



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 146286

(51) Int. Cl.³ C 09 K 3/10

(21) Patentsøknad nr. 780728
(22) Inngitt 02.03.78
(24) Løpedag 02.03.78

(41) Alment tilgjengelig fra 05.09.78
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 24.05.82
(30) Prioritet begjært 03.03.77, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 27 09 189

(54) Oppfinnelsens benevnelse Herdnere for vannglasskitt og fremgangsmåte
til fremstilling av slike herdnere.

(71)(73) Søker/Patenthaver HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 80 03 20,
D-6230 Frankfurt (Main) 80,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner RENATE ADRIAN, Hürth,
RABAN VON SCHENCK, Hürth,
BERND COX, Elz,
PETER WIRTZ, Königsstein,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 3943231 (423-311)

Oppfinnelsen vedrører herdnere av kondensert aluminiumfosfater, som har $P_2O_5:Al_2O_3$ -molforhold mellom 1,5:1 og 3:1 og som er egnet til anvendelse i vannglasskitt.

- 5 En ytterligere gjenstand for foreliggende oppfinnelse er en fremgangsmåte til fremstilling av slike herdnere.

Vannglasskitt anvendes i stort omfang for syrebeskyttelses-, kjemi- og fyringsbygning. Slike kittmasser består vanligvis
10 av syre- resp. høytemperaturbestandige fyllstoffer, som kvartsmel eller chamotte, et alkali-vannglass og et herdnende bindemiddel som ved utskilling av kiseltsyregel bibringer herdning av kittmassene.

- 15 Fra tysk patent nr. 1.252.835 er det kjent kondenserte aluminiumfosfater som har blitt dannet ved at man underkaster sure aluminiumfosfater med et forhold mellom P_2O_5 og Al_2O_3 på 1,1-3 for en termisk behandling, idet man først oppvarmer de i et første trinn inntil vektkonstans til maksimalt $400^{\circ}C$
20 og et annet trinn igjen til vektkonstans på maksimalt $750^{\circ}C$ og anvendes som herdner i vannglasskitt.

I henhold til DOS 1.767.460 fåes kondenserte aluminiumfosfater med et molart forhold fosforpentoksyd:aluminiumtrioksyd
25 på 1,1-3:1, ved at oppløselige, kjedeformede eller ringformet kondenserte alkalipolyfosfater omsettes med oppløselige aluminiumsalter i vann og de dannede kondenserte aluminiumfosfater tempereres i et trinn ved temperaturer mellom 300 og $600^{\circ}C$.

30

Kondenserte aluminiumfosfater som har et $P_2O_5:Al_2O_3$ -molforhold på minst 1,5:1 er røntgenamorfe og deres volumvekt utgjør mellom 50 og 200 g/l, fremstilles ifølge tysk patent nr. 2.230.175, idet man forstøver aluminiumortofosfatopløsninger eller -suspensjoner i et tårn gjennom en flamme, idet
35 temperaturen i tårnet utgjør mellom 250 og $700^{\circ}C$ og i avgassene mellom 100 og $500^{\circ}C$. Eventuelt tempereres deretter det dannede

forstøvningsprodukt, hvorved egenskapen av sluttproduktet kan påvirkes som hurtig- eller langsomt avbindende herdner i vannglasskitt.

- 5 Videre er det fra tysk patent nr. 2.264.475 kent fremstillingen av kondensert aluminiumfosfat, som har et $P_2O_5:Al_2O_3$ -molforhold på minst 1,5 ved termisk behandling av aluminiumorotfosfater, idet aluminiumortofosfatoppløsninger eller -suspensjoner i et tårn ved forstøvningstørkning med varmgasser av
- 10 250-700°C direkte overføres i de kondenserte aluminiumfosfater og deretter tempereres eventuelt forstøvningsproduktet. Skal disse kondenserte aluminiumfosfater være egnet som hurtigavbindende herdnere i vannglasskitt, gjennomfører man forstøvningstørkningen av oppløsningen eller suspensjonen ved temperaturer mellom 300 og 400°C. Derimot blir for fremstilling
- 15 av kondenserte aluminiumfosfater som er egnet som langsomt avbindende herdnere, oppløsningene eller suspensjonene forstøvningstørket ved temperaturer mellom 400 og 600°C.
- 20 Aluminiumfosfater, som avbinder vannglasskitt i en ønsket tid, fås idet man forstøvningstørker oppløsningen eller suspensjonen ved temperaturer mellom 300 og 400°C og deretter tempererer det dannede forstøvningsprodukt.
- 25 Således fremstiller man kondenserte aluminiumfosfater som avbinder de nevnte kitt i løpet av 10-50 minutter, når man tempererer forstøvningsproduktet 10-60 minutter ved temperaturer mellom 400 og 600°C, idet temperaturen velges desto høyere jo lenger avbindingstid herdneren skal være innen
- 30 de nevnte grenser, og tempereringstiden velges desto kortere jo kortere avbindingstiden av herdneren skal være.

