

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 146621 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 1469/78

(51) Int.Cl.³: C 04 B 43/10
C 04 B 41/22

(22) Indleveringsdag: 03 apr 1978

(41) Alm. tilgængelig: 07 okt 1978

(44) Fremlagt: 21 nov 1983

(86) International ansøgning nr.: —

(30) Prioritet: 06 apr 1977 GB 14551/77

(71) Ansøger: *IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED; London SW1P 4QG, GB.

(72) Opfinder: Colin Stewart *Cundy; GB.

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til stabilisering af et vermiculit-
produkt overfor vand

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til stabilisering af en vermiculit-
genstand overfor vand ved behandling af genstanden med en amin.

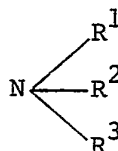
Det er kendt, at mineralet. vermiculit (og andre lagdelte silikatmi-
neraler indeholdende vermiculitlag, f.eks. hydrobiotit eller chlorit-
vermiculit) kan forarbejdes til genstande, f.eks. film, plader eller
skum. Fremgangsmåder til fremstilling af sådanne materialer er beskre-
vet i de britiske patentskrifter nr. 1.016.385, 1.076.786 og 1.119.305
samt i beskrivelsen til den danske patentansøgning nr. 4227/77. Andre
lagdelte silikatminerale danner også film eller plader, f.eks. de

LN 146621 B

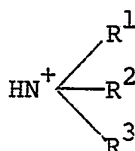
minerale, som er beskrevet i U.S.A. patentskrift nr. 2.266.636. Alle de fremstillede genstande lider af den ulempe, at de påvirkes af vand. Med mindre de beskyttes, f.eks. ved hjælp af hydrofobe overtræk, vil vand f.eks. trænge ind og kvælde mineralet, hvorved det gøres temmelig svagt. Langvarig indtrængning af vand kan resultere i nedbrydning af den fremstillede genstand.

Det har imidlertid vist sig, at den fremstillede genstand kan gives en behandling, som vil stabilisere genstanden mod nedbrydning i vand.

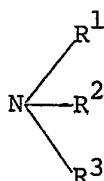
Ifølge opfindelsen angives en fremgangsmåde af den i krav 1's indledning nævnte art, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at vermiculitgenstanden, som fremstilles ved fjernelse af vand fra en vandig suspension af lameller af kemisk delamineret vermiculit, bringes i kontakt med dampene af en forbindelse med formlen:



hvor R^1 , R^2 og R^3 har den i krav 1 angivne betydning. Grupperne R^1 , R^2 og R^3 er udvalgt således, at kationen



ikke selv bevirker kvældning af mineralet i vand. Af de forskellige organiske ammoniumkationer, som er i stand til at få vermiculit til at kvælde mærkbart, er de mest effektive monoalkylammoniumkationer med 3 til 6 carbonatomer i alkylgruppen, især monoalkylammoniumkationerne n-butylammonium, isobutylammonium, propylammonium og isoamylammonium. Til det omhandlede formål undgås derfor aminoforbindelserne R^1NH_2 , hvor R^1 er en alkylgruppe indeholdende 3 til 6 carbonatomer. Det er lettere at fremstille dampen af forbindelsen



når grupperne knyttet til nitrogenet er små grupper. Det foretrækkes derfor at anvende forbindelser, hvori R^1 , R^2 og R^3 er grupper indeholdende indtil 10 carbonatomer (under iagttagelse af de ovennævnte udelukkelser) og mere hensigtsmæssigt lavere alkylgrupper indeholdende indtil 5 carbonatomer. Især foretrækkes det at anvende den mest flygtige forbindelse af de, der falder ind under formelen, dvs. ammoniak, hvori R^1 , R^2 og R^3 alle er hydrogen.

Vermiculitten kontakteres fortrinsvis med dampen af nitrogenforbindelsen ved at genstanden eller en prøve af genstanden suspenderes i en atmosfære indeholdende dampen. Koncentrationen af dampen af nitrogenforbindelsen, som er i kontakt med vermiculitten, kan varieres over et bredt interval afhængigt af hastigheden af den ønskede reaktion.

Den benyttede temperatur ligger fortrinsvis i intervallet fra stuetemperatur til 200°C . Atmosfærisk tryk kan hensigtsmæssigt anvendes, men andre tryk kan om ønsket benyttes. Mineralgenstandene fremstillet af vermiculit, som på nyttig måde behandles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, indbefatter plader, film, formede genstande samt skum. Fremgangsmåden er særlig fordelagtig til behandling af stive skum af vermiculit, fordi dampen er i stand til at trænge ind under overfladen af skummet, og den ved hjælp af behandlingen tilvejebragte vandbestandighed er ikke udelukkende begrænset til kun overfladelaget.

