

(19)



(10) **LT 3519 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patento numeris: **3519**

(51) Int.Cl.⁵: **C04B 24/18,
C04B 7/00,
C04B 22/08,
C04B 14/28**

(21) Paraiškos numeris: **IP1952**

(22) Paraiškos padavimo data: **1994 06 14**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 01 31**

(45) Patento paskelbimo data: **1995 11 27**

(31,32,33) Prioritetas: **43 21 077.5, 1993 06 24, DE**

(72) Išradėjas:
**Volkhart Rudert, DE
Michael Jung, DE
Gabriela Alter, DE**

(73) Patento savininkas:
Dyckerhoff AG, Blebricher Strasse 69, 65203 Wiesbaden, DE

(74) Patentinis patikėtinis:
**Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company, Rūdninkų g. 18/2-12, 2001
Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:
**Alerginio poveikio, kurį sukelia tirpus vandenyje Cr^{VI}, esantis cementuose ir/arba
cemento turinčiuose ruošiniuose, slopinimo būdas**

(57) Referatas:

Išradimas susietas su alerginio poveikio, kurį sukelia tirpus vandenyje Cr^{VI}, esantis cementuose ir/arba cemento turinčiuose ruošiniuose slopinimo būdu, kurio esmė glūdi tame, kad išankstinių bandymų pagalba iš didelio skaičiaus prekyboje esančių ligninsulfonatų buvo rastas ligninsulfonatas, kuris patekus vandeniui į cementą ir/arba cemento turintį ruošinį norimu būdu sumažina tirpaus vandenyje Cr^{VI} kiekį, ir šis išsirinktas ligninsulfonatas yra dedamas į cementus ir/arba cemento turinčius ruošinius prieš arba po vandens pridėjimo, gaminant šviežius cemento mišinius.

Išradimas susietas su alerginio poveikio, kuri sukelia tirpus vandenyje Cr^{VI} , esantis cementuose ir/arba cemento turinčiuose ruošiniuose, slopinimo būdu, kelio užkirtimu alerginėms reakcijoms asmenims, kurie kontaktuoja su cementais ir/arba cemento turinčiais ruošiniais (chromatinė egzema).

Žinoma, kad tirpus vandenyje chromatas gali sukelti alergines reakcijas. Be to, žinoma, kad, pridedant Fe(II) sulfato. H_2O , gali būti efektyviai sumažinti Cr^{VI} kiekiai.

Geležies sulfatas (Fe(II) -sulfatas) vandeniniuose cemento mišiniuose redukuoja šešiavalentį tirpų vandenyje chromą (Cr^{VI}) iki trivalenčio chromo (Cr^{III}), tuo būdu gali būti užslopintos alerginės reakcijos 6-valenčio chromo atžvilgiu (EP Nr. 0125267 Al, EP Nr. 0160747 Al, EP Nr. 0160746 Al, EP Nr. 0133434 Al, EP Nr. 0054314 Al).

Sandėliuojant cementus ir/arba sausus cemento turinčius ruošinius prekybinius standartus atitinkančioje taroje, ilgėjant sandėliavimo laikui geležies sulfatas praranda savo kaip reduktoriaus savybes (persandėliavimo efektas). Be to, į plaučius patenkantys geležies sulfatai sukelia fibrogeninius plaučių audinio pakitimus, tuo būdu smulkiai sumalto geležies sulfato panaudojimas, žiūrint iš darbo higienos pozicijų, atrodo rizikingai.

EP Nr. 0524999 Al tirpaus vandenyje Cr^{VI} redukavimui cemento klijuose, skiediniuose ir betonuose siūlomas naudoti mangano sulfatas. Tačiau ar būtent panaudojant mangano sulfatą galima užkirsti kelią galimam sveikatai kenkiančiam geležies sulfato poveikiui, ir ar tuo būdu gali būti išspręsta persandėliavimo problema, mažų mažiausiai kelia abejonę.

5 Išradimo uždavinys yra rasti būdą, kuriuo vandens/cemento mišinyje būtų sumažintas alergijas sukeliantis tirpaus vandenyje Cr^{VI} poveikis, panaudojant priemonę, kuri sausuose cemento mišiniuose beveik neribotą laiką išsaugotų savo poveikio savybes, būtų nepavojinga iš darbo higienos pozicijų ir jos gavimas būtų nebrangus.

10 Šis uždavinys sprendžiamas pasinaudojant 1 punkto požymiais. Kitus pirmenybę turinčius išradimo patobulinimus apibūdina žemiau einantys išradimo apibrėžties punktai.