Alle etter disse og lignende kjente fremgangsmåter fremstilte kondenserte aluminiumpolyfosfater egner seg riktignok prin-

- 35 sippielt som herdnere for vannglasskitt, har imidlertid den ulempe at deres avbindingsevne endrer seg med de fremstillingsbetingelser som hver gang gir seg.

Anvendere av aluminiumfosfat-herdnere forlanger imidlertid av de tilblandede kjeder jevn herdning ved forutbestembar forarbeidelsestid. Dette er imidlertid ikke mulig med de etter alle tidligere kjente fremgangsmåter fremstilte herdnere, da - som
5 det ble funnet - etter de kjente arbeidsmåter oppstår tvangsmessige blandinger av aluminiumpolyfosfater av udefinert og ukontrollerbar vekslende sammensetning. Vekslende og bare unøyaktig forutsebare forarbeidelsestider av de med herdnere blandede kitt begrenser deres anvendelsesevne og fører ved
10 produksjon av aluminiumfosfat-herdnere til uunngåelige feilblandinger.

Denne usikkerhet ved de kjente produkter øker den generelle interesse for herdnere som avbinder på jevn måte. Det besto
15 også interesse for en enkel fremgangsmåte til å fremstille slike herdnere.

Det er foreliggende oppfinnelses oppgave ved hjelp av en enkel fremgangsmåte å fremstille herdnere hvormed man målrettet
20 kan blande kitt av forskjellig forarbeidelsestid (avbindingstid) uten at andre herdeegenskaper derved påvirkes.

Overraskende ble det funnet at denne oppgave lar seg løse når herdnere er oppbygget av en blanding av en bestanddel
25 A - bestående av et kortkjedet aluminiumpolyfosfat med en kjedelengde på 3-6, tilsvarende et vanninnhold på 6-4 vekt-% med en bestanddel B - bestående av et langkjedet aluminiumpolyfosfat med en kjedelengde større enn 40, tilsvarende et vanninnhold mindre enn 0,5 vekt-%. Herdnere som bevirker
30 korte avbindingstider av vannglasskitten inneholder derved en høy mengde av bestanddel A og omvendt herdnere som bevirker lange avbindingstider - en høy mengde av bestanddel B i herdeblandingen. Dette betyr at herdnerene for regulering av kittens avbindingstider mellom 4 og 50 minutter inneholder
35 bestanddelene A og B i et mengdeforhold på 1:1 til 1:15. På enkel og alltid reproduserbar måte lar det seg fremstille slike herdnere når man i et første fremgangsmåtetritt for

fremstilling av bestanddel A, behandler sure aluminiumortofosfatopløsninger eller -suspensjoner eller blandinger av polyfosforsyre og aluminiumhydroksyd med et $P_2O_5:Al_2O_3$ -molforhold mellom 1,5:1 og 3:1 termisk ved temperaturer mellom 200 og 350°C inntil det er dannet et produkt med en kjedelengde på 3-6, tilsvarende et vanninnhold på 6-4 vekt-% (bestanddel A).

Deretter blir for fremstilling av bestanddel B en del av dette produkt i et annet fremgangsmåtetrinn temperert ved temperaturer på 400-600°C inntil det er dannet et produkt med en kjedelengde større enn 40, tilsvarende et vanninnhold mindre enn 0,5 vekt-%, deretter blandes produktene av de to fremgangsmåtetrinn med hverandre.

Anvendes som utgangsprodukter polyfosforsyre og aluminiumhydroksyd er det fordelaktig i det første trinn å blande og å kna disse stoffer i en til 200-350°C oppvarmet reaktor. Derved lønner det seg å gjennomføre denne omsetning på kontinuerlig måte.

De ved hjelp av herdnere ifølge oppfinnelsen fremstilte kitt har med hensyn til deres avbindingsevne, syrefasthet, vannfasthet osv. de samme egenskaper som de kjente kitt, kan imidlertid i tillegg målrettet endres i deres avbindings- resp. herdningstid.

Det viser seg at avbindingstiden stadig kan varieres med blandingsforhold mellom kortkjedet og langkjedet mengde av aluminiumpolyfosfat. Sluttfasthet og vannfasthet av kittene fremkommer ved anvendelse av herdnere ifølge oppfinnelsen i minst samme størrelse som ved de kjente herdnere.

Muligheten med deres hjelp målrettet å endre avbindingstider av kitt, gjør herdnerene ifølge oppfinnelsen interessante for et utvidet anvendelsesområde, eksempelvis for anvendelse til hurtig avbindende sprøytbare syrekitt uten nedsettelse

av deres sluttfasthet.

