

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

212 125 B

(21) A bejelentés ügyszáma: 801/89

(22) A bejelentés napja: 1989. 02. 17.

(30) Elsőbbségi adatok:
0384/88 1988. 02. 18. AT

(51) Int. Cl.⁶

C 04 B 16/00

C 04 B 16/02

(40) A közzététel napja: 1991. 06. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1996. 02. 28.

(72) Feltalálók:

Kirchmayer, Karl, Vöcklabruck (AT)
Watzka, Bruno, Vöcklabruck (AT)
Miko, Hans-Jürgen, Unterweikersdorf (AT)
Hüttner, Gerhard, Zipf (AT)

(73) Szabadalmas:

Eternit-Werke Ludwig Hatschek Ag.,
Vöcklabruck (AT)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54) **Eljárás cellulózrostok kezelésére, valamint rostos cementtermékek és előállításukra alkalmas keverékek**

(57) KIVONAT

A találmány eljárást ismertet cellulózrostok, elsősorban nyersrost, vizes szuszpenzióval finoman elosztott, előnyösen kondenzált, kovással történő kezelésére, amelynél a cellulózrostokból pH = 10–13 értékű lúgos oldatban 5–30 g/l szilárdanyag tartalmú szuszpenziót készítenek, a szuszpenzióhoz 200–300 tö-

meg% kovássavat adnak, és polielektrolit adagolásával történő elosztása után a rostokon és adott esetben a rostokban fixálják.

A találmány továbbá rostos cementtermékekre és előállítására alkalmas keverékekre is vonatkozik, amely a találmány szerint kezelt cellulózrostot tartalmazza.

A találmány tárgya eljárás cellulózrostok kezelésére, valamint rostos cementtermék és előállítására alkalmas keverék.

A találmány tárgya közelebbről eljárás cellulózrostok, elsősorban nyers rost vizes szuszpenzióban finoman eloszlatott, elsősorban kondenzált kovasavval történő kezelésére, valamint az így kezelt rostok felhasználásával előállított rostos cementtermék és előállítására alkalmas keverék.

A finoman eloszlatott kovasav és a kondenzált amorf kovasav, amely különböző kohászati eljárások során poralakú melléktermék formájában keletkezik, rostos cementtermékek előállításánál történő alkalmazása ismert. Ismert továbbá különböző cellulózrostok, így nyers rost rostos cementtermékekben történő felhasználása, ahol a kezeletlen cellulózrostok feladata, hogy a nedves előállítási eljárás során szűrőrostként gondoskodjanak a cement visszatartásáról.

Így például a GB 2 171 689 számú szabadalmi leírás könnyű súlyú kalcium-szilikát terméket ismertet, amely cellulózpulpot, kovasavat, vallasztonitot és szerves szilikon vegyülettel kezelt rövid akril szálakat tartalmaz.

A GB 2 151 271 számú szabadalmi leírás olyan tűzálló panelt ismertet, amely fenyőfából nyert cellulóz-szálás kötőanyagot, meszet, szilícium-dioxidot, perlitet és ásványi kötőanyagot tartalmaz.

A HU 196 044 számú szabadalmi leírás olyan szárazhabarcsot ismertet, amely darabosított és rostosított nádat, méshidrátot, perlitet és azbeszt rostokat, valamint kötőanyagként vízüveget és kötőgyorsítóként nátrium-szilikofluoridot tartalmaz.

A cellulózrostok tulajdonságai azonban a cementtermékek vonatkozásában nem mindig kielégítő. Ismert ezért több olyan eljárás, amelyben a rostos cementtermékekhez alkalmazandó cellulózrostokat tulajdonságaik javítása érdekében előkezelik. Ennek során például a cellulózrostokat fa védőanyaggal itatják át, kovasav oldattal kezelik, vagy a rostokra tercierfoszfátokat visznek fel.

A GB 2 170 234 számú szabadalmi leírás szerint a rostos cementtermékekhez alkalmazott rostos anyagot és más erősítőanyagot amorf kondenzált kovasavval kezelnek. Ezt a kovasavat kovasav-füstnek is nevezik, és angol neve szerint CSF, illetve német neve szerint KSS rövidítéssel jelölhető. Az ismert eljárás szerint üveg-, szén- vagy fémrostokat, valamint szerves rostokat kezelnek, cellulózrostok kezelését azonban nem említik. A kezeléshez a rostokat KSS szuszpenzióba viszik, de további lehetőségként említik a permetezést vagy a szuszpenzió hengerléssel történő felvitelét.