15 Pagal išradimą naudojami ligninsulfonatai. Neracionalu, kai ligninsulfonatas, dedamas į cementą ir/arba cemento turinčius ruošinius. Jį galima pridėti, pavyzdžiui, į klinkerį betarpiškai prieš arba malimo metu, į sumaltą cementą prieš arba sauso cemento mišinio gaminimo metu, arba prieš arba vandens pridėjimo į šviežią cemento mišinį metu; ligninsulfonatas gali būti pridedamas prekybinius standartus atitinkančių miltelių pavidale arba kaip tirpalas.

25 Koku būdu ligninsulfonatai veikia tirpų vandenyje Cr^{VI} , iki šiol dar nėra išsiaiškinta. Nustatyta, kad tiksliausia būtų naudoti 300 mg ligninsulfonato 1 mg Cr^{VI} su sąlyga, kad cimente yra nuo apie 0,0005 iki 0,0015 mg, esant reikalui, net iki apie 0,004 masės %, tirpaus vandenyje Cr^{VI} ; jei yra daugiau arba mažiau tirpaus vandenyje Cr^{VI} , gali būti pridedami atitinkamai suderinti ligninsulfonato kiekiai.

35 Ligninsulfonatai yra žinomi kaip lignino rūgšties druskos, medyje augančio natūralaus lignino dariniai; jie turi bazinę fenolio struktūrą, kur eterinant fenolinę OH-grupę stiprios fenolinės savybės yra neutralizuojamos. Kaip stambiamolekulinė gamtinė medžiaga lig-

ninsulfonatai yra polimeriškai nevienalyčiai; jie susideda iš įvairiais kondensacijos laipsnio molekulių mišinio, kur, pvz., nevalytų ir netaurintų pušų ligninsulfonatų molekuliniai svoriai gali būti nuo 500 iki 50000 intervale. Priešingai, techninių ligninsulfonatų iš buko medžio molekuliniai svoriai neviršija 10000. Molekulinis svoris įtakoja taurinimo procesai ir, priklausomai nuo panaudojimo, gali būti nustatyti, pvz., aukštesni ar žemesni kondensacijos laipsniai.

10

Jau daug metų ligninsulfonatai naudojami dispergavimo priemonėmis cemento mišiniams. Šiandien jie daug kur pakeisti labiau tinkamomis, geriau veikiančiomis priemonėmis. Giluminių gręžinių cemento mišiniuose naudojami, pvz., geležies ligninsulfonatai, kurie aukštesnėse temperatūrose turi reguliuoti surišimo laiką.

15

Yra žinoma, kad ligninsulfonatai natrio arba kalcio ligninsulfonatų pavidale cemento mišiniuose iš esmės veikia suskystinančiai ir sudaro oro poras, o taip pat gali įtakoti surišimo laiką, pagrindinai šie ligninsulfonatai naudojami dėl suskystinimo efekto. Tokie pardavime esantys skaitlingi ligninsulfonato tipai, kaip natrio, kalcio, geležies, chromo-geležies ir t.t. ligninsulfonatai iš esmės nėra pritaikyti tirpaus vandenyje Cr^{VI} alerginio poveikio slopinimui. Kadangi iki šiol reakcijos mechanizmas dar nėra žinomas, tai pagal išradimą išankstinių bandymų pagalba empiriškai turi būti išsiaiškinta, koks ligninsulfonato tipas efektyviai įtakoja tirpaus vandenyje Cr^{VI} redukciją. Tačiau išradimo rėmuose iš esmės buvo nustatyta, kad geležies ligninsulfonatai redukuoja Cr^{VI} efektyviau, negu kiti ligninsulfonato tipai, tuo būdu, esant tam pačiam veikimui, reikia mažesnių kiekių geležies ligninsulfonato, lyginant su kitais ligninsulfonato kiekiais.

35

Pasinaudojant sekančiais pavyzdžiais, išradimas yra detaliau paaiškinamas žemiau.

1 pavyzdys

5

I po 1 kg trijų cemento rūšių 1, 2 ir 3 sauso portlandcemento pridedami skirtingi kiekiai geležies ligninsulfonato ir po to sumaišoma su vandeniu. Paskui Cr^{VI} kiekis nustatomas analitiškai. Rezultatai pateikti žemiau esančioje I lentelėje.

