



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 G 12/40
C 08 G 12/32
C 04 B 7/35
C 04 B 13/24

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪ **646 718**

⑮① Gesuchsnummer:	2665/81	⑰③ Inhaber:	Sika AG, vormals Kaspar Winkler & Co., Zürich
⑮② Anmeldungsdatum:	23.04.1981		
⑮③ Priorität(en):	02.03.1981 DE 3107852	⑰⑦ Erfinder:	Bürge, Theodor, Geroldswil Widmer, Jürg, Dr., Zürich Meyer, Theodor, Dr., Regensdorf Sulser, Ueli, Oberengstringen
⑮④ Patent erteilt:	14.12.1984		
⑮⑤ Patentschrift veröffentlicht:	14.12.1984	⑰④ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑮⑤ Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten, niedrigviskosen, wässrigen Lösungen von Melamin/Aldehydharzen.

⑮⑦ Hochkonzentrierte, niedrigviskose, wässrige Lösungen von Melamin/Aldehydharzen werden erhalten, indem man in einer ersten Stufe Melamin und einen Aldehyd in alkalischem Medium und in Gegenwart von Wasser mit wenigstens einer Verbindung (I), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Alkalisulfit, einem Erdalkalisulfit, einem Alkalisulfamat, einem Erdalkalisulfamat, einer Aminosulfonsäure, einer Aminosäure, einer Aminocarbonsäure, einer Aminodicarbonsäure, einer Hydroxycarbonsäure, einem Hydroxycarbonsäurelacton, einem Polyhydroxycarbonsäurelacton, Schwefeldioxid und einer Sulfaminsäure, zu einem Vorkondensat umsetzt, das erhaltene Gemisch anschliessend in einer zweiten Stufe mit wenigstens einer Verbindung (II), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Aminosäure, einer Aminocarbonsäure, einer Aminodicarbonsäure, einer Carbonsäure, einer Hydroxycarbonsäure, einem Hydroxycarbonsäurelacton, einer Sulfaminsäure, einer Aminosulfonsäure, einer Polyhydroxycarbonsäure und einem Polyhydroxycarbonsäurelacton, umsetzt und anschliessend die erhaltene Harzlösung durch Zugabe von wenigstens einer basischen Verbindung (III) alkalisch stellt.

Die erfindungsgemäss hergestellten Harzlösungen können als Zusatzstoffe zur Gütesteigerung von Baustoffen, welche anorganische Bindemittel enthalten, verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten, niedrigviskosen, wässrigen Lösungen von Melamin/Aldehydharzen, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer ersten Stufe Melamin und einen Aldehyd in alkalischem Medium und in Gegenwart von Wasser mit wenigstens einer Verbindung (I), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Alkalisulfit, einem Erdalkalisulfit, einem Alkalisulfamat, einem Erdalkalisulfamat, einer Aminosulfonsäure, einer Aminosäure, einer Aminocarbonsäure, einer Aminodicarbonsäure, einer Hydroxycarbonsäure, einem Hydroxycarbonsäurelacton, einem Polyhydroxycarbonsäurelacton, Schwefeldioxid und einer Sulfaminsäure, zu einem Vorkondensat umsetzt, das erhaltene Gemisch anschliessend in einer zweiten Stufe mit wenigstens einer Verbindung (II), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Aminosäure, einer Aminocarbonsäure, einer Aminodicarbonsäure, einer Carbonsäure, einer Hydroxycarbonsäure, einem Hydroxycarbonsäurelacton, einer Sulfaminsäure, einer Aminosulfonsäure, einer Polyhydroxycarbonsäure und einem Polyhydroxycarbonsäurelacton, umsetzt und anschliessend die erhaltene Harzlösung durch Zugabe von wenigstens einer basischen Verbindung (III) alkalisch stellt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in der ersten Stufe das Melamin, den Aldehyd und die Verbindung (I) in einem molaren Verhältnis von 1:3,5 bis 6:0,5 bis 1 einsetzt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in der ersten Stufe bei einem pH-Wert von 9,0 bis 13,0 arbeitet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man in der ersten Stufe bei einer Temperatur von 75°C bis 100°C arbeitet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in der zweiten Stufe das Vorkondensat aus der ersten Stufe und die Verbindung (II) in einem molaren Verhältnis, bezogen auf das in der ersten Stufe verwendete Melamin, von 1:0,1 bis 3 einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man in der zweiten Stufe bei einem pH-Wert von 5,5 bis 7,0 arbeitet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man in der zweiten Stufe bei einer Temperatur von 75°C bis 100°C arbeitet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als basische Verbindung (III) eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Alkalihydroxid, einem Erdalkalioxid, einem Erdalkalihydroxid, einem Ammoniumhydroxid, einem Amin, einem Polyamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und einer basischen Verbindung eines Übergangsmetall, einsetzt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als basische Verbindung (III) eine basische Aluminium- oder Zink-Verbindung einsetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man wässrige Harzlösungen mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 50 Gew.-% und einer Viskosität von 5 bis 250 Centipoise herstellt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Aldehyd Formaldehyd ist.

12. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11 erhaltenen Harzlösungen als Zusatzstoffe zur Gütesteigerung von Baustoffen, bestehend aus anorganischen Bindemitteln und Zuschlagstoffen, in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das anorganische Bindemittel.

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,

dass man die Melamin/Aldehydharzlösungen in Abmischung mit Luftporenbildnern, Verflüssigern, Abbindebeschleunigern und Abbindeverzögerern einsetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten, niedrigviskosen, wässrigen Lösungen von Melamin/Aldehydharzen.

Aus der deutschen Patentschrift 1 671 017 ist es bereits bekannt, sulfit- oder sulfonsäure-modifizierte Harze auf der Basis eines Amino-S-triazins mit mindestens 2 NH₂-Gruppen für die Verbesserung der Güteeigenschaften von Baustoffen aus anorganischen Bindemitteln zu verwenden. Diese Harze weisen jedoch erhebliche Nachteile auf, welche in der deutschen Patentschrift 2 359 291 zum Teil aufgeführt sind. So sind beispielsweise Lösungen niedriger Viskosität auf der Basis eines Amino-S-triazins nur mit einem Feststoffgehalt bis zu 20 Gewichtsprozent herstellbar.

Die D-PS 1 671 017 beschreibt neben der Herstellung konventioneller sulfitmodifizierter Melamin/Formaldehydharze auch ein Verfahren zur Herstellung höher konzentrierter Lösungen von Polykondensationsprodukten, bei welchem anstelle des Melamins von N-sulfonylierten Melaminen wie z. B. N-monosulfonyliertem Acetoguanamin und N-sulfonyliertem Benzoguanamin ausgegangen wird. Diese Sulfonsäurederivate müssen aber zuerst synthetisiert und isoliert werden. Sie sind daher sehr schwer zugänglich und haben in der Praxis keine Verwendung gefunden. Die erwähnten, N-sulfonylierte Melamine enthaltenden Harze, gemäss D-PS 1 671 017, weisen als Nachteil für viele Anwendungen auch eine zu hohe Viskosität auf. Daher müssen solche konventionell hergestellte Harzlösungen, die meistens mit Hilfe von Dosierpumpen durch lange Leitungen zum Verarbeitungsplatz gefördert werden, vorgängig verdünnt werden, wodurch zahlreiche Vorteile, welche hochkonzentrierte Lösungen bieten, verloren gehen.

Gemäss diesen bekannten Verfahren werden, zur Erzielung des für die Polykondensation notwendigen pH-Wertes unter 4,5, Mineralsäuren eingesetzt. Bei der Verwendung von Salzsäure wäre eine Korrosionsgefahr durch das Chloridion, bei Phosphorsäure eine starke Abbindeverzögerung zu erwarten. In der Praxis wird deshalb immer mit Schwefelsäure gearbeitet. Dies bedingt, dass die im Endprodukt enthaltenen Sulfate abgetrennt werden müssen. Zweckmässigerweise geschieht dies durch Auskristallisieren bei tiefer Temperatur und Abtrennen nach üblichen Methoden.

Ein gewisser Anteil von Sulfat bleibt aber dennoch im Endprodukt enthalten und verunmöglicht so die Mischbarkeit mit z.B. Calciumsalzen der Ligninsulfonsäuren oder mit Calciumsalzen sulfonylierter Naphthalin/Formaldehydpolykondensate, weil dadurch unlösliches Calciumsulfat ausgefällt wird.