A KSS részecskének a rostok közötti térbe történő jobb behatolása érdekében – a GB 2 170 234 számú szabadalmi leírás gyakorlatilag csak üvegrost termékekre (Rovings) vonatkozik – a KSS szuszpenzió előnyösen mintegy 0,5–40 tömeg% diszpergálószer tartalmaz a szokásos cementfolyósító formájában. Utalnak arra, hogy szükség van a KSS részecskének a rostköteg rostok közötti terében történő jó behatolására, és nagymennyiségű KSS részecske tapad meg a szálak felületén.

Ha a fenti eljárást cellulózrostokra alkalmazzuk, azt tapasztaljuk, hogy nem biztosítható kielégítő mennyiségű KSS részecskének a szálak felületén történő megtapadása.

5 Meglepő módon azt találtuk, hogy a szálakon nagyon jó tapadás érhető el, ami a szálak teljes bevonásáig terjedhet, ha a cellulózrostokat lúgosan előkezeljük.

A találmány szerinti eljárás jellemzője tehát, hogy a cellulózrostokból pH = 10–13 értékű lúgos oldatban 5–10 30 g/l szilárdanyag tartalmú szuszpenziót készítünk, a szuszpenzióhoz 200–300 tömeg% kovasavat adunk, és polielektrolit adagolásával történő elosztása után a rostokon és adott esetben a rostokon fixáljuk.

15 Feltehető, hogy a cellulózrostok felületén és belsejében egy fixálási reakció játszódik le. Jó eredmények érhetők el polielektrolit adagolása nélkül is, előnyösebb azonban, ha lúgos közegben pelyhesedő polielektrolitot alkalmazunk, amely a cellulózrostokon megkötődik, és KSS részecskéket ragad magával.

20 Különösen előnyösnek bizonyult, ha a lúgos oldatban kalcium-ionok találhatóak, amelyek mennyisége előnyösen 800–1200 mval. Feltehető, hogy a cellulózrostokon és az oldatban kalcium-szilikát képződik, ami ugyancsak a cellulózrostok jobb bevonásához vezet.

25 Pelyhesedő polielektrolitként előnyösen valamely anionos polielektrolitot alkalmazunk. Anionos polielektrolitként előnyösen legalább egy, vízben oldható vagy emulgeálható polimert, így alginátot, poliakrilátot, poliakrilamidot, polivinilalkoholt, poliszacharidot vagy polipeptidet alkalmazunk.

30 Különösen előnyösek a vízben oldható, legalább részben elszappanosított poliakrilamid és akrilát-kopolimer emulziók.

A hígított rost/cement szuszpenzió flokkuláltatására szolgáló polielektrolitok ismertek.

35 A találmány szerinti cellulózrost kezelés során a szuszpenzió szilárdanyag tartalmát 5–30 g/l értékre állítjuk.

Finoman eloszlatott kovasavként előnyösen a kereskedelmi forgalomban megtalálható kondenzált, amorf kovasavat alkalmazzuk, amelynek SiO₂-tartalma 70–90 tömeg%, fajlagos felülete 10–25 m²/g, ahol a kovasav/cellulózrost tömegarány előnyösen 2:1–3:1.

40 A cellulózrostok ismert módon fából vagy egy-nyári növények szárából, így lenből, szizálból vagy kenderből állíthatók elő.

45 Nyersrostként előnyösen alkalmazható az erdei fenyőből előállított szulfát nyersrost. A nyersrostot a lúgos oldatban történő szuszpendálás előtt és/vagy alatt előnyösen 18–60 °SR, elsősorban 25–40 °SR méretre 50 őrljük. Eljárhatunk úgy is, hogy a lúgos oldatban őrt anyagot viszünk be, de előnyösebb, ha a nyersrostot a lúgos oldatban aprítjuk. Lúgos oldatként előnyösen a rostos cement nedves berendezésben keletkező úgynevezett gépi vizet alkalmazzuk, amely megközelítően az

55 alábbi ionösszetételt mutatja:

2000–4000 mVal Na⁺

3000–8000 mVal K³

800–1200 mVal Ca⁺⁺

3000–8000 mVal SO₄⁻

60 a bepárlási maradék 2–25 g/l.

Meglepő módon azt találtuk, hogy a találmány szerinti eljárással a cellulózrostok vonatkozásában lényegesen nagyobb lúgos stabilitás érhető el, mint abban az esetben, ha a szuszpenzió közegeként vezetéki vizet alkalmazunk.

