatý nebo křemičitan vápenatý.

Ve výhodném provedení suspenze podle předkládaného vynálezu se jako tvrdící systém použije tvrdidlo založené na amorfním oxidu křemičitém.

Překvapivě bylo zjištěno, že amorfní oxid křemičitý (SiO_2) poskytuje vynikající anorganické tvrdidlo, které může s výhodou použít v kombinaci se suspenzí založenou na křemičitanu podle předkládaného vynálezu.

Amorfní oxid křemičitý se vyrábí synteticky a na trhu je dostupný od několika výrobců, například od firmy Crosfield, Warrington (UK) pod obchodním jménem Gasil, Lucilite, Microsil a tak dále. Syntetické amorfní oxidy křemičité se vyrábí pomo-

cí neutralizace roztoku křemičitanu, odfiltrováním a promytím a vysušením získaného oxidu křemičitého.

Rozpustnost (rychlost rozpouštění) amorfního oxidu křemičitého získaného podle tohoto způsobu přípravy, v alkalickém roztoku, závisí na použitých podmínkách srážení a sušení při výrobě amorfního oxidu křemičitého a také na teplotě rozpouštění a alkalitě použitého roztoku a může se pomocí těchto proměnných také měnit.

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že přidáním jemně rozetřeného amorfního oxidu křemičitého nevzniká vůbec stabilní suspenze. Naproti tomu se oxid křemičitý v amorfní formě pomalu rozpouští v křemičitanu, tak působí jako kyselina, neutralizuje křemičitan a způsobuje tedy vznik gelu. K tomuto jevu dochází v případě, kdy se dostatečné množství amorfního oxidu křemičitého smísí s čistým roztokem křemičitanu za vzniku gelu, ale také když se dostatečné množství amorfního oxidu křemičitého smísí se suspenzí podle předkládaného vynálezu. Gely, získané po smísení amorfního oxidu křemičitého se suspenzí podle předkládaného vynálezu mají vynikající hustotu, tvrdost a minimální propustnost.

Bylo tedy zjištěno, že amorfní oxid křemičitý je ideálně tvrdý, zcela anorganický a naprosto bezpečný pokud jde o bezpečnost a životní prostředí. Dále snižuje hořlavost a zvyšuje obsah pevných látek po tvrzení. Další výhodou je, že suspenze tvrzená pomocí amorfního oxidu křemičitého tvoří neutralizovanou pevnou fázi s vynikajícími adhezními a, plnicími vlastnostmi, která je velmi pevná a prakticky nerozpustná ve vodě.

Bylo zjištěno, že rychlost tvrdnutí suspenze zeolitu v roztoku křemičitanu, například suspenze podle předkládaného vynálezu, za použití amorfního oxidu křemičitého se může ovlivnit výběrem amorfního oxidu křemičitého a množstvím použitého oxidu křemičitého. Použití oxidů křemičitých s vyšší rychlostí roz-

pouštění v alkalických vodných roztocích zvyšuje rychlost tvrdnutí.

Je proto možné kontrolovat rychlost tvrdnutí výběrem typu oxidu křemičitého, optimální koncentrace a teploty, což může provést odborník pracující v této oblasti. Tvrdící systém se může smísit se suspenzí krátce před použitím.

Použití oxidu křemičitého jako tvrdidla má několik výhod, například dále zvyšuje obsah pevných zahušťujících složek, dojde ke vzniku pevnější a méně propustné fáze. Jeho použití je bezpečné z hlediska zdraví člověka i z hlediska životního prostředí, a je také důležité, že se nepoužije žádná organická látka.

Jako tvrdidlo se může také použít amorfni křemičitan kovu. Tato sloučenina vede ke změně prostorového uspořádání křemičitanu v suspenzi tím, že se změní molární poměr složek $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$. Vhodné jsou křemičitany kovů, které se špatně rozpouštějí v suspenzi obsahující křemičitan, která se má tvrdit, jako je například křemičitan hořečnatým, křemičitan vápenatý nebo křemičitan hlinitý.

Bylo zjištěno, že grafit nebo uhlíková čern, které jsou známe jako látky přijatelné z ekologického hlediska jako mazadla, se mohou suspendovat ve vodném roztoku křemičitanu za vzniku stabilních suspenzí, přičemž obsah grafitových částic je s výhodou 1 až 50 % hmotnostních, výhodněji 5 až 35 % hmotnostních.

Stabilní suspenze se dále připraví, pokud se částice zeolitu a grafitu společně suspendují ve vodném roztoku křemičitanu. Plnivo s výhodou obsahuje směs jemných částic zeolitu typu P a grafitu nebo uhlíkové černi, výhodněji příslušné plnivo obsahuje směs zeolitu typu P prodáváného firmou Crosfield pod obchodním názvem Zeocros CG 180 a grafit nebo uhlíkovou čern.

Předkládaný vynález dále poskytuje vrtný výplach obsahující tuto suspenzi.

Předkládaný vynález bude dále ilustrován několika příklady. Tyto příklady v žádném ohledu neomezují rozsah podle vynálezu, který je definován připojenými nároky. Pokud není uvedeno jinak, všechny procentuální hodnoty jsou vyjádřeny jako procenta hmotnostní.

Příklady provedení vynálezu

Použité materiály:

A. Obchodní jméno: Crystal 0070 (Crosfield Eijsden (NL))

Produkt: neutrální roztok křemičitanu sodného

Obsah suché pevné látky: 35,06 %

Obsah SiO_2 : 26,81 %

Obsah Na_2O : 8,25 %

Hustota (20 °C): 1355 g/l

Viskozita: 0,051 Pa.s

B. Produkt: alkalický roztok křemičitanu sodného

Obsah suché pevné látky: 45 %

Obsah SiO_2 : 29,67 %

Obsah Na_2O : 15,33 %

Hustota (20 °C): 1456 g/l

Viskozita: 0,090 Pa.s

C. Zeolit typu P v suché práškové formě

Obchodní jméno: Zeocros CG180 (Crosfield Eijsden)

Obsah suché pevné látky *): 90 %

Velikost částic **): 0,7-3 μm

Střední velikost částic **): 0,92 μm

D50: 1,22 μm

Efektivní hustota ***): 2480 g/l

D. Vlhký zeolit typu P (filtrační koláč)

Obsah suché pevné látky *): 41,3 %

Střední velikost částic **): 3,18 μm

D₅₀: 3,22 μm

E. 4A zeolit v suché práškové formě od Crosfield, Eijsden

Obchodní jméno: Zeocros CG150

Obsah suché pevné látky *): 80 %

Střední velikost částic **): 2,75 μm

D₅₀: 2,79 μm

Efektivní hustota ***): 2070 g/l

F. Křemičitan hořečnatý v suché práškové formě

Produkt: Macrosorb M15 (Crosfield Eijsden)

Střední velikost částic *): 7,44 μm

D₅₀: 3,95 μm

G. Amorfnní hlinitokřemičitan sodný v práškové formě

Připravený srážením z roztoku hlinitanu sodného a křemičitanu sodného při teplotě 60 °C, promytím a sušením.

