

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 146 171

Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

11) 146 171 (44) 28.01.81 3(51) C 04 B 33/04
C 01 B 33/26

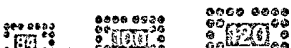
21) AP C 04 B / 215 642 (22) 19.09.79

-
- 71) siehe (73)
- 72) Ballard, Denis G. H.; Meredith, William N. E.; Rideal, Graham R., GB
- 73) Imperial Chemical Industries ltd, London, GB
- 74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

54) Zusammensetzungen aus Vermiculitelamellen und Festkörperteilchen

57) Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung aus Vermiculitelamellen und Festkörperteilchen für die Anwendung vorzugsweise in der Bauindustrie zur Herstellung von Wänden, Ecken, Fußböden und vielen anderen Bauteilen. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung einer Zusammensetzung, bei deren Verwendung die Festigkeit und Wasserbeständigkeit der daraus hergestellten Gegenstände verbessert werden. Erfindungsgemäß besteht die Zusammensetzung aus Vermiculitelamellen und einem Zusatz zur Verbesserung der Druckfestigkeit und/oder einem Zusatz zur Verbesserung der Wasserstabilität aus einem festen feinkörnigen artikulierten Material mit einer in Wasser basischen Reaktion, beispielsweise einem Erdalkalioxid oder -hydroxid, vorzugsweise Magnesium. Die Wasserlöslichkeit des Zusatzes soll nicht mehr als 10 g/l, möglichst weniger als 3 g/l betragen. Dabei liegt das Zusatzmittel in der Vermiculitezusammensetzung in einer Konzentration von 1 bis 40 Gew.-% vor.

28 Seiten



-1- 215 642

Berlin, den 8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

Zusammensetzungen aus Vermiculitelamellen und Festkörperteilchen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf Zusammensetzungen, die das mineralische Vermiculite in delaminierter Form sowie Festkörperteilchen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden angewandt vorzugsweise in der Bauindustrie zur Herstellung von Decken, Wänden, Fußböden und vielen anderen Bauteilen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Körnchen des glimmerähnlichen Minerals Vermiculite durch die Wirkung wäßriger Salze quellen können und die Lamellen danach durch mechanisches Abscheren abgespalten werden können und dünne Plättchen liefern, die als "Vermiculitelamellen" bezeichnet werden.

Weitere glimmerähnliche Mineralien, wie beispielsweise Hydrobiotite und Chlorit-Vermiculite, enthalten ebenfalls einen wesentlichen Anteil von Vermiculiteschichten, weshalb auch diese Mineralien in der gleichen oder ähnlichen Weise quellen oder Schichtentrennung aufweisen können. Mineralien, die Vermiculiteschichten enthalten, können dünne Lamellen liefern, die gequollen und delaminiert sind, wobei in der vorliegenden Spezifikation davon ausgegangen wird, daß alle derartigen Mineralien in den Begriff "Vermiculite" einbezogen werden.

11.FEB.1980*841157

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 2 - 215 642

Unter der Bezeichnung "Vermiculitelamellen", wie sie hierin verwendet wird, verstehen wir Teilchen des delaminierten Vermiculites, die als Plättchen eine Dicke von weniger als einem Zehntel eines Mikrometers aufweisen (10^{-7} m), gewöhnlich weniger als ein Hundertstel eines Mikrometers (10^{-8} m).

Darüber hinaus ist bekannt, beispielsweise aus den UK-PS Nr. 1 016 385 und 1 119 305 sowie dem US-PS Nr. 4 130 687 und DE-AS Nr. 2 741 857, daß Dispersionen aus Vermiculitelamellen hergestellt und zur Fertigung geformter, fester Gegenstände aus Vermiculitelamellen beispielsweise für feuerfeste Folien und feste Schaumstoffe verwendet werden können. Die festen Gegenstände werden in der Regel durch Entfernung des Wassers aus den Vermiculitesuspensionen erzeugt, wonach die Vermiculitelamellen durch ihre eigenen, gegenseitigen Anziehungskräfte aneinander haften. Die Suspension läßt sich zur Erzeugung geformter Gegenstände wie beispielsweise Folien oder feste Schaumstoffe gießen, wobei letztere durch Vergasung der Suspension der Vermiculitelamellen vor Entfernung des Wassers daraus erzeugt werden.

Gegenstände, die sich vollständig aus Vermiculite zusammensetzen, besitzen ein Maß an Strukturfestigkeit, die sie für eine Reihe von Anwendungen anwendbar macht, wobei für die meisten praktischen Zwecke ihre Kompressionsfestigkeit und Stabilität in Wasser zu gering ist. So würde im UK-PS Nr. 1 016 385 die Verbesserung der Eigenschaften der Wasserstabilität von Schichtstoffen aus Suspensionen mit Vermiculitelamellen vorgeschlagen, indem die Schichten nach ihrer Herstellung mit wäßrigen Lösungen von Elektrolyten behandelt werden, beispielsweise Lösungen von Magnesiumchlorid, wonach das flüssige Medium aus der behandelten Schicht entfernt

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 3 - 215 642

wird. Im Falle von Schichten oder Papieren hat diese Nachbehandlung eine Verbesserung der Wasserstabilität zur Folge, obgleich nur geringe, wenn überhaupt eine Verbesserung der Wasserstabilität bei festen Schaumstoffen nach dieser Behandlung beobachtet werden kann. Darüber hinaus ist es auch im Falle von Schichten oder Papieren offensichtlich wünschenswert, die Notwendigkeit einer Nachbehandlung zu vermeiden und direkt ein Erzeugnis zu fertigen, das die verbesserte Wasserstabilität und Kompressionsfestigkeit besitzt.

