



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **240 901 A1**

4(51) C 08 L 23/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 L / 280 603 7	(22)	13.09.85	(44)	19.11.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD
(72)	Schikore, Haro, Dipl.-Chem., DD

(54) **Tonmineralhaltiger Formkörper und Verfahren zu dessen Herstellung**

(57) Erfindungsbetreff ist ein tonmineralhaltiger Formkörper und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Derartige Produkte können in allen Zweigen der Industrie und des Haushalts eingesetzt werden. Erfindungsziel ist es, geformte Produkte aus Polyacrylnitril herstellen zu können. Erfindungsaufgabe ist das Schaffen eines tonmineralhaltigen Formkörpers auf Polyacrylnitrilbasis mit freier Formgestaltung und das Entwickeln eines Verfahrens zur Herstellung des tonmineralhaltigen Formkörpers. Der erfindungsgemäße tonmineralhaltige Formkörper ist eine innige Mischung aus 20 bis 80 Ma.-% Homo- und/oder Copolymerisate des Acrylnitriles mit mehr als 85 % Acrylnitrilreste in der Kette und 80 bis 20 Ma.-% Zweischicht- und/oder Dreischichttonminerale mit einer Korngröße zu mehr als 99 Ma.-% kleiner als 0,002 mm.

Erfindungsanspruch:

- 1. Tonmineralhaltiger Formkörper, gekennzeichnet dadurch,** daß er eine innige Mischung aus
 - 20 bis 80 Ma.-% Homo- und/oder Copolymerisate des Acrylnitrils mit mehr als 85% Acrylnitrilreste in der Kette und
 - 80 bis 20 Ma.-% Zweischicht- und/oder Dreischichttonminerale mit einer Korngröße zu mehr als 99 Ma.-% kleiner als 0,002 mm, vorzugsweise kleiner als 0,001 mm,
 ist.
- 2. Formkörper nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch,** daß er 20 bis 50 Ma.-%, vorzugsweise 30 bis 40 Ma.-% Polyacrylnitril und Rest Tonminerale enthält.
- 3. Formkörper nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch,** daß er zusätzlich bis zu 25 Ma.-% aus den Tonmineralen stammende Inertstoffe enthält, vorzugsweise Quarz, Feldspat, Glimmer und/oder Carbonate mit einer Korngröße zu mehr als 99 Ma.-% kleiner als 0,005 mm, vorzugsweise kleiner als 0,002 mm, enthält.
- 4. Verfahren zur Herstellung eines tonmineralhaltigen Formkörpers nach einem der Punkte 1 bis 3 durch Bereitung eines Masseversatzes, Formgebung der Masse und Verfestigen der Grünlinge, gekennzeichnet dadurch,** daß folgende Schritte nacheinander abgearbeitet werden:
 - a) Bereitung eines Masseversatzes aus
 - 20 bis 80 Ma.-% Polyacrylnitril und
 - 80 bis 20 Ma.-% Zweischicht- und/oder Dreischichttonminerale mit einer Korngröße zu mehr als 99 Ma.-% kleiner als 0,002 mm, vorzugsweise kleiner als 0,001 mm,
 sowie zusätzlich
 - 80 bis 500 Ma.-% eines oder mehrerer der Lösungsmittel des Polyacrylnitrils, vorzugsweise Dimethylsulfoxid (DMSO) und/oder Dimethylformamid (DMFA), unter der Bedingung, daß der Stoffmassengehalt an Lösungsmitteln praktisch ausreicht, das Polymere zu lösen.
 - b) Formgebung des Masseversatzes zu Formkörpern, vorzugsweise mittels spanabhebender Methoden,
 - c) Entfernen des Lösungsmittels aus den Formkörpern in an sich bekannter Weise, wonach ein Plasteerzeugnis erhalten wird, das eine innige Mischung aus
 - 20 bis 80 Ma.-% Polyacrylnitril und
 - 80 bis 20 Ma.-% Tonminerale der eingesetzten Korngröße
 darstellt.
- 5. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch,** daß der Masseversatz aus
 - 20 bis 55 Ma.-% PAN und
 - 45 bis 80 Ma.-% Tonminerale
 sowie zusätzlich
 - 100 bis 300 Ma.-% Lösungsmittel des PAN besteht.
- 6. Verfahren nach einem der Punkte 4 oder 5, gekennzeichnet dadurch,** daß der Masseversatz
 - 30 bis 40 Ma.-% PAN und
 - 60 bis 70 Ma.-% Tonminerale
 sowie zusätzlich
 - 100 bis 300 Ma.-% Lösungsmittel des PAN
 enthält.
- 7. Verfahren nach einem der Punkte 4 bis 6, gekennzeichnet dadurch,** daß die Einlagerungsverbindungen der Tonminerale allein oder im Gemisch mit dem silicatischen Rohstoff im Masseversatz zum Einsatz kommen, vorzugsweise die Einlagerungsverbindungen mit dem Lösungsmittel des PAN, bevorzugt mit DMSO und/oder mit DMFA.
- 8. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch,** daß die Polyacrylnitril-Einlagerungsverbindungen der Tonminerale, vorzugsweise der Dreischichttonminerale, bevorzugt des Montmorillonits, verwendet werden.
- 9. Verfahren nach Punkt 7 oder 8, gekennzeichnet dadurch,** daß der Masseversatz einer intensiven mechanischen Beanspruchung unterzogen wird, vorzugsweise Kneten oder Mahlen.
- 10. Verfahren nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch,** daß die Tonminerale eine Korngröße zu mehr als 99 Ma.-% kleiner als 0,005 mm aufweisen.
- 11. Verfahren nach einem der Punkte 4 bis 10, gekennzeichnet dadurch,** daß der Masseversatz durch Lagerung, vorzugsweise ein bis 20 Tage, gegebenenfalls unter Erwärmung, gealtert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen tonmineralhaltigen Formkörper und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Derartige Produkte können in allen Zweigen der Industrie und des Haushalts eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Erzeugnisse aus Plaste gehören mit zu den wichtigsten Arbeitsmitteln im Haushalt und in der Industrie. Ihre Bedeutung ist derart gestiegen, daß sie weder aus dem täglichen Bedarf noch aus der Industrie wegzudenken sind („plastic age“). Unter Plaste wird hierbei die Gruppe der Werkstoffe verstanden, die aus organischen Polymeren aufgebaut ist. Die Polymeren können entweder aus vernetzten oder aus kettenförmigen Makromolekülen bestehen. Unter diesen kommt die größte volkswirtschaftliche Bedeutung den letzteren zu, die grundsätzlich Thermoplaste darstellen. Die Verarbeitung der Thermoplaste erfolgt vorteilhaft durch Warmformgebung bei einer Temperatur oberhalb der Glasatemperatur oder oberhalb des Kristallitschmelzpunktes der Polymeren. Bezüglich der Formgestaltung der Erzeugnisse bestehen hierbei im allgemeinen keine Einschränkungen.