Megfelelő flokkuláló vagy retenciós szer alkalmazása esetén elérhető az is, hogy a KSS behatol az üreges cellulózrostok belsejébe.

A találmány szerinti eljárás egyik különösen előnyös megvalósítási módja a következő:

- A nyersrostot lúgos sóoldatban őröljük (őrlés foka 30–60 °SR), anyagkoncentráció 1–3 tömeg%.
- A KSS-t lúgos sóoldatban vagy részben semlegesített szennyvízben szuszpendáljuk, szilárdanyag tartalom 5–20 tömeg%.
- A KSS szuszpenziót az őrölt nyersrost szuszpenziójához adjuk (KSS mennyiség a száraz nyersrostra vonatkoztatva 200–300 tömeg%).
- Az elegyet intenzíven kevertetjük (2–8 perc).
- 0,005–0,1 tömeg% mennyiségben megfelelő, lúgos közegben hatékony flokkuláló vagy retenciós szert adagolunk.
- Az elegyet intenzíven kevertetjük (1–2 perc).

A lúgos sóoldat Ca^{++} koncentrációja mintegy 1000 milliekvivalens.

Az 1. példában a találmány szerinti KSS kezelés hatását vizsgáljuk a kezelt cellulóz szálaból előállított papírlap (60 g/m²) több, egymást követő vizsgálati ciklusból álló öregedési vizsgálattal meghatározott szakítószilárdsága alapján. A vizsgálati ciklus a következő részekből áll:

A találmány szerint előkezelt rostokból lúgos sóoldatban szuszpenziót képzünk, a szuszpenziót zárt edényben 60 °C hőmérsékleten tároljuk (72 óra), szűrjük, friss levegőn 60 °C hőmérsékleten szárítjuk (24 óra). Minden ciklus után papírlapot képzünk, és meghatározzuk a szakítószilárdságát. °SR (Schopper–Riegler-fok): Ld. Dr. Vámos György, Katona Tamás, Papíripari Kézikönyv, 517. old., Műszaki Könyvkiadó, Bp.

1. példa

a) 511 g fehérítetlen szulfát nyersrostot 5 liter gépi vízben (telített ipari víz a rostos cementtermelésből, pH = 12,5) veszünk fel, majd 4 óra elteltével további 18 liter gépi vízzel elegyítjük, és laboratóriumi hollandierben 35 °SR értékig őröljük.

1000 g KSS-t keverőberendezésben 4000 ml gépi vízben szuszpendálunk. Egy liter nyersrost szuszpenziójához 220 g KSS szuszpenziót adunk, és az elegyet a keverőberendezésben 5 percen keresztül intenzíven kevertetjük. Ezután 5 ml 0,2 tömeg%-os Caartaretin 532 (anionos poliakrilamid retenciós szer) oldatot adunk hozzá, és további 2 percen keresztül intenzíven kevertetjük.

Az így kapott szuszpenziót gépi vízzel 10 g/l nyersrost tartalomra hígítjuk, és a megadott öregedési vizsgálatnak vetjük alá. Összehasonlító anyagként az azonos flokkulálószer adagolása mellett KSS-sel kezelt és vezetéki vízben 35 °SR értékre őrölt nyersrostot használjuk. A mért szakítószilárdsági indexet (Nm/g) az alábbi táblázatban adjuk meg:

Vizsgálati ciklus	Találmány szerinti	Összehasonlító
0	142	138
4	99	53
10	72	16

b) Az a) pontban megadott módon nyersrostot őrölünk, és KSS-sel kezelünk, azzal a különbséggel, hogy gépi víz helyett a nyersrost és KSS szuszpenziók előállításához tisztítóberendezésből származó, részben semlegesített szennyvizet (pH = 10,5; össz sótartalom 2 g/l) alkalmazunk. A lúgos stabilitás vizsgálatához ugyancsak ezt a vizet alkalmazzuk. A mért szakítószilárdság indexet (Nm/g) az alábbi táblázat mutatja:

Vizsgálati ciklus	Találmány szerinti	Összehasonlító
0	150	138
4	93	53
10	62	16

A mérési eredményekből látható, hogy a találmány szerinti lúgos sóoldatban KSS-sel kezelt cellulózrostokból készített papírlap szakítószilárdsága, és így a cellulózrostok lúgos stabilitása lényegesen nagyobb, mint vezetéki víz alkalmazása esetén.