Spesielt egner herdnerene ifølge oppfinnelsen seg til anvendelse i slike vannglasskitt, som ved siden av 1-5 vekt-% av
5 herdneren inneholder 20-35 vekt-% alkalivannglass og 50-80 vekt-% fyllstoff som kvartsmel eller lignende.

Eksempel

I et første fremgangsmåtettrinn ble det av aluminiumhydroksyd
10 og polyfosforsyre (84 vekt-% P_2O_5) i en oppvarmet knaer ved $250^{\circ}C$ fremstilt et aluminiumpolyfosfat ($P_2O_5:Al_2O_3$ -molforhold på 3) og tempereres ved $300^{\circ}C$ inntil det var dannet et produkt med en kjedelengde på ca. 4, tilsvarende et vanninnhold på 5,5 vekt-% (kortkjedet, surt aluminiumpolyfosfat,
15 bestanddel A).

Deretter ble en del av produktet fra første fremgangsmåtettrinn temperert videre ved $500^{\circ}C$ inntil det var dannet et
20 produkt med en kjedelengde på ca. 40, tilsvarende et vanninnhold på 0,5 vekt-% (langkjedet aluminiumpolyfosfat, bestanddel B).

Av disse to bestanddeler A og B ble herdnere sammenblandet i forskjellige mengdeforhold, og 3,15 vekt-% av blandingen
25 satt til et vanlig kitt (kvartsmel ~ 68% og kalivannglass ~ 28%).

De funnede forarbeidelsestider i avhengighet av blandingsforholdene mellom de kortkjedete og langkjedete bestanddeler
30 viser følgende tabell. "Forarbeidelsestiden" er derved definert som herdningstid av kittet. Shore-hårdheten-D (SH) etter 24 timer ble i alle eksempler bestemt ifølge DIN 53505 resp. ASTM 1484.

146236

6

Tabell

5	Mengdeforhold mellom kortkjedet og langkjedet aluminiumpolyfosfat	Forarbeidelsestid	SH etter
		minutter	24 timer
10	1:10	1	45
	1:1	4	56
	1:2	7	55
	1:4	12	45
	1:6	25	45
	1:8	31	40
15	1:10	40	55
	1:15	50	61

De angitte forarbeidelsestider er middelveier.

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Herdnere bestående av kondenserte aluminiumfosfater som har et $P_2O_5:Al_2O_3$ -molforhold mellom 1,5:1 og 3:1, for vannglasskitt, k a r a k t e r i s e r t v e d at de er oppbygget av en bestanddel A, bestående av et kortkjedet aluminiumfosfat med en kjedelengde på 3-6, tilsvarende et vanninnhold på 6-4 vekt-%, med en bestanddel B bestående av et langkjedet aluminiumpolyfosfat med en kjedelengde større enn 40, tilsvarende et vanninnhold mindre enn 0,5 vekt-%, herdnere som bevirker korte avbindingstider av vannglasskittet har en høy mengde av bestanddel A, og omvendt herdnere som bevirker lange avbindingstider har et stort innhold av komponent B i herdeblandingen.
2. Herdnere ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at de til regulering av avbindingstidene mellom 4 og 50 minutter inneholder bestanddelene A og B i et mengdeforhold fra 1:1 til 1:15.
3. Fremgangsmåte til fremstilling av herdnere bestående av kondenserte aluminiumfosfater som har et $P_2O_5:Al_2O_3$ -molforhold mellom 1,5:1 og 3:1 ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at man i et første fremgangsmåtettrinn for fremstilling av bestanddel A behandler sure aluminiumortofosfatoppløsninger eller -suspensjoner eller blandinger av polyfosforsyrer og aluminiumhydroksyd med et $P_2O_5:Al_2O_3$ -molforhold mellom 1,5:1 og 3:1 ved temperaturer mellom 200 og 350°C termisk inntil det er dannet et produkt med en kjedelengde på 3-6, tilsvarende et vanninnhold på 6-4 vekt-% (komponent A), at man deretter for fremstilling av bestanddel B, tempererer en del av dette produkt i et annet fremgangsmåtettrinn ved temperaturer på 400-600°C inntil det er dannet et produkt med en kjedelengde større enn 40, tilsvarende et vanninnhold mindre enn 0,5 vekt-%, og at man blander produktene av de to fremgangsmåtettrinn med hverandre.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man i første fremgangsmåtettrinn blander og knar
polyfosforsyren og aluminiumhydroksydet i en ~~fra~~ 200-350°C
oppvarmet reaktor.

5

5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man gjennomfører blanding og knaing av polyfos-
forsyren med aluminiumhydroksyd på kontinuerlig måte.

10

15

20

25

30

35