Zu den wohlfeilen kettenförmigen Polymeren zählen die Homo- und/oder Copolymerisate des Acrylnitriles mit mehr als 85% Acrylnitrilreste in der Kette. Für diese Makromoleküle ist in der Technik der Begriff Polyacrylnitril (PAN) eingebürgert. Es ist bekannt, daß PAN thermoplastisch nicht verarbeitet werden kann. Oberhalb etwa 220°C wird dieses Polymere, ohne in einen plastischen Zustand überzugehen, irreversibel zersetzt. Aus diesem Grunde gelingt es grundsätzlich nur, Fasern oder Fäden aus PAN zu erzeugen. Entsprechende Verfahren sind großtechnisch eingeführt.

Es läßt sich vorstellen, Polyacrylnitrilerzeugnisse mit freier Formgestaltung nach folgendem Verfahren herzustellen. Zuerst wird PAN-pulver mit einem Lösungsmittel für das PAN angerührt, die erhaltene Suspension sodann verformt und aus den Formlingen schließlich das Lösungsmittel entfernt. Die Erfindung hat gezeigt, daß diese Methode nicht zum Erfolg führt. Dieses liegt insbesondere daran, daß sich die Suspension nicht zu formstabilen Grünlingen verarbeiten läßt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, diese Nachteile auszuräumen und zu ermöglichen, geformte Produkte aus Polyacrylnitril herstellen zu können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen tonmineralhaltigen Formkörper auf Polyacrylnitrilbasis mit freier Formgestaltung zu schaffen und ein Verfahren zur Herstellung desselben aus den wohlfeilen Ausgangsstoffen tonmineralhaltigen silicatischen Rohstoff und Polyacrylnitril zu entwickeln.