In der CH-PS 602 809 wird vorgeschlagen, das Melamin im Gemisch mit bis zu 40 Molprozent Harnstoff zu verwenden, um zu niedrigviskosen Lösungen zu gelangen. Dies setzt allerdings voraus, dass die Kondensation in einem zeitraubenden, mehrstufigen Verfahren durchgeführt wird.

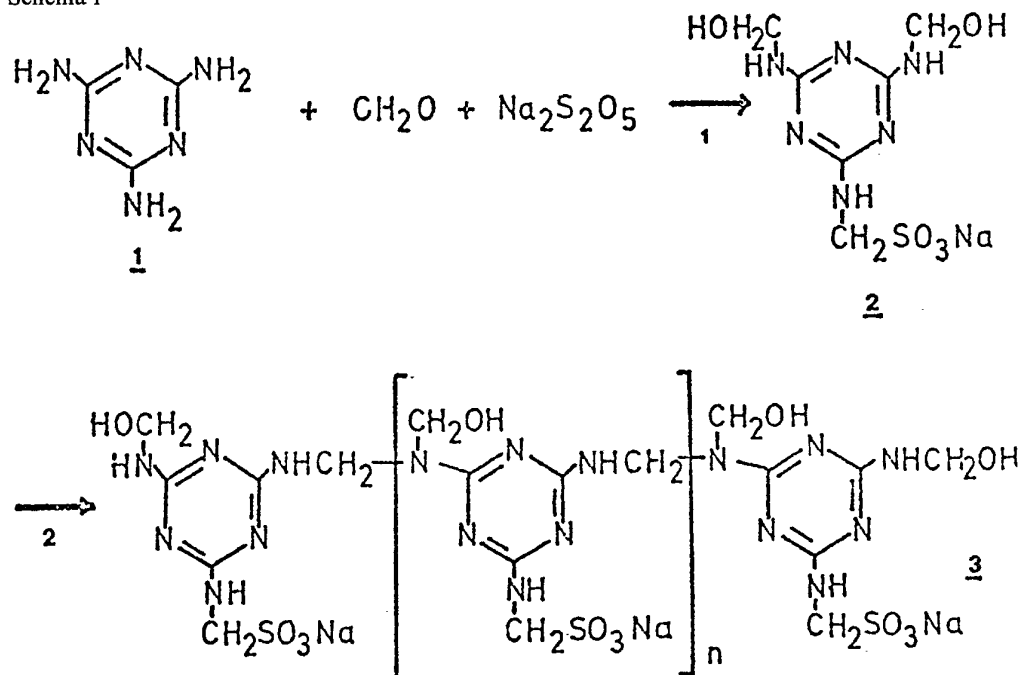
Ein weiterer Nachteil dieser konventionell hergestellten Melaminharze zeigt sich beim praktischen Einsatz. Beton oder Mörtel, welche diese, bereits bekannten Harze enthalten, weisen im allgemeinen einen relativ raschen Rückgang der Verarbeitbarkeit auf. Die Fließfähigkeit und die Verdichtungswilligkeit gehen beispielsweise verloren und die Pumpbarkeit wird gewöhnlich verunmöglicht.

Handelsübliche, wasserlösliche Melamin/Formaldehydharze lassen sich gemäss Schema 1 bekanntlich dadurch her-

stellen, dass man Melamin 1 in einer ersten Stufe (siehe Schema 1) bei pH-Werten zwischen 9 und 12 mit Formal-

dehyd und Alkalisulfit bei Temperaturen von 70–90°C zu einem Vorkondensat umsetzt.

Schema 1



Dieses Vorkondensat besteht aus einem Gemisch partiell sulfonierter Methylolverbindungen von z.B. Typ 2 (Schema 1). Der Methylolierungsgrad hängt ab vom molaren Verhältnis von Formaldehyd zu Melamin. In einer zweiten Stufe erfolgt dann in Gegenwart von Mineralsäuren bei pH-Werten zwischen 1,5 und 4,5 und bei Temperaturen zwischen 40°C und 60°C die eigentliche Polykondensation des Produktes vom Typ 2 zum Produkt vom Typ 3, welches dann zur Erhöhung der Lagerstabilität in einer 3. Stufe noch 1–2 Stunden bei pH-Werten zwischen 8 und 9 auf einer Temperatur von 80–90°C gehalten wird.