En fremgangsmåde til at bibringe vermiculitplader vandbestandighed er beskrevet i britisk patentskrift nr. 1.016.385. Ved denne metode neddykkes vermiculitpladen i en stærk opløsning af en elektrolyt indeholdende en polyvalent uorganisk kation, såsom en magnesiumchloridopløsning. Den oprindeligt tilstedeværende "kvældende" kation (f.eks. $n\text{-butyl-NH}_3^+$) forskydes derved ved hjælp af en "ikke-kvældende" kation (f.eks. Mg^{2+}) til opnåelse af en i vand stabil genstand. Denne metode kan være tilfredsstillende til vermiculitplader, men den lider af mindst to store ulemper: (1) en grundig vaskeproces er nødvendig efter kationudvekslingsbehandlingen med henblik på fjernelse af overskud af salte, og (2) processen involverer en grundig fugtning af pladen og en efterfølgende gentørring. I tilfælde af vermiculitskum har det vist sig, at denne proces er meget vanskelig at udføre (som følge af de ovennævnte ulemper) på grund af tykkelsen og den absorberende natur af skummet.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til bibringelse af vandbestandighed

lider ikke af disse to ulemper og har vist sig at være fortrinligt egnet til behandling af skum.

Opfindelsen illustreres nærmere i de efterfølgende eksempler.

Eksempel 1.

Et stykke af en vermiculitplade fremstillet ud fra en suspension af n-butylammoniumvermiculitlameller som beskrevet i beskrivelsen til den danske patentansøgning nr. 4227/77 blev neddykket i destilleret vand, og efter 5 minutter var prøven blevet nedbrudt. Et lignende stykke udskåret af samme plade blev placeret i en lukket glasbeholder og blev båret oven over en koncentreret vandig ammoniakopløsning (massefylde 0,91 g/ml). Efter 3 dage blev pladen fjernet og henlagt i luft til fjernelse af overskud af ammoniak og vanddamp. Pladen blev derpå neddykket i destilleret vand. Efter 24 timer var pladen stadig et sammenhængende stykke og kunne let håndteres uden nedbrydning.

Eksempel 2.

Små blokke af stift vermiculitskum fremstillet ved hjælp af såvel fremgangsmåden med luftindføring, der er beskrevet i beskrivelsen til dansk patentansøgning nr. 1583/77, og ved fremgangsmåden med mikrobølgeopvarmning, jvf. tysk offentliggørelsesskrift nr. 2750839, blev anbragt i destilleret vand. Efter 15 minutter med lejlighedsvis forsigtig omrøring i vandet var begge fuldstændig nedbrudt. Lignende blokke af skum blev anbragt i en lukket glasbeholder og båret oven over koncentreret vandig ammoniakopløsning (massefylde 0,91 g/ml). Efter 24 timer blev skummene fjernet og henlagt i luften til fjernelse af overskud af ammoniak og vanddamp. Blokkene blev derpå placeret i destilleret vand. Efter 72 timer i vandet med lejlighedsvis forsigtig omrøring var blokkene af skum (selv om de havde absorberet noget vand) stadig sammenhængende blokke og kunne let håndteres uden at bryde sammen.

Eksempel 3.

En portion på 10 kg sydafrikansk vermiculit (Mandoval mikronkvalitet) blev opvarmet under tilbagesvaling i 30 minutter i 30 liter mættet saltopløsning, og efter grundig vaskning i deioniseret vand blev por-

tionen returneret til den 50 liter opvarmningsbeholder med tilbagesvaler, hvori den under tilbagesvaling blev opvarmet i yderligere 30 minutter i 30 liter 0,5 M n-butylammoniumchloridopløsning. Efter grundig vaskning i deioniseret vand og henstilling natten over var mineralets eller malmens volumen ekspanderet til 45 liter. Den vandige suspension af kvældet vermiculit blev indstillet til 20% vægt/vægt koncentration og derpå formalet i 30 minutter i en Hobart vertikal skæreblander (model VCM 40) ved en hastighed på 3000 opm, og de større vermiculitpartikler blev fjernet ved at føre suspensionen gennem en vibrerende sigte med en åbningsstørrelse på 50 μm . Den opnåede suspension indeholdt en lavere koncentration af faste stoffer som følge af, at nogle større vermiculitpartikler var blevet tilbageholdt på sigten, og suspensionen blev koncentreret ved afdampning af vand på en stor opvarmet bakke, indtil koncentrationen af faste stoffer efter vægt atter var 20% vægt/vægt. Den 20% vægt/vægt suspension blev pisket til et skum under anvendelse af en Cruikshank-blander med et planetrøreorgan. Den opskummede blanding blev støbt på et opvarmet leje (70°C) til tørring under opnåelse af et stift skum med massefylden 120 kgm^{-2} . 25 x 25 x 10 mm prøver blev derpå udskåret af skumpladen, og 6 stykker blev placeret i hver af en række af ekssikkatorer indeholdende følgende væsker i 16 timer.