10

I lentelė

1 cementas		2 cementas		3 cementas	
mgLS/ mgCr ^{VI}	Cr ^{VI} (masės %)	mgLS/ mgCr ^{VI}	Cr ^{VI} (masės %)	mgLS/ mgCr ^{VI}	Cr ^{VI} (masės %)
0	$1,37 \cdot 10^{-3}$	0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0	$3,0 \cdot 10^{-3}$
73	$0,77 \cdot 10^{-3}$	100	$0,6 \cdot 10^{-3}$	33	$1,93 \cdot 10^{-3}$
146	$0,26 \cdot 10^{-3}$			67	$1,20 \cdot 10^{-3}$
219	$0,009 \cdot 10^{-3}$			100	$0,57 \cdot 10^{-3}$
292	$<0,001 \cdot 10^{-3}$	400	$<0,001 \cdot 10^{-3}$	133	$0,41 \cdot 10^{-3}$
				200	$0,005 \cdot 10^{-3}$

15

LS=ligninsulfonatas

Išeinant iš to, kad pagal literatūrą siekiama, jog tirpaus vandenyje Cr^{VI} kiekis būtų mažesnis nei $0,1 \cdot 10^{-3}$ masės %, tai galima konstatuoti, kad 300 mg bandomojo ligninsulfonato priedo 1 mg Cr^{VI} jau užtenka šios ribinės reikšmės peržengimui.

20

2 pavyzdys

25

Kaip ir 1 pavyzdyje, į 1 kg to paties 2 cemento rūšies portlandcemento pridėti įvairūs kiekiai kalcio ligninsulfonato. Rezultatai pateikti II lentelėje.

II lentelė

Cementas be priedo	Cr^{VI} (masės %)
Cementas su 100 mg LS [*] 2/mgCr ^{VI}	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Cementas su 400 mg LS2/mgCr ^{VI}	$0,31 \cdot 10^{-3}$

*LS=ligninsulfonatas

5

Nustatyta, kad, norint pasiekti pakankamą tirpaus vandenyje Cr^{VI} alerginio poveikio slopinimą, 1 mg Cr^{VI} reikia pridėti daugiau nei 400 mg Ca-ligninsulfonato.

10 **3 pavyzdys**

15 1 kg kito portlandcemento, turinčio $1,32 \cdot 10^{-3}$ masės % tirpaus vandenyje Cr^{VI} , buvo sumaišytas su įvairių tipų ligninsulfonatais ir vandeniu, o po to buvo analizuojamas Cr^{VI} kiekis. Rezultatai pateikti III lentelėje.

III lentelė

	Su 76 mg LS/mg Cr^{VI} Cr^{VI} (masės %)	Su 300 mg LS/mg Cr^{VI} Cr^{VI} (masės %)
LS1	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-3}$
LS2	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$0,31 \cdot 10^{-3}$
LS3	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$0,60 \cdot 10^{-3}$
LS4	$0,93 \cdot 10^{-3}$	$0,23 \cdot 10^{-3}$
LS5	$0,73 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \cdot 10^{-3}$
LS6	$0,74 \cdot 10^{-3}$	$0,06 \cdot 10^{-3}$
LS7	$0,67 \cdot 10^{-3}$	$0,07 \cdot 10^{-3}$

20 *LS=ligninsulfonatas

LS1: kalcio ligninsulfonatas

LS2: natrio ligninsulfonatas

LS3: natrio ligninsulfonatas

LS4: geležies-chromo ligninsulfonatas

LS5: geležies ligninsulfonatas

LS6: kalcio ligninsulfonatas

LS7: natrio ligninsulfonatas

5 Iš III lentelės seka, jog 5, 6 ir 7 ligninsulfonato 300 mg LS/mg Cr^{VI} kiekiai yra efektyvūs, ir Cr^{VI} koncentracijos reikšmė cemente yra sumažinama žemiau $0,1 \cdot 10^{-3}$ masės % tirpaus vandenyje Cr^{VI} ribos.

10 Jei cementai arba cemento turintys ruošiniai jau turi ligninsulfonatų kitiems tikslams, reikia patikrinti, ar ir koku mastu šie ligninsulfonatai gali įtakoti tirpaus vandenyje Cr^{VI} žalingą poveikį. Pagal išradimą, esant reikalui, alerginio poveikio slopinimui reikia
15 pridėti papildomus kiekius atitinkamai veikiančio ligninsulfonato.

