

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 792563 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 792563

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C04B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 17.08.1979

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 17.08.1979

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.01.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

17.08.1978 GB 33723/78

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Imperial Chemical Industries Limited, Imperial Chemical House, Millbank London SW1, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Ballard, Denis George Harold, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 •Meredith, William Neville Eugen, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

3 •Rideal, Graham Robin, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Vermikuliitti- suomujen ja jähmeiden osasmaisten aineiden yhdistelmiä.

Kompositioner av vermikulit-lameller och solida partikelformiga material.

Imperial Chemical Industries Limited; Imperial Chemical House,
Millbank, Lontoo SW1P 3JF, Englanti

Eristysaineissa ja tulenkestävissä aineissa käyttökelpoinen, vermikuliittisuomuja sisältävä yhdistelmä sekä menetelmä vermikuliittituotteiden valmistamiseksi - Vid isoleringsmaterial och eldfasta material användbar komposition innehållande vermikulitlameller samt förfarande för framställning av vermikulitprodukter

Keksinnön kohteena on eristysaineissa ja tulenkestävissä aineissa käyttökelpoinen, ^{Kiinteä} jähmeä yhdistelmä, joka sisältää vermikuliittisuomuja, jotka ovat hiutaleita, joiden paksuus on pienempi kuin 0,1 μm .

Lisäksi keksinnön kohteena on menetelmä eristysaineina ja/tai tulenkestävinä aineina käyttökelpoisten vermikuliittituotteiden valmistamiseksi vermikuliittisuomujen vesipitoisesta suspensiosta, jossa vermikuliittisuomut ovat hiutaleita, joiden paksuus on pienempi kuin 0,1 μm , poistamalla suspensiosta vesi.

On tunnettua, että kerrossilikaattimineraalin, vermikuliitin, rakeita voidaan paisuttaa vesipitoisilla suoloilla ja rakenne voidaan sen jälkeen delaminoida paisutettujen rakeiden mekaanisella leikkauksella antamaan ohuita hiutaleita, joita nimitetään "vermikuliitti-suomuiksi".

Muut kerrossilikaattimineraalit, esimerkiksi hydrobiotiitit ja kloriitti-vermikuliitit sisältävät myös melkoisen osan vermikuliitti-kerroksia ja nämäkin mineraalit voidaan paisuttaa ja delaminoida samalla tai samankaltaisella tavalla. Mineraalit, jotka sisältävät vermikuliitti-kerroksia, voivat muodostaa ohuita suomuja kun ne paisuvat ja delaminoituvat, ja on ymmärrettävä, että kaikki tällaiset mineraalit sisällytetään käsitteeseen "vermikuliitti" jota tässä selityksessä käytetään.

Käsitteellä "vermikuliitti-suomut", kuten sitä tässä käytetään, tarkoitetaan delaminoituneen vermikuliitin osasia, jotka ovat hiutaleita, joiden paksuus on pienempi kuin yksi kymmenesosa mikrometriä (10^{-7} m), tavallisesti pienempi kuin yksi sadasosa mikrometriä (10^{-8} m).

Edelleen on tunnettua, esimerkiksi GB-patenteista n:o 1 016 385 ja 1 119 305, US-patentista n:o 4 130 687 ja DE-hakemusjulkaisusta n:o 2 741 857, että vermikuliittisuomuista voidaan valmistaa ja niitä voidaan käyttää muovattujen jähmeiden tuotteiden muodostamiseen, jotka koostuvat vermikuliittisuomuista, esimerkiksi tulenkestävien levyjen ja jäykkien vaahtojen muodostamiseen. Nämä jähmeät tuotteet valmistetaan yleensä poistamalla vesi vermikuliittisuspensioista, jolloin vermikuliitti-suomut tarttuvat toisiinsa omien keskinäisten vetovoimiensa vaikutuksesta. Suspensio voidaan valaa antamaan muovattuja tuotteita, esimerkiksi levyjä tai jäykkiä vaahtoja, viime mainitut kaasuttamalla vermikuliitti-suomujen suspensio ennen veden poistamista siitä.

Kokonaan verkimuliitista koostuvilla tuotteilla on rakenteellinen eheysaste, joka tekee ne käyttökelpoisiksi lukuisiin käyttötarkoituksiin, mutta useimpiin käytännön tarkoituksiin niiden puristuslujuus ja pysyvyys vedessä ovat liian vähäiset. GB-patentissa n:o 1 016 385 on ehdotettu parannettaviksi vermikuliittisuomujen suspensiosta valmistettuja levyainesten veden kestävyysominaisuuksia käsittelemällä levyä sen muodostamisen jälkeen elektrolyyttien vesipitoisilla liuoksilla, esimerkiksi magnesiumkloridin liuoksilla, ja poistamalla nesteväliaine käsitelystä levystä. Levyjen tai papereiden tapauksessa tästä jälkikäsitteystä on seurauksena parannus veden kestävyYTEEN, vaikka jäykkien vaahtojen veden kestävyYDESSÄ on havaittu vain vähän jos ollenkaan parannusta käsittelyn jälkeen. Lisäksi myös levyjen tai papereiden tapauksessa

on selvästi toivottavaa välttää jälkikäsitteilyn tarvetta ja valmistaa suoraan tuote, jolla on parantunut veden kestävyys ja puristuslujuus.

Nyt on keksitty, että vermikuliitti-suomuista koostuvien jähmeiden tuotteiden, erityisesti jähmeiden vaahtojen fysikaalisia ominaisuuksia ja erityisesti puristuslujuutta ja veden kestävyyttä voidaan parantaa sekoittamalla niihin tuotteiden valmistuksen aikana huolellisesti jähmeitä osasia, jotka antavat emäksisen reaktion vedessä.

