



19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 686 132 A5

51 Int. Cl.⁶: C 04 B 022/06
C 04 B 024/24
B 28 B 001/26

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 02179/93

22 Anmeldungsdatum: 19.07.1993

24 Patent erteilt: 15.01.1996

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.01.1996

73 Inhaber:
Prof. Dr. Ludwig Gauckler, Gemsgasse 11, 8200
Schaffhausen (CH)
Dr. Thomas Graule, Holzbrunnenstrasse 24, 8200
Schaffhausen (CH)

72 Erfinder:
Gauckler, Ludwig Prof.Dr., Schaffhausen (CH)
Graule, Thomas Dr., Schaffhausen (CH)

74 Vertreter:
Hiebsch & Peege AG Patentanwälte, Vordergasse 56
Postfach 226, 8200 Schaffhausen (CH)

54 Verfahren zur Herstellung keramischer Grünkörper.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung keramischer Grünkörper aus einem giessfähigen, wässrigen Schlicker, dessen pH-Wert durch einen Wirkstoff bis zur Verfestigung des Schlickers entweder aus dem sauren oder basischen Bereich in Richtung auf den JEP verschoben wird. Dem Schlicker sind auch durch pH-Wert-Änderung oder durch Erhöhung der Salzkonzentration verfestigende Polymere oder Kolloide beigemischt, wodurch die Grünkörper hohe Koagulationsfestigkeiten bei kurzen Verfestigungszeiten erreichen.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung keramischer Grünkörper aus einem giessfähigen, wässrigen Schlicker.

Sie stellt ab auf ein Verfahren mit oben genannter Zweckbestimmung, bei dem dem Schlicker ein Wirkstoff beigegeben wird, der den Ladungszustand des Schlickers und die Viskosität eines dem Schlicker zugemischten Polymers oder Kolloids bis zur Verfestigung des Schlicker-Polymer- oder Schlicker-Kolloidgemisches verändert.

Mit der Erfindung werden zunächst vermittels Wirkstoffen die pH-Werte eines Schlickers aus dem basischen oder sauren Bereich kommend in Richtung und zur dortigen Schlickerkoagulation in Richtung auf und bis zum schlickerspezifischen JEP (isoelektrischer Punkt) verschoben. Dazu kann der Wirkstoff (auch Substrat genannt) so beschaffen sein, dass er sich in Schlicker ohne Hilfe von Zersetzern selbst zersetzt, wobei die Zersetzungsprodukte die pH-Wert-Verschiebung auslösen. Als Substrate dieser Art haben sich Glycerintriestere, Glycerindiester oder Glucosäurelacton als besonders zweckmässig erwiesen. Auch vorteilhaft sind organische Moleküle als Substrate in Form von Harnstoff, Carbonsäureester, beispielsweise Ester der Essigsäure, abbaubare Kohlehydrate, Ester des Glycerins, oder Carbonsäureamide einzeln oder in Mischung. Soll einem Schlicker ein Wirkstoff bestehend aus einem Enzym (als Zersetzer) und einem Substrat aus organischen Molekülen vorstehend genannter Art zugemischt werden – Enzym und Substrat können auch einzeln beigegeben werden – so sind als Enzyme Hydrolasen, z.B. Urease, Carboxyl-Esterase, Acetylesterase, Pektinesterase, Acylase, Lipase oder Oxidasen, z.B. Glucoseoxydase bevorzugt.