Kód vzorku: CENAS 019 F

Obsah suché pevné látky: 73,3 %

Střední velikost částic: 14,83 μm

D₅₀: 12,33 μm

H. Alusil ET, komerčně dostupný, syntetický křemičitan hlinitý, vyrábí a prodává Crosfield, Warrington UK.

Obsah suché pevné látky: 90 %

Střední velikost částic: maximálně 10,3 μm , za použití

Mastesizer

I. Práškový mastek

Komerčně dostupná látka

Obsah suché pevné látky: > 93,5 % (zahříváno na 1000 °C)

J. Grafit v práškové formě

Komerčně dostupná látka

Obsah suché pevné látky: 99,5 % (zahříváno na 120 °C)

Velikost částic: 99,5 % hmot. menší než 50 μm

K. Microcal ET

Komerčně dostupný, synteticky připravený křemičitan vápenatý, vyráběný a prodáváný firmou Crosfield, Warrington, UK
Obsah suché pevné látky: 90 %

Střední velikost částic: maximálně 10,3 μm měřeno Mastersizer

L. Lucilite

Komerčně dostupný, synteticky připravený amorfni oxid křemičitý (hydrogel), vyráběný a prodáváný firmou Crosfield, Warrington, UK

Obsah suché pevné látky *): 34,78 %

M. Gasil HP 250

Komerčně dostupný amorfni oxid křemičitý, synteticky vyráběný a prodáváný firmou Crosfield, Warrington, UK

Obsah suché pevné látky *): 93,47 %

Střední velikost částic: 4,8-6,2 μm (Mastersizer)

N. Microsil ED

Komerčně dostupný amorfni oxid křemičitý, synteticky vyráběný a prodáváný firmou Crosfield, Warrington, UK

Obsah suché pevné látky *): 89,37 %

O. Roztok křemičitanu draselného K53

Komerčně dostupný vodný roztok křemičitanu draselného vyráběný a prodáváný firmou Crosfield, Warrington, UK

Vlastnosti:

Obsah suché pevné látky *): 32,25 %

Molární poměr $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$: 3,9

P. Roztok křemičitanu draselného K120

Komerčně dostupný vodný roztok křemičitanu draselného vyráběný a prodáváný firmou Crosfield, Warrington, UK

Vlastnosti:

Obsah suché pevné látky *): 53,26 %

Molární poměr $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$: 2,2

Q. Stabifix Super

Komerčně dostupný amorfni oxid křemičitý, synteticky vyráběný a prodáváný firmou Crosfield, Warrington, UK

Obsah suché pevné látky *): 94,6 %

Střední velikost částic: maximálně 10,3 μm (Mastersizer)

*) Měřeno zahříváním na 800 °C 30 minut

**) Měřeno sedimentační technikou za použití přístroje Sedigraph typu 5100 od firmy Micromeritics

***) Měřeno ponořením do vody

Příklad 1

Příprava suspenze 9 % zeolitu typu P o střední velikosti částic 0,92 μm v neutrálním roztoku křemičitanu

450 g neutrálního roztoku křemičitanu (A) se umístí do skleněné kádinky o obsahu 600 ml. Za intenzivního míchání se asi 5 minut přidává 50 g prášku zeolitu typu P (C). Míchání pokračuje dokud se práškový zeolit úplně nesuspenduje (asi 5 minut). Suspenze má následující charakteristiky:

Obsah zeolitu (absolutně suchého zeolitu):	9,0 %
Obsah SiO_2 (ve vodné fázi) *):	24,13 %
Obsah Na_2O (ve vodné fázi) *):	7,42 %
Obsah křemičitanu (absolutně suchého):	31,55 %
Celkový obsah pevných látek:	40,55 %
Celkový obsah vody:	59,45 %
Hustota (20 °C):	1420 g/l
Viskozita **):	

D s^{-1}	Pa.s
99	0,117
152	0,099
233	0,095
358	0,088

Poznámky:

*) Ve všech příkladech obsah SiO_2 a Na_2O uvedený v suspenzi zahrnuje pouze SiO_2 a Na_2O v roztoku a nezahrnuje ani SiO_2

ani Na_2O přítomný v přidané pevné látce (například v zeolitu)

**) (Dynamická) viskozita se měří pomocí komerčně dostupného zařízení: CONTRAVES RHEOMAT 108

Část suspenze se převede do 500 ml skleněného válce (výška 240 mm) a skladuje se jako taková.

Stabilita při skladování se stanovuje vizuálně, testuje se zda dojde k znatelnému rozdělení fází v horní části vrstvy a zda se u dna vyskytuje hustější vrstva. Možné usazování na dně se také stanovuje zavedením tyčinky s rovným rozšířeným povrchem na jedné straně, který se opatrně ponoří ke dnu válce.

Výsledky:

Doba skladování (dny)	Rozdělení v horní vrstvě	fází	Usazení na dně válce
1	0 *)		0
2	0		0
5	zanedbatelné **) zanedbatelné **)		

Tato suspenze se považuje za stabilní.

Poznámky:

*) 0 znamená že se neobjevila žádná známka rozdělení fází nebo usazení

**) Zanedbatelné znamená, že se objevila pouze stopa ($\ll 1\%$) rozdělení fází nebo usazení

Příklad 2 a 3

Příprava suspenze 18 % a 27 % zeolitu typu P o střední velikosti částic $0,92\ \mu\text{m}$ v neutrálním roztoku křemičitanu

V příkladech 2 a 3 se použije stejný postup za použití stejného práškového zeolitu a stejného roztoku křemičitanu jako v příkladu 1 a použijí se následující množství:

	Příklad 2	Příklad 3
Roztok křemičitanu (g)	400	350
Práškový zeolit typu P (g)	100	150

Získaná suspenze má následující vlastnosti:

	Př. 2	Př. 3
Obsah zeolitu (abs. suchého zeolitu) (%):	18,0	27,0
Obsah SiO ₂ (ve vodné fázi) (%):	21,45	18,77
Obsah Na ₂ O (ve vodné fázi) (%):	6,6	5,77
Obsah křemičitanu (absolutně suchého) (%):	28,05	24,54
Celkový obsah pevných látek (%):	46,05	51,54
Celkový obsah vody (%):	53,95	48,46
Hustota (20 °C) (g/l):	1470	1550

Viskozita:

Pa.s při D s⁻¹

17,7		3,470
27,2		2,480
41,7		1,790
64	0,366	1,331
99	0,297	0,973
150	0,254	0,730
232	0,317	0,594
358	0,186	

Stabilita suspenze:

Stabilita suspenze se stanoví stejně jako v příkladu 1 v 250ml skleněném válci stejného tvaru a rozměrů. Výsledky:

	Příklad 2			Příklad 3		
Doba skladování (dny)	Rozdělení v horní vrstvě	fází	Usazení na dně válce	Rozdělení v horní vrstvě	fází	Usazení na dně válce
1	0		0	0		0

2	0	0	0	0
5	0	zanedbatelné	zanedbatelné	0
20	0	zanedbatelné	zanedbatelné	0

Tato suspenze má také vynikající stabilitu. Z těchto výsledků se usoudilo, že 5 dní skladování postačuje pro stanovení stability suspenze.

Příklad 4

Příprava suspenze 14,6 % zeolitu typu 4 o střední velikosti částic 3,18 mikrometrů v neutrálním roztoku křemičitanu

Postupovalo se stejným způsobem, jako je popsáno v příkladu 1 za použití stejně velké skleněné kádinky pro přípravu a stejného skleněného válce pro stanovení stability suspenze. Pokus se prováděl dvakrát, protože při testu stability docházelo k nepravidelnostem.