Tämän keksinnön mukaiselle yhdistelmälle on tunnusomaista, että puristuslujuuden ja veden kestävyuden parantamiseksi yhdistelmä sisältää myös kiinteää, osasmaista lisäainetta, joka on kalsiumin tai magnesiumin oksidi tai hydroksidi.

Yhdistelmät voivat olla märkiä tai kuivia (jolloin märissä yhdistelmissä on mukana vettä) ja ne voivat olla monissa erilaisissa fysikaalisissa muodoissa, esimerkiksi tahnana, lietteenä, suspensiona, märkänä vaahtona, kuivana jauheena ja pelletteinä tai kuivana muovattuna tuotteena jäykkä vaahto mukaan luettuna.

Muovattun tuotteen fysikaalisista ominaisuuksista, joita voidaan parantaa keksinnöllä verrattuna samanlaisiin tuotteisiin, jotka koostuvat kokonaan vermikuliitista, voidaan mainita lujuus, erityisesti puristuslujuus (joka on erityisen tärkeä käytettäessä vaahtotettuja aineita) ja veden kestävyys. Kuten edellä todettiin, on tuotteilla, jotka ovat kokonaan vermikuliitista valmistetut, alhainen puristuslujuus ja huono veden kestävyys. Ne pyrkivät absorboimaan vettä ja siten hajoamaan. Tämä ilmiö estetään keksinnön mukaisissa yhdistelmissä, erityisesti keksinnön mukaisesti valmistetuissa vermikuliittituotteissa.

Kiinteä osasmainen aine, joka lisätään puristuslujuuden ja/-tai veden kestävyuden parantimeksi, lisätään kaikkein sopivimmin vermikuliitti-suomuihin, kun ne ovat vesipitoisena suspensiona tai lietteenä (joka jo voi olla vaahtotettu, jos niin halutaan), mutta se voidaan lisätä muillakin tavoilla, esim. vermikuliitti-suomujen kuivattuun jauheeseen ja kaikissa tapauksissa osaset tulisi perinpohjaisesti sekoittaa sen kanssa. On havaittu, että kun keksinnön mukaisissa yhdistelmissä on läsnä vettä, saattaa tapahtua hidas reaktio vermikuliitti-suomujen ja lisättyjen osasten välillä, minkä uskotaan todennäköisesti johtuvan lisättyjen osasten veteen

antamista emäksisistä kationeista. Samalla kun tämän reaktion ajatellaan olevan toivottava tuotteiden fysikaalisten ominaisuuksien parantamiseksi, edellyttäen, että yksittäisten suomujen luonne säilyy, se voi olla epäedullinen, jos sen annetaan edetä liian nopeasti sekoitettaessa komponentteja veteen, koska saattaa tapahtua vermikuliitti-suspension höytelöitymistä, mikä aiheuttaa tuotteiden joidenkin ominaisuuksien huonontumista, esim. suspensiosta valmistettujen vaahtojen kuplakoossa ja tiheydessä.

Niin muodoin, ja riippuen jossain määrin käytetystä nimenomaisesta puristuslujuuden ja/tai veden kestävyyyden parantimesta, saattaa esiintyä joitakin käytännön ongelmia käsiteltäessä tämän keksinnön vesipitoisia yhdistelmiä, erityisesti, jos lopputuotteeksi halutaan jäykkiä vaahtoja, joilla on alhainen tiheys. Lisätyn puristuslujuuden ja/tai veden kestävyyyden parantimen luonne tulisi valita huolellisesti pitäen mielessä muodostettava tuote kaikkien mahdollisesti kohdattavien käsittelyongelmien vähentämiseksi.

Kiinteät osasmaiset aineet, jotka antavat parannuksen vermikuliittituotteiden ominaisuuksiin, ovat emäksisiä aineita ja erityisesti emäksisiä aineita, joilla on rajoitettu liukoisuus veteen, liukoisuus veteen ei esimerkiksi ole suurempi kuin 10 g/l ja edullisesti ei suurempi kuin 3 g/l. Aineet, jotka ovat liukoisempia kuin 10 g/l, pyrkivät aiheuttamaan liian nopean vesipitoisten vermikuliitti-suspensioiden höytelöitymisen. Samalla kun aineet, joiden liukoisuus on pienempi kuin 3 g/l pyrkivät antamaan muutamia harvoja ioneja liuokseen, on vermikuliitti-suomujen kanssa tapahtuvan reaktion nopeus riittävä, jonka reaktion uskotaan olevan edullinen. On ymmärrettävä, että alue alle 3 g/l annetaan pelkästään ohjeeksi ja että jotkut aineet, joiden vesiliukoisuus on tämän alueen ulkopuolelta, voivat siitä huolimatta olla käyttökelpoisia keksintöä toteutettaessa. Yhdistelmiä, jotka höytelöityvät nopeasti, on vaikea käsitellä, koska niitä ei voida käsitellä lopulliseksi tuotteeksi riittävän nopeasti höytelöitymisen estämiseksi, joka tekee tyhjäksi hyväksyttävän lujien tuotteiden muodostamisen (erityisesti vaahtotuotteiden, joilla on alhainen tiheys, esimerkiksi vaahtotettujen vermikuliitti-laattojen tai levyjen muodostamisen, joita käytetään lämmöneristystarkoituksiin). On havaittu, että erityisesti kalsiumin ja magnesiumin oksidit ja hydroksidit ovat hyödyllisiä lisäaineita. Erityisen edullinen osasmainen aine on magnesiumoksidi,

koska tällä aineella on erityisen toivottava ominaisuuksien yhdistelmä vermikuliitti-yhdistelmistä valmistettujen tuotteiden parantamiseksi, varsinkin näiden tuotteiden sekä puristuslujuuden että vedenkestävyyden merkittävästi parantamiseksi.