A 2. és 3. példában a találmány szerinti eljárást és az így kapott cellulózrostok cementtermékké történő feldolgozását mutatjuk be.

2. példa

a) 300 kg fehérítetlen szulfát nyersrostot 9700 liter gépi vízben (mélynyomógép körfolyamatából túlfolyott víz) szuszpendálunk, és 35 °SR méretig őröljük. Az őrölt nyersrost szuszpenzióját (anyagtartalom 3 tömeg%) 2500 KSS gépi vízben felvett szuszpenziójával (1 tömegrész KSS 4 tömegrész gépi vízre számolva) elegyítjük, és 15 percen keresztül intenzíven kevertetjük. Ezután 120 liter 1 tömeg%-os Cartaretin 532 oldatot adunk hozzá, és további 5 percen keresztül intenzíven kevertetjük. Az így előkezelt nyersrostot tárolókádba juttatjuk.

b) 1767 kg kezelt nyersrost szuszpenziót turbókeverőre adagolunk, és hozzáadunk 24 kg 25 tömeg%-os sztirol-arilát diszperziót és 800 l gépi vizet, és 3 percen keresztül lassú keverővel kevertetjük, miközben 110 kg mészkölszetet és 560 kg 276-os Portland cementet adunk hozzá. Az elegyet 5 percen keresztül kevertetjük, átszivattjuk, és mélynyomógép tárolókádjába juttatjuk. Ott a szokásos módon préseljük, és formálöhengerrel a kívánt vastagságban tekerceseljük. A keletkező henger formájú darabot felvágjuk, kiterítjük, és kívánt méretű lemezekre vágjuk. Lemezekre helyezük, felhalmozzuk, majd 20 percen keresztül 300 bar nyomással préseljük.

3. példa

a) 300 kg fehérítetlen szulfát nyersrostot a 2a) példában megadott módon gépi vízben felvesszünk, és KSS-sel és flokkulálószerrel kezeljük.

b) 1767 kg fenti szuszpenziót turbókeverőbe ada-

golunk, és 500 kg szuszpenzióval 3 percen keresztül kevertetjük. A szuszpenzió előállításához 200 kg poli-
etilénszálát és 80 kg PVA-szálát 9720 liter gépi vízben
felvesszünk. Ezután 24 kg 25 tömeg%-os sztírol-akrilát
diszperziót és további 300 liter gépi vizet adunk hozzá,
és az elegyet további 3 percen keresztül kevertetjük.
Ezután lassan forgó keverőberendezésbe juttatjuk, ahol
110 kg mészkőliszttel és 560 kg 275-ös Portland ce-
menttel elegyítjük. 5 percen keresztül kevertetjük,
majd mélynyomógép tárolókádjába szivattyúzzuk. Ott
a fent ismertetett módon rostos cementlapokat állítunk
elő, és ezt ismert módon hullámlemezzé formáljuk.

A találmány szerinti KSS-sel kezelt cellulózsálak
nagy felületet és rostos cementtermékek előállításánál al-
kalmazott nedves eljárás során nagy cementvisszatartó
képességet mutatnak. Emellett a cementmátrixban olyan
nagy szilárdságot mutatnak, hogy a találmány szerinti ros-
tos cementtermékekben, amelyet a találmány szerinti KSS-
sel kezelt cellulózsálakból állítunk elő, nincs szükség a szo-
kásos nedves eredetű erősítőszálak alkalmazására.

Természetesen ezek alkalmazása nem kizárt. A talál-
mány szerinti rostos cementtermékek ezenkívül tartal-
mazhatnak szintetikus szervesen szájakat, így ásványi
gyapotot, üvegszálát, grafitszálát vagy acélszálát. Szerves
erősítőszálként alkalmazhatók például szintetikus szájak,
így poliészter, polivinil, polivinilalkohol, polietilén, poliprop-
ilén, poliakrilnitril és poliakrilamid szájak és szájkötegek.

A találmány szerinti rostos cementtermékek előállít-
ásához alkalmazott kiindulási keverék a fentiekén kí-
vül a szokásos adalékanyagokat is tartalmazhatja, pél-
dával töltőanyagot, így csillámot, vermikulitot, kovaföl-
det, perlitet, duzzadóanyagot, diatómaföldet és őrlt
kvarcot, kovasavtartalmú homokot és repülőhamut,
színezőanyagot, vízzáróanyagot, kötés- és keménye-
dés-gyorsító anyagot, így kalcium-kloridot és alumíni-
um-szulfátot, flokkulálószeret és diszpergálószeret, szű-
rőanyagot, így Wollastonit-kristályt, szerves és szerves-
tlen plasztifikátort és rostdiszpergálószeret, például hid-
rofil szervesen kolloid részecskéket, így 100 m²/g-nál
nagyobb fajlagos felületű hidrofil-kovasavat, valamint
kezelt vagy kezeletlen kolloid részecskéket.