Výchozí látky:

Neutrální roztok křemičitanu (látko A)	400 g
Zeolitový filtrační koláč (látko D)	218 g
Získaná suspenze:	
Obsah zeolitu (abs. suchý)	14,6 %
Obsah SiO ₂ (ve vodné fázi)	17,35 %
Obsah Na ₂ O (ve vodné fázi)	5,34 %
Obsah křemičitanu (abs. suchý)	22,69 %
Celkový obsah suchých pevných látek	37,29 %
Celkový obsah vody	62,71 %
Hustota (20 °C)	1370 g/l

Viskozita:

D s ⁻¹	Pa.s
358	0,019

Stabilita

Dny	Usazenina na dně (opak.)	Rozdělení fází v horní vrstvě (opak.)
1	0	0 ml
		8 ml

4	0	0	0 ml	100 ml
5	0	0	105 ml	110 ml

Suspenze není stabilní, ale vzniká rozhraní, má dobrou stabilitu během 1 dne. Na dně se nevytváří usazenina a opětovné vytvoření suspenze vyžaduje minimální míchání nebo protřepání. Stabilita může být přijatelná pro některé aplikace, kdy se použije relativně krátký časový interval mezi výrobou suspenze a jejím použitím.

Příklad 5

Příprava suspenze 14,6 % zeolitu typu P se střední velikostí částic 0,92 μm v neutrálním roztoku křemičitanu

Postupuje se stejným způsobem jako v příkladu 1 za použití skleněné kádinky o stejné velikosti pro přípravu a stejného skleněného válce pro stanovení stability suspenze.

V tomto příkladu 5 se připraví suspenze o přesně stejném složení, jako v příkladu 4. Pro tento účel se použije 100 g zeolitu typu P (látko C) po přidání 118 g demineralizované vody a dosáhne se přesně stejného obsahu suché pevné látky, jako v látce F, která se použila v příkladu 4.

Použije se také 400 g neutrálního křemičitanu (látko A). Složení a vlastnosti suspenze:

Stejně jako v příkladu 4. Rozdíl oproti příkladu 4 je pouze ve velikosti částic zeolitu P.

Stabilita:

Dnů	Usazenina na dně	Rozdělení fází v horní vrstvě
1	0	zanedbatelné
2	0	zanedbatelné
5	0	zanedbatelné

Tato suspenze je stabilní, což demonstruje vliv velikosti částic.

Příklad 6

Příprava suspenze 16 % zeolitu 4A o střední velikosti částic $2,75 \mu\text{m}$ v neutrálním roztoku křemičitanu

Postupuje se stejným způsobem, jako výše, použije se látka A (400 g) a E (100 g).

Vlastnosti prostředku:

Obsah zeolitu (abs. suchý)	16,0 %
Obsah SiO_2 (ve vodné fázi)	21,45 %
Obsah Na_2O (ve vodné fázi)	6,6 %
Obsah křemičitanu (abs. suchý)	28,05 %
Celkem vody	55,95 %
Hustota (20 °C)	1448 g/ml

Viskozita:

$D \text{ s}^{-1}$	Pa.s
64,6	0,165
99	0,144
152	0,125
233	0,118

Stabilita:

Dnů	Usazenina na dně	Rozdělení fází v horní vrstvě
1	0	30 ml
2	0	40 ml
5	0	50 ml

Příklad 7 a 8

Suspenze zeolitu typu P v alkalickém roztoku křemičitanu

Postupuje se stejně jako výše a použijí se následující látky a množství:

Příklad č.	Křemičitan	Hmotnost		Zeolit	
		roztoku (g)	látky	hmot. (g)	obsah (% abs. suchý)
7	B	400	C	100	18,0

Příklady 9 a 10

Suspenze zeolitu typu P ve zředěném alkalickém roztoku křemičitanu

Postupovalo se stejným způsobem, jako v předchozích příkladech za použití následujících látek. Křemičitan (látka B) se před použitím zředí vodou (2:1) při obsahu suché pevné látky 30 %. Použila se následující množství:

Příklad č.	Hm. zředěného křemičitanu (g)	látka	Zeolit hmot. (g)	obsah (% abs. suchý)
9	400	C	100	18,0
10	400	D	218	14,6

Vlastnosti suspenzí 7 až 10:

Příklad číslo	7	8	9	10
Stř. velikost částic zeolitu (μm)	0,92	3,18	0,92	3,18
Obsah zeolitu (% hmot.) (abs. suchý)	18,00	14,6	18,0	14,6
Obsah SiO_2 (% hmot.) (ve vodné fázi)	23,74	19,2	15,82	12,8
Obsah Na_2O (% hmot.)	12,26	9,9	8,18	6,6
Obsah suchého pevného křemičitanu (% hmot.)	36,00	29,1	24,0	19,4
Celkový obsah pev. látek (hmot.)	54,00	43,7	42,0	34,0
Celkový obsah vody (% hm.)	46,00	56,3	58	66
Hustota (g/l)	1670	1488	1452	1346

Viskozity suspenzí (Pa.s):

Viskozita při D s^{-1}	17,7	27,62	41,7	64	233	358
Příklad číslo						
7	1,840	1,800	1,790	1,770		
8					0,048	
9						0,028

10*)

*) Viskozitu prostředku z příkladu 10 nebylo možné měřit, protože byla nižší než 0,007 Pa.s.

Stability suspenzí:

Příklad	Usazeniny				Rozdělení fází			
	7	8	9	10	7	8	9	10
Dny								
1	0	0	0	0	0	zanedb.	4 ml	36 ml
4	0	0	0	0	0	zanedb.	22 ml	148 ml
5	0	0	0	0	0	zanedb.	22 ml	152 ml

Podle příkladu 7 a 8 se získá suspenze s dobrou stabilitou, zatímco vzorek testovaný v příkladu 9 hraniční stabilitu a vzorek z příkladu 10 má nepřijatelnou stabilitu.

Tyto příklady ukazují, že stabilita suspenzí je silně závislá na koncentraci použitého roztoku křemičitanu. Vyšší koncentrace křemičitanu bývají výhodné.

Porovnávací příklad 11 až 13

Suspenze zeolitu typu P ve zředěném neutrálním roztoku křemičitanu

Tyto suspenze se připraví podle stejného postupu, jako je uvedeno výše, za použití 400 g roztoku křemičitanu (látko A) při různých zředěních vodou a 100 g látky C.