Magnesiumoksidi antaa vermikuliitti-suomuista valmistetuille jäykille vaahdotetuille tuotteille sekä vedenkestävyyttä että puristuslujuutta ja tekee mahdolliseksi valmistaa lujia jäykkiä vaahtoja, joilla on alempi tiheys kuin muuten olisi mahdollista pelkästään vermikuliitilla. Osasmainen magnesium^{UM}oksidi lisätään sopivasti joko vermikuliitti-suomujen lietteeseen tai vaahdotettuun suspensioon ja riippuen käytetyn magnesiumoksidi-laadun aktiivisuudesta tapahtuu lietteen tai vaahdotetun suspension viskositeetissa kasvua sekoittamisen aikana, esim. noin 10 minuutin aikana. Viskositeetin kasvu on hyödyksi valmistettaessa jäykkiä vaahtoja vermikuliitista, koska se aikaansaa kaasukuplien helpomman mukaantarttumisen ja melko pysyvän määrän vaahdon, jota on helppompi käsitellä ennen kuivausvaihetta, kun vahto siirretään esimerkiksi sekoittimesta muottiin, kuljetushihnalle tai uuniin.

Keksinnön erään edullisen muodon mukaisesti valmistetaan vaahdotettu yhdistelmä, joka koostuu vermikuliitti-suomuista ja magnesiumoksidi-osasista, erityisesti kuiva jäykkä vahto.

Keksinnön eräässä erityisen edullisessa suoritusmuodossa valmistetaan jäykkä vahto, jolla on huokoinen rakenne, jolloin soluseinät koostuvat limittäisistä vermikuliitti-suomuista, jotka ovat kiinnittyneet toisiinsa keskinäisin vetovoimin ja sisältävät puristuslujuutta parantavan aineen ja/tai vedenkestävyyttä parantavan aineen osasia, edullisesti magnesiumoksidia. Yksittäiset vermikuliitti-suomut ovat hiutaleiden tai liuskojen muodossa, joiden pieni mitta (liuskan paksuus) on edullisesti pienempi kuin $0,05 \mu\text{m}$, erityisesti pienempi kuin $0,005 \mu\text{m}$ ja pituus - ja/tai leveysmitta yli sata kertaa ja usein ainakin tuhat kertaa suurempi kuin pieni mitta.

Keksinnön mukaisten yhdistelmien tiheys jäykkien vaahtojen muodossa on tavallisesti alle 500 kg/m^3 ja edullisesti alle 200 kg/m^3 . Erityisen kevytpainoisilla vaahdoilla tiheys voi olla niinkin alhainen kuin $60\text{--}100 \text{ kg/m}^3$. Vaahton tiheyttä voidaan vaihdella monilla eri tavoilla, esimerkiksi yhdistämällä eri määriä kaasua

suspensioon sen kaasuttamisen aikana tai muuttamalla suspension kuiva-ainepitoisuutta. Hyvin pienen tiheyden omaavien vaahtojen kuiva-ainepitoisuus on esimerkiksi 5-10 paino-%, kun taas suuremman tiheyden omaavia vaahtoja varten käytetään suurempia kuiva-ainepitoisuuksia, esimerkiksi 30 paino-% tai enemmän.

Lisäaineen, esim. magnesiumoksidin, osaset ovat kooltaan edullisesti väliltä 1 μm - 20 μm ja on havaittu, että magnesiumoksidi-näytteet tämän alueen alemmalta puoliskolta antavat lujempia vaahtoja, joilla on pienempi tiheys kuin vaahdoilla, jotka on tehty suuremmilla magnesium-oksidi-osasilla.

Vermikuliittiin lisätyn osasmaisen aineen käyttäytymistä, esimerkiksi liukenemisnopeutta veteen ja siten nopeutta, jolla emäksisiä ioneja tuotetaan, voidaan säädellä pintakäsittelemällä osasia esimerkiksi päällystämällä osaset vesiliukoisilla kalvoilla tai lämpökäsittelemällä osasia jokaisen osasen pintakerroksen osittain sulattamiseksi.

Kiinteää osasmaista lisäainetta on edullisesti läsnä yhdistelmässä pitoisuudessa väliltä 1-40 %, erityisesti 3-15 paino-% vermikuliitista. Magnesiumoksidia on edullisimmin läsnä enemmän kuin 3 % (paino/paino) ja vähemmän kuin 15 % (paino/paino); yli 15 %:n (paino/paino) pitoisuuksia voidaan käyttää mutta ilman merkittävää etua.

On toivottavaa muovata tai kaasuttaa ja valaa magnesiumoksidin ja vermikuliitin vesipitoinen yhdistelmä kohtuullisessa ajassa magnesiumoksidin sekoittamisen jälkeen, koska muuten voi tapahtua seoksen höytelöitymistä eivätkä tuotteen lopulliset ominaisuudet tule parhaiksi mahdollisiksi. Magnesiumoksidin ja vermikuliitti-suomujen kuivaa yhdistelmää voidaan kuitenkin, kuten GB-patenttihakemuksessa n:o 337 722/78 on kuvattu, varastoida useita kuukausia ja käyttää haluttaessa lisäämällä vettä lietteen tai tahnan muodostamiseksi ja valamalla tämä liete tai tahna kaasuttaen tai kaasuttamatta muovatuiksi tuotteiksi.

Magnesiumoksidin ja vermikuliitin vesipitoinen yhdistelmä voidaan kuivata jauhemuotoon, se voidaan esimerkiksi suihkukuivata varastoitavan kuivan yhdistelmän muodostamiseksi, joka mahdollisesti pelletoidaan ominaistilavuuden pienentämiseksi.