Die so hergestellten Harzlösungen besitzen je nach den in Reaktionsstufe 2 gewählten Reaktionsbedingungen verschiedene Viskositäten, die die Gebrauchseigenschaften bestimmen. So lassen sich zum Beispiel bei geeignet gewählten milden Bedingungen Harzlösungen mit einem Feststoffgehalt von 40% und einem Viskositätsbereich von 500–1000 Centipoise herstellen.

Verfahren zur Herstellung von 40%-igen Harzlösungen mit extrem niedrigem Viskositätsbereich, von z.B. 30 bis 60 Centipoise oder von 45–50%-igen Harzlösungen mit Viskositäten unter 250 Centipoise sind unseres Wissens bis heute nicht bekannt. Die, für den Einsatz solcher Harze in Baustoffen, störenden hohen Viskositäten kommen gewöhnlich dadurch zustande, dass die im Harz gebundenen Methylolgruppen (3, siehe Schema 1) noch zusätzlich unerwünschte Vernetzungsreaktionen eingehen können.

Dieser Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, die erwähnten Nachteile auf einfache und wirtschaftlich günstige Art zu beheben.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten, niederviskosen, wässrigen Lösungen von Melamin/Aldehydharzen ist dadurch gekennzeichnet, dass man in einer ersten Stufe Melamin und einen Aldehyd in alkalischem Medium und in Gegenwart von Wasser mit wenigstens einer Verbindung (I), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Alkalisulfit, einem Erdalkalisulfit, einem Alkalisulfamat, einem Erdalkalisulfamat, einer Aminosulfonsäure, einer Aminosäure, einer Aminocarbonsäure,

einer Aminodicarbonsäure, einer Hydroxycarbonsäure, einem Hydroxycarbonsäurelacton, einem Polyhydroxycarbonsäurelacton, Schwefeldioxid und einer Sulfaminsäure, zu einem Vorkondensat umsetzt, das erhaltene Gemisch anschliessend in einer zweiten Stufe mit wenigstens einer Verbindung (II), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Aminosäure, einer Aminocarbonsäure, einer Aminodicarbonsäure, einer Carbonsäure, einer Hydroxycarbonsäure, einem Hydroxycarbonsäurelacton, einer Sulfaminsäure, einer Aminosulfonsäure, einer Polyhydroxycarbonsäure und einem Polyhydroxycarbonsäurelacton, umsetzt und anschliessend die erhaltene Harzlösung durch Zugabe von wenigstens einer basischen Verbindung (III) alkalisch stellt.

Die End Eigenschaften der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Harzlösungen können in weiten Grenzen gesteuert werden.

Die Harzlösungen können als Zusatzstoffe in Baustoffen verwendet werden, welche anorganische Bindemittel enthalten.

Im erfindungsgemässen Verfahren wird in der ersten Stufe als Aldehyd vorzugsweise Formaldehyd verwendet. Im erfindungsgemässen Verfahren kann Formaldehyd als Gas, in Form von Lösungen, vorzugsweise in Form von wässrigen Lösungen, oder als Festkörper (z.B. Paraformaldehyd) verwendet werden.

Im erfindungsgemässen Verfahren wird in der ersten Stufe vorzugsweise bei Temperaturen von 75°C bis 100°C gearbeitet. Arbeitet man bei Temperaturen unterhalb von 75°C, so löst sich im allgemeinen das Melamin, zum Beispiel in Wasser, schlecht. Wird bei höheren Temperaturen gearbeitet, so läuft die exotherme Reaktion in der Regel so rasch ab, dass unlösliche Harze entstehen können.

Ein Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens besteht beispielsweise darin, dass die Reaktion in der ersten Stufe im allgemeinen in 15 Minuten beendet ist, was gegenüber dem Stand der Technik einen Fortschritt darstellt; man vergleiche zum Beispiel die Deutschen Patente Nr. 1 671 017 und 2 359 291.