Es wurde festgestellt, daß die physikalischen Eigenschaften und insbesondere die Kompressionsfestigkeit bzw. Druckfestigkeit sowie Wasserstabilität von Feststoffen, die sich aus Vermiculitelamellen zusammensetzen, insbesondere feste Schäume, durch ein gründliches Einmischen von Feststoffteilchen mit basischer Reaktion in Wasser während der Herstellung der Gegenstände verbessert werden können.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung einer Vermiculitezusammensetzung, aus der feste geformte Gegenstände mit verbesserten physikalischen Eigenschaften hergestellt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Vermiculitelamellen feste Zusätze zur Verbesserung der Druckfestigkeit und/oder der Wasserstabilität zuzufügen.

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 4 - 215 642

Erfindungsgemäß besteht die Zusammensetzung aus Vermiculitelamellen und einem einkörnigen festen Material, das mit Wasser Kationen erzeugt.

Gemäß der vorliegenden Erfindung besteht die Zusammensetzung aus Vermiculitelamellen und einem Material aus Feststoffteilchen mit einer basischen Reaktion in Wasser.

Die Zusammensetzungen können naß oder trocken sein. In den nassen Zusammensetzungen liegen wäßrige Flüssigkeiten vor. Sie können eine Vielzahl unterschiedlicher physikalischer Formen annehmen, wie beispielsweise eine Paste, Schlempe, Suspension, ein nasser Schaum, trocknes Pulver und Pellets oder ein Trockner, geformter Artikel einschließlich ein fester Schaumstoff sein.

Von den physikalischen Eigenschaften eines geformten Gegenstandes, der gemäß der vorliegenden Erfindung im Vergleich zu ähnlichen Gegenständen verbessert ist und vollständig aus Vermiculite besteht, ist besonders die Festigkeit zu erwähnen, speziell die Druckfestigkeit. Sie ist besonders wichtig für die Anwendung von Schaumstoffen. Weiterhin ist die Stabilität in Wasser wichtig. Wie vorstehend ausgeführt, zeigen Artikel, die vollständig aus Vermiculite bestehen, eine geringe Druckfestigkeit und schlechte Wasserstabilität. Sie haben die Neigung, Wasser aufzunehmen und dadurch zu zerfallen. Dieser Effekt wird in den Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung vermieden, insbesondere bei den hierin mit einbezogenen, geformten Gegenständen.

Das Material aus Feststoffteilchen, das zur Verbesserung der Druckfestigkeit und/oder Wasserstabilität hinzugefügt wird,

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 5 - 215 642

wird am leichtesten zu den Vermiculitelamellen gegeben, wenn sie sich in Form einer wäßrigen Suspension oder Schlempe befinden, die erforderlichenfalls bereits geschäumt sein kann. Der Zusatz kann auch in anderen Formen vorgenommen werden, wie beispielsweise bei Vermiculitelamellen in Form eines getrockneten Pulvers, wobei in jedem Fall die Teilchen gründlich miteinander gemischt werden müssen. Es wurde beobachtet, daß bei Anwesenheit von Wasser in den Zusammensetzungen gemäß der Erfindung eine langsame Reaktion zwischen den Vermiculitelamellen und den hinzugefügten Teilchen vorliegt, weil die zugesetzten Teilchen wahrscheinlich basische Kationen im Wasser abgeben. Wenngleich auch diese Reaktion zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Erzeugnisse wünschenswert ist, kann diese unter der Voraussetzung, daß der Charakter der Lamellen erhalten bleibt, von Nachteil sein, wenn sie während des Mischens der Komponenten mit Wasser zu schnell abläuft, da eine Ausflockung der Vermiculitesuspension auftreten kann und eine Beeinträchtigung gewisser Eigenschaften der Erzeugnisse bewirkt, z. B. die Bläschengröße und Dichte der Schäume, die aus der Suspension hergestellt werden.

Dementsprechend und in gewissem Maße abhängig von den zur Verbesserung der Druckfestigkeit und/oder Wasserstabilität verwendeten speziellen Mitteln kann es bei der Handhabung der wäßrigen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zu einigen praktischen Problemen kommen, insbesondere wenn feste Schaumstoffe geringer Dichte als Enderzeugnis gewünscht werden. Die Beschaffenheit des zur Verbesserung der Druckfestigkeit und/oder Wasserstabilität zugesetzten Mittels sollte sorgfältig ausgewählt werden, wobei man den her-

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 6 - 215 642

zustellenden Artikel mit berücksichtigt, um jegliche Transportprobleme auf ein Minimum herabzusetzen, die auftreten könnten. Feste, feinverteilte Stoffe, die die Verbesserung der Eigenschaften der Vermiculitegegenstände gewähren, umfassen basische Stoffe und insbesondere basische Stoffe, die eine begrenzte Löslichkeit im Wasser zeigen, z. B. eine Wasserlöslichkeit von nicht mehr als 10 g/l und vorzugsweise nicht mehr als 3 g/l. Stoffe, die besser löslich sind als 10 g/l, haben die Neigung, eine zu schnelle Ausflockung der wäßrigen Vermiculitesuspensionen zu bewirken. Obgleich Stoffe mit geringerer Löslichkeit als 3 g/l dazu neigen, zu wenige Ionen in Lösung zu schicken, besteht eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit mit den Vermiculitelamellen. Der Bereich von unterhalb 3 g/l ist lediglich als Richtmaß gegeben, und einige Stoffe mit einer Wasserlöslichkeit außerhalb dieses Bereichs sind ebenso im Sinne der Erfindung brauchbar. Zusammensetzungen, die eine zu rasche Ausflockung bewirken, sind schwer zu handhaben, da sie nicht ausreichend schnell zum Enderzeugnis verarbeitet werden können. Die Ausflockung beeinträchtigt die Bildung ausreichend fester Gegenstände, insbesondere bei Schaumstoffen mit geringer Dichte wie beispielsweise geschäumten Platten oder Tafeln aus Vermiculite, wie sie für Zwecke der Wärmedämmung verwendet werden. Feste, feinverteilte Stoffe, bei denen es sich um Oxide oder Hydroxide der Erdalkalimetalle handelt, sind brauchbare Zusätze, insbesondere die Oxide und Hydroxide des Kalziums und Magnesiums. Das besonders bevorzugte, feinverteilte Material ist Magnesiumoxid, da dieses Material eine besonders wünschenswerte Kombination der Eigenschaften zur Verbesserung der Gegenstände besitzt, die aus Vermiculitezusammensetzungen hergestellt werden, insbesondere für die