Příklad č.	Zředění	Zeolit P
	Látka A : Voda	Látka
11	2 : 1	C
12	1 : 1	C
13	1 : 2	C

Složení suspenzí 11 až 13:

Příklad číslo	11	12	13
Střední velikost částic zeolitu (μm)			
Obsah zeolitu (% hmot.) (abs. suchý)	18	18	18
Obsah SiO ₂ (% hmot.) (ve vod. fázi)	14,3	10,72	7,15

Obsah (Na ₂ O) (% hmot.)	4,4	3,3	2,2
Obsah suchého křemičitanu (% hmot.)	18,7	14,02	9,35
Celk. obsah pev. látek (% hmot.)	36,7	32,02	27,35
Celkový obsah vody (% hmot.)	63,3	67,98	72,65

Stabilita:

Příklad	Usazeniny			Rozdělení fází (ml)		
	11	12	13	11	12	13
Dny						
1	0	0	0	38	70	..
4	0	0	0	80	104	122
5	0	0	0	65	108	125

Porovnávací příklad 14

Suspenze zeolitu typu P v koncentrovaném roztoku chloridu sodného ve vodě

Čistý chlorid sodný se rozpustí v demineralizované vodě a dosáhne se maximální koncentrace v roztoku 26,31 % hmotnostních. Použije se stejný postup, jako v předchozích příkladech, použije se zeolit typu P o střední velikosti částic 0,92 μm (látko C) a 400 g tohoto koncentrovaného roztoku chloridu sodného.

Složení suspenze:

Obsah zeolitu (abs. suchý) (% hmot.):	18
Obsah chloridu sodného (% hmot.):	21
Celkový obsah pevných látek (% hmot.):	39
Obsah vody (% hmot.):	61
Hustota (g/l):	1290

Viskozita

D s ⁻¹ :	233
Pa.s:	0,050

Stabilita:

Dny	Usazenina	Rozdělení fází
1	0	16

4	0	66
5	0	75

Tato suspenze nemá dobrou stabilitu. Protože je koncentrace chloridu sodného již pro vodný roztok soli vysoká, vyplývá, že jiné roztoky solí nejsou vhodné, a že křemičitan má unikátní postavení vzhledem ke stabilitě suspenzí malých částic anorganické krystalické látky, která je v něm dispergovaná.

Porovnávací příklad 15

Příprava suspenze křemičitanu hořečnatého o střední velikosti částic 7,44 μm v neutrálním roztoku křemičitanu

Postupuje se stejným způsobem, jako je uvedeno v předchozích příkladech a použije se 100 g křemičitanu hořečnatého (látko F) a 400 g neutrálního roztoku křemičitanu (látko A) za získání suspenze obsahující 15,6 % hmotnostních křemičitanu hořečnatého (abs. suchého). Obsah suché pevné látky 78 %.

Získaná suspenze nebyla vůbec stabilní. Amorfni prášek křemičitanu hořečnatého začíná reagovat s křemičitanem během hodin. Takto dochází ke vzniku gelu. Z tohoto vyplývá, že amorfni křemičitan hořečnatý se může také použít jako tvrdidlo křemičitanů, s výhodou pro suspenze krystalických hlinitokřemičitanů, například zeolitů v roztocích křemičitanů podle předkládaného vynálezu.

Příklad 16

Příprava suspenze amorfniho hlinitokřemičitanu sodného o střední velikosti částic 14,83 μm v neutrálním roztoku křemičitanu

Postupuje se stejným způsobem, jako výše za použití 153,74 g hlinitokřemičitanu sodného (látko G) a 500 g neutrálního

roztoku křemičitanu (látko A) za vzniku suspenze obsahující 17,23 % hmotnostního amorfního hlinitokřemičitanu sodného.

Složení a charakteristiky suspenze:

Obs. amorf. hlinitokřemičitanu sodného (abs. suchý):	17,23 %
Obsah SiO_2 (ve vodné fázi):	20,51 %
Obsah Na_2O (ve vodné fázi):	6,31 %
Obsah křemičitanu (ve vodné fázi):	26,81 %
Celkový obsah vody:	55,96 %
Hustota:	1450 g/l

Vypočtený obsah křemičitanu v kapalně fázi, nehledě na možnou absorpci amorfním hlinitokřemičitanem sodným:

Obsah abs. suchého křemičitanu v kapalně fázi: 32,29 %

Stabilita:

Dny	Usazenina	Rozdělení fází
1	0	0
4	0	36 ml
5	0	118 ml

Stabilita této suspenze s ohledem na usazování je překvapivě hraniční, ačkoli je střední velikost částic 14,83 μm .

Tento jev se vysvětluje za předpokladu, že fyzikální struktura tohoto amorfního hlinitokřemičitanu sodného je otevřenější a má poréznější obsah.

Zřejmě ne všechny amorfni křemičitany reagují s roztokem křemičitanu, protože amorfni hlinitokřemičitan použitý v tomto příkladu je relativně inertní. Možným vysvětlením může být to, že suroviny použité pro přípravu jiných reaktivnějších amorfni křemičitanů byly všechny kovové soli hliníku, vápníku a hořčíku reagující s křemičitanem sodným při relativně nízkém pH (nižší než pH=9), zatímco relativně inertní amorfni hlinitokřemičitan sodný se získal reakcí roztoku vysoce alkalického hlinitanu sodného s roztokem křemičitanu sodného za vysoce alkalických podmínek při pH vyšším než 12.

Souhrn výsledků z příkladů 1 až 14

Př. č.	Typ zeolitu	Zeolit		Konc.	Křemičitan/NaCl*)		Konc. soli	Konc. soli	Stabil.
		Vel. částic		zeol.			v susp.	v susp.	susp.
		prům.	D50	(abs.s.)	Typ	Konc. v použ.	(% hm.)	(% hm.)	
		(μm)	(μm)	(% hm.)	N/A/S	rozt. (% hm.)			
1	P	0,92	1,22	9	N	35,06	31,55	40,55	+
2	P	0,92	1,22	18	N	35,06	28,05	46,05	+
3	P	0,92	1,22	27	N	35,06	24,54	51,54	+
4	P	3,18	3,22	14,6	N	35,06	22,69	37,29	+/-
5	P	0,92	1,22	14,6	N	35,06	22,69	37,29	+
6	4A	2,75	2,79	16	N	35,06	28,05	44,05	+/-
7	P	0,92	1,22	18	A	45,00	36,00	54,00	+
8	P	3,18	3,22	14,6	A	45,00	29,10	43,70	+
9	P	0,92	1,22	18	A	30,00	24,00	42,00	+/-
10	P	3,18	3,22	14,6	A	30,00	19,40	34,00	+/-
11	P	0,92	1,22	18	N	23,37	18,7	36,7	+/-
12	P	0,92	1,22	18	N	17,53	14,02	32,02	-
13	P	0,92	1,22	18	N	11,69	9,35	27,35	-
14	P	0,92	1,22	18	S	26,31	21	39	+/-

*) N = neutrální křemičitan; A = alkalický křemičitan; S = roztok chloridu sodného

Tato tabulka demonstuje vztah mezi stabilitou a koncentrací soli. Je zřejmě pravděpodobnější předpokládat, že stabilita souvisí s koncentrací soli (křemičitanu nebo chloridu sodného) v kapalně fázi suspenze. Tabulka uvedená výše však představuje obsah soli v suspenzi včetně pevné fáze.

V následující tabulce je koncentrace soli korigována na obsah pevných látek (zeolitu) a proto představuje vypočtený obsah soli v kapalně (vodné) fázi suspenze.