Die im erfindungsgemässen Verfahren in der zweiten Stufe

verwendeten Verbindungen (II) dienen als Modifikatoren, welche im allgemeinen befähigt sind, mit einem Teil der für die zusätzliche Vernetzung verantwortlichen Methylol- und Aminogruppen chemisch zu reagieren und diese Gruppen dadurch zu blockieren.

Im erfindungsgemässen Verfahren kann in der zweiten Stufe – im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren – bei hohen pH-Werten beispielsweise im Bereich von 5,5 bis 7,0 gearbeitet werden. Dadurch ergibt sich im allgemeinen die Möglichkeit, auf die übliche Anwendung von Mineralsäuren zu verzichten, wodurch eine Verbesserung der Gebrauchseigenschaften der erfindungsgemäss hergestellten Harzlösungen erzielt wird.

Wird in der zweiten Stufe des erfindungsgemässen Verfahrens bei einem tieferen pH-Wert, zum Beispiel bei 4,5, gearbeitet, so läuft die Reaktion im bevorzugten Temperaturbereich von 75°C bis 100°C im allgemeinen zu rasch ab, so dass unlösliche feste Harze entstehen können.

Es ist aber auch möglich, die zweite Stufe des erfindungsgemässen Verfahrens bei tieferer Temperatur, beispielsweise bei umgebender Temperatur, und bei einem tieferen pH-Wert, zum Beispiel bei einem pH-Wert von 4,5, durchzuführen, jedoch ist diese Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens im allgemeinen nicht bevorzugt.

Die erfindungsgemäss hergestellten Lösungen von Melamin/Aldehydharzen können sowohl verdünnt als auch verdickt werden; insbesondere können sie sprühtrocknet und in einem späteren Zeitpunkt wieder aufgelöst werden.

Üblicherweise wird das erfindungsgemässe Verfahren bei umgebendem Druck durchgeführt. Für den Fachmann ist es naheliegend, dass das erfindungsgemässe Verfahren auch bei Überdruck und bei Unterdruck (Vakuum) durchgeführt werden kann.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren, wird anstelle von Schwefelsäure zur Einleitung der Polykondensation eine Amino- oder Hydroxylgruppen aufweisende Carbonsäure oder Sulfaminsäure verwendet. Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbaren Lösungen enthalten daher in der Regel weniger als 0,1 Gew.-% an Sulfationen, was einen Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik bedeutet.

Als weiterer Vorteil gegenüber den bekannten Amino-S-triazin-Harzen ist beispielsweise zu erwähnen, dass die erfindungsgemäss herstellbaren Harzlösungen auch völlig alkali-frei, z.B. als Salze mehrwertiger Kationen, erhalten werden. Dadurch kann die Alkali-Aggregat-Reaktion vermindert werden; diese Reaktion zwischen Alkalien und gewissen silikatischen Zuschlagstoffen führen bekannterweise zu Treiberscheinungen und resultieren in einer Zerstörung des anorganischen Baustoffes.

Aluminium- oder Ethanolaminsalze wirken normalerweise beschleunigend, während Zinksalze eher verzögernd auf das Abbinden der hydraulischen Bindemittel wirken.

Beispielsweise werden die Verarbeitbarkeit von Frischbeton und die mechanischen Eigenschaften des erhärteten Betons durch den Einsatz der erfindungsgemäss hergestellten Lösungen von Melamin/Aldehydharzen verbessert. In diesem Zusammenhang vergleiche man beispielsweise «Superplasticizers in Concrete», Volume I und Volume II, Proceeding of an International Symposium, gehalten in Ottawa, Canada, 29.–31. Mai 1978, herausgegeben von V.M. Malhotra, E.E. Berry und T.A. Wheat und die dort zitierten Literaturstellen.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Lösungen von Melamin/Aldehydharzen können als Zusatz zu Baustoffen, welche anorganische Bindemittel wie z.B. Zement, Kalk und Gips enthalten, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des anorganischen Bindemittels, verwendet werden.