*Valamies -
jälkikas-
nemus?*

Pidetään edullisena, että vermikuliitti-suomut tai niiden suspensiot on lajiteltu ennen minkään tässä edellä kuvatun yhdistelmän muodostamista ja erityisesti pidetään edullisena, että kaikki vermikuliitti-osaset, joiden suurin ulottuvuus on suurempi kuin $50\text{ }\mu$ ja edullisesti suurempi kuin $20\text{ }\mu$, on poistettu.

Tässä kuvatut yhdistelmät voivat haluttaessa sisältää puristuslujuutta parantavien aineiden ja/tai veden kestävyyttä parantavien aineiden seoksia. Lisäksi ne voivat sisältää muita komponentteja, jotka edelleen parantavat niistä valmistettujen tuotteiden fysikaalisia ominaisuuksia. Täyteaineita, erityisesti keveitä täyteaineita ja lujittavia täyteaineita voidaan edullisesti yhdistää mukaan, varsinkin vaahtoihin, esimerkiksi piidioksidia, lasikuitua, lasisia mikro-pallosia (kuten "Cenospherejä" tai "Eccospherejä"), kaoliinia, lentotuhkaa, portlandsementtiä ja maa-alkalimetallien karbonaatteja.

Kuten edellä mainittiin voivat keksinnön yhdistelmät olla monissa eri fysikaalisissa muodoissa, kuten suspensioina, huomattavan vesipitoisina suspensioina, jauheina ja muovattuina tuotteina, esim. levyinä tai papereinä sekä kuivina jäykkinä vaahtoina. Kuivien, muovattujen tuotteiden muodossa olevat yhdistelmät valmistetaan muovaamalla ja poistamalla vesi yhdistelmistä, jotka ovat suspensioiden, tavallisesti vesipitoisten suspensioiden muodossa.

Niinpä keksinnön mukaiselle menetelmälle jähmeiden vermikuliittituotteiden valmistamiseksi on tunnusomaista, että ennen veden poistamista vermikuliittisuomujen suspensioon yhdistetään puristuslujuuden parannin ja/tai veden kestävyuden parannin kiinteänä osamaisena aineena, joka on kalsiumin tai magnesiumin oksidi tai hydroksidi, edullisesti lisäaine lisätään vesipitoiseen suspensioon.

Eräs tämän menetelmän edullinen suoritusmuoto käsittää suspension kaasuttamisen vaahdon muodostamiseksi, mitä seuraa nesteväliaineen poistaminen vaahdosta valuttamalla ja/tai haihduttamalla. Tällainen menetelmä jäykän vaahdon valmistamiseksi vermikuliittisuomujen suspensiosta nestemäisessä väliaineessa on kuvattu US-patentissa n:o 4 130 687. Menetelmää, joka on kuvattu tässä US-patentissa, voidaan käyttää muodostamaan tämän keksinnön jäykkiä vaahdotoja, jolloin menetelmää on muunnettu yhdistämällä puristuslujuutta

parantava aine ja/tai veden kestävyyttä parantava aine suspensioon ennen suspension kaasuttamista, sen aikana tai sen jälkeen.

Menetelmä ei-huokoisten muovattujen tuotteiden valmistamiseksi, jota voidaan käyttää samalla tavalla muunnellen tämän keksinnön mukaisten muovattujen tuotteiden valmistamiseen, on kuvattu GB-patenttihakemuksessa n:o 39 510/76:51 425/76 ja vastaavassa DE-hakemusjulkaisussa n:o 2 741 857. Näissä viitteissä kuvattua menetelmää muunnetaan yhdistämällä puristuslujuutta parantava aine ja/tai veden kestävyyttä parantava aine vesipitoiseen suspensioon kuvatussa menetelmässä, joka käsittää vermikuliittimallin paisuttamisen saattamalla kosketukseen natrium-, litium- tai organosubstituoidun ammoniumkationin ainakin yhden suolan vesipitoisen liuoksen kanssa, mitä seuraa vesipesu, paisuneen vermikuliitin delaminointi leikkaamalla paisuneet vermikuliitti-osaset suspension muodostamiseksi suomuista, joiden mitat ovat pienempiä kuin 50 μm ja suspension höytelöitynyt viskositeetti on vähintään 100 sentipoisia, kaikkien läpimitaltaan yli 50 μm :n osasten erottamisen suspensiosta ja veden poistamisen suspensiosta samalla kun tuote muovataan jähmeätä pintaa vastaan saostamalla vermikuliitti-osasia suspensiosta.

Jäykkien vaahtojen valmistus vermikuliitti-suomujen ja osasmaisen lisäaineen suspensiosta käsittää suspension kaasuttamisen ja nestemäisen väliaineen poistamisen syntyneestä vaahdosta. Kaasuttaminen voidaan suorittaa vispilöimällä ilmaa tai muuta kaasumaista väliainetta suspensioon kuten edellä mainitussa US-patentissa n:o 4 130 687 kuvataan. Vaihtoehtoisesti kaasuttaminen ja jäykän vaahdon muovaaminen voidaan suorittaa menetelmällä, joka on kuvattu GB-patenttihakemuksessa n:o 47 664/76 ja vastaavassa DE-hakemusjulkaisussa n:o 2 740 839, ts. menetelmällä, jossa sähkömagneettista energiaa, jonka taajuus on väliltä $10^4 \text{ Hz} - 10^{10} \text{ Hz}$, syötetään vermikuliitti-suomujen vesipitoiseen suspensioon ainakin osan aikana prosessista. Haluttaessa voidaan käyttää yhdistelmää, jossa suspensio kaasutetaan vispilöimällä siihen ilmaa, mitä seuraa nestemäisen väliaineen poistaminen kaasutetusta suspensiosta saattamalla se alttiiksi sähkömagneettiselle säteilylle.