Pagal išradimą naudojant ligninsulfonata, tam tikromis aplinkybėmis atsirandančius pašalinius efektus, kaip
20 suskystinimas ir/arba oro porų susidarymas ir/arba surišimo laiką įtakojantis veikimas, galima reguliuoti atitinkamomis priemonėmis. Tokios rūšies priemonės yra žinomos. Pvz., suskystinantį ligninsulfonato poveikį galima eliminuoti pridėdant smulkiadispersines medžiagas. Tačiau reikia atkreipti dėmesį į tai, kad ne
25 kiekvienas ligninsulfonatas veikia suskystinančiai. Todėl kiekvienu atskiru atveju reikia patikrinti, ar atsiranda suskystinantis poveikis ir kokiais kiekiais smulkiadispersinės medžiagos šį efektą galima reguliuoti. Pavyzdžiui, naudojant ligninsulfonata LS1 pagal
30 III lentelę, 10 masės % mikrosilikato priedas, skaičiuojant cemento svoriui, kompensuoja suskystinantį poveikį. Naudojant LS3 pagal III lentelę, norint kompensuoti suskystinantį ligninsulfonato poveikį, užtenka
35 5 masės % mikrosilikato. Geležies ligninsulfonato LS5 pagal III lentelę atveju suskystinančio poveikio nėra,

tuo būdu reologinis kompensavimas šiuo atveju nebūtinai.

4 pavyzdys

5

Iš žemiau pateikto pavyzdžio seka, kad ligninsulfonato poveikis yra ir tuo atveju, kai į pardavime esančius produktus, pridedant vandeni, kartu yra pridedamas ir ligninsulfonatas. Į dviejų rūšių statybines medžiagas, klijus plytelėms ir skiedinį plyšių užtaisymui pridėjus LS, buvo nustatomas tirpus vandenyje Cr^{VI} prieš ir po geležies ligninsulfonato pagal III lentelę pridėjimo. Gauti rezultatai pateikti žemiau esančioje IV lentelėje.

15

IV lentelė

Klijai plytelėms		Skiedinys plyšių užtaisymui	
mgLS* /mgCr ^{VI}	Cr ^{VI} (masės %)	mgLS /mgCr ^{VI}	Cr ^{VI} (masės %)
0	$0,5 \cdot 10^{-3}$	0	$0,35 \cdot 10^{-3}$
200	$0,23 \cdot 10^{-3}$	286	$0,1 \cdot 10^{-3}$
400	$0,05 \cdot 10^{-3}$	571	$0,05 \cdot 10^{-3}$

*LS=ligninsulfonatas

20

Pagal išradimą cemento turintys ruošiniai yra, pvz., skiedinys, klijai plytelėms, skiedinys plyšių užtaisymui, tinkas arba panašūs.

25

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Alerginio poveikio, kurį sukelia tirpus vandenyje Cr^{VI} , esantis cementuose ir/arba cemento turinčiuose ruošiniuose, slopinimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad išankstinių bandymų pagalba iš didelio skaičiaus prekyboje esančių ligninsulfonatų buvo rastas ligninsulfonatas, kuris, patekus vandeniui į cementą ir/arba cemento turintį ruošinį, norimu būdu sumažina tirpaus vandenyje Cr^{VI} kiekį, ir šį išsirinktą ligninsulfonata deda į cementus ir/arba cemento turinčius ruošinius prieš arba po vandens pridėjimo, gaminant šviežius cemento mišinius.
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad naudoja geležies ligninsulfonata.
3. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad deda nuo 200 iki 400 mg/mg Cr^{VI} geležies ligninsulfonato.
4. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad naudoja kalcio ligninsulfonata.
5. Būdas pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad deda nuo 200 iki 500 mg/mg Cr^{VI} kalcio ligninsulfonato.
6. Būdas pagal vieną ar kelis iš 1-6 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad ligninsulfonato suskystinančio poveikio kompensavimui papildomai prideda smulkiadispersinių surišančių vandenį papildomų medžiagų.
7. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad prideda nuo 1 iki 10 svorio % smul-

kiadispersinės silicio rūgšties (mikrosilikato), skaičiuojant cemento kiekiui.

5 8. Būdas pagal 6 ir/arba 7 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad prideda nuo 1 iki 20 svorio %
smulkiadispersinio kalcio karbonato, skaičiuojant ce-
mento kiekiui.

10 9. Būdas pagal vieną ar kelis iš 1-8 punktų, b e s i -
s k i r i a n t i s tuo, kad prideda žinomo sustingimo
pagreitintojo.

15 10. Būdas pagal 9 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad kaip sustingimo pagreitintoją prideda kalcio
formiatą.

20 11. Būdas pagal vieną ar kelis iš 1-10 punktų, b e s i -
s k i r i a n t i s tuo, kad ligninsulfonatą prideda
prieš ar klinkerinio malimo metu.