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

5 Eine Lösung, bestehend aus 130 Gew.-Teilen (1,6 Mol) 37%-igem Formalin, 120 Gew.-Teilen Wasser und 43,4 Gew.-Teilen 50%-ige Natronlauge wurde nacheinander mit 44,6 Gew.-Teilen (0,48 Mol) Sulfaminsäure und 56 Gew.-Teilen (0,44 Mol) Melamin versetzt. Danach wurde auf eine Tempe-
10 ratur von 80°C erwärmt und dann noch während 60 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschliessend wurde das Vorkondensat zuerst mit 2,6 Gew.-Teilen 50%-iger Natronlauge und dann mit 19 Gew.-Teilen (0,1 Mol) Sulfanilsäure ver-
15 setzt, wobei der pH-Wert auf 5,9 abfiel. Die Reaktionsmischung wurde nun noch während 1 Stunde bei einer Temperatur von 80°C gehalten, und anschliessend mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 10,1 eingestellt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt eine klare, farblose Polymerlö-
20 sung mit einem Trockengehalt von 41% und einer Viskosität von 37 Centipoise (Brookfield Rot.-Viskosimeter).

Beispiel 2

Ein analog zu Beispiel 1 hergestelltes Vorkondensat wurde mit 2 Gew.-Teilen 50%-iger Natronlauge und anschliessend
25 mit 20 Gew.-Teilen Glutaminsäure versetzt. Die Lösung mit einem pH-Wert von 6,0 wurde noch während 60 Minuten auf einer Temperatur von 80°C gehalten. Anschliessend wurde mit Natronlauge ein pH-Wert von 10,0 eingestellt und auf eine Temperatur von 20°C abgekühlt. Es wurde eine farblose,
30 klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 41,5 und einer Viskosität von 55 Centipoise erhalten.

Beispiel 3

In eine Suspension, bestehend aus 260 Gew.-Teilen 37%-igem (3,2 Mol) Formalin, 260 Gew.-Teilen Wasser, 10 Gew.-Teilen Calciumoxid und 112 Gewichtsteilen Melamin,
35 wurde unter Rühren bei einer Temperatur von 80°C so lange ein kräftiger Schwefeldioxidstrom eingeleitet, bis eine klare Lösung entstand. Anschliessend wurde während 30 Minuten bei einer Temperatur von 80°C gerührt und dann die Lösung mit 28 Gew.-Teilen (0,28 Mol) Sulfaminsäure versetzt,
40 wonach ein pH-Wert von 5,9 gemessen wurde. Danach wurde die Reaktionslösung während 75 Minuten auf einer Temperatur von 85°C gehalten und dann durch Zugabe von 9 Gewichtsteilen Calciumoxid ein pH-Wert von 9,5 eingestellt.
45 Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde eine klare, farblose Lösung des Calciumsalzes mit einem Feststoffgehalt von 40% und einer Viskosität von 43 Centipoise erhalten.

Durch Umsetzung des Calciumsalzes der Polymerlösung mit leicht löslichen Sulfaten und Abtrennung des ausgefällten Gipses können Salze von mehrwertigen Kationen wie z.B. Aluminium oder Zink hergestellt werden.

Beispiel 4

650 Gewichtsteile (8,02 Mol) 37%-iges Formalin in 650 Gew.-Teilen Wasser wurden mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 10,1 gebracht und dann nacheinander mit 280 Gew.-Teilen (2,22 Mol) Melamin und 224 Gew.-Teilen (1,18 Mol) Natriumpyrosulfit versetzt. Nun wurde auf eine Tempe-
60 ratur von 80°C erwärmt und die klare Lösung während 45 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Danach wurden 25 Gew.-Teile 50%-ige Natronlauge zugetropft und anschlies-
65 send nacheinander 45 Gewichtsteile Sulfaminsäure und 45 Gewichtsteile Glutaminsäure eingetragen. Die klare Reaktionslösung mit einem pH-Wert von 5,8 wurde nun während 60 Minuten auf einer Temperatur von 85°C gehalten und dann wurde durch Zugabe von Natronlauge ein pH-Wert

von 10,0 eingestellt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine klare, farblose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 40% und einer Viskosität von 51 Centipoise erhalten.