Die Aufgabe wurde durch einen tonmineralhaltigen Formkörper mit freier Formgestaltung gelöst, der eine innige Mischung aus

- 20 bis 80 Ma.-% Homo- und/oder Copolymerisate des Acrylnitriles mit mehr als 85% Acrylnitrilreste in der Kette, im folgenden Polyacrylnitril (PAN) genannt, und
- 80 bis 20 Ma.-% Zweischicht- und/oder Dreischichttonminerale mit einer Korngröße zu mehr als 99 Masse-% kleiner als 0,002 mm, vorzugsweise kleiner als 0,001 mm, darstellt.

- Das Verfahren zur Herstellung dieses PAN-Erzeugnisses besteht erfindungsgemäß in der Bereitung eines Masseversatzes aus

- 20 bis 80 Ma.-% PAN und
- 80 bis 20 Ma.-% Tonminerale

sowie zusätzlich

- 80 bis 500 Ma.-% eines oder mehrerer der Lösungsmittel des PAN, vorzugsweise Dimethylformamid (DMFA), unter der Bedingung, daß der Stoffmassengehalt an Lösungsmitteln ausreicht, das Polymere praktisch vollständig zu lösen.

Diese Masse wird nunmehr zu Formkörpern verarbeitet. Schließlich wird aus den Grünlingen das Lösungsmittel in an sich bekannter Weise entfernt, wobei die Gestalt des Formkörpers grundsätzlich erhalten bleibt.

Während es praktisch nicht gelingt, eine gesättigte Lösung des PANs oder dessen Suspension in der Lösung wegen der vergleichsweise niedrigen Viskosität beider Gemische zu Formkörpern beliebiger Gestalt zu verarbeiten, bewirkt bereits ein Zusatz von 20 Ma.-% Tonmineralen (bezogen auf den Feststoffgehalt) zu einer gesättigten PAN-Lösung, beispielsweise in DMSO und/oder DMFA, überraschenderweise eine sprunghafte Zunahme der Viskosität des Gemisches; vorzugsweise werden 50 bis 80 Ma.-% Tonminerale zugegeben. Das Gemisch nimmt schnell die typischen Eigenschaften plastischer keramischer Massen an. Der erfindungsgemäße Masseversatz kann daher leicht zu formstabilen Grünlingen verarbeitet werden, die auch nach der Entfernung des Lösungsmittels ihre Gestalt grundsätzlich beibehalten. Bei Lagerung der plastischen Masse tritt nach einigen Stunden bis wenigen Tagen ein „gummielastisches Verhalten“ auf. Nach mehreren Wochen bis einigen Monaten verfestigt sich die Masse unter Ausschwitzen eines Teiles des Lösungsmittels. Diese überraschende Alterung des erfindungsgemäßen Masseversatzes ermöglicht es, das „gummielastische“ oder das „erstarrte“ Material mit aus der Metallbearbeitung an sich bekannten spanabhebenden Methoden zu formen, beispielsweise durch Schneiden, Drehen, Stanzen etc. Auch diese Grünlinge verlieren bei Entfernung des Lösungsmittels ihre Gestalt im allgemeinen nicht. Das geschilderte plastische und Alterungsverhalten des Masseversatzes ist unabhängig von der Art ihrer Bereitung. Er kann erfindungsgemäß weiterhin erhalten werden durch

- Eintragen der Einlagerungsverbindungen der Tonminerale in die Lösung des Polyacrylnitriles oder vice versa. Die Einlagerungsverbindungen der Tonminerale und ihre Herstellung sind an sich bekannt (siehe z. B. US-PS 3.309.211; [1] und [2]). Vorzugsweise sollten solche Intercalationsverbindungen zum Einsatz gelangen, bei denen sich die Verbindungen unterhalb 200°C praktisch rückstandsfrei verflüchtigen und/oder zersetzen, beispielsweise Ammonacetat, DMSO, DMFA.

Bevorzugt ist auch der Einsatz der Polyacrylnitril-Einlagerungsverbindungen der Tonminerale, beispielsweise des Montmorillonits.

- Zufügen des Lösungsmittels des PAN zu einer Mischung aus tonmineralhaltigen (ggf. eingelagerten) Rohstoffen und Polyacrylnitril. Solche Feststoffgemische lassen sich vorzugsweise erhalten, wenn Acrylnitril in einer Suspension der Tonminerale in Wasser, in an sich bekannter Weise polymerisiert wird.

Schließlich kann Acrylnitril auch in einer Suspension der Tonminerale in DMSO und/oder DMFA in an sich bekannter Weise polymerisiert werden. Als tonmineralhaltiger Ausgangsstoff für die Bereitung der erfindungsgemäßen Masse eignen sich alle natürlichen und/oder aufbereiteten Kaoline, resp. Tone mit mindestens 75 Ma.-% Zweischicht- und/oder Dreischichttonminerale, vorzugsweise des Kaolinittypes, der mixed layer-Minerale und der Bentonite. Die Tonminerale sollen grundsätzlich eine Korngröße zu mehr als 99 Ma.-% kleiner als 0,002 mm, vorzugsweise kleiner als 0,001 mm, aufweisen.

Das Entfernen des Lösungsmittels aus den Formkörpern, die aus dem erfindungsgemäßen Masseversatz gefertigt sind, gelingt durch Erwärmen desselben unter Normaldruck oder Vakuum auf eine Temperatur, bei der sich das Lösungsmittel praktisch rückstandsfrei verflüchtigt. Auch das Warmpressen in porösen Arbeitsformen ist geeignet, den plastischen Masseversatz direkt zu maßhaltigen Erzeugnissen zu verarbeiten. Weiterhin läßt sich das Lösungsmittel durch Behandlung der Grünlinge mit einer Waschflüssigkeit entfernen. Bei der geschilderten Behandlung bleibt die Gestalt des Grünlings grundsätzlich erhalten. Eine Nachbehandlung des Plasterzeugnisses auf Polyacrylnitrilbasis ist im allgemeinen nicht erforderlich.

Im erfindungsgemäßen Plasteerzeugnis bildet das vorwiegend röntgenamorphe Polyacrylnitril die Matrix für die in dieser homogen verteilten Tonmineralpartikel. Für diese Verteilung und die feste Bindung zwischen beiden Phasen verwendet diese Schrift den Begriff der innigen Mischung. Vorzugsweise enthält sie 50 bis 80 Ma.-% Tonminerale.

Die Farbe des erfindungsgemäßen Plasteerzeugnisses hängt im wesentlichen von den optischen Eigenschaften des silicatischen Rohstoffes ab. Durch Zugabe von Farbkörpern zum Masseversatz lassen sich beliebige Farbnuancen erzeugen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert:

Ausgangsstoffe:

1. Kaolin der mineralischen Zusammensetzung (in Ma.-%): Kaolinit = 86; Quarz = 14, mit der Korngröße zu mehr als 99 Ma.-% kleiner als 0,002 mm,
2. teilkristallines Polyacrylnitrilhomopolymerisat ($d = 5,3 \text{ \AA}$ stark; $d = 4,65 \text{ \AA}$ schwach) in Pulverform
3. Dimethylsulfoxid rein

Masseversätze:

1. 30 g PAN + 70 g Kaolinit + 115 g DMSO
2. 22 g PAN + 78 g Kaolinit + 160 g DMSO
3. 30 g PAN + 70 g Kaolinit + 230 g DMSO

Arbeitsvorschrift:

Das Polyacrylnitrilpulver wurde in der Wärme (etwa 80°C) im DMSO gelöst und diese Lösung der Kaoline untergemischt. Ein Teil der plastischen Masse konnte unmittelbar nach deren Herstellung zu zylinderförmigen Hohlkörpern per Hand geformt werden. Der Rest der Masse wurde 4 Wochen gelagert. Aus dem nunmehr vorliegenden „gummielastischen Rohling“ konnten durch Schneiden ziegelartige Grünlinge erhalten werden.

Sowohl die Zylinder als auch die Ziegel enthalten nach röntgenographischem Befund die DMSO-Einlagerungsverbindung des Kaolinites; Quarz ist unverändert (Inertstoff). Die Tonkörper wurden sofort nach ihrer Herstellung mit fließendem kalten Wasser behandelt, bis praktisch alles DMSO entfernt war. Es entstanden weiße maßhaltige Körper; eine geringe Schwindung trat auf. Das Gefüge der Erzeugnisse weist homogen verteilte Tonminerale in einer Matrix aus röntgenamorphem PAN und geschlossene Poren auf. Die Poren nahe der Oberfläche des Erzeugnisses sind oval, wobei die längere Achse nahezu senkrecht zur Oberfläche des Erzeugnisses steht.

Literatur:

- 1 Weiss, A.; Thielepape, W. and Orth, H.:
Proceedings of the International Clay Conference 1 (1966), S.277 ff.
- 2 Grimm, R. E. and Güven, N.:
Bentonites. Geology, Mineralogy, Properties and Uses Amsterdam u. a.: Elsevier 1978, S.236 ff.