*hakemus-
julkaisu
tai patentti*

Tämän keksinnön mukaisesti valmistetuilla tuotteilla on parantunut puristuslujuus ja/tai parantunut veden kestävyys riippuen käytetystä nimenomaisesti parantimesta verrattuna tuotteisiin, jotka eivät sisällä paranninta. Tämä on erityisen selvää jäykistä vaahdoista valmistettujen tuotteiden kohdalla. Tapauksessa, jolloin muovatulla tuotteella ei havaita selvää parantumista veden kestävyudessa, tai kun parantunut veden kestävyys havaitaan, mutta sitä pystytään edelleen parantamaan, voidaan tuotetta käsitellä sen veden kestävyuden parantamiseksi menetelmällä, joka on kuvattu GB-patenttihakemuksessa n:o 14 551/77 ja vastaavassa DE-hakemusjulkaisussa n:o 2 813 941 jonka esitykseen tässä viitataan. Tässä viitteessä kuvataan vermikuliitti-tuotteen stabiloimiseksi vettä vastaan menetelmä, joka käsittää tuotteen saattamisen kosketukseen tyyppiyhdisteen höyryn kanssa, jolla on kaava $N(R_1)(R_2)(R_3)$, jossa R-ryhmät voivat olla samoja tai erilaiset ja kukin on vety tai orgaaninen (esim. alkyyli)-ryhmä. Edullinen höyry on ammoniakkihöyry.

Vermikuliitti-vaahto on käyttökelpoinen lämpöä kestävä ja lämpöä eristävä aine, jota voidaan valaa vaahdotäytteeksi koloihin ja onteloihin tai päällysteeksi aineiden, esimerkiksi puu- tai terästuotteiden ulkopinnalle; kummassakin tapauksessa vermikuliitti-vaahto toimii mm. tulelta suojaavana kerroksena. Vermikuliitti-vaahtoa voidaan tuottaa levyraaka-aineena myöhempää valmistusta tai muuta laminointia varten. Jäykät vermikuliittivaahtolevyt ovat käyttökelpoisia kateaineina ulkopuolisia ja sisäpuolisia tulenkestäviä lämmöneristyspaneeleja varten, rakenneosien, erityisesti terästuotteiden, puutuotteiden ja putkituotteiden verhoukseen, riippukattoja varten, tulipesän ja uunin eristykseen ja palamatonta eristystä varten autoissa. Sisäkerros tässä valmistetusta vermikuliittivaahdosta, joka valinnaisesti on rajaten sidottu esimerkiksi puu-vanerilevyillä, paperilla, asbestilla, kiilteellä tai muovilla tai vermikuliitti-levyllä, muodostaa käyttökelpoisen koristeellisen rakennuspaneelin. Vermikuliitti-vaahto voi olla kerrostettu liimattujen kartonkien väliin tai lämmössä kovettuvien hartsi-, esim. melamiinihartsilevyjen väliin. Edellä esitetyt rakenteet muodostavat hyödyllisiä tulenkestäviä ja/tai

ääntäeristäviä paneeleja rakennusteollisuutta varten, paneeleja, joita voidaan pitää noin 1000°C:n lämpötiloissa niiden hajoamatta. Märkiä suspensioita esim. kaasutettujen suspensioiden lietteitä voidaan sopivasti käyttää sitomaan yhteen aikaisemmin muodostettuja vermikuliitti-rakenteita esim. vaahtolaattoja tai -levyjä, jotka jo ovat kuivatussa muodossa ja siten sementoida useita laattoja yhteen ja rakentaa suurempia rakennelmia. Samalla tavalla lämpöhilseileviä vermikuliitti-rakeita voidaan sementoida yhteen suomujen ja lisäaineiden vesipitoisten suspensioiden avulla ja siten muodostaa sekarakenne, joka koostuu sementistä lämpöhilseilevien vermikuliitti-rakeiden välissä.

Jäykän vaahdon pinta voidaan kuvioittaa tai muotoilla ääri-viivoiltaan meistin, puristuslevyjen tai kuvioitujen telojen välisellä puristuksella. Tällaiset muotoilun ääri-viivat tai kuviot voivat olla koristeellisia tai toiminnallisia, kuten halutaan.

Tuotteet, joita voidaan valmistaa tässä kuvatuista vermikuliittisuomujen ja muiden lisäaineiden suspensioista käsittävät laattoja, kalvoja, papereita, päällysteitä, ryppypapereita, kapseleita, pusseja, valanteita ja puristeita, jotka koostuvat vermikuliitti-suomuista, jotka ovat kiinnittyneet toisiinsa keskinäisin vetovoimin mutta joilla on parantunut lujuus tai vedenkestävyys muiden aineiden vaikutuksesta. Voidaan valmistaa laminoituja tai kerrostettuja rakenteita vermikuliitti-vaahdosta tai -levyistä muiden aineiden, esimerkiksi papereiden tai muovin kanssa ja aalloitettu levy voidaan valmistaa joko saostamalla vermikuliittisuspensio sopivasti muotoiltua alustaa vastaan tai painamalla kuiva levy muotoiltujen puristuslaattojen tai telojen välissä.

Tässä kuvatuista yhdistelmistä valmistettuja vermikuliittituotteita voidaan käyttää esimerkiksi seuraaviin käyttötarkoituksiin:

A. Antamaan tulenkestävä estokerros torjumaan orgaanisten vaahtojen tai puun palamista sekä muita syttymättömiä tuotteita.