Beispiel 5

325 Gewichtsteile (4,0 Mol) 37%-iges Formalin in 220 Gew.-Teilen Wasser wurden durch Zugabe von Natronlauge auf einen pH-Wert von 10,0 eingestellt und dann mit 112 Gew.-Teilen (0,88 Mol) Melamin und 89,6 Gew.-Teilen (0,48 Mol) Natriumpyrosulfit versetzt und während 30 Minuten auf einer Temperatur von 80°C gehalten. Diese Lösung wurde danach mit 10 Gew.-Teilen 80%iger Milchsäure auf einen pH-Wert von 5,9 eingestellt und während 1 Stunde bei einer Temperatur von 75°C gerührt. Anschliessend wurde durch Zugabe von Natronlauge ein pH-Wert von 10,2 eingestellt. Es wurde eine farblose, klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 40% und einer Viskosität von 50 Centipoise erhalten.

Beispiel 6

130 Gewichtsteile (1,60 Mol) 37%-iges Formalin und 130 Gew.-Teile Wasser wurden vorgelegt und mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 10,0 eingestellt. Anschliessend wurden 56 Gew.-Teile (0,44 Mol) Melamin und 44,8 Gew.-Teile (0,24 Mol) Natriumpyrosulfit eingetragen und auf eine Temperatur von 80°C erwärmt, wobei eine klare Lösung entstand. Nun wurde noch während 30 Minuten bei einer Temperatur von 80°C gerührt und dann mit Natronlauge ein pH-Wert von 11,0 eingestellt. Dann wurden 14 Gewichtsteile (0,14 Mol) Sulfaminsäure eingetragen und die Lösung bei einem pH-Wert von 5,9 während 75 Minuten bei einer Temperatur von 85°C gehalten. Anschliessend wurde mit Natronlauge ein pH-Wert von 10,3 eingestellt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man erhielt eine klare, farblose Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 40,7% und einer Viskosität von 34 Centipoise (Brookfield Rotationsviskosimeter, 20 U/min., Spindel 1).

Beispiel 7

Eine Lösung, bestehend aus 260 Gew.-Teilen (3,20 Mol) 37%-igem Formalin und 130 Gew.-Teilen Wasser wurde mit

Natronlauge auf einen pH-Wert von 10,0 eingestellt und darauf mit 112 Gew.-Teilen (0,88 Mol) Melamin und 90 Gew.-Teilen (0,49 Mol) Natriumpyrosulfit versetzt. Danach wurde auf eine Temperatur von 80°C erwärmt und während 45 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Anschliessend wurden 20 Gew.-Teile 50%-ige Natronlauge und 42 Gew.-Teile (0,44 Mol) Sulfaminsäure zugegeben, wobei der pH-Wert auf 5,6 fiel. Dann wurde während 30 Minuten bei einer Temperatur von 80°C kondensiert und anschliessend durch Zugabe von Natronlauge ein pH-Wert von 9,7 eingestellt und auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Es wurde eine klare, farblose Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 50% und einer Viskosität von 210 Centipoise (Brookfield Rot. Viskosimeter) erhalten.

Beispiel 8

650 Gewichtsteile 37%-iges Formalin in 600 Gew.-Teilen Wasser wurden nacheinander mit 25 Gew.-Teilen 50%-iger Natronlauge, 280 Gew.-Teilen Melamin und 224 Gew.-Teilen Natriumpyrosulfit versetzt, wobei die Temperatur auf 45°C anstieg. Die Suspension wurde innerhalb von 15 Minuten auf eine Temperatur von 80°C geheizt und die entstandene klare Lösung wurde noch während 45 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Danach wurde auf eine Temperatur von 75°C abgekühlt und die Lösung wurde mit 35 Gew.-Teilen Gluconsäure-δ-Lacton versetzt. Dabei fiel der pH-Wert von pH = 10,85 auf pH = 6,45. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend während 120 Minuten bei einer Temperatur von 75°C gerührt und dann mit 12,5 Gewichtsteilen 50%-iger Natronlauge versetzt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man erhielt eine klare, farblose Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 40% und einer Viskosität von 43 Centipoise.

In den nachfolgenden Tabellen werden Prüfergebnisse mit den erfindungsgemäss hergestellten Lösungen von Melamin/ Formaldehydharzen wiedergegeben.

A. Normenmörtelausbreitmass

Mörtelmischung aus 1 Gew.-Teil Portlandzement und 3 Gew.-Teilen Sand.