Die mit vorstehenden Mitteln ausgelöste pH-Wertverschiebung wird erfindungsgemäss auch dazu benutzt, die Koagulationsfestigkeit des Grünkörpers zu erhöhen und die Koagulationsdauer (Verfestigungsdauer) zu senken. Dazu wird die pH-Wertverschiebung zur Steuerung der pH-sensitiven Vernetzung von Polymeren oder die ionenabhängige Vernetzung anderer Polymere verwendet. Speziell modifizierte Polyacrylatemulsionen zeigen bei pH-Werten um 4 keine Verdickung, während sie sich bei einer pH-Wertveränderung nach pH 8–9 infolge interner Vernetzung verfestigen. Die Kombination dieser Verfestigungsreaktion mit der pH-Wert abhängigen Entladung eines sauren Keramikschlickers (durch ureasekatalysierte Zersetzung von Harnstoff) führt zu einem Synergieeffekt, die Koagulationsfestigkeit nach beendeter Koagulierung steigt damit um das 5- bis 10fache des Wertes ohne besagte Kombination. Mit der hohen Koagulationsfestigkeit einhergehend ist eine wesentlich verbesserte Entformbarkeit des Grünkörpers im nassen, nicht getrockneten Zustand. Vom basischen Bereich her kommend ist der gleiche Effekt der Erhöhung der Koagulationsfestigkeit einerseits durch Einsatz spezieller Sole (z.B. SiO₂-Sol, ein feinstteiliges Kolloid mit Teilchengrössen von 1 bis 20 nm); Ludox, DuPont) und der Koagulation dieses Sols durch Er-

höhung der Ionenstärke möglich. Einsetzbar für den gleichen Zweck sind aber auch Kolloidsysteme auf der Basis von Biopolymeren, die wie z.B. Carra-geenan-Lösungen bei (interner) Zugabe von Ionen (z.B. Ammonium- oder Calcium-Ionen) verdicken, wobei die Ionen nicht primär den Ladungszustand verändern, sondern als Bindemittel zwischen funktionellen Gruppen, z.B. Carboxylgruppen, wirken.

Eine weitere Erhöhung der Koagulationsfestigkeit ist aber auch durch den Einsatz speziell veresterter Polymeren möglich. Derartige Polymere zeigen in verestertem Zustand niedrige Viskosität. Durch die Hydrolyse des Esters werden die zuvor inaktiven Carboxylgruppen zur intermolekularen Wechselwirkung fähig, eine Verfestigung des Binders durch Brückenbildung zwischen mehreren Makromolekülen wird damit ermöglicht.

Diese zuvor beschriebene Esterhydrolyse kann nun einerseits basenkatalysiert im stark alkalischen Milieu oder auch bei Einsatz esterhydrolysierender Enzyme (Esterasen) im schwach alkalischen Milieu erfolgen.

Durch Temperaturerhöhung um 10–20°C kann die Koagulationszeit um einen Faktor 2–4 verringert werden.

Beispiel 1

Ein saurer Giessschlicker wurde durch Zugabe von 797 g Aluminiumoxid (A 17 NE, Alcoa, BRD) zu einer Lösung von 1,60 g konz. Salzsäure und 3,0 Harnstoff in 77,4 g deionisiertem Wasser hergestellt. Der Schlicker weist zu diesem Zeitpunkt einen pH von 4,5 bis 5 auf. Nach Zugabe von 3,0 ml Binderlösung (Acusol 820, Fa. Rohm und Haas, BRD oder Rohagit SD 15, Fa. Röhm. BRD) besitzt die Suspension bei einem pH von 4–4,5 eine Viskosität von 100–500 mPa s.

Zu diesem aufbereiteten Schlicker werden nach Desagglomerierung und Entgasen 910 units Urease in Form einer wässrigen Lösung mit 2000 U/ml zugegeben. Nach Abguss in Metall- oder Kunststoffformen erfolgt die Verfestigung in 30–60 Minuten.

Die koagulierten, nicht getrockneten Grünkörper zeichnen sich durch hohe Koagulationsfestigkeit und damit leichte Entformbarkeit im nassen Zustand aus.