B. Antamaan joustava tulenkestävä pakkausmateriaali, joka pystyy estämään tulen leviämisen joko itse tai kun se on laminoitu muihin materiaaleihin, esim. polymeerikalvoihin tai paperiin.

C. Antamaan yhdistetty tulen ja kosteuden kestävä estokerros esimerkiksi ulkopuolinen päällyste rakennusaineita varten.

D. Säiliöksi lämmöneristysainetta varten, joka on luonteeltaan jauhomainen tai kuitumainen, estämään eristeen hajaantuminen joko korkeissa lämpötiloissa tai pitkän käytön jälkeen.

E. Antamaan sähköinen eristekerros (esim. suojastus kaapeleita varten), joka ei hajoa joutuessaan alttiiksi tulelle tai muille korkeille lämpötilaolosuhteille.

F. Tulenkestävänä membraanina, joka antaa suojatun kehyksen tuliolosuhteissa savun tai kaasujen tai muun saasteen leviämisen rajoittamiseksi.

G. Suojaavana esteenä, varjostimena tai kilpenä kipinöitä tai liekkejä vastaan esim. hitsauspolttimesta.

H. Erottimina tuotteita varten, joita käsitellään uuneissa tai polttouuneissa tai välikkeinä arvokkaita asiakirjoja varten esim. täydellisen hävitysvaaran pienentämiseksi tulen vaikutuksesta.

Vermikuliitti-laattoja, jotka on tehty valamalla tai muovamalla tässä kuvattujen vermikuliitti-yhdistelmien vesipitoinen tahna tai liete, joko kaasuttaen tai kaasuttamatta, voidaan käyttää tulenkestävinä päällysteinä tai kerroksina esimerkiksi valmistettaessa muovivaahtolaminaatteja ja erityisesti isosyanaatti-pohjaisia vaahtolaminaatteja, kuten polyuretaani- ja polyisosaaniuraatti-vaahtolaminaatteja.

Niinpä esimerkiksi vermikuliitti-rainaa voidaan muodostaa jatkuvasti suulakepuristamalla vermikuliitti-yhdistelmän vesipitoista tahnaa tai lietettä kanninhihnalle, joka voi olla huokoinen verkko, kuivaamalla raina kuumalla ilmalla ja joko saostamalla isosyanaatti-pohjainen vaahtoseos rainalle ja ajamalla se kaupallisesti saatavan laminointilaitteen läpi, jollainen on kuvattu kirjoituksessa, jolla on otsikkona "A New Development Machine for the Continuous Lamination of Rigid Urethane Foam", julkaistu julkaisussa "Rubber and Plastics Age" 1966, Vol. 47, no. 1, sivu 57, tai syöttämällä raina pohjavuoraukseksi laminointiprosessiin, jollainen on kuvattu GE-patentissa 1 053 192 tai keskikerrokseksi laminointiprosessiin, jollainen on kuvattu GB-patentissa 1 136 046. Kaikissa tapauksissa isosyanaattipohjainen vaahto voi sisältää lasikuitua tai muuta lujitetta parantamaan laminaatin jäykkyyttä ja tulenkestävyyssominaisuuksia.

Keksintöä valaistaan seuraavin esimerkein.

Esimerkki 1

20 kg:n panosta eteläafrikkalaista vermikuliittia (Mandoval micron grade) kuumennettiin palautusjäähdyttään 30 minuuttia 25 l:ssa kyllästettyä suolaliuosta ja perusteellisen pesun jälkeen deionoidussa vedessä suodatettiin ja palautettiin 50 l:n palautusjäähdytysastiaan, jossa sitä kuumennettiin palautusjäähdyttään vielä 30 minuuttia 25 l:ssa 1N n-butyylimmoniumkloridi-liuosta. Perusteellisen pesun jälkeen deionoidussa vedessä ja seisomisen jälkeen yli yön malmin irtotilavuus oli paisunut 70 l:ksi. Paisuneen vermikuliitin vesipitoinen suspensio asetettiin 20 %:n (paino/paino pitoisuuteen) ja jauhettiin 30 minuuttia Hobart pystysuorassa leikkuusekoittimessa (malli VCM 40) nopeudella 3000 r/min, suurimmat vermikuliitti-osaset poistettiin useimmista panoksista viemällä suspensio tärysihdin läpi, jonka aukkokoko oli 50 μ m. Tästä lajitteluvaiheesta saadun suspension kuiva-aine-pitoisuus oli jonkinverran pienempi, mikä johtuu joidenkin suurimpien vermikuliitti-osasten jäämisestä sihdille. Suspensio väkevöitiin haihduttamalla vettä suurella kuumennetulla lautasella kunnes kuiva-aine-pitoisuus painosta laskettuna jälleen oli 20 % (paino/paino). 20 %:nen (paino/paino) suspensio, lajiteltuna tai lajittelemattomana, vatkattiin vaahdoksi käyttäen Kenwood Chef-sekoitinta, jossa oli kiertovatkain. Tunnettu painomäärä märkää vaahtoa ja punnittu määrä maa-alkalioksidia tai -hydroksidia osasmuodossa sekoitettiin varovasti keskenään sekoittimessa käyttäen miniminopeutta ja sitten märkä vaahto pantiin 70°C:seen kuumennetulle lautaselle sen kuivaamiseksi. Kuivattujen vaahtomöhkäleiden puristuslujuudet käyttäen eri oksideja ja hydroksideja on esitetty taulukoissa 1 ja 2. Puristuslujuuksien arvot määritettiin Instron tensometer-laitteella 18 tunnin tasapainottamisen jälkeen atmosfäärissä, jonka suhteellinen kosteus oli 52 %, ja jokaisen möhkäleen tiheys laskettiin painosta ja tilavuus mitasta, joka saatiin sen kokonaisulottuvuuksista.