Zement: PC gemäss SIA Norm 215
Sand: 0–5 mm Korngrösse

Tabelle 1

Zusatzmittel gemäss Beispiel	Dosierung* %	W/Z	Ausbreitmass in mm nach Min.				
			5	15	30	45	60
ohne	–	0,51	185	182	173	165	160
1	1	0,48	197	181	169	156	148
4	1	0,48	205	197	180	165	150
5	1	0,48	187	175	163	154	143
6	1	0,48	196	183	172	160	150
7	1	0,48	220	196	181	162	154

* Bezogen auf das anorganische Bindemittel.

B. Betonversuche

Betonmischung

Zuschläge: 0–32 mm Siebkurve gemäss SIA Norm 162

Zement: PC SIA 215

Zementgehalt: 300 kg/m³

Zusatzmittel: gemäss Beispielen

Mischer: Zwangsmischer Typ EIRICH

Betonherstellung: Zuschläge und Zement trocken während einer Minute mischen, dann Wasser mit darin gelöstem

Zusatzmittel zugeben und weiter 2 Minuten mischen. ...

Tabelle 2

		Zusatzmittel gemäss Beispiel					
		ohne	1	2	5	6	7
Dosierung %		–	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Mischtemperatur °C		17,0	17,5	17,5	17,5	17,0	17,5
W/Z		0,57	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Ausbreitmass (cm)		41	30	34	30	35	30
Dichte (kg/l)		2,412	2,450	2,462	2,462	2,443	2,456
Luft %		0,8	1,4	1,1	1,2	1,5	1,3
Druckfestigkeiten:							
1 Tag	%	100	279,7	244,5	279,3	257,0	326,7
	N/mm ²		4,79	11,71	13,38	12,31	15,65
7 Tage	%	100	190,5	179,0	190,2	183,5	185,3
	N/mm ²		19,95	35,72	37,94	36,6	36,97
21 Tage	%	100	155,8	151,8	153,6	160,3	154,8
	N/mm ²		27,75	42,13	42,62	44,49	42,96
35 Tage	%	100	152,6	148,1	152,0	148,4	150,5
	N/mm ²		30,3	44,72	45,9	44,81	45,46

Tabelle 3

		Zusatzmittel gemäss Beispiel					
		ohne	1	2	5	6	7
Dosierung %		–	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Mischtemperatur °C		17,0	17,5	17,5	18,0	18,0	17,5
W/Z		0,57	0,425	0,425	0,425	0,425	0,425
Ausbreitmass (cm)		40	32	37	34	47	44
Dichte (kg/l)		2,418	2,468	2,468	2,468	2,437	2,475
Luft %		0,7	0,8	0,9	1,1	1,8	0,8
Druckfestigkeiten:							
1 Tag	%	100	445,0	394,1	432,3	357,1	482,5
	N/mm ²		4,24	16,71	18,33	15,14	20,46
7 Tage	%	100	233,5	224,6	219,5	223,0	227,2
	N/mm ²		19,6	44,03	43,03	43,7	44,54
21 Tage	%	100	192,2	190,4	187,8	184,5	198,4
	N/mm ²		26,13	50,23	49,07	48,22	51,85
35 Tage	%	100	181,0	185,1	180,0	180,6	185,7
	N/mm ²		28,0	51,83	50,39	50,58	51,99

Tabelle 4

		Zusatzmittel gemäss Beispiel					
		ohne	1	2	5	6	7
Dosierung %		–	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Mischtemperatur °C		17,5	17,5	18,0	18,0	18,0	18,0
W/Z		0,57	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41
Ausbreitmass (cm)		44	30	30	30	46	33
Dichte (kg/l)		2,418	2,481	2,475	2,468	2,431	2,481
Luft %		0,6	0,8	0,6	1,0	1,5	0,6
Druckfestigkeiten:							
1 Tag	%	100	410,1	378,9	420,9	309,4	381,4
	N/mm ²		4,46	16,9	18,77	13,8	17,01
7 Tage	%	100	223,3	209,3	213,7	207,6	218,6
	N/mm ²		19,65	41,13	41,99	40,79	42,96
21 Tage	%	100	194,0	196,7	195,9	188,1	190,0
	N/mm ²		25,32	49,12	49,61	47,62	48,10
35 Tage	%	100	189,5	187,8	191,1	177,5	179,6
	N/mm ²		27,73	52,59	53,0	49,21	49,79