Př. č.	Typ zeolitu	Konc. zeolitu (hm. %)	Střed. velikost částic zeolitu (μm)	Typ křemiči- tan/NaCl	Konc. soli v kapalně fázi (% hm.)	Stabilita suspenze
1	P	9	0,92	N	34,67	+
2	P	18	0,92	N	34,21	+
3	P	27	0,92	N	33,62	+
4	P	14,6	3,18	N	26,57	+/-
5	P	14,6	0,92	N	26,57	+
6	4A	16	2,75	N	33,31	+/-
7	P	18	0,92	A	43,90	+
8	P	14,6	3,18	A	34,07	+
9	P	18	0,92	A	29,27	+/-
10	P	14,6	3,18	A	22,72	+/-
11	P	18	0,92	N	22,80	+/-

12	P	18	0,92	N	17,10	-
13	P	18	0,92	N	11,40	-
14	P	18	0,92	S	25,61	+/-

Tato tabulka ukazuje následující:

- Stabilní suspenzi zeolitu nelze připravit pokud je koncentrace soli v kapalně fázi suspenze nižší než asi 20 % hmotnostních, když je střední velikost částic zeolitu 0,9 μm .
- Koncentrace chloridu sodného (26,3 %) v roztoku použitém v příkladu 14 je blízka bodu nasycení. Proto právě chlorid sodný není jako takový vhodný jako sůl.
- Alkalický křemičitan je vhodný, protože může ve vodném roztoku dosáhnout koncentrace okolo 50 % hmotnostních).

Porovnávací příklad 17

Příprava suspenze 20 % práškového mastku v neutrálním roztoku křemičitanu

Postupuje se stejně jako bylo uvedeno výše a použije se 400 g neutrálního roztoku křemičitanu sodného (látko A) a 100 g práškového mastku (látko I) za vzniku suspenze obsahující 20 % hmotnostních mastkového prášku.

Získaná suspenze má hustotu 1280 g/l.

Hodnocení produktu:

Bylo zjištěno, že mastkový prášek zřejmě obsahuje příliš mnoho vzduchu, který je obtížné odstranit za podmínek běžného míchání. Proto nebylo za tohoto méně intenzivního míchání možné získat homogenní suspenzi.

Příklad 18

Příprava suspenze 20 % grafitového prášku v neutrálním roztoku křemičitanu sodného

Postupuje se stejným způsobem, jako bylo uvedeno výše za použití 400 g neutrálního roztoku křemičitanu sodného (A) a 100 g grafitového prášku (J) za vzniku suspenze obsahující 20 % práškového grafitu.

Připravená suspenze má hustotu 1232 g/l.

Suspenze je stabilní, ačkoli je po několika dnech skladování možné pozorovat, že se trocha (stopy) grafitu hromadí na povrchu, což je pravděpodobně také důsledek toho, že obsahuje vzduch.

Porovnávací příklady 19 a 20

Příprava suspenze 15 % a 18 % amorfního práškového křemičitanu hlinitého v neutrálním roztoku křemičitanu sodného

Postupuje se stejným způsobem, jako je uvedeno výše za vzniku suspenze obsahující 15 % hmotnostních (př. 19) a 18 % hmotnostních (př. 20) práškového křemičitanu hlinitého.

Použité složky:

- neutrální roztok křemičitanu sodného (A)
- amorfni křemičitan hlinitý (H)

Použitá množství:

	Příklad 19	Příklad 20
Roztok neutrálního křemičitanu (g)	416,7	400
Křemičitan hlinitý (g)	83,3	100

Suspenze získaná v příkladu 19 má hustotu 1408 g/l. Obě suspenze jsou stabilní během asi jednoho dne. Potom proběhne gelování. Amorfni křemičitan hlinitý zřejmě není k roztoku křemičitanu chemicky inertní.

Příklad 21

Příprava suspenze 18 % zeolitu typu P o střední velikosti částic $0,92 \mu\text{m}$ v roztoku křemičitanu draselného o molárním poměru $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 3,9

Postupuje se stejným způsobem, jako výše, získá se suspenze obsahující 18 % hmotnostních zeolitu typu P.

Použité složky:

Roztok křemičitanu draselného (O) (g)	400
Práškový zeolit typu P (C) (g)	100

Získaná suspenze obsahuje 18 % hmotnostních zeolitu (za sucha) a má hustotu 1388 g/l.

Suspenze je úplně stabilní.

Příklad 22

Příprava suspenze 18 % zeolitu typu P o střední velikosti částic $0,92 \mu\text{m}$ v roztoku křemičitanu draselného o molárním poměru $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 2,2

Postupuje se stejným způsobem, jako je popsáno výše za vzniku suspenze obsahující 18 % hmotnostních zeolitu typu P.

Použité složky:

Roztok křemičitanu draselného (P) se nejprve zředí demineralizovanou vodou na obsah suché pevné látky 40 %. Použije se 400 g tohoto zředěného roztoku křemičitanu draselného a 100 g práškového zeolitu (C).

Získaná suspenze má obsah zeolitu (suchého) 18 % hmotnostních a hustotu 1512 g/l.

Suspenze je také stabilní.

Porovnávací příklad 23

Příprava suspenze 18 % amorfního křemičitanu vápenatého v neutrálním roztoku křemičitanu sodného

Postupuje se stejným způsobem, jako bylo uvedeno výše a získá se suspenze obsahující 18 % práškového křemičitanu vápenatého (K) v neutrálním roztoku křemičitanu (A).

Použije se 100 g křemičitanu vápenatého (K) a 400 g roztoku křemičitanu sodného (A).

Suspenze má hustotu 1444 g/l.

Suspenze začíná gelovat po 1 dni.

Příklad 24

Test slepení filtračního papíru

Použitý materiál:

- 2 kusy laboratorního filtračního papíru
- látka z příkladu 2 (18 % zeolitu typu P v neutrálním roztoku křemičitanu)

Několik kapek suspenze se nanese na povrch jednoho kusu filtračního papíru. Druhý kus filtračního papíru se položí na první a filtrační papíry se rukou stlačí dohromady, aby se suspenze rozprostřela na celou plochu asi 2 cm².

Dojde k okamžitému slepení a během 5 minut suspenze dostatečně oschne a potom není možné oddělit papíry, aniž by došlo k roztržení.

Příklad 25

Test slepení kancelářského papíru

Provedl se stejný test, jako v příkladu 24 za použití listů standardního komerčně dostupného papíru z bloku na psaní.

Provedlo se stejné pozorování: dobrá adheze (slepení) a silné spojení po 5 minutách, po kterých nebylo možné papíry oddělit bez jejich protržení. Dosáhlo se rychlého a výborného slepení.

Příklad 26

Výroba mnohvrstevných kartónových trubek

Pomocí spirálového navíječe obsahujícího papírovou drť a jednostrannou kaskádu adhezního aplikačního systému, se při proměnné rychlosti plnění papírem 17 až 60 m/min vyrobí tři typy trubek.

Typ 1: Vnější průměr 79 mm, vnitřní průměr 70 mm (tloušťka stěny 4,5 mm, osmivrstvý standardní kartón Schrenz (Německo), hodnota COBB vyšší než 200 gsm, 0,5-0,6 mm, s vnější vrstvou z tenkého bílého papíru). Odříznuto 1,7 m, doba řezání 10-15 s.

Typ 2: Vnější průměr 75 mm, vnitřní průměr 70 mm (tloušťka stěny 2,4 mm, čtyřvrstvý standardní kartón Schrenz, hodnota COBB vyšší než 200 gsm, 0,5-0,6 mm, s vnější vrstvou z tenkého hnědého papíru). Odříznuto 2 m.