- (a) Koncentreret vandig ammoniakopløsning (massefylde 0,91 g/ml)
- (b) Methylamin, 40% vandig opløsning
- (c) Dimethylamin, 50% vandig opløsning
- (d) Trimethylamin, 50% vandig opløsning
- (e) Ethylamin, 50% vandig opløsning
- (f) Propylamin, væske
- (g) Octylamin, væske.

Efter behandling blev prøverne henlagt på et godt ventileret område med henblik på at komme i ligevægt. Forsøg til måling af vandstabilitet og kompressionsstyrke blev derpå foretaget som beskrevet nedenfor:

- | | |
|-------------------------|---|
| (i) Vandstabilitet | En af hver af de udskårne prøver blev placeret i flydende vand i tidsrum på indtil 2 uger. |
| (ii) Kompressionsstyrke | Målt på Instron-tensometer ved hjælp af standardteknik efter yderligere bibringelse af ligevægt i en relativ fugtighed på 52% i 16 timer. |

Resultater.(i) Vandstabilitet

Det rene emne	nedbrydning begynder i løbet af mindre end 10 minutter
Ammoniak	stabilt i mere end 2 uger
Methylamin	stabilt i mere end 2 uger
Dimethylamin	stabilt i mere end 2 uger
Trimethylamin	stabilt i mere end 2 uger
Ethylamin	stabilt i mere end 2 uger
Propylamin	nedbrydning begynder i løbet af mindre end 10 minutter
Octylamin	stabilt i mere end 2 uger

(ii) KompressionsstyrkeMNm⁻²

Det rene emne	(massefylde 120 kgm ⁻²)	0,106
Ammoniak		0,161
Methylamin		0,105
Dimethylamin		0,116
Trimethylamin		0,144
Ethylamin		0,086
Propylamin		0,106
Octylamin		0,046.

Eksempel 4.

Et lignende forsøg som det ovenfor anførte blev udført under anvendelse af n-butylamin og decylamin, og i dette tilfælde var massefylden af det ubehandlede skum 104 kgm⁻³.

Prøve	Vandstabilitet	Kompressionsstyrke MNm ⁻²
Rent emne	Nedbrydning i løbet af mindre end 10 minutter	0,075
nBuNH ₂		0,121
Decylamin	Stabilt i mere end 2 uger	0,070

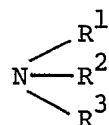
Som forventet viste skumprøverne behandlet med n-propylamin og n-butylamin ikke nogen stigning i vandstabilitet, eftersom disse aminer

tilvejebringer kationer ved protonisering, som bevirker kvældning af vermiculit i vand. Det kan iagttages, at nogle af aminerne samt ammoniak giver anledning til en stigning i kompressionsstyrke for det behandlede skum foruden vandstabiliteten.

Udtrykket "vermiculit" benyttes her til at betegne materialer, der mineralogisk eller kommercielt beskrives som vermiculit, og det indbefatter andre phyllosilikatmaterialer, såsom hydrobiotiter eller chlorit-vermiculiter, som har et indhold af vermiculitlignende lag og kan ekspanderes på samme eller lignende måde.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til stabilisering af en vermiculitgenstand over for vand ved behandling af genstanden med en amin, k e n d e t e g n e t ved, at vermiculitgenstanden, som er fremstillet ved fjernelse af vand fra en vandig suspension af lameller af kemisk delamineret vermiculit, bringes i kontakt med dampen af en nitrogenforbindelse med formlen



hvor R^1 , R^2 og R^3 hver er et hydrogenatom eller en alkylgruppe indeholdende indtil 10 carbonatomer, med det forbehold, at når R^2 og R^3 er hydrogenatomer, og R^1 er en alkylgruppe, indeholder alkylgruppen R^1 færre end 3 eller flere end 6 carbonatomer.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at grupperne R^1 , R^2 eller R^3 indeholder indtil 8 carbonatomer.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at genstanden bringes i kontakt med ammoniakdamp.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, 2 eller 3, k e n d e t e g n e t ved, at den udføres ved en temperatur fra stuetemperatur til 200°C.

5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at den med nitrogenforbindelsen
behandlede genstand er et stift vermiculitskum.

Fremdragne publikationer:

DE fremlæggelsesskrift nr. 1196562
GB patenter nr. 1016385, 1076786
US patenter nr. 2356542, 3403608
Chemical Abstracts, 61, 11766h - 11767a (1964),
77, 167068 (1972).