A kiindulási anyag komponenseinek mennyisége a
szokásos határok között változtatható. Alkalmazható
például olyan kiindulási anyag, amely szárazanyagra
vonatkoztatva 5–30 tömeg% rostot, 15–50 tömeg%
KSS-t, 20–80 tömeg% meszet és/vagy víz jelenlétében
meszet leadó anyagot (így Portland cementet), vala-
mint 0–40 tömeg% adalékanyagot tartalmaz.

A találmány szerinti rostos cementtermékek előállít-
ásához azonban alkalmazhatunk olyan kiindulási ele-
gyet is, amelyben a találmány szerint KSS-sel kezelt
cellulóz rostok mennyisége a szárazanyagra vonatkoz-
tatva 5 tömeg% alatt van.

A találmány szerinti rostos cementtermékek a szo-
kásos eljárás, például nedves eljárás során zöld forma-
testet képeznek, amely – előnyösen préseléssel és meg-
emelt hőmérsékleten – kikeményíthető. Ehhez alkal-

mazható például autoklávozás vagy előkeményítés,
100–240 °C, előnyösen 130–190 °C közötti hőmérsék-
leten. Az előkeményítést előnyösen 20–100 °C közötti
hőmérsékleten, 60–100% relatív nedvességtartalom
mellett 6–24 órán keresztül végezzük.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás cellulózrostok, elsősorban nyersrost, vizes
szuszpenzióban finoman eloszlott, előnyösen kondenz-
ált, kovasavval történő kezelésére, *azzal jellemezve*,
hogy a cellulózrostokból pH = 10–13 értékű lúgos oldat-
ban 5–30 g/l szilárdanyag tartalmú szuszpenziót készí-
tünk, a szuszpenzióhoz 200–300 tömeg% kovasavat
adunk, és polielektrolit adagolásával történő eloszlata-
s után a rostokon és adott esetben a rostokban fixáljuk.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemez-
ve*, hogy 800–1200 milliekvivalens kalciumion tartal-
mazó lúgos oldatot alkalmazunk.
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *az-
zal jellemezve*, hogy polielektrolitként anionos poli-
elektrolitot alkalmazunk, előnyösen a szuszpenzióra
vonatkoztatva 0,005–1 tömeg% mennyiségben.
4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás,
azzal jellemezve, hogy polielektrolitként legalább egy, víz-
ben oldható és vízben emulgeálható polimer alkalmazunk.
5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*,
hogy polielektrolitként legalább egy alginátot, poliakri-
látot, poli(akril-amidot)-ot, poli(vinil-alkohol)-t, poli-
szacharidot vagy polipeptidet alkalmazunk.
6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*,
hogy polielektrolitként vízben oldható, legalább részben
elszappanosított poli(akril-amid)-ot alkalmazunk.
7. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemez-
ve*, hogy polielektrolitként akrilát-kopolimer emulziót
alkalmazunk.
8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás,
azzal jellemezve, hogy 70–90 tömeg% SiO₂-tartalmú
kovasavat alkalmazunk.
9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás,
azzal jellemezve, hogy 10–25 m²/g fajlagos felületű
amorf kovasavat alkalmazunk.
10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás,
azzal jellemezve, hogy a lúgos oldatban történő szusz-
pendálás előtt és/vagy közben 18–60 °SR, előnyösen 25–
40 °SR méretre őrlt nyersrostot alkalmazunk.
11. Az 1–10. igénypontok bármelyike szerinti eljá-
rás, *azzal jellemezve*, hogy erdei fenyőből előállított
szulfát nyersrostot alkalmazunk.
12. Rostos cementtermék előállítására alkalmas ke-
verék, *azzal jellemezve*, hogy 1–11. igénypont szerinti
kezelt cellulózrostot tartalmaz a szokásos komponen-
sek mellett.
13. Rostos cementtermék, *azzal jellemezve*, hogy
1–11. igénypont szerint kezelt cellulózrostot tartalmaz
a szokásos komponensek mellett.