Typ 3: Vnější průměr 76 mm, vnitřní průměr 70 mm (tloušťka stěny 2,4 mm, pětivrstvý standardní vysoce kvalitní kartón, hodnota COBB vyšší než 30 gsm, bez vnější vrstvy).

Adhezní prostředek: 1000 kg křemičitanu sodného (M_H 2950, 39,50 Be (20 °C)). Pomocí zeolitu A24 se viskozita upravila na 1'20'' (DIN vydutí B nálevka 4 mm), což bylo v tomto případě 600 kg A24 (23,02 % hmotnostních). Konečná hustota směsi je 1520 kg/m³. Materiál se míchá ve 100 l bubnu dokud se zeolit důkladně nedisperguje (vizuální kontrola). Prostředek se vyrobil 5 dní před testem. Připravená suspenze se skladovala 4 dny při teplotě místnosti (17 °C) a den před testem se znovu promíchala. Teplota při aplikaci byla 21 °C.

Výsledky testu:

Všechny typy trubek lze bez problémů vyrobit. Nebyly pozorovány obtíže s lepidlem u trubky typu 3, ke kterým dochází u prostředků podle dosavadního stavu techniky. Rychlost přísunu papíru se může zvýšit až do maximální rychlosti, aniž by docházelo ke klouzání papíru. Nanášení lepidla se řídilo podle hmotnosti papíru a měnilo se od 8 do 20 %, aniž by došlo ke klouzání. Trubky se sušily při 105 °C.

Za použití 20 % lepidla (vzhledem ke hmotnosti papíru) byla hmotnost 31cm trubky okamžitě po vyrobení 297,48 g. Po čtyřech dnech sušení při teplotě místnosti se hmotnost snížila na 241,83 g (úbytek hmotnosti 6,07 %). Při podobném pokusu za použití 8 % lepidla (vzhledem ke hmotnosti papíru) došlo k úbytku hmotnosti o 3,50 %.

Ve srovnání s trubkami vyrobenými pomocí lepidel podle dosavadního stavu techniky (PVA od Scholten Lijmen) se tvrdost a tedy také maximální pevnost v tlaku trubek zlepšila o více než 10 %. Také se zlepšuje pevnost při menších deformacích trubek a zůstává konstantní při vyšších deformacích (měřeno do deformace 9 mm při vnějším průměru 100 mm).

Kartónové trubky vyrobené pomocí PVA nebo dextrinu jako lepidel se snadno pomocí plynového hořáku při středním plameni vznítí. Zůstanou hořet a kartón úplně shoří. Stejně kartónové trubky podle vynálezu se však nevznítí dokonce i při maximální teplotě plynového hořáku. Když se odstraní, hořící oheň se uhasne.

Příklad 27

Test slepení dvou kusů dřeva

Použité materiály:

- suspenze podle příkladu 2

25.10.99

- dva kusy dřeva s hrubým povrchem, které mají stejné rozměry (18 mm x 10 mm x 64 mm)

Na jeden kus dřeva se nanese velmi tenká vrstva dostačující právě k pokrytí jednoho povrchu dřeva (18 mm x 64 mm). Kusy dřeva se potom okamžitě stlačí rukou k sobě a nechají se asi 1 minutu.

Potom dojde ke značně pevnému slepení. Asi po 10 minutách je již mimořádně těžké kusy od sebe oddělit. Je potřeba velká síla, ačkoli ještě nedošlo k úplnému uschnutí. Dva kusy se mohou znovu slepit bez dalšího nanesení lepidla. Po dalších 10 minutách bylo ještě obtížnější kusy od sebe oddělit. Z rohu bylo nutno vyvinout velkou sílu.

Pokus se opakoval za použití stejných kusů dřeva (za použití opačných stran) a stejného postupu. Pevnost spoje se testovala po 24 hodinách. Silný muž potom nebyl schopen ručně od sebe kusy oddělit.

Později se slepené kusy dřeva umístily do skleněné nádoby o obsahu 0,6 l, nádoba se naplnila vodou a testovalo se, zda bude namočení negativně působit na pevnost spoje.

Po jedné hodině přítomnosti vody nebylo stále možné od sebe oba kusy dřeva oddělit. Po 5 hodinách bylo znovu možné od sebe kusy dřeva oddělit. Z tohoto testu je zřejmé, že pro normální použití, při sušení za atmosférických podmínek bez použití tvrdidla se dosáhne dostatečně stabilního spojení. Avšak v případě, že jsou dva kusy slepené touto suspenzí ve styku s vodou, je výhodné, když se použije pojivo neutralizující křemičitan, čímž se získá nerozpustné lepidlo. Výhodným pojivem je amorfni oxid křemičitý.

Lepidlo podle předkládaného vynálezu tedy poskytuje mimořádně dobrý systém pro slepování dřeva.

Výhody:

- Povrch dřeva se nemusí předem čistit
- Povrch dřeva nemusí být hladký
- Povrch dřeva může být mokrý/vlhký a nemusí se sušit
- Nepoužijí se žádné organické látky ani rozpouštědla

Příklady 28 a 29

Test slepení cihel, které mají velmi drsný povrch

Použité materiály:

- 4 cihly typu s velmi hrubým povrchem, které se běžně používají pro stavbu vnitřních stěn domů, u dvojitých venkovních zdí nebo pro průmyslové budovy. Povrch cihel obsahuje zrna vyčnívající asi 2 mm nad povrch.
- Rozměry cihel: 9,8 cm x 21 cm x 5 cm.
- Suspenze z příkladu 2 pro příklad 28.
- Suspenze z příkladu 3 pro příklad 29.

Na povrch cihly (21 cm x 9,8 cm) se nanese vrstva asi 2 mm suspenze a na tento povrch s nanesenou suspenzí se okamžitě umístí druhá cihla.

Po 5 minutách se cihla z příkladu 29 ležící na vrchu (horní cihla) může zvednout a dolní cihla k ní zůstává přilepená. K tomuto nedošlo u cihel slepených suspenzí z příkladu 2 v příkladu 28, kdy dolní cihla spadla. Protože nebyla suspenze ještě suchá, cihly se mohly znovu slepit. Asi po 30 minutách byly také cihly z příkladu 28 dostatečně slepeny, takže dolní cihla již neodpadla. Po několika hodinách již došlo v příkladu 29 k tak pevnému spojení, že nedocházelo k oddělení ani když se vyvinula maximální ruční síla.

V příkladu 28, za použití suspenze z příkladu 2 obsahující 18 % zeolitu P, se pozorovalo, že došlo ke zřejmému smrštění suspenze mezi cihlami, zatímco u příkladu 29, kdy se použila

koncentrovanější suspenze z příkladu 3 o obsahu zeolitu P 27 %, bylo toto smrštění minimální.

Tyto testy ukazují, že suspenze zeolitů v roztoku křemičitanu podle předkládaného vynálezu poskytují vynikající adhezi při spojování cihel, a že s rostoucí koncentrací zeolitu se výsledky zlepšují.

Příklad 30

Oprava kožené podrážky boty pomocí slepení za použití suspenze křemičitanu

Použité materiály:

Suspenze z příkladu 3, tj. suspenze zeolitu typu P, Zeocros CG 180 v neutrálním křemičitanu obsahující 27 % hmotnostních zeolitu.