Taulukko 1

Lisäaineet vermikuliitti-vaahtoon

Vermikuliitti-liete	Märkä vaahto		Kuivan vaahdon ominaisuuksia		
	Lisäaine	Sekoittamisaika min.	Paino-% lisääainetta vermikuliittin painoa kohti	Tiheys kg/m ³	Puristuslujuus MN/m ²
Lajittelematon, suihkukuivattu vermikuliitti-jauhe, joka on sekoitettu veden kanssa muodostamaan 20-%:nen (paino/paino) liete	MgO	1,5	10	130	0,29
Vermikuliitti USA:sta (Zonolite laatu no. 4) (eteläafrikkalaisen asemesta) 12-%:nen (paino/paino) liete	MgO	1,5	10	70	0,26
Suihkukuivattu vermikuliittijauhe, joka on lajiteltu alle 50 µm:n osaskokoon ja sekoitettu veden kanssa muodostamaan 20-%:nen (paino/paino) liete	Mg(OH) ₂ Ca(OH) ₂	1,5 1,5	17 9	140 140	0,41 0,30
Liete, joka sisältää 20 % alle 50 µm:ään lajiteltua vermikuliittia	Ca(OH) ₂ ei käytetty	17 vertailua varten tyyppilliset ominaisuudet mainitaan		290 200 400	0,68 0,15 0,24

Taulukko 2

Vermikuliitti-vaahtoihin lisätty magnesiumumoksidia

Märkä vaahto Kuiva vaahto

Vesipitoisessa lietteessä paino-% vermikliittiä	Paino-% MgO painoyksikköä kohti vermikliittiä	Sekoitta- mis aika (min)	Tiheys kg/m ³	Puristus- lujuus MN/m ²	Huomautuksia
20	19	10	250	0.29	Sekoittamisaika
20	37	10	440	0.56	on saatanut ai-
20	9	10	190	0.23	heuttaa jonkin verran
20	17	4	180	0.48	höytelöitymistä
20	10	4	150	0.68	Kestävyys hajoa mis-
20	10	4	160	0.62	ta vastaan vedessä 14
20	10	1	120	0.50	testattiin. Kaikki
20	10	1	120	0.50	vaahdot, jotka sisäl-
20	7.5	1.5	120	0.44	sivät 5 % tai enemmän
20	5.0	2.5	110	0.30	MgO olivat rajoitta-
20	2	1	90	0.06	mattomasti kestäviä
20	1	30	110	0.08	vettä vastaan
20	1	10	100	0.08	Kestää liottamista 26
20	1	1	100	0.08	päivää. Lievä paisumi-
15	10	1.5	80	0.31	nen havaittavissa ai-
15	10	1.5	80	0.23	noastaan 1 %:lla MgO
15	10	2	130	0.54	Liete valmistettu kui-
15	10	1.5	90	0.32	vista vermikliitti-
20	20	0.8	200	0.50	suomuista
20	15	0.8	150	0.46	
20	10	1.5	130	0.29	
12	10	1.5	60	0.15	
10	10	3	50	0.11	

Esimerkki 2

1 kg vermikuliitti-malmia käsiteltiin natriumkloridi- ja n-butyylimmoniumkloridi-liuoksilla kuten esimerkissä 1 kuvattiin. Valmistettiin vaahtoja käyttäen magnesiumoksidia lisäaineena ja niiden puristuslujuudet ja tiheydet mitattiin kuten mainituissa esimerkissä kuvattiin. Tulokset olivat seuraavat kahdelle erilaiselle vermikuliitti-malmilaadulle.

	Puristuslujuus MN/m^2	Tiheys kg/m^3
Hienon hieno eteläafrikkalainen malmilaatu	0,44	88
Libby, Montana-malmia USA:sta	0,32	85
	0,27	75
	0,34	82
	0,31	73

Nämä vaahdot saatettiin lämpökäsittelyyn uunissa lämpötiloissa 1000°C :seen asti ja muutokset vaahdossa mitattiin. Havaittiin, että 700°C :seen asti tapahtui vähemmän kuin 0,5 % mittojen kutistumista. Kutistuminen lisääntyi terävästi noin 800°C :n tienoilla antaen maksimin 2 % 950°C :ssa.

Vahtonäytteitä pidettiin näissä lämpötiloissa 24 tuntia ja vaahdon painohäviön tämän ankaran lämpökäsittelyn aikana havaittiin olevan suurinpiirtein suoraviivainen koko lämpötila-alueella ollen noin 5 % 400°C :ssa ja noin 20 % 1000°C :ssa.

Esimerkki 3

Vermikuliittisuspensioon (20 %), joka valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, lisättiin samalla sekoittaen 10 pain-% magnesiumoksidijauhetta, vermikuliitin määrästä laskettuna. Seos kaadettiin välittömästi lasimuotille kalvon muodostamista varten ja sen annettiin kuivua. Muodostunut kalvo irrotettiin lasin pinnalta ja kalvosta leikattuja suikaleita upotettiin veteen huoneen lämpötilassa. 20 minuutin kuluttua kalvot olivat yhä vahingoittumattomia niissäkin tapauksissa, joissa vettä oli sekoitettu lasisauvalla.

Vertailunäytteeksi valmistettiin samalla tavalla vermikuliittikalvo, joka ei sisältänyt magnesiumoksidijauhetta. Tämä kalvo hajosi täysin upotuskokeessa, kun vettä sekoitettiin kevyesti. Hajoaminen tapahtui 2 minuutin kuluessa sekoittamisen alkamisesta.