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 7 - 215 642

wesentliche Verbesserung sowohl der Druckfestigkeit als auch der Wasserstabilität der Gegenstände.

Magnesiumoxid verleiht den festen, geschäumten Artikeln, die aus Vermiculitelamellen hergestellt werden, sowohl die Wasserstabilität als auch die Druckfestigkeit und ermöglicht, daß die festen Schäume mit geringerer Dichte hergestellt werden können, als dies bei Vermiculite allein der Fall wäre. Feinverteiltes Magnesiumoxid ist leicht entweder in einer Schlempe oder einer geschäumten Suspension von Vermiculitelamellen zu handhaben, und es ergibt sich abhängig von der Aktivität des verwendeten Magnesiumoxids eine Zunahme der Viskosität der Schlempe oder der geschäumten Suspension während des Mischens, z. B. für die Dauer von etwa zehn Minuten. Die Erhöhung der Viskosität ist bei der Herstellung von festen Schäumen aus Vermiculite deshalb nützlich, da dadurch ein besseres Eindringen der Gasbläschen und ein verhältnismäßig stabiler, nasser Schaum ermöglicht werden, der vor dem Trocknungsstadium beim Transport des Schaumes beispielsweise von einem Mischer zu einer Form, einem Förderband oder Ofen leichter gehandhabt werden kann.

Gemäß eines bevorzugten Auspektes der vorliegenden Erfindung wird ein Schaumstoff offenbart, bestehend aus Vermiculitelamellen und Magnesiumoxidteilchen, insbesondere ein trockener, fester Schaum.

In einer besonders bevorzugten Verkörperung der Erfindung wird ein steifer Schaum offenbart, der aus einer Zellulärstruktur besteht, dessen Zellwände aus einander überlappenden Vermiculitelamellen bestehen, die durch die gegenseitig-

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 8 - 215 642

gen Anziehungskräfte aneinander haften, und Teilchen eines Mittels zur Verbesserung der Druckfestigkeit und/oder Wasserstabilität enthalten, vorzugsweise Magnesiumoxid. Die einzelnen Vermiculitelamellen liegen in Form von Plättchen oder Flocken vor und weisen eine geringe Abmessung auf bezüglich der Dicke der Plättchen, vorzugsweise kleiner als 0,05 Mikrometer, insbesondere kleiner als 0,005 Mikrometer sowie eine Abmessung in der Länge und/oder Breite von mehr als dem Hundertfachen, oftmals mindestens dem Tausendfachen der kleineren Abmessung.

Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung in Form von festen Schäumen weisen gewöhnlich eine Dichte von weniger als 500 kg/m^3 und vorzugsweise weniger als 200 kg/m^3 auf. Besonders leichte Schäume können eine Dichte von weniger als 60 bis 100 kg/m^3 besitzen. Die Schaumstoffdichte läßt sich mit zahlreichen Möglichkeiten variieren, z. B. durch Einarbeitung unterschiedlicher Gasmengen in die Suspension während ihrer Vergasung oder aber auch durch Veränderung des Feststoffgehaltes der Suspension. Bei Schaumstoffen mit sehr geringer Dichte kann der Feststoffgehalt beispielsweise zwischen 5 und 10 Gewichtsprozent betragen, während bei Schaumstoffen höherer Dichte Feststoffgehalte beispielsweise bei 30 Gewichtsprozent oder darüber liegen.

Die Teilchengröße des Zusatzmittels, z. B. Magnesiumoxid, liegt vorzugsweise im Bereich zwischen $1 \mu\text{m}$ bis $20 \mu\text{m}$, wobei Magnesiumoxidproben in der unteren Hälfte dieses Bereiches härtere Schaumstoffe mit niedrigerer Dichte produzieren als mit den größeren Magnesiumoxidteilchen. Das Verhalten des zum Vermiculite zugesetzten, feinverteilten Mate-

8. 2. 1980

AP C 04 B/214 642

GZ 56 077 11

- 9 - 215 642

rials, beispielsweise die Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser und damit die Geschwindigkeit, bei der die alkalischen Ionen erzeugt werden, kann durch Oberflächenbehandlung der Teilchen beispielsweise durch Beschichtung der Teilchen mit wasserlöslichen Schichten oder durch Wärmebehandlung der Teilchen zur teilweisen Schmelze der Oberflächenschicht jedes Teilchens gesteuert werden.

Das feste, feinverteilte Zusatzmittel, beispielsweise das Oxid oder Hydroxid eines Erdalkalimetalls, liegt vorzugsweise in der Zusammensetzung bei einer Konzentration zwischen 1 bis 40 Gewichtsprozent des Vermiculites, insbesondere zwischen 3 und 15 Gewichtsprozent, vor. Das Magnesiumoxid liegt am besten in einer Konzentration von mehr als 3 Gewichtsprozent und weniger als 15 Gewichtsprozent vor. Höhere Konzentrationen als 15 Gewichtsprozent können ohne wesentlichen Nachteil verwendet werden.