Suspenze z příkladu 3 se použije pro opravu bot, jejichž podrážka se během dlouhého nošení odloupala.

Použitá bota a použitá podrážka, která se během nošení oddělila, se nečistily, povrch zůstal špinavý (obsahoval zem). Oprava se provedla následujícím způsobem:

Velmi tenká vrstva suspenze podle příkladu 3 se nanasla pomocí špachtle na koženou podrážku. Podrážka se rukou přitlačila k botě. Přebytek suspenze se z prostoru mezi botou a podrážkou vytlačil a odstranil pomocí látky. Podrážka se tiskla k botě 10 minut a potom již byla k botě dobře přilepená.

Po 24 hodinách byla podrážka k botě dobře přilepená a po 3 týdnech nošení na ní nebyly znát žádné stopy po rozlepování.

Příklad 31

Přidání amorfního křemičitanu k neutrálnímu roztoku křemičitanu sodného

Použité materiály:

	Materiál číslo	Obsah suché pevné látky (% hmotnostní)
Neutrální roztok křemičitanu sodného	A	35,06
Amorfní oxid křemičitý: Lucilite	L	34,78
Amorfní oxid křemičitý: Gasil HP250	M	93,49
Amorfní oxid křemičitý: Microsil ED	N	89,37
Amorfní oxid křemičitý: Stabifix Super	Q	94,6

Postup:

Tyto oxidy křemičité se suspendovaly v neutrálním roztoku oxidu křemičitého podle příkladu 1.

Vytvořila se řada suspenzí, které měly různý obsah oxidu křemičitého v roztoku křemičitanu.

Nebylo možné připravit suspenze přidáním více než asi 15 % hmotnostních suchého oxidu křemičitého.

Připravené suspenze a jejich chování během skladování:

(Obsahy SiO_2 a křemičitanu sodného v suspenzích jsou vyjádřeny v absolutně suchém stavu)

Materiál	L				M			N			O		
Vzorek číslo	L1	L2	L3	L4	M1	M2	M3	N1	N2	N3	O1	O2	O3
SiO_2 (% hmot.)	4,4	7,8	10,5	12,7	4,7	9	12,9	4,7	9	12,8	4,7	9	12,9
Křemičitan (%h.)	31	27	25	22	33	32	30	33	32	30	33	32	30
Čas gelování (h)	<1/2	<1/2	<1/2	<3/4	15	<15	<15	>48	24	20	15	<15	<<15
Typ gelu, 1 den*)	s	h	h	mh	l	s	s	l	s	s	l	s	h
Typ gelu, 2 dny	s	h	h	h	l	s	s	l	s	h	l	s	h
Typ gelu, 4 dny	s	h	h	h	l	h	h	s	h	h	l	h	h
Vzhled gelu*)	t	t	t	o	-	g	g	-	-	t	g	g	g

*) Po 1 dni se gel testoval vizuálně a po 1, 2 a 4 dnech se pevnost testovala ručním vtlačení tyčky do gelu a stanovil se potřebný tlak.

Pro charakterizaci gelu se použily následující symboly:

l = kapalina; s = velmi měkký; mh = středně tvrdý a h = tvrdý.

t = průsvitný; g = šedavý; o = neprůhledný

Shrnutí:

Materiál L (Lucilite) je hydrogel a je nejrozpustnější a nejreaktivnější a vzniká z něj nejtvrdší a nejvhodnější gel. Ostatní oxidy křemičité také vykazují různé gelovací schopnosti. Bylo pozorováno, že při zvyšujícím se obsahu oxidu křemičitého je gelování účinnější a získaný gel je tvrdší.

Lze předpokládat, že proces rozpouštění oxidu křemičitého pro materiál L, který je vysoce reaktivní, se ukončí během jednoho dne, zatímco u ostatních oxidů křemičitých dochází k reakci delší dobu.

Vzorek L4 ukazuje, že při zřejmém přebytku oxidu křemičitého gel zneprůhlední a znovu změkne. Z tohoto výsledku lze vyvodit, že pro dosažení maximální tvrdosti existuje optimální hladina přidaného oxidu křemičitého, která se pohybuje okolo 10 % oxidu křemičitého. To znamená 40 % hmotnostních vzhledem k neutrálnímu křemičitanu (celkový účinný molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ je potom 4,7).

Příklady 32, 33 a 34

Přidání amorfního oxidu křemičitého k neutrálnímu roztoku křemičitanu sodného při 50 °C a 80 °C

Aby bylo možné demonstrovat vliv teploty na dobu gelování, suspenze oxidu křemičitého v neutrálním roztoku křemičitanu sodného se připravila při 50 °C a při 80 °C.

Postup:

Do třecí misky předehráté na 50 °C pro příklad 31 a 80 °C pro příklad 33 se přidá neutrální roztok křemičitanu sodného (látko A) a zahřeje se na stejnou teplotu, potom se přidá oxid křemičitý, krátce se rozetře za vzniku husté směsi.

Získaná suspenze se rychle převede do skleněné kádinky o obsahu 250 ml a udržuje se při teplotě 50 °C pro příklad 31 a 80 °C pro příklad 33 ve vodní lázni.

Použité materiály:

Příklad číslo	32*)	33**)	34**)
Látka (křemičitan)	A	A	A
Roztok křemičitanu (g)	100	100	100
Oxid křemičitý č.	L	M	M
Oxid křemičitý (jako takový) (g)	28,75	10,7	10,7
Teplota skladování	50	50	80
Začátek gelování (min)***	2	10	3

*) Příklad 31 je založen na stejných surovinách a má stejné složení jako vzorek L2 v příkladu 30, který se testoval při teplotě místnosti (asi 20 °C). Gelování vzorku L2 při teplotě místnosti začalo asi po 30 minutách.

**) Příklady 32 a 33 jsou založeny na stejných surovinách a mají stejné složení jako vzorek M2 z příkladu 30, který se také testoval při teplotě místnosti. Gelování vzorku M2 při 20 °C začalo velmi pomalu a reálný čas začátku nelze definovat (po několika hodinách).

***) Stanovení gelování při 50 °C a 80 °C:

Gelování se pozorovalo vizuálně a pravidelně se stanovovala síla nutná pro proniknutí skleněné tyčinky do gelové suspenze.

Shrnutí:

1. Zvýšením teploty skladování (nebo „tvrzení“) se sníží doba potřebná pro gelování nebo ztuhnutí (nebo: „tvrzení“ nebo „tvrdnutí“).
2. Přidání amorfního oxidu křemičitého způsobuje účinně gelování (nebo „tvrzení“ nebo „tvrdnutí“) roztoku křemičitanu.
3. Tvrzení roztoku křemičitanu za použití amorfního oxidu křemičitého také způsobuje, že ztvrdlý produkt je méně

26.10.99

rozpuštěný ve vodě, za vzniku trvalejšího „tvrzení“ dokonce i při styku s vodou.

Příklady 35 až 39

Přidání amorfního oxidu křemičitého k suspenzím zeolitu typu P v neutrálním roztoku křemičitanu

Postup:

Připraví se suspenze 15 % hmotnostních zeolitu v neutrálním roztoku křemičitanu sodného podle postupu popsaného v příkladu 1 za použití stejné skleněné kádinky o následujícím složení:

Zeolit v suspenzi křemičitanu:

Roztok křemičitanu (látko A) (g): 500

Práškový zeolit (látko C) (g): 100

Obsah zeolitu (abs. suchý) (% hm.): 15

Tato suspenze se rozdělí do 120g dílů, ke kterým se při teplotě místnosti v třecí misce přidá amorfni oxid křemičitý.