Patenttivaatimukset

Ks. 55

1. Eristysaineissa ja tulenkestävissä aineissa käyttökel-
poinen, ^{KIINTEÄ} yhdistelmä, joka sisältää vermikuliittisuomuja,
jotka ovat hiutaleita, joiden paksuus on pienempi kuin $0,1 \mu\text{m}$,
t u n n e t t u siitä, että puristuslujuuden ja vedenkestävyy-
den parantamiseksi yhdistelmä sisältää myös kiinteää, osasmais-
ta lisäainetta, joka on kalsiumin tai magnesiumin oksidi tai
hydroksidi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdistelmä, t u n n e t-
t u siitä, että se on jäykän vaahdon muodossa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen yhdistelmä, t u n-
n e t t u siitä, että lisäaine on magnesiumoksidi.

4. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen
yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että lisäainetta on läsnä
yhdistelmässä pitoisuudessa väliltä 1-40 paino-% vermikuliitista.

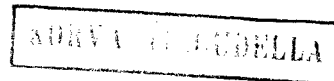
5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen yhdistelmä, t u n n e t-
t u siitä, että magnesiumoksidia on läsnä pitoisuudessa, joka on
suurempi kuin 3 % ja pienempi kuin 15 paino-% vermikuliitista.

6. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen yh-
distelmä, t u n n e t t u siitä, että vermikuliittisuomujen
ulottuvuudet eivät ole suurempia kuin $50 \mu\text{m}$.

7. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen yh-
distelmä, t u n n e t t u siitä, että se lisäksi sisältää täyte-
aineen.

8. Menetelmä eristysaineina ja/tai tulenkestävinä aineina
käyttökelpoisten vermikuliittituotteiden valmistamiseksi vermi-
kuliittisuomujen vesipitoisesta suspensiosta, jossa vermikuliitti-
suomut ovat hiutaleita, joiden paksuus on pienempi kuin $0,1 \mu\text{m}$,
poistamalla suspensiosta vesi, t u n n e t t u siitä, että ennen
veden poistamista vermikuliittisuomujen suspensioon yhdistetään
puristuslujuuden parannin ja/tai vedenkestävyyden parannin kiin-
teänä osasmaisena aineena, joka on kalsiumin tai magnesiumin ok-
sidi tai hydroksidi, edullisesti lisäaine lisätään vesipitoiseen
suspensioon.

9. Patenttivaatimuksen 8-9 mukainen menetelmä, t u n n e t-
t u siitä, että vespitoinen suspensio vaahdotetaan.



Patenttivaatimukset:

1. Yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että se koostuu vermikuliitti-suomuista (kuten edellä määriteltiin) sekä puristuslujuuden parantimesta ja/tai vedenkestävyyden parantimesta, joka on jähmeä osasmainen aine.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että se koostuu vermikuliitti-suomuista (kuten edellä määriteltiin) ja vedenkestävyyden parantimesta, joka on aine, joka tuottaa kationeja vedessä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että se koostuu vermikuliitti-suomuista (kuten edellä määriteltiin) ja jähmeästä osasmaisesta aineesta, joka antaa vedessä emäksisen reaktion.

4. Jonkun patenttivaatimusten 1-3 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että osaset yhdistelmässä sekoitetaan perinpohjaisesti vesipitoisessa suspensiossa.

5. Jonkun patenttivaatimusten 1-4 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että se on jäykän vaahdon muodossa.

6. Jonkun patenttivaatimusten 1-5 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että puristuslujuuden parantimen ja/tai vedenkestävyyden parantimen liukoisuus veteen ei ole suurempi kuin 10 g/l.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että lisäaineen liukoisuus veteen on pienempi kuin 3 g/l.

8. Patenttivaatimusten 6 tai 7 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että lisäaine on pintakäsitelty liukoisuuden säätelykäsittelyllä halutun liukoisuuden veteen aikaansaamiseksi.

9. Jonkun edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että lisäaine on maa-alkalimetallin oksidi tai hydroksidi.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että maa-alkalimetalli on kalsium tai magnesium.

11. Jonkun edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että lisäaine on magnesiumoksidi.

12. Jonkun edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että lisäainetta on läsnä yhdistelmässä pitoisuudessa väliltä 1-40 paino-% vermikuliitista.

13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että magnesiumoksidia on läsnä pitoisuudessa, joka on suurempi kuin 3 % ja pienempi kuin 15 paino-% vermikuliitista.

14. Jonkun edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että vermikuliitti-suomujen ulottuvuudet eivät ole suurempi kuin 50 μ m.

15. Jonkun edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että se lisäksi sisältää täyteaineen.

16. Menetelmä vermikuliitti-tuotteen valmistamiseksi vermikuliitti-suomujen vesipitoisesta suspensiosta poistamalla siitä vesi, t u n n e t t u siitä, että vermikuliittisuomujen suspensioon ennen veden poistamista yhdistetään puristuslujuuden parannin ja/tai vedenkestävyyden parannin jähmeään osasmaisen aineen muodossa.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisäaine lisätään vesipitoiseen suspensioon.

18. Patenttivaatimusten 16 tai 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesipitoinen suspensio vaahdotetaan.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisäaine lisätään ennen vaahdottamista.

20. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisäaine lisätään suspension vaahdottamisen aikana tai välittömästi sen jälkeen.

21. Jonkun patenttivaatimusten 16-19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspensiossa olevan vermikuliitin ja lisäaineen välillä tapahtuu kemiallinen reaktio, joka on sellainen, että se säilyttää vermikuliitin yksittäisen suomuluonteen.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI

P 77/104 COY B42/0

CH

DE

DK

FR

GB

P 1016385 (COIB) P 119305 COIB 33/26
P 1202097 (B28C 1/14)

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Tieto Piipponen

Allekirjoitus