Beispiel 2

Ein basischer Giessschlicker mit pH 11 wurde durch Zugabe von 673 g Siliciumnitrid (LC 10, Starck, BRD) zu einer Lösung von 40 g Ludox TM (Du Pont, USA), 10,0 g Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung und 10,0 g Harnstoff in 160,0 g deionisiertem Wasser hergestellt. Nach Desagglomerierung und Entgasen wurden dem Schlicker 1500 units Urease (als Pulver) und 0,20 g Glycerintriacetat zugesetzt. Nach dem Abguss in Metall- oder Kunststoffformen erfolgte die Verfestigung in 30 bis 60 Minuten. Die Gründichte beträgt 50–55%.

Beispiel 3

Ein basischer Giessschlicker mit pH 11–12 wurde

durch Zugabe von 673 g Siliciumnitrid (LC 10, Starck, BRD) zu einer Lösung von 0,80 g Carrageenan, 2,0 g 1,6-Diaminohexan, 5,0 g Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung und 10,0 g Harnstoff in 160,0 g deionisiertem Wasser hergestellt. Nach Desagglomerierung und Entgasen wurden dem Schlicker 2000 units Urease (als Pulver) und 0,20 g Glycerintriacetat zugesetzt. Nach dem Abguss in Metall- oder Kunststoffformen erfolgte die Verfestigung in 15 bis 30 Minuten. Die Gründichte beträgt 50–55%.

Beispiel 4

Ein basischer Giessschlicker mit pH 12–13 wurde durch Zugabe von 660 g Siliciumnitrid (LC 10, Starck, BRD) zu einer Lösung von 2,5 g 1,6-Diaminohexan, 6,0 g Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung und 10 g Harnstoff in 155 g deionisiertem Wasser hergestellt. Nach Desagglomerierung und Entgasen wurden dem Schlicker 500 units Urease (als Pulver) und 0,20 g Glycerintriacetat sowie 2,0 g hydrolysierbares Polymer zugesetzt. Nach dem Abguss in Metall- oder Kunststoffformen erfolgte die Verfestigung in 30 bis 60 Minuten durch Hydrolyse des veresterten Polymers und gleichzeitiger Entladung durch pH-Wert-Verschiebung Richtung sauer.

Beispiel 5

Ein basischer Giessschlicker mit PH 11–12 wurde durch Zugabe von 660 g Siliciumnitrid (LC 10, Starck, BRD) zu einer Lösung von 2,5 g 1,6-Diaminohexan, 4,0 g Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung und 10 g Harnstoff in 155 g deionisiertem Wasser hergestellt. Nach Desagglomerierung und Entgasen wurden dem Schlicker 500 units Urease (als Pulver) und 0,20 g Glycerintriacetat sowie 2,0 g hydrolysierbares Polymer und ausserdem 2000 units eines esterspaltenden Enzyms zugesetzt. Nach dem Abguss in Metall- oder Kunststoffformen erfolgte die Verfestigung in 30 bis 60 Minuten durch Hydrolyse des veresterten Polymers und gleichzeitiger Entladung durch pH-Wert-Verschiebung Richtung sauer.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung keramischer Grünkörper aus einem giessfähigen, wässrigen Schlicker, dadurch gekennzeichnet, dass dem Schlicker ein Wirkstoff beigegeben wird, der den Ladungszustand des Schlickers und die Viskosität eines dem Schlicker zugemischten Polymers oder Kolloids bis zur Verfestigung des Schlicker-Polymer- oder Schlicker-Kolloid-Gemisches verändert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Schlicker als Polymer eine Polyacrylat-Emulsion zugegeben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Schlicker als Polymer Biopolymer-Lösungen (z.B. Carrageenan als eine Lösung) zugegeben wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-

zeichnet, dass dem Schlicker als Kolloid eine koagulierende Sole (z.B. SiO₂-SOL) zugemischt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Schlicker als Kolloid ein durch Eigenhydrolyse, d.h. durch Hydrolyse der Esterbindung, sich verfestigendes Polymer zugegeben wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Schlicker als Kolloid ein durch Hydrolyse der Esterbindung sich verfestigendes Polymer zugegeben wird, wobei zur Beschleunigung der Hydrolyse Enzyme (Esterasen) zugesetzt werden.