Po intenzivním rozetření v třecí misce se vzorky umístí do malých skleněných kádinek a pozoruje se proces gelování.

Provedly se následující testy:

Příklad číslo	35	36	37	38	39
Suspenze zeolitu (g)	120	120	120	120	120
Amorfni oxid křemičitý:					
- materiál číslo	L	L	L	M	M
- hmotnost (jako takový) (g)	14,4	28,8	43,1	5,37	10,7
Konečné složení suspenze					
Křemičitan (suchý) (% hm.)	26,1	23,6	21,5	28,0	26,0
Zeolit (suchý) (% hm.)	13,4	12,1	11,0	14,4	13,8
Oxid křemičitý (suchý) (% hm.)	3,7	6,7	9,2	4,0	7,7
Obsah vody (% hm.)	56,8	57,6	58,3	53,6	51,7
Gelování *):					
- začátek gelování (min.)	30	30	30		
- po 1 dni	s.g.	g	h	s.g.	h
- po 2 dnech	s.g.	h	h	s.g.	h

26.10.99

- po 3 dnech

s.g.

h

h

s.g.

h

*) Gelování je popsáno jako: s.g. = měkký gel; g = gel; h = tvrdý.

Gelované suspenze z příkladů 36,37 a 39 byly tvrdší než gelované suspenze L2, L3, L4, M2 a M3 z příkladu 31, a vykazovaly další zpevňování v důsledku zeolitu přítomného v suspenzi.

Použitím podobné síly na tenkou skleněnou tyčinku na tvrzené gely obsahující 11 až 14,4 % hmotnostních dalšího zeolitu snižuje faktor průniku zhruba třikrát až čtyřikrát.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Suspenze s vysokou stabilitou při skladování obsahující vodný roztok křemičitanu a plnivo, v y z n a č u j í c í s e t í m , že suspenze obsahuje nejméně 20 % hmotnostních křemičitanu, plnivo má střední velikost částic 0,8 až 15 μm a měrnou hmotnost nižší než 2,75 kg/l, kde plnivo je vybráno ze skupiny, kterou tvoří a) zeolity, b) amorfnní anorganickou látku ve formě jemných částí nebo vláken, která je relativně inertní v alkalickém vodném roztoku obsahujícím amorfnní hlinitokřemičitan alkalického kovu, c) grafit nebo uhlíkovou čern ve formě jemných částic nebo d) jejich směsi, kdy jmenovaná suspenze má vysokou stabilitu při skladování v nepřítomnosti stabilizátoru.
2. Suspenze podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m , že zeolit je typu P.
3. Suspenze podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m , že amorfnní anorganický materiál zahrnuje syntetický amorfnní hlinitokřemičitan alkalického kovu.
4. Suspenze podle kteréhokoli z nároků 1 až 3 v y z n a č u j í c í s e t í m , že střední velikost částic plniva je 0,8 až 10 μm , s výhodou 0,8 až 5 μm , výhodněji 0,8 až 8 μm a nejvýhodněji 0,8 až 2 μm .
5. Suspenze podle kteréhokoli z nároků 1 až 4 v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsah plniva je 2 až 50 % hmotnostních, s výhodou 10 až 40 % hmotnostních, výhodněji 10 až 30 % hmotnostních.
6. Suspenze podle kteréhokoli z nároků 1 až 5 v y z n a č u j í c í s e t í m , že molární poměr $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, kde M je alkalický kov nebo amoniový ion, ve vodném roztoku

křemičitanu je 1 až 4,5, s výhodou 2 až 4 a výhodněji 2,6 až 4.

7. Suspenze podle kteréhokoli z nároků 1 až 6 v y z n a č u j í c í s e t í m , že vodný roztok křemičitanu má obsah křemičitanu nejméně 25 % hmotnostních.
8. Suspenze podle nároku 7 v y z n a č u j í c í s e t í m , že vodný roztok křemičitanu má obsah křemičitanu, který je co nejvyšší.
9. Adhezní prostředek v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje suspenzi podle jednoho nebo více nároků 1 až 8.
10. Adhezní prostředek podle nároku 9 v y z n a č u j í c í s e t í m , že molární poměr $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, kde M je alkalický kov nebo amoniový ion, ve vodném roztoku křemičitanu je 2,8 až 4,2.
11. Adhezní prostředek podle kteréhokoli z nároků 9 nebo 10 v y z n a č u j í c í s e t í m , že střední velikost částic plniva je menší než 3 μm .
12. Vrtný výplach v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje suspenzi podle jednoho nebo více nároků 1 až 8.
13. Vrtný výplach podle nároku 12 v y z n a č u j í c í s e t í m , že plnivem je grafit nebo uhlíková čern ve formě jemných částic.
14. Kapalina pro renovaci kanalizace v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje suspenzi podle jednoho nebo více nároků 1 až 8.
15. Pojivo v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje suspenzi podle jednoho nebo více nároků 1 až 8.

16. Prostředek pro fixaci odpadků v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje suspenzi podle jednoho nebo více nároků 1 až 8.
17. Fixační a tvrdící prostředek pro zemní povrchy v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje suspenzi podle jednoho nebo více nároků 1 až 8.
18. Betonový cementový prostředek pro stavebnictví v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje suspenzi podle jednoho nebo více nároků 1 až 8.
19. Postřikový nátěrový prostředek v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje suspenzi podle jednoho nebo více nároků 1 až 8.
20. Papírové plnivo v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje suspenzi podle jednoho nebo více nároků 1 až 11.
21. Použití adhezního prostředku podle jednoho nebo více nároků 9 až 11 pro výrobu papírových výrobků.
22. Použití adhezního prostředku podle jednoho nebo více nároků 9 až 11 jako pojiva pro minerální vlnu nebo skelná vlákna.
23. Použití tvrdícího systému pro tvrzení křemičitanu obsahujícího suspenzi podle jednoho nebo více nároků 1 až 8.
24. Použití amorfního oxidu křemičitého jako tvrdidla pro tvrzení suspenze obsahující křemičitan podle jednoho nebo více nároků 1 až 8.
25. Použití amorfního křemičitanu kovu jako tvrdidla pro tvrzení suspenze podle jednoho nebo více nároků 1 až 8.
26. Suspenze podle nároku 7 v y z n a č u j í c í s e t í m , že má obsah grafitu nebo uhlíkové černi ve formě částic 1 až 50 % hmotnostních, s výhodou 5 až 35 % hmotnostních.

27. Suspenze podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m ,
že plnivo obsahuje směs zeolitu typu P a grafitu nebo
uhlíkové černi ve formě jemných částic.
28. Suspenze podle nároku 27 v y z n a č u j í c í s e t í m ,
že plnivo ve formě částic obsahuje směs Zeocros CG180
(zeolit typu P prodáváný firmou Crosfield) a grafit nebo
uhlíkovou černě.
29. Vrtný výplach v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsa-
huje suspenzi podle jednoho nebo více nároků 13, 26 až 28.