(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Dezember 2008 (18.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/151825 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/004785

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juni 2008 (13.06.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 027 653.4 15. Juni 2007 (15.06.2007) DE

(71) Anmelder und
(72) Erfinder: **PUCKELWALDT, Horst** [DE/KW]; Mangaff, Block 6, Street 114, House 1, 64009 Kuwait (KW).

(74) Anwalt: **WEICKMANN & WEICKMANN**; Postfach 860 820, 81635 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:
— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

WO 2008/151825 A2

(54) **Title:** CERAMIC FIRE PROTECTION PANEL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) **Bezeichnung:** KERAMISCHE BRANDSCHUTZPLATTE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a heat-resistant calcium hydrosilicate-based material, to a method for producing the same and to the use thereof as fireproofing or insulating material.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein hitzebeständiges Material auf Basis von Calciumhydrosilikat, ein Verfahren zu dessen Herstellung und die Verwendung als Brandschutz- oder Isolierungsmaterial.

Keramische Brandschutzplatte und Verfahren zu deren Herstellung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein hitzebeständiges Material auf Basis von Calciumhydrosilikat, ein Verfahren zu dessen Herstellung und die Verwendung des Materials als Brandschutz- oder Isolierungsmaterial.

Die Verwendung von Calciumhydrosilikat-basierten Materialien zur Wärmeisolierung und als Brandschutzmaterial ist im Fachbereich bereits bekannt. So beschreibt das europäische Patent EP 0 220 219 ein Calciumhydrosilikatmaterial, das im Wesentlichen eine faserartige Tobermoritstruktur aufweist. Das Material ist durch ein Hydrothermalverfahren aus einer Zusammensetzung, welche gelöschten Kalk und SiO_2 in einem Verhältnis von 0,73 bis 0,76 Gew.-% sowie anorganische oder organische Fasern enthält, erhältlich. Ein Nachteil des in EP 0 220 219 beschriebenen Materials ist jedoch seine relativ geringe mechanische Festigkeit. Die Druckfestigkeit liegt bei etwa 1,4 bis 1,9 MPa und die Biegefestigkeit bei maximal 0,98 MPa.

Die hohen Anforderungen, die an die mechanische Festigkeit von Baumaterialien gestellt werden, machten eine Weiterentwicklung des Materials erforderlich. Um ein Calciumhydrosilikat-Tobermorit-basiertes, hitzebeständiges Material mit verbesserter Festigkeit zu erhalten, wurde in EP 0 404 196 für die Herstellung ein Gemisch mit veränderter Zusammensetzung verwendet, worin Kalkhydrat und Quarzpulver im Verhältnis CaO zu SiO_2 von 0,60 bis 0,735 Gew.-% enthalten sind. Das daraus hergestellte Material besitzt eine Biegefestigkeit von 0,91 MPa und bei Raumtemperatur eine Druckfestigkeit von 1,6 MPa.

Die Materialien des Standes der Technik sind im Hinblick auf ihre bauphysikalischen Eigenschaften aber noch immer unzureichend. Insbesondere bei länger andauernder Hitzeeinwirkung nimmt die Festigkeit der beschriebenen

Brandschutzmaterialien stark ab.

Es war daher das Ziel der vorliegenden Erfindung, ausgehend von den bekannten Materialien ein hitzebeständiges Material mit besserer Hitzebeständigkeit und verbesserten bauphysikalischen Eigenschaften bereitzustellen.

Unter dieser Zielsetzung wurde herausgefunden, dass ein hitzebeständiges Material mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften erhalten werden kann, wenn als Ausgangsmaterial ein Gemisch verwendet wird, das zusätzlich zu den im Stand der Technik beschriebenen Komponenten Natriumsilikat enthält.

Die Erfindung betrifft in einem ersten Aspekt ein Verfahren zur Herstellung eines hitzebeständigen Materials umfassend die Schritte:

i) Bereitstellen eines wässrigen Gemischs, welches ein Alkalimetallsalz von Carboxymethylzellulose, SiO_2, $Ca(OH)_2$, Natriumsilikat und organische Fasern enthält;

ii) Erhitzen des Gemischs für 14 bis 28 Stunden bei einem Druck von gesättigtem Wasserdampf von 11 bis 13 bar auf eine Temperatur von 190 bis 200°C;

iii) Trocknen des in ii) erhaltenen Materials bei einer Temperatur von höchstens 250°C.