Es ist wünschenswert, eine wäßrige Zusammensetzung von Magnesiumoxid und Vermiculite innerhalb einer angemessenen Zeit nach dem Zumischen des Magnesiumoxids zu pressen oder zu vergasen und zu gießen, da anderenfalls eine Ausflockung der Mischung auftreten kann und die End Eigenschaften des Artikels nicht maximal sind. Eine trockene Mischung von Magnesiumoxid und Vermiculitelamellen, wie sie in der Auslegeschrift der GB-Patentanmeldung Nr. 33 722/78 beschrieben wird, kann mehrere Monate gelagert werden und läßt sich nach Wunsch durch Zusatz von Wasser unter Herstellung einer Aufschlemmung oder Paste verwenden, wonach diese Aufschlemmung oder Paste mit oder ohne Vergasung zu geformten Gegenständen vergossen werden.

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 10 - 215 642

Eine wäßrige Zusammensetzung aus Magnesiumoxid und Vermiculite läßt sich beispielsweise durch Sprühtrocknung zu einem Pulver trocknen, um eine lagerfähige und trockene Zusammensetzung zu ergeben, die wahlweise zur Verringerung des Volumens pelletisiert werden kann.

Vorzugsweise wird vor der Erzeugung irgendeiner der hierin beschriebenen Zusammensetzungen eine Klassifizierung der Vermiculitelamellen oder Suspensionen davon vorgenommen. Insbesondere werden alle Vermiculiteteilchen, die größer sind als 50 Mikrometer und vorzugsweise größer als 20 Mikrometer in ihrer größten Abmessung, entfernt.

Die hierin beschriebenen Zusammensetzungen können auf Wunsch Mischungen von Zusatzmitteln zur Verbesserung der Druckfestigkeit und/oder Zusatzmitteln zur Verbesserung der Wasserstabilität enthalten. Zusätzlich können sie andere Bestandteile enthalten, die die physikalischen Eigenschaften der aus ihnen hergestellten Artikel weiterhin verbessern. Füllstoffe, insbesondere leichte Füllstoffe oder Verstärkungsmittel lassen sich vorteilhaft insbesondere in Schäume einarbeiten, wie beispielsweise Silika (Kieselerde), Glasfaser, Glasmikrobläschen (wie beispielsweise "Cenospheres" oder "Eccospheres"), Kaolin, Flugasche, Portlandzement und Karbonate der Erdalkalimetalle.

Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können eine Vielzahl physikalischer Formen annehmen, wie beispielsweise Suspensionen, insbesondere wäßrige Suspensionen, Pulver und geformte Artikel, z. B. Platten oder Papiere und trockensteife Schäume. Zusammensetzungen in Form von trockenen und geformten Artikeln werden durch Formung und Entfernung des

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 11 - 215 642

Wassers aus den Zusammensetzungen in Form von Suspensionen, normalerweise wäßrigen Suspensionen, hergestellt.

Gemäß eines weiteren Aspektes der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren für die Aufbereitung eines festen, geformten Artikels offenbart, das die Formung einer Suspension aus Vermiculitelamellen und einem Zusatzmittel zur Verbesserung der Druckfestigkeit und/oder Zusatzmittel zur Verbesserung der Wasserstabilität sowie die Entfernung des Wassers aus der geformten Zusammensetzung umfaßt. Eine besondere Verkörperung dieses Verfahrens umfaßt die Vergasung der Suspension zur Bildung eines Schaumes, wonach die Entfernung des flüssigen Mediums aus dem Schaum durch Trainage und/oder Verdampfung erfolgt. Ein solches Verfahren zur Herstellung eines festen Schaumes aus einer Suspension von Vermiculitelamellen in einem flüssigen Medium wird in der US-PS Nr. 4 130 687 beschrieben. Das in dieser Patentschrift beschriebene Verfahren, dessen Offenbarung durch Zitat hierin mit einbezogen ist, kann zur Herstellung fester Schaumstoffe der vorliegenden Erfindung verwendet werden, wobei das Verfahren durch Einbeziehung eines Zusatzes zur Verbesserung der Druckfestigkeit und/oder Zusatzes zur Verbesserung der Wasserstabilität in die Suspension vor, während oder nach der Vergasung der Suspension modifiziert wird.

Ein Verfahren zur Herstellung nichtzellulärer Formartikel, das sich mit einer ähnlichen Modifikation zur Herstellung von Formartikeln gemäß der vorliegenden Erfindung anwenden läßt, wird in der Auslegeschrift der GB-Patentanmeldung Nr. 39 510/76 ; 51 425/76 und der entsprechenden DE-AS-Nr. 2 741 857 beschrieben, wobei deren Offenbarung durch Zitat hierin mit einbezogen wird. Das in dieser Literaturstelle

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 12 - 215 642

beschriebene Verfahren wird durch die Einbeziehung eines Zusatzes zur Verbesserung der Druckfestigkeit und/oder Zusatzes zur Verbesserung der Wasserstabilität in der wässrigen Suspension des beschriebenen Verfahrens modifiziert, das das Quellen des Vermiculiteminerals durch Kontakt mit einer wässrigen Lösung mit mindestens einem Salz des Natriums, Lithiums oder eines organo-substituierten Ammoniumkations umfaßt, gefolgt durch Waschen in Wasser, Delaminierung des gequollenen Vermiculites, durch Scherung der gequollenen Teilchen des Vermiculites unter Bildung einer Suspension von Lamellen, die mindestens eine Abmessung von weniger als 50 Mikrometer und eine Viskosität im ausgeflockten Zustand von mindestens 100 Centipoise hat, die Eliminierung sämtlicher Teilchen aus der Suspension, die einen größeren Durchmesser als 50 Mikrometer aufweisen, sowie die Entfernung des Wassers aus der Suspension, während sich der Gegenstand durch Ablagerung der Vermiculiteteilchen aus der Suspension auf einer festen Oberfläche formt.

Die Herstellung fester Schäume aus einer Suspension von Vermiculitelamellen und einem feinverteilten Zusatz umfaßt die Begasung der Suspension und die Entfernung des flüssigen Mediums aus dem daraus resultierenden Schaum. Die Begasung kann durch Einbringen von Luft oder einem anderen gasförmigen Medium in die Suspension ausgeführt werden, wie sie in der bereits erwähnten US-PS Nr. 4 130 687 beschrieben wird. Andernfalls können die Begasung und die Herstellung des festen Schaumes nach einem Verfahren ausgeführt werden, das in der GB-Patentanmeldung Nr. 47 664/76 und der entsprechenden DE-AS Nr. 2 740 839 beschrieben wurde, deren Offenbarung durch Zitat hierin mit einbezogen ist, d. h. ein Verfahren,

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 13 - 215 642

worin ein elektromagnetisches Feld mit einer Frequenz im Bereich von 10^4 Hz bis 10^{10} Hz durch die wäßrige Suspension der Vermiculitelamellen zumindest während eines Teiles des Verfahrens durchgeleitet wird. Eine Kombination der Begasung der Suspension durch Schlagen mit Luft, gefolgt von der Entfernung des flüssigen Mediums aus der vergasten Suspension, indem man sie einer elektromagnetischen Strahlung aussetzt, kann auf Wunsch zum Einsatz gebracht werden.

Die geformten Gegenstände, hergestellt gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung, zeigen eine verbesserte Druckfestigkeit und/oder Wasserstabilität in Abhängigkeit von dem speziellen Zusatzmittel, das verwendet worden ist, wenn man sie mit den Gegenständen vergleicht, die dieses Zusatzmittel nicht enthalten. Dieses ist besonders ausgeprägt im Falle von Gegenständen, die aus festen Schäumen hergestellt wurden. In dem Fall, wo die geformten Gegenstände keine wesentliche Verbesserung ihrer Wasserstabilität zeigen oder sich sogar eine verbesserte Wasserstabilität erwiesen hat, sie aber noch zu einer weiteren Verbesserung in der Lage sind, können die Gegenstände zur Verbesserung ihrer Wasserstabilität nach einem Verfahren behandelt werden, wie es in der GB-Patentanmeldung Nr. 14 551/77 und der entsprechenden DE-AS Nr. 2 813 941 beschrieben wird, deren Offenbarung hiermit durch Zitat einbezogen ist. In dieser Literaturstelle wird ein Verfahren für die Stabilisierung eines Vermiculiteartikels gegenüber Wasser beschrieben, das aus der Berührung des Artikels mit dem Dampf einer Stickstoffverbindung besteht, die die Formel $N(R_1)(R_2)(R_3)$ besitzt, worin die R-Gruppen gleich oder verschieden sein können und jeweils Wasserstoff oder eine organische Gruppe (z. B. Alkylgruppe) darstellen. Der bevorzugte Dampf ist Ammoniakdampf.

8.-2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 14 - 215 642

Vermiculiteschaum ist ein brauchbares, wärmebeständiges und wärmedämmendes Material, das als Schaumfüllstoff für Hohlräume und Poren vergossen werden kann oder als Überzug für die Außenseite von Materialien, wie beispielsweise Holz- oder Stahlteile verwendet werden kann. In beiden Fällen wirkt der Vermiculiteschaum u. a. als eine Brandschutzschicht. Der Vermiculiteschaum kann für die nachfolgende Weiterverarbeitung oder weitere Laminierung vorproduziert werden. Platten aus festem Vermiculiteschaum eignen sich als Bedachungsmaterialien für wärmedämmende Feuerschutzplatten für außen und innen, für die Verkleidung von Stahlteilen insbesondere Stahlgerüsten, Holzgerüsten und Rohrleitungen, für abgehängte Decken, für Schornstein- und Ofenisolierungen sowie für nichtbrennbare Isolierungen in Automobilen. Ein innerer Schichtenaufbau von hierin offenbartem Vermiculiteschaum, wahlweise verbunden beispielsweise mit Holz furnier, Papier, Asbest, Glimmer oder Plaste oder durch Vermiculitefolie, liefert nützliche und dekorative Bauplatten. Der Vermiculiteschaum kann beschichtet werden mit Gipsbauplatten oder Platten eines warmhärtbaren Harzes, z. B. Melaminharz. Vermiculitestructuren stellen nützliche, feuerbeständige und/oder schallisolierende Bauplatten für die Bauindustrie dar, Platten, die formbeständig bis zu Temperaturen von ca. 1 000 °C sind, ohne zu zerfallen. Nasse Suspensionen wie z. B. Aufschlammungen oder die vergasteten Suspensionen lassen sich leicht verwenden, um bereits vorgeformte Vermiculitestructuren miteinander zu verbinden, z. B. Folien oder Platten aus Schaum in bereits trockener Form, wodurch auf diese Weise mehrere Platten miteinander verbunden werden und größere Strukturen entstehen. In ähnlicher Weise können die durch Wärme abgeblätternen Vermiculiteteil-

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 15 - 215 642

chen miteinander mit Hilfe wäßriger Suspensionen von Lamellen und Zusätzen verbunden werden und auf diese Weise eine Verbundstruktur bilden, die aus den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung als ein zusammenhängender Binder zwischen den Teilchen des durch Wärme abgeblätterten Vermiculites bildet.

Die Oberfläche des festen Schaumstoffs kann mit Hilfe des Druckes einer Matrize, von Druckplatten oder zwischen gemusterten Rollen mit einem Muster oder mit Konturen versehen werden. Derartige Konturen oder Muster können je nach Wunsch dekorativer oder funktioneller Art sein.

Die Gegenstände, die aus den Suspensionen der Vermiculitelamellen und anderen, hierin beschriebenen Zusätzen hergestellt werden, umfassen Folien, Filme, Papiere, Überzüge, Krepp, Kapseln, Guß und Formteile, Sachets (Duftkissen). Sie bestehen aus Vermiculitelamellen, die durch gegenseitige Anziehungskräfte aneinander haften, hinsichtlich der Festigkeit oder des Widerstandsvermögens gegenüber Wasser jedoch durch die übrigen Materialien verbessert sind. Laminierte oder Schichtenstrukturen aus Vermiculiteschaum oder Platten mit anderen Materialien, wie beispielsweise Papiere oder Plaste, können hergestellt werden, wobei sich auch Wellfolie entweder durch Ablagerung der Vermiculitesuspension auf einer geeignet konturierten Unterlage fertigen läßt oder dadurch, daß die trockene Folie zwischen geformten Preßplatten oder Walzen gedrückt wird.

Vermiculitegegenstände, die aus den hierin beschriebenen Zusammensetzungen hergestellt werden, lassen sich beispielsweise für die folgenden Zwecke verwenden:

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 16 - 215 642

- A) Zur Gewährung einer feuerfesten Barriere, um das Brennen organischer Schäume oder von Holz und anderen nicht entflammaren Erzeugnissen unter Kontrolle zu halten.
- B) Zur Gewährung eines flexiblen, feuerfesten Verpackungsmaterials, mit dem die Brandausbreitung entweder durch das Material selbst verhindert werden kann oder durch Beschichtung anderer Materialien, wie zum Beispiel Polymer-schichten oder Papier.
- c) Zur Gewährung einer kombinierten feuer- und feuchtigkeitsbeständigen Barriere z. B. einer Außenbeschichtung von Baumaterialien.
- D) Als Behälter für Wärmedämmungsmaterial, das eine pulvrige oder fasrige Beschaffenheit aufweist, um bei höheren Temperaturen oder nach längerem Gebrauch die Streuung der Dämmung zu verhindern.
- E) Zur Gewährung einer elektrischen Isolationsschicht (z. B. eine Ummantelung bei Kabeln), die sich nicht zersetzt, wenn sie einem Brand oder anderen Situationen bei hohen Temperaturen ausgesetzt ist.
- F) Als feuerfeste Membran, die eine geschützte Verkleidung für die Dauer von Brandsituationen zur Einschränkung der Ausbreitung von Rauch und Gasen oder anderer Verunreinigungen gewährt.
- G) Als Schutzschirm, Abdeckung oder Schild gegen Funken oder Flammen, z. B. einer Schweißflamme.

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 17 - 215 642

H) Als Separatoren bei Gegenständen, die in Öfen oder Trockenräumen behandelt werden oder als Zwischenlagen zwischen wertvollen Dokumenten, z. B. zur Verringerung der Gefahr einer vollständigen Zerstörung durch Feuer.

Vermiculitefolien, die durch Gießen oder Formen einer wäßrigen Paste oder Schlempe der Vermiculitezusammensetzungen, wie sie hierin beschrieben wurden, mit oder ohne Begasung hergestellt werden, können als feuerfeste Bekleidungen oder Schichten verwendet werden, z. B. zur Herstellung von Plast-schaumlaminaten und insbesondere Schaumlamine auf Isocyanatbasis wie Polyurethan- und Polyisocyanat-Harnstoffschaumlamine.

So kann beispielsweise die Vermiculiteplatte kontinuierlich durch Strangziehen einer wäßrigen Paste oder Schlempe der Vermiculitezusammensetzung auf einem Trägerband hergestellt werden, das ein poriges Netzwerk sein kann, wonach die Platte mit Warmluft getrocknet wird und entweder eine Schaum-mischung auf Isocyanatbasis auf die Platte aufgebracht und durch einen im Handel erhältlichen Laminator bearbeitet wird, wie er in dem Beitrag unter dem Titel "Eine neuentwickelte Maschine für die kontinuierliche Laminierung von festen Harnstoffschäumen" beschrieben und in der Zeitschrift "Rubber and Plastics Age" 47 (1966) 1, S. 57 veröffentlicht wurde, oder indem die Platte als Unterboden in einem Laminierverfahren verwendet wird, wie es im UK-PS 1 053 192 beschrieben wurde, oder als Mittelstück in einem Laminierprozeß, wie er im UK-PS 1 136 046 beschrieben worden ist. In all diesen Fällen kann der Schaum auf Isocyanatbasis Glas-fiber oder andere Verstärkungsmaterialien zur Verbesserung

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 18 - 215 642

der Steifigkeit und der Feuerfestigkeit des Laminats enthalten.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

Eine Charge von 20 kg südafrikanischem Vermiculite (Mandoval-Feinheitsgrad) wurde für die Dauer von 30 Minuten in 25 l gesättigter Salzlösung am Rückfluß gekocht und nach gründlichem Waschen in deionisiertem Wasser gefiltert und in einem 50-l-Rückflußkessel zurückgegeben, in dem die Charge für weitere 30 Minuten in 25 l in n-Butylammoniumchloridlösung am Rückfluß gekocht wurde. Nach gründlichem Waschen in deionisiertem Wasser und Stehenlassen über Nacht hat sich das Volumen des Minerals auf 70 l ausgedehnt. Die wäßrige Suspension des gequollenen Vermiculites wurde auf eine Konzentration von 20 Gewichtsprozent eingestellt und danach für die Dauer von 30 Minuten in einem Zerkleinerermischer nach Hobart (Modell VCM 40) bei einer Geschwindigkeit von 3000 U/min gemahlen und die größeren Vermiculiteteilchen aus der Charge entfernt, indem die Suspension über ein Schüttelsieb mit einer Öffnungsgröße von 50 Mikrometer geschickt wurde. Die nach dieser Klassifikation erhaltene Suspension enthielt eine geringere Feststoffkonzentration, da einige größere Vermiculiteteilchen auf dem Sieb zurückgehalten wurden. Die Suspension wurde durch Verdampfen des Wassers auf einem großen Trockenblech bis zu einer Konzentration von 20 Gewichtsprozent Feststoffen eingeengt. Die

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 19 - 215 642

auf diese Weise klassierte oder nicht klassierte Suspension von 20 Gewichtsprozent wurde unter Verwendung eines Mixers der Marke "Kenwood Chef" mit einem Planetenrührwerk zu Schaum geschlagen. Sodann wurden eine bekannte Masse des nassen Schaumes und eine abgewogene Menge eines Erdalkalioxids oder -hydroxids in feinkörniger Form sorgfältig miteinander in dem Mixer unter Anwendung der Mindestgeschwindigkeit vermischt und der nasse Schaum sodann auf ein auf 70°C erhitztes Trockenblech aufgetragen, um ihn zu trocknen. Die Druckfestigkeiten der getrockneten Blöcke des Schaumes unter Benutzung verschiedener Oxide und Hydroxide sind in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben. Die Werte der Druckfestigkeiten wurden mit Hilfe eines Instron-Tensometers nach Eichung in einer Atmosphäre mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 52 % für die Dauer von 18 Stunden bestimmt und die Dichte jedes Blocks aus dem Gewicht und einem aus der Messung seiner Gesamtabmessungen erhaltenen Volumen errechnet.

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 20 -

215 642

Tabelle 1: Zusätze zu Vermiculiteschaum

	Naßschaum		Trockenschaum- Eigenschaften	
	Zusatz (Min)	Mischd. Gew.-% Zusatz pro Gew. Vermic.	Dichte (kg/m ³)	Druckfestig- keit ² MN/m ²
Vermiculiteschlemp				
Nichtklassiertes, sprüh- getrocknetes Vermiculite- pulver gemischt mit Was- ser zur Bildung einer Schlemp mit 20 Gew.-%	MgO 1,5	10	130	0.29
Vermiculite aus USA (Zo- nolite Nr. 4 Feinheit) (anstelle des S. afrikan.) 12 Gew.-% Schlemp	MgO 1,5	10	70	0.26

Fortsetzung Tabelle 1

	Naßschaum		Trockenschaum- Eigenschaften	
	Zusatz (Min)	Mischd. Gew.-% Zusatz pro Gew. Vermic.	Dichte (kg/m ³)	Druckfestig- keit ² MN/m
Vermiculiteschlempe				
Sprühgetrocknetes Vermiculitpulver auf eine Teilchengr. klassiert von < 50 µm gemischt mit Wasser zur Bildung einer Schlempe von 20 Gew.-%	Mg(OH) ₂ 1.5	17	140	0.41
	Ca(OH) ₂ 1.5	9	140	0.30
Schlempe mit einem Gehalt von 20 % Vermiculite, klassiert auf < 50 µm	Ca(OH) ₂ keiner	17 zum Vergleich	290 200	0.68 0.15
		17 den typ. Eigensch. aufgeführt	290 400	0.68 0.24

Tabelle 2: Zu Vermiculiteschäumen zugesetztes Magnesiumoxid

Naßschaum		Trockenschaum			
Wäßrige Schlempe Gew.-% Vermicul.	Gew.-% MgO pro Gewichtseinheit Vermiculite	Mischdauer (Min)	Dichte kg/m ³	Druckfestigkeit MN/m ²	Bemerkungen
20	19	10	250	0.29	Die Mischdauer kann zu einer gewissen Ausflockung führen. Es wurde der Widerstand gegen das Zerfallen in Wasser getestet. Alle Schäume mit einem Gehalt von 5 % MgO oder darüber waren in Wasser unbegrenzt stabil.
20	37	10	440	0.56	
20	9	10	190	0.23	
20	17	4	180	0.48	
20	10	4	150	0.68	
20	10	4	160	0.62	
20	10	1	120	0.50	
20	10	1	120	0.50	
20	7.5	1.5	120	0.44	
20	5.0	2.5	110	0.30	
20	2	1	90	0.06	Widerstandsfähig gegenüber Einweichen für eine Dauer von 26 Ta-
20	1	30	110	0.08	
20	1	10	100	0.08	

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 22 -

215 642

Fortsetzung Tabelle 2

		Naßschaum				Trockenschaum			
Wäßrige Schlempe Gew.-% Vermicul.	Schlempe Gew.-% Vermicul.	Gew.-% MgO pro Gewichtseinheit Vermiculite	Mischdauer (Min)	Dichte kg/m ³	Druckfestigkeit MN/m ²	Bemerkungen			
20	1	1	1	100	0.08	gen., leichtes Quellen feststellbar lediglich mit 1 % MgO			
15	10	1.5	1.5	80	0.31	Schlempe wurde aus getrockneten Vermiculitelamellen aufbereitet.			
15	10	1.5	1.5	80	0.23				
15	10	2	2	130	0.54				
15	10	1.5	1.5	90	0.32				
20	20	0.8	0.8	200	0.50				
20	15	0.8	0.8	150	0.46				
20	10	1.5	1.5	130	0.29				
12	10	1.5	1.5	60	0.15				
10	10	3	3	50	0.11				

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 24 -

215 642

Beispiel 2

1 kg Vermiculitematerial wurde mit Natriumchlorid- und Normalbutylammoniumchloridlösungen behandelt, wie sie in Beispiel 1 beschrieben worden sind. Es wurden Schäume unter Verwendung von Magnesiumoxid als Zusatz hergestellt und die Druckfestigkeiten und Dichten, wie im ersten Beispiel beschrieben, gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse waren für zwei verschiedene Feinheitsgrade des Vermiculitematerials folgendermaßen:

	Druckfestigkeit (MN/m ²)	Dichte (kg/m ³)
Superfeines Mineral aus Südafrika	0,44	88
Montanamineral aus USA, Libby	0,32	85
	0,27	75
	0,34	82
	0,31	73

Diese Schäume wurden einer Wärmebehandlung in einem Ofen bei Temperaturen bis zu 1000 °C unterworfen und die Veränderungen des Schaumes gemessen. Es wurde festgestellt, daß bis zu 700 °C weniger als 0,5 % Maßschumpfung auftrat. Die Schumpfung erhöhte sich stark bei etwa 800 °C und zeigte bis 2 % bei 950 °C ein Maximum.

Schaumproben wurden bei diesen Temperaturen für die Dauer von 24 Stunden gehalten und der Gewichtsverlust des Schaumes während der extremen Wärmebehandlung als nahezu linear im gesamten Temperaturbereich mit einem Durchschnitt von etwa 5 % bei 400 °C und etwa 20 % bei 1000 °C beobachtet.

Erfindungsanspruch

1. Zusammensetzung, bestehend aus Vermiculitelamellen und einem Zusatz zur Verbesserung der Druckfestigkeit und/oder einem Zusatz zur Verbesserung der Wasserstabilität, gekennzeichnet dadurch, daß der Zusatz ein festes, partikuliertes Material ist.
2. Zusammensetzung gemäß Punkt 1, bestehend aus Vermiculitelamellen und einem Zusatz zur Verbesserung der Wasserstabilität, gekennzeichnet dadurch, daß es sich um einen Stoff handelt, der mit Wasser Kationen erzeugt.
3. Zusammensetzung gemäß Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie aus Vermiculitelamellen und einem festen, feinkörnigen Material mit einer in Wasser basischen Reaktion besteht.
4. Zusammensetzung gemäß Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Teilchen in der Zusammensetzung mit einander zu einer wäßrigen Suspension innig vermischt sind.
5. Zusammensetzung gemäß Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß sie in Form eines festen Schaumes vorliegt.
6. Zusammensetzung gemäß Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß das Zusatzmittel für die Verbesserung der Druckfestigkeit und/oder das Zusatzmittel zur Verbesserung der Wasserstabilität eine Löslichkeit in Wasser aufweisen, die nicht größer ist als 10 g/l.
7. Zusammensetzung gemäß Punkt 6, gekennzeichnet dadurch,

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 26 -

215 642

daß die Löslichkeit des Zusatzmittels in Wasser kleiner ist als 3 g/l.

8. Zusammensetzung gemäß Punkt 6 oder 7, gekennzeichnet dadurch, daß das Zusatzmittel eine Oberflächenbehandlung zur Löslichkeitsregelung erhalten hat, um die gewünschte Löslichkeit in Wasser zu erzeugen.
9. Zusammensetzung gemäß jedem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß das Zusatzmittel ein Oxid oder Hydroxid eines Erdalkalimetalles ist.
10. Zusammensetzung gemäß Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Erdalkalimetall Calcium oder Magnesium ist.
11. Zusammensetzung gemäß jedem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß das Zusatzmittel Magnesiumoxid ist.
12. Zusammensetzung gemäß jedem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß das Zusatzmittel in der Zusammensetzung in einer Konzentration im Bereich von 1 bis 40 Gewichtsprozent des Vermiculites vorliegt.
13. Zusammensetzung gemäß Punkt 11, gekennzeichnet dadurch, daß das Magnesiumoxid in einer Konzentration von größer als 3 % und kleiner als 15 Gew.-% des Vermiculites vorliegt.
14. Zusammensetzung gemäß jedem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß die Vermiculitelamellen Abmessungen von nicht mehr als 50 Mikrometer haben.

8. 2. 1980

AP C 04 B/215 642

GZ 56 077 11

- 27 - 215 642

15. Zusammensetzung gemäß jedem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß sie einen zusätzlichen Gehalt an Füllstoffen haben.
16. Verfahren zur Erzeugung eines Vermiculiteartikels aus einer wäßrigen Suspension von Vermiculitelamellen durch Entfernung des Wassers daraus, gekennzeichnet dadurch, daß vor der Entfernung des Wassers ein Zusatzmittel zur Verbesserung der Druckfestigkeit und/oder ein Zusatzmittel zur Verbesserung der Wasserstabilität in Form eines festen, feinkörnigen Materials in die Suspension der Vermiculitelamellen hinzugegeben worden ist.
17. Verfahren gemäß Punkt 16, gekennzeichnet dadurch, daß das Zusatzmittel zur wäßrigen Suspension zugegeben wird.
18. Verfahren gemäß Punkt 16 oder 17, gekennzeichnet dadurch, daß die wäßrige Suspension geschäumt ist.
19. Verfahren gemäß Punkt 18, gekennzeichnet dadurch, daß das Zusatzmittel vor dem Schäumen zugesetzt wird.
20. Verfahren gemäß Punkt 18, gekennzeichnet dadurch, daß der Zusatz im Verlaufe oder unmittelbar nach dem Schäumen der Suspension zugegeben wird.
21. Verfahren gemäß jedem der Punkte 16 bis 19, gekennzeichnet dadurch, daß eine chemische Reaktion zwischen Vermiculite in der Suspension und dem Zusatzmittel auftritt und die Reaktion von der Art ist, daß der Charakter der einzelnen Lamellen des Vermiculites erhalten bleibt.