



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

205 429

Int.Cl.³

3(51) C 04 B 43/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 04 B/ 2404 615

(22) 04.06.82

(44) 28.12.83

(71) siehe (72)

(72) BROECKER, THOMAS, DIPL.-PHYS.; DD;

(73) siehe (72)

(74) GERHARD STEINDORF VEB KOMBINAT MEDIZIN- U. LABORTECHNIK LEIPZIG 7035 LEIPZIG
F.-FLEMMING-STR. 43/45

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND VERARBEITUNG EINES HOCHTEMPERATURBESTÄNDIGEN
WÄRMEISOLATIONSSCHAUMSTOFFES**

(57) Ziel der Erfindung ist, das Verfahren – so zu verbessern, daß dieser Stoff, ohne erst zu einem Halbfabrikat verarbeitet werden zu müssen, sofort seine endgültige Gestalt erhalten kann. Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß eine in einem ersten Vorratsbehälter gelagerte, saure, wäßrige Lösung und eine in einem zweiten Vorratsbehälter gelagerte Suspension aus einem zweiwertigem Metallcarbonat und Wasser vor der Verarbeitung aufgerührt, danach über jeweils ein Verschlußventil und zur genauen Dosierung von jeweils einer Präzisionszahnradpumpe zu einer Zweikomponentenpistole gefördert und aus dieser mittels eines gasförmigen Druckmediums in die mit dem Wärmeisolationsschaumstoff zu füllenden Räume oder Formen geblasen werden. Der sauren wäßrigen Lösung des Metallphosphates werden Zuschlagstoffe wie Glasfasern, Schaumglasgranulat, Perlitgranulat, Kaolin u. ä. beigemengt, während die zur Herstellung des Metallphosphates notwendigen Metalloxide und -hydroxide, Zinkoxid, Magnesiumoxid und Aluminiumoxid und das Metallcarbonat Calciumcarbonat sind.

240461 5

-1-

Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung eines hochtemperaturbeständigen Wärmeisolationsschaumstoffes

Internationale Patentklassifikation: C 04 B, 43/00

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung eines hochtemperaturbeständigen, schäumbaren, anorganischen Wärmeisolationssstoffes, wie er von den unterschiedlichsten Industriezweigen zur Wärmeisolierung verwendet wird. So ist sein Einsatz zur Isolierung von Wärmeschranken, Kühleinrichtungen, Kühlwaggons, Bauten u. a. Einrichtungen bekannt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

In der US-Patentschrift 3 148 996 ist ein anorganischer, temperaturbeständiger, schäumbarer Stoff beschrieben, der aus einem saurem Metallphosphat, feinpulvrigen Calciumsilicat, Wasser als Bindemittel und Calciumcarbonat als Schäummittel hergestellt wird. Das nach dem Schäumen entstandene Produkt weist eine Dichte von 290 kg/m^3 auf.

In der US-Patentschrift 3 330 675 wird ein schäumbarer Stoff vorgestellt, der anstelle des Calciumsilikats eine basische Verbindung enthält, welche die freie P_2O_5 -Bindungen neutralisiert. Das geschäumte Produkt hat eine Dichte von mindestens 410 kg/m^3 . In beiden Fällen wird mit stöchiometrischen Mengen, d. h. das Äquivalentverhältnis ist gleich 1, gearbeitet, um ein Aushärten des Phosphatgemisches zu erreichen. Wegen der relativ langen Aushärtezeit lassen sich diese Schaumstoffe nicht an Ort und Stelle und in der endgültigen Form verarbeiten. Es können damit nur Halbfabrikate wie Profile, Quader u. a. hergestellt werden, aus denen dann die gewünschten Formstücke anzufertigen sind.

Als weiterer Nachteil kommt die wegen der hohen Dichte bedingte geringe Wärmedämmung hinzu.

In der BRD-AS 2 756 198 wird ein Verfahren zur Herstellung und Verwendung eines anorganischen Schaumstoffes als Wärmeschutzmaterial auf der Basis von Metallphosphaten erläutert. Demzufolge wird eine wäßrige saure Lösung eines Metallphosphates mit einem in bestimmten Grenzen variablen Atomverhältnis von Metallen zu Phosphor und einem gleichfalls in bestimmten Grenzen variablen Äquivalentverhältnis mit einem basischen Metallcarbonat zu einem Schaumstoff geschäumt. Die Dichte dieses Schaumstoffes beträgt 150 kg/m^3 .

Auf Grund der Mischungsbedingung ist die Herstellungstechnologie dieses Schaumstoffes umständlich und unpraktisch. Die zu verarbeitenden Mengen sind vorher genau zu berechnen, da eine Unterbrechung des Verarbeitungsvorganges nicht vorgenommen werden darf. Ebenso nachteilig ist, daß dieser Schaumstoff nur vergossen werden kann und eine Verarbeitung in horizontaler oder nach oben geneigter Lage nicht möglich ist.

Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist die Herstellung und Verarbeitung eines hochtemperaturbeständigen Wärmeisolationsschaumstoffes verfahrensmäßig so zu vereinfachen und verbessern, daß dieser Stoff, ohne erst zu einem Halbfabrikat verarbeitet werden zu müssen, sofort seine endgültige Gestalt erhalten kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Der Erfindung lag die Aufgabe zur Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung und Verarbeitung eines hochtemperaturbeständigen, schäumbaren, anorganischen Wärmeisolationsschaumstoffes zugrunde, das keiner umfangreichen Vorbereitungsarbeiten bedarf, jederzeit, selbst in kurzen Intervallen, unterbrechbar und sofort wieder fortführbar ist, eine Verarbeitung des Schaumstoffes auch in horizontaler Lage und in den verschiedensten Neigungen gestattet und dessen Schaumstoff bei geringer Dichte eine hohe Wärmedämmung aufweist.

Erfindungsgemäß ist diese Aufgabe dadurch gelöst worden, daß eine in einem ersten Vorratsbehälter gelagerte saure wäßrige Metallphosphatlösung und eine in einem zweiten Vorratsbehälter gelagerte Suspension aus einem zweiwertigen Metallcarbonat und Wasser vor der Verarbeitung aufgerührt, danach über jeweils ein Verschlußventil und zur genauen Dosierung von jeweils einer Präzisionszahnradpumpe zu einer Zweikomponentenpistole gefördert und aus dieser mittels eines gasförmigen Druckmediums in die mit dem Wärmeisolationsschaumstoff zu füllenden Räume oder Formen geblasen werden, wobei der sauren wäßrigen Lösung des Metallphosphates Zuschlagstoffe wie Glasfasern, Schaumglasgranulat, Perlitgranulat, Kaolin u. ä. beigemischt werden, das Gemisch von Metallphosphat durch Umsetzung von 75 %iger Ortho-

Phosphorsäure mit zwei- und mehrwertigen Metalloxiden und -hydroxid hergestellt wird, die Metalloxide Zinkoxid und Magnesiumoxid und das Hydroxid Aluminiumhydroxid sind und das Metallcarbonat Calciumcarbonat ist und zur Ansäuerung des Metallphosphates geringe Mengen verdünnter Schwefelsäure, vorzugsweise 0.01 Masseteil bis 0.1 Masseteil auf 100 Masseteile Metallphosphatlösung, zugesetzt werden. Die schäumfähigen Mischungen der Metallatome von Aluminium, Magnesium und Zink zu den Phosphoratomen liegen in einem Verhältnis von 0.6 bis 0.9, während das Verhältnis bei Zugabe von Calcium um einen Betrag von 0.25 bis 0.45 größer wird, das Verhältnis der Äquivalentmassen der Metalle zum Phosphat einen Wert von 0.4 bis 0.75 hat und bei Zugabe des Calciums um einen Wert von 0.17 bis 0.30 ansteigt.

Drei Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Die im wesentlichen aus einer sauren wäßrigen Lösung eines Gemisches von Metallphosphaten bestehende Schaumstoffkomponente A und die im wesentlichen aus Calciumcarbonat und Wasser bestehende Schaumstoffkomponente B sind in separaten Vorratsbehältern gelagert. Beide Behälter sind jeweils mit einem Verschlußventil versehen, denen wiederum je eine Präzisionszahnradpumpe nachgeschaltet ist.

Die von den Pumpen ausgehenden Leitungen münden in eine Zweikomponentenpistole, die mit einem Druckmittelbehälter verbunden ist. Zum Aufrühren der Komponenten A und B, ist jeder Vorratsbehälter mit einer Rührereinrichtung versehen.

Wesentlich bei der Herstellung sowohl lagerfähiger Einzelgemische als auch des schäumfähigen Gemisches A + B ist die Einhaltung bestimmter Mischungsverhältnisse.

Dabei bilden folgende quantitative Zusammenhänge die Grundlage:

240461 5 - 5 -

1. Das Verhältnis der Anzahl der Metallatome zu den Phosphoratomen (Me/P-Verhältnis)

$$\text{Me/P} = \frac{M_i}{P_j} \quad (1.)$$

$$M_i = \sum_{i=1}^p \frac{m_i \cdot n_i}{m_{M_i}} \quad (1. a)$$

$$P_j = \sum_{j=1}^r \frac{m_j \cdot n_j}{m_{M_j}} \quad (1. b)$$

$m_{i,j}$ - Masse der Verbindung i,j

$n_{i,j}$ - Anzahl der Metall (i)- bzw. Phosphor(j)atome in der Verbindung i,j

$m_{M_{i,j}}$ - molare Masse der Verbindung i,j

2. Das Verhältnis der Wertigkeit der Metalle zu der Wertigkeit des Phosphors (Äquivalent-Verhältnis, Ä-Verhältnis)

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i,j=1}^{p,r} \frac{M_i \cdot W_i}{P_j \cdot W_j}}{1} \quad (2.)$$

$W_{i,j}$ - Wertigkeit des Metalles (i) bzw. des Phosphors (j) in der Verbindung i,j

Zur besseren Kennzeichnung unterscheidet man noch zwischen folgenden Werten:

Me/P_1 - Me/P-Verhältnis der Komponente A

Me/P_2 - Me/P-Verhältnis des Gemisches A+B

$\bar{A}_1$ - Äquivalentverhältnis der Komponente A

$\bar{A}_2$ - Äquivalent-Verhältnis des Gemisches A+B

sowie zwischen

$$\Delta \text{ Me/P} = \text{Me/P}_2 - \text{Me/P}_1 \quad (3.)$$

und

$$\Delta \ddot{A} = \ddot{A}_2 - \ddot{A}_1 \quad (4.)$$

Diese oben beschriebenen Verhältnisse, sowie deren Δ -Werte müssen in einem bestimmten Bereich liegen, um ein Schäumen mit parallelem Aushärten des Metallphosphates zu gewährleisten.

Als günstiger Bereich dafür hat sich ein Me/P_1 -Wert im Bereich von 0,6 bis 0,9 und ein $\ddot{A}_1$ -Wert von 0,4 bis 0,75 herausgestellt. Die Δ -Werte verlaufen dabei in entgegengesetzter Richtung; $\Delta \text{ Me/P}$ von 0,45 bis 0,25 und $\Delta \ddot{A}$ von 0,30 bis 0,17.

Von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften des Schaumstoffes ist die Menge des Wassers, die zugegeben wird. Hier sind zwei entgegengesetzt wirkende Tendenzen zu beachten.

1. Mit steigendem Me/P_1 -Wert nimmt die Viskosität der Komponente A und damit die Tendenz zum selbständigen Aushärten zu. Für große Me/P_1 -Werte werden aber geringe Mengen der Komponente B für ein paralleles Schäumen und Aushärten benötigt.
2. Niedrige Me/P_1 -Werte ergeben eine niedrige Viskosität und damit eine stabile wäßrige Metallphosphatlösung. Zum Schäumen und Aushärten wird jedoch eine größere Menge von B benötigt.

Da das Verhältnis Metallcarbonat zu Wasser mit 1: 2 für die Komponente B feststeht (geeignete Viskosität), ein zu hoher Wasseranteil den Schaum vor dem endgültigen Verfestigen schrumpfen läßt und sich damit solche Eigenschaften wie Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Temperaturbeständigkeit verschlechtern,

240461 5 - 7 -

entstehen für die $Me/P_1 - \Delta Me/P$ - und $\bar{A}_1 - \Delta \bar{A}$ - Intervalle diese einschränkenden Bedingungen. Der Masseanteil des Wassers zur Masse des Gesamtmetallphosphates liegt dadurch in einem Bereich von 25 bis 45 zu 100.

Das Variationsintervall einschließlich des prozentualen Wasseranteiles ist in Abbildung 1 (Me/P) und Abbildung 2 ($\bar{A}$) dargestellt.

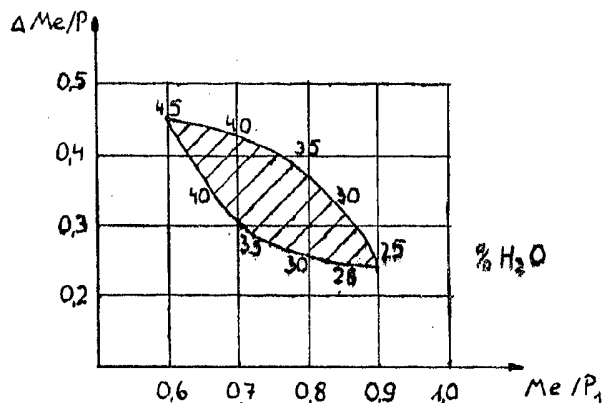


Abb. 1 Variationsintervall für Me/P_1 - und $\Delta Me/P$ -Werte mit maximalem Wasseranteil

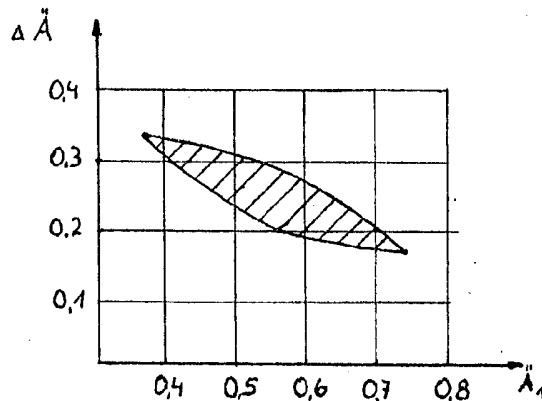


Abb. 2 Variationsintervall der $\bar{A}_1$ - und $\Delta \bar{A}$ -Werte

Herstellung der Komponenten A und B

Die Komponente A wird vorzugsweise durch Umsetzung von zwei- und mehrwertigen Metallhydroxiden bzw. -oxiden mit 75%iger

240461 5-s-

Ortho-Phosphorsäure hergestellt. Zur Ansäuerung wird der Komponente A verdünnte Schwefelsäure, ca. 0,01 bis 0,1 Masseanteile auf 100 Masseteile Metallphosphat, zugegeben. Zur Herstellung von A werden in einem Rührgefäß zur Phosphorsäure die drei Bestandteile in Reihenfolge Aluminiumhydroxid, Zinkoxid und Magnesiumoxid gegeben, angesäuert und mit einer Drehzahl von 800 bis 1000 min^{-1} bis zur vollständigen Umsetzung bei Normaltemperatur (ca. 3 bis 4 h) gerührt.

Es entsteht eine weiß bis transparente viskose Suspension mit einer dynamischen Viskosität von etwa 0,1 bis 0,5 $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Bei Einhaltung der o.g. Mischungsverhältnisse ist diese wäßrige Metallphosphatlösung stabil und über einen längeren Zeitraum bei Normaltemperatur lagerfähig. Nach längerer Lagerung empfiehlt es sich, das Gemisch kurz aufzurühren.

Die Komponente B wird durch Mischung von Calciumcarbonat mit Wasser im Verhältnis 1:2 hergestellt, wobei eine weiße, ähnlich viskose Suspension wie die Komponente A, entsteht. Unter Luftabschluß gelagert, ist die Komponente B ebenfalls lagerfähig. Da bei der Komponente B so gut wie keine chemischen Umwandlungen stattfinden, es handelt sich lediglich um eine stark übersättigte Lösung, ist hier nur eine kurze Herstellungsfrist notwendig (einige Minuten).

Es empfiehlt sich ebenfalls, nach längerer Lagerung die Komponente B kurz aufzurühren.

Beispiele und Ergebnisse

Folgende Beispiele sollen die Grenzbedingungen zur Herstellung des Schaumstoffes verdeutlichen.

Die Mengenangaben sind in Masseteilen. Die Wärmeleitfähigkeit wurde nach einem weiterentwickelten Heißdrahtverfahren gemessen.

240461 5 - 9 -

1. Beispiel:

Aus folgenden Bestandteilen wird die Komponente A hergestellt:

- 100 Teile 75 %ige Phosphorsäure
- 28 Teile Aluminiumhydroxid
- 10 Teile Zinkoxid
- 8 Teile Magnesiumoxid

Diese Bestandteile werden wie beschrieben gemischt und mit 0,05 Masseteilen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und umgesetzt. Es entsteht eine weiß bis transparente viskose Flüssigkeit mit einem Me/P_1 -Wert = 0,90 und $\bar{A}_1 = 0,75$. Die Komponente B wird aus 20 Teilen Calciumcarbonat und 40 Teilen Wasser hergestellt. Nach Vermischung von A und B nach dem beschriebenen Verfahren entsteht ein Schaumstoff mit folgenden Werten:

$$\begin{array}{ll} Me/P_2 = 1,16 & \Delta Me/P = 0,26 \\ \bar{A}_2 = 0,92 & \Delta \bar{A} = 0,17 \end{array}$$

Die physikalischen Parameter sind:

$$\rho = 140 \text{ kg/m}^3$$

$$\lambda = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T_D = 800^\circ\text{C} \text{ (keine Veränderungen nach 6 h)}$$

$$\text{Druckfestigkeit } P_D = 59 \text{ kPa}$$

$$\text{durchschnittliche Zellengröße: } 1,5 \text{ mm}$$

$$\text{Expansionsverhältnis } V_2/V_1 = 16,5$$

Beispiele 2 und 3:

Die Komponenten A und B der Beispiele 2 und 3 werden wie im Beispiel 1 hergestellt und verarbeitet. Folgende Mengenverhältnisse und Parameter sind zu verzeichnen (siehe Tabelle 1):

Tabelle 1

	Beispiel 2	Beispiel 3
75 %ige Phosphorsäure	100	100
Aluminiumhydroxid	15	12
Zinkoxid	12	8
Magnesiumoxid	8	5
Me/P ₁	0,70	0,62
Ä ₁	0,55	0,39
Calciumcarbonat	30	35
Wasser	60	70
Me/P ₂	1,09	1,08
Ä ₂	0,81	0,80
Δ Me/P	0,39	0,46
Δ Ä	0,26	0,31

Die Komponente A wurde in beiden Beispielen mit 0,05 Masse-
teilen verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Die in den Beispielen 2 und 3 erhaltenen Schaumstoffe weisen
folgende Parameter auf (siehe Tabelle 2):

Tabelle 2

Parameter	Beispiel 2	Beispiel 3
Dichte/ kg/m ³	95	115
Wärmeleitfähigkeit/ 10 ⁻² .W.m ⁻¹ .K ⁻¹	3,4	3,7

240461 5 - 11 -

Parameter	Beispiel 2	Beispiel 3
Druckfestigkeit/ kPa	40	54
Dauer- temperatur- beständigkeit/°C	800 (2h bei 1000°C ohne Veränderung)	800
durchschnittliche Zellengröße / mm	1,4	1,7
Expansionsverhältnis	20	18,5

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung eines hochtemperaturbeständigen Wärmeisolationsschaumstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß eine in einem ersten Vorratsbehälter gelagerte saure, wäßrige Lösung aus einem Gemisch von Metallphosphaten und eine in einem zweiten Vorratsbehälter gelagerte Suspension aus einem zweiwertigen Metallcarbonat und Wasser vor der Verarbeitung aufgerührt, danach über jeweils ein Verschlußventil und zur genauen Dosierung von jeweils einer Präzisionszahnradpumpe zu einer Zweikomponentenpistole gefördert und aus dieser mittels eines gasförmigen Druckmediums in die mit dem Wärmeisolationsschaumstoff zu füllenden Räume oder Formen geblasen werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der sauren wäßrigen Lösung des Metallphosphates Zuschlagstoffe wie Glasfasern, Schaumglasgranulat, Perlitgranulat, Kaolin u. ä. beigemischt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch von Metallphosphat durch Umsetzung von 75 %iger Ortho-Phosphorsäure mit zwei- und mehrwertigen Metalloxiden und -hydroxid hergestellt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide Zinkoxid und Magnesiumoxid, das Hydroxid Aluminiumoxid und das Metallcarbonat Calciumcarbonat sind.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ansäuerung des Metallphosphates geringe Mengen

240461 5-13 -

verdünnter Schwefelsäure, vorzugsweise 0,01 Masseteil bis 0,1 Masseteil auf 100 Masseteile Metallphosphatlösung zugesetzt werden.

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die schäumfähigen Mischungen der Metallatome von Aluminium, Magnesium und Zink und der Phosphoratom in einem Verhältnis von 0,6 bis 0,9 liegen und das Verhältnis bei Zugabe von Calcium um einen Betrag von 0,25 bis 0,45 größer wird, das Verhältnis der Äquivalentmassen der Metalle zum Phosphat einen Wert von 0,4 bis 0,75 hat und bei Zugabe des Calciums um einen Wert von 0,17 bis 0,30 ansteigt.