Das so hergestellte Material weist im Wesentlichen eine korallenähnliche Tobermoritstruktur auf. Es wurde erfindungsgemäß herausgefunden, dass die Zugabe von Natriumsilikat zu dem Gemisch aus Schritt i) die Bildung der Tobermoritstruktur begünstigt. Das wasserlösliche Natriumsilikat reagiert in Kombination mit Calciumhydroxid zu wasserunlöslichem Calciumsilikat, welches die Oberfläche der organischen Fasern bedeckt. Bei der anschließenden Hydrothermalbehandlung in Schritt ii) fungiert das so

gebildete Calciumsilikat als Kristallisationskeim für die weitere Ausbildung von Calciumhydrosilikat. Es bildet sich dabei eine besonders regelmäßige, korallenähnliche Tobermoritstruktur aus. Diese Struktur zeichnet sich durch ein hohes Porenvolumen und gleichzeitig eine überraschend hohe Festigkeit aus.

Die verwendete Menge an $Ca(OH)_2$ und SiO_2 wird vorzugsweise so gewählt, dass sie einem Gewichtsverhältnis von CaO zu SiO_2 von etwa 0,3 bis 3, bevorzugt 0,5 bis 2 oder 0,5 bis 1,3 entspricht.Beispielsweise kann das Verhältnis bei etwa 0,65 bis 0,75 liegen. SiO_2 kann beispielsweise in Form von Quarzsand zugegeben werden. Der Quarzsand kann vor der Verwendung zu einer gewünschten Partikelgrößenverteilung gemahlen werden.

Natriumsilikat kann in einer Menge von etwa 0,1 - 5 Gew.-% zugegeben werden, bevorzugt 0,1 - 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der festen Bestandteile.

Das Alkalimetallsalz von Carboxymethylzellulose wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, bevorzugt etwa 0,3 bis 0,8Gew.-%, eingesetzt, bezogen auf die Gesamtmenge aller festen Bestandteile. Besonders bevorzugt wird Natriumcarboxymethylzellulose eingesetzt.

Weiterhin enthält das wässrige Gemisch in Schritt i) organische Fasern, wie beispielsweise Zellulosefasern und/oder Holzfasern. Eine geeignete Fasermenge beträgt beispielsweise etwa 2,5 bis 7,5 % Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge aller festen Bestandteile, vorzugsweise 3,5 - 5,5 Gew.-%. Die organischen Fasern können beispielsweise in Form einer wässrigen Suspension zugegeben werden.

Der Wasseranteil des Ausgangsgemisches beträgt vorzugsweise mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 40 %, 50 % oder 75 %, bezogen

auf die Gesamtmasse.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Bereitstellung des wässrigen Gemischs in Schritt i) vorzugsweise indem

a) ein Gemischs aus SiO_2 und Wasser bereitgestellt wird,

b) $Ca(OH)_2$, Natriumsilikat, eine wässrige Lösung eines Alkalimetallsalzes von Carboxymethylzellulose und eine wässrigen Suspension organischer Fasern hinzugefügt werden, und

c) die Komponenten zu einem homogenen Gemisch vermengt werden.

Ausgehend von dem in Schritt i) erhaltenen wässrigen Gemisch wird in Schritt ii) ein Hydrothermalverfahren durchgeführt. Das wässrige Gemisch wird für 10 bis 28 Stunden, vorzugsweise 14 bis 24 Stunden, z.B. 16 bis 20 Stunden auf eine Temperatur von etwa 160 bis 250°C, bevorzugt 180 bis 220°C, vorzugsweise 190 bis 200°C erhitzt. Dieses Erhitzen erfolgt bei einem Druck von gesättigtem Wasserdampf von etwa 11 bis 13 bar, bevorzugt bei etwa 11,5 bis 12,5 bar. Für die Durchführung des Hydrothermalverfahrens in Schritt ii) kann das wässrige Gemisch in eine Form gegossen und dann unter Wasserdampfdruck z.B. in einem Autoklaven erhitzt werden. Die verwendete Form kann dabei bereits entsprechend dem beabsichtigen Verwendungszweck des späteren hitzebeständigen Materials ausgewählt werden.

Nach der Hydrothermalbehandlung wird das erhaltene Produkt ggf. aus der Form entnommen und anschließend in Schritt ii) getrocknet. Die Trocknung wird bei einer Temperatur von bis zu 300°C, beispielsweise bei 170 bis 250° C, bevorzugt etwa 180 bis 200°C durchgeführt.

Durch das oben beschriebene Verfahren wird ein Calciumhydosilikat-Material mit im Wesentlichen Tobermoritstruktur erhalten, wobei die

Kristallstruktur im Vergleich zu den Materialien aus EP 0 220 219 oder EP 0 404 196 einen verbesserten Zusammenhalt aufweist. Die mechanischen Eigenschaften wie Druck- und Biegefestigkeit des Materials sind wesentlich besser als bei den Materialien des Standes der Technik, und auch nach längerer Hitzeeinwirkung behält das Material seine mechanische Festigkeit bei. Im Vergleich zu den Materialien aus EP 0 220 219 oder EP 0 404 196, die ohne Natriumsilikat hergestellt werden, wird eine etwa doppelt so hohe Druck- und Biegefestigkeit erreicht.

Um die Eigenschaften des hitzebeständigen Materials zu modifizieren, können weitere Bestandteile zugegeben werden.

Erfindungsgemäß wurde herausgefunden, dass die Zugabe von Zement zu dem Ausgangsgemisch von Schritt i) einen wesentlich verbesserten Zusammenhalt der einzelnen Komponenten bewirkt. Zement fungiert als Bindemittel und führt zu einem Calciumhydrosilikatmaterial mit noch weiter verbesserter Druck- und Biegefestigkeit.

Chemisch gesehen besteht Zement aus etwa 58 bis 66% Calciumoxid (CaO), 18 bis 26% Siliciumdioxid (SiO_2), 4 bis 10% Aluminiumoxid (Al_2O_3) und 2 bis 5% Eisenoxid (Fe_2O_3). Diese Hauptbestandteile liegen im Zement vorrangig in Form von Tricalciumsilikat (3 CaO x SiO_2), Dicalciumsilikat (2 CaO x SiO_2), Tricalciumaluminat (3 CaO x Al_2O_3) und Tetracalciumaluminatferrit (4 CaO x Al_2O_3 x Fe_2O_3) vor. Neben der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung wirkt sich auch die Feinheit des Zements auf seine Eigenschaften aus. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann ein beliebiger Zement eingesetzt werden, wie beispielsweise Portlandzement, Portlandkompositzement, Hochofenzement, Puzzolanzement oder Kompositzement. Vorzugsweise wird gemäß der vorliegenden Erfindung Portlandzement eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das wässrige Gemisch aus Schritt i) Zement in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%,

bezogen auf die Gesamtmenge aller festen Bestandteile. Besonders bevorzugt beträgt die Menge an Zement 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller festen Bestandteile.

Erfindungsgemäß wurde außerdem herausgefunden, dass die Hitzebeständigkeit des Calciumhydrosilikat-Materials weiter verbessert werden kann, indem zusätzlich ein oder mehrere Salze wie etwa Natrium- oder Magnesiumsalze zu dem Ausgangsgemisch hinzugefügt werden. Als besonders geeignet hat sich dabei Magnesiumchlorid erwiesen, aufgrund des hohen Siedepunkts von etwa 1412°C. Es ist aber auch möglich, andere Salze wie Magnesiumsilikat oder Magnesiumcarbonat einzusetzen.

Salz wird vorzugsweise in einem Verhältnis von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% oder 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der festen Bestandteile, eingesetzt. Durch das Salz kann in dem Calciumhydrosilikat-Material eine deutlich größere Wassermenge gespeichert werden. Man nimmt an, dass das Salz Hohlräume in dem Tobermoritkristall besetzt und dass dabei Wasser in die Gerüststruktur eingebaut wird.

Außerdem kann Na(OH) zugegeben werden, vorzugsweise in einem Verhältnis von 0,01 bis 0,03 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von $Ca(OH)_2$ und SiO_2.

Das erfindungsgemäße Material enthält einen relativ hohen Wasseranteil. Bei der Verwendung als Brandschutzmaterial ist die Wassermenge entscheidend, da diese im Brandfall durch die Erhitzung nach und nach abgegeben wird. Wenn das Wasser zunehmend aus der Kristallstruktur entweicht, nimmt die Stabilität des Materials immer mehr ab und es zerfällt schließlich. Bei dem erfindungsgemäßen Material ist Wasser in der Tobermoritstruktur eingeschlossen und kann auch beim Erhitzen nicht entweichen.

Das erfindungsgemäße Material zeichnet sich durch eine große Beständigkeit bei hohen Temperaturen aus und ist bis zu 1100 °C hitzebeständig. Es erfüllt die strengsten Vorschriften für Feuerschutzmaterialien, die in Wohnbauten, öffentlichen Gebäuden und öffentlichen Verkehrsmitteln verwendet werden. In diesem Zusammenhang ist auch die verbesserte Beständigkeit des Materials gegenüber starken Temperaturunterschieden vorteilhaft. In einem Abkühlungstest ist das Material selbst bei einer Abkühlung des auf 1100°C erhitzten Materials in kaltem Wasser (20°C) stabil.

Das Material besitzt außerdem universelle Isolationseigenschaften und kann daher beispielsweise als Abschirmung gegen elektromagnetische Strahlung, Wärme oder Schall dienen. Der elektrische Widerstand des erfindungsgemäßen Materials liegt bei einer Materialdicke von 0,5 mm vorzugsweise bei mindestens etwa 15 MΩ, besonders bevorzugt mindestens etwa 20 MΩ. Bei einer Dicke von 10 mm beträgt der elektrische Widerstand vorzugsweise mindestens etwa 150.000 MΩ, besonders bevorzugt mindestens etwa 200.000 MΩ.

Das Material besitzt darüber hinaus eine sehr gute mechanische Festigkeit und Schockresistenz. Bei Raumtemperatur liegt die Druckfestigkeit des Materials bei 5% Deformation in einer bevorzugten Ausführungsform bei mindestens 8,0 MPa, bevorzugt mindestens 8,4 MPa und die Druckfestigkeit bis zur maximalen Zerstörung beträgt vorzugsweise mindestens 10,0 MPa. Die Biegefestigkeit des erfindungsgemäßen Materials ist deutlich größer als die bekannter Brandschutzmaterialien des Standes der Technik. Vorzugsweise liegt die Biegefestigkeit bei Raumtemperatur bei mindestens 3,5 MPa, besonders bevorzugt mindestens 3,9 MPa.

Die Schraubentragfähigkeit des erfindungsgemäßen Materials beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens 0,4 kN bei Raumtemperatur, besonders bevorzugt mindestens 0,47 kN oder mindestens 0,48 kN.

Das erfindungsgemäße Material ist äußert beständig gegenüber Verformung. Bei Raumtemperatur liegt der Elastizitätsmodul in einer bevorzuten Ausführungsform bei mindestens etwa 1,4 GPa, vorzugsweise mindestens 1,5 GPa oder mindestens 1,6 GPa. Auch nach längerem Erhitzen behält das Material seine Form.

Die Wärmeleitfähigkeit des Materials ist äußerst gering. Auch nach einer thermischen Behandlung bei 900°C (Erhitzen auf 900°C für 1h) ist die Wärmeleitfähigkeit vorzugsweise kleiner als 0,2 W/K, besonders bevorzugt kleiner als etwa 0,12 W/K.

Das erfindungsgemäße Material ist nicht brennbar und beständig gegenüber direktem Kontakt mit heißen Gasen oder geschmolzenen Metallen. Gegenüber Säuren und Wasser ist es beständig.

Aufgrund der oben beschriebenen vorteilhaften physikalischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Materials besitzt es zahlreiche technische Anwendungsmöglichkeiten. Es kann beispielsweise als Brandschutzmaterial in Gebäuden, unterirdischen Bauwerken, Schiffen, Flugzeugen, Schienen- und Straßenfahrzeugen, in der chemischen Industrie und der Metallindustrie eingesetzt werden. Außerdem kann es aufgrund seiner isolierenden Eigenschaften auch zur Isolierung gegen Wärme, Vibrationen, Schall oder elektromagnetische Strahlen eingesetzt werden.

Die Form, in der das erfindungsgemäße Material eingesetzt wird, kann je nach beabsichtigter Anwendung beliebig variieren. Beispielsweise kann es in Form von Platten als Brandschutz an Gebäudeteilen angebracht werden. Zu diesem Zweck kann das Material auch als Block ausgebildet sein, der dann direkt an dem jeweiligen Verwendungsort wie z.B. auf der Baustelle in die benötigte Form wie etwa Platten geschnitten werden kann.

Das Material kann alternativ auch als Beschichtung auf einem Bauelement aufgebracht werden. Die Erfindung betrifft in einem weiteren Aspekt ein

Verfahren zum Aufbringen einer hitzebeständigen Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass ein vorstehend beschriebenes Material in partikulärem Zustand eingesetzt wird und als Gemisch mit Wasser und Kleister vermischt auf eine zu beschichtende Struktur aufgebracht wird.

Als Kleister eignet sich hierfür beispielsweise ein Natriumsalz von Carboxymethylzellulose, wie etwa Natriumcarboxymethylzellulose. Diese kann ggf. in Kombination mit einem wasserlöslichen Alkalisilikat, wie Wasserglas, verwendet werden.

Als partikuläres Material kann ein nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenes Material in Form eines Granulats oder Pulvers verwendet werden. Es ist auch möglich, Altmaterialien in zerkleinerter Form zu verwenden, sodass die erfindungsgemäßen Materialien recycelt werden können. Beispielsweise können (gebrauchte) Brandschutzplatten aus dem erfindungsgemäßen Material zerkleinert und wie beschrieben mit Wasser und Kleister vermischt werden. Es ist auch möglich, hierfür den beim Zerschneiden des Materials zu Platten anfallenden Staub einzusetzen.

Das Aufbringen des wässrigen Gemischs auf der zu beschichtenden Struktur erfolgt nach einem beliebigen Verfahren. Beispielsweise kann das Material durch ein Sprüh- oder Streichverfahren aufgebracht werden. So ist es möglich, beispielsweise eine Baustruktur, wie etwa Stahl- oder Betonträger, Rohre, Leitungs- oder Lüftungskanäle, mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung zu versehen.

Nach dem Aufbringen wird die Beschichtung vorzugsweise an Luft getrocknet.

Die vorliegende Erfindung wird durch das folgende Beispiel weiter veranschaulicht.

Beispiel:

Ein hitzebeständiges Material wurde erhalten, indem zunächst

270,00 kg	Sandschlamm (gemahlener Quarzsand in Wasser)
244,00 kg	Kalk
3,20 kg	Carboxymethylzellulose (in Wasser)
38,60 kg	Zellulosefasern (in Wasser)
1,20 kg	Magnesiumchlorid
3,00 kg	Natriumsilikat und
40 kg	Portland-Zement

mit Wasser (insgesamt 384,00 kg Wasser) vermischt wurden. Das so erhaltene wässrige Gemisch wurde dann für 20 h bei einem Druck von gesättigtem Wasserdampf von etwa 12bar auf eine Temperatur von etwa 200°C erhitzt. Anschließend wurde das erhaltene Material bei einer Temperatur von etwa 180°C an Luft getrocknet.

Das so hergestellte Material wurde dann verschiedenen Tests unterzogen, um seine Eignung als Brandschutzmaterial und die bauphysikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

Wärmeleitfähigkeit nach thermischer Behandlung bei 900°C:

Temperatur in °C			Wärmeleitfähigkeit (W/mK)
Auf der warmen Seite	Auf der kalten Seite	Mittelwert	
201	27	114	0,118
400	41	220	0,118
800	91	448	0,166

Spezifische Wärme

Mittlere Temperatur (°C)	65	209	320	427	483
Spezifische Wärme J/kg K	721	771	866	894	928

Druckfestigkeit

T °C	Bei 5% Deformation MPa	Bis zur max. Zerstörung MPa
Bei Zimmer-temperatur	3,28	4,30
Bei über 900°C	2,42	4,57

Biegefestigkeit

Temperaturen °C	MPa	Psi
Bei Zimmertemperatur	1,48	215
Bei über 900°C	0,61	88

Schraubentragfähigkeit

Temperaturen °C	Max. Belastung (kg)	Max. Belastung (kN)
Bei Zimmertemperatur	32,7	0,32
Nach 900°C	30,4	0,30

Wärmestoßfestigkeit

Das bei 1100°C getemperte Material „überlebte" einen Abkühlungstest in kaltem Wasser.

Bestimmung des Wärmestoßwiderstandsparameters Rst

Rst Parameterwerte von 44,80°C/m² wurden bei dem Material, das bei 900° C behandelt wurde, erhalten.

Elektrischer Widerstand

Plattenstärke in mm	MΩ
0,5 mm	20
10 mm	200.000

Elastizitätsmodul

Temperatur °C	GPa	Psi
Zimmertemperatur	1,57	227650
Bei über 900°C	0,74	107300

Schrumpfen nach 24 Stunden Erhitzen

Temperatur °C	Schrumpfung in %		
	Nach Länge	Nach Breite	Nach Stärke
600	1,40	1,97	0,94
800	3,43	2,89	2,55

Gesamte offene Porosität 80%

Es zeigte sich somit, dass das erhaltene erfindungsgemäße Material sich hervorragend als Brandschutzmaterial eignet und eine hervorragende mechanische Beständigkeit besitzt.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines hitzebeständigen Materials, umfassend die Schritte:

   i) Bereitstellen eines wässrigen Gemischs, welches ein Alkalimetallsalz von Carboxymethylzellulose, SiO_2, $Ca(OH)_2$, Natriumsilikat und organische Fasern enthält;

   ii) Erhitzen des Gemischs für 10 bis 28 h, vorzugsweise 14 bis 24 h bei einem Druck von gesättigtem Wasserdampf von 11 bis 13 bar, vorzugsweise etwa 12 bar, auf eine Temperatur von 160 bis 250° C, vorzugsweise 180 bis 220°C;

   iii) Trocknen des in ii) erhaltenen Materials bei einer Temperatur von höchstens 300°C, vorzugsweise 180 bis 200 °C.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin Schritt i) die folgenden Schritte umfasst:

   a) Bereitstellen eines Gemischs aus SiO_2 und Wasser,

   b) Hinzufügen von, $Ca(OH)_2$, Natriumsilikat, einer wässrigen Lösung eines Alkalimetallsalzes von Carboxymethylzellulose und einer wässrigen Suspension organischer Fasern, und

   c) Vermengen der Komponenten zu einem homogenen Gemisch.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin

   - $Ca(OH)_2$ und SiO_2 in einer Menge zugegeben werden, die einem Verhältnis von CaO : SiO_2 von 0,3 bis 3, bevorzugt 0,5 bis 1,3, vorzugsweise etwa 0,65 bis 0,75, entspricht;

-Natriumsilikat in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% zugegeben wird, bezogen auf die Gesamtmenge der festen Bestandteile;

- das Gemisch 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% vorzugsweise etwa 0,3 bis 0,8 Gew.-% eines Alkalimetallsalzes von Carboxymethylzellulose enthält, bezogen auf die Gesamtmenge aller festen Bestandteile;

- die organischen Fasern in einer Menge von 2,5 bis 7,5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 3,5 bis 5,5 % zugegeben werden, bezogen auf die Gesamtmenge aller festen Bestandteile; und

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die organischen Fasern Zellulose- und/oder Holzfasern sind.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin zu dem Gemisch von Schritt i) weiterhin Zement zugegeben wird, bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller festen Bestandteile.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin dem Gemisch von Schritt i) weiterhin ein oder mehrere Salze wie etwa NaCl, $MgCl_2$ und/oder $MgCO_3$ zugegeben wird, bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% oder 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller festen Bestandteile.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin weiterhin NaOH zugegeben wird, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller festen Bestandteile.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin in Schritt i) Natriumcarboxymethylzellulose verwendet wird.

9. Hitzebeständiges Material auf Grundlage von Calciumhydrosilikat, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Material nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es im Wesentlichen eine Tobermoritstruktur aufweist.

11. Material nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass es bei Raumtemperatur eine Druckfestigkeit bei 5% Deformation von mindestens 8,0 MPa, bevorzugt mindestens 8,4 MPa besitzt und die Druckfestigkeit bis zur maximalen Zerstörung mindestens 10,0 MPa beträgt.

12. Material nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es bei Raumtemperatur eine Biegefestigkeit von mindestens 3,5 MPa, bevorzugt mindestens 3,9 MPa besitzt.

13. Material nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer Beschichtung, als Block, Platten, Granulat oder in Pulverform vorliegt.

14. Verfahren zum Aufbringen einer hitzebeständigen Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass ein Material nach einem der Ansprüche 9 bis 13 in partikulärem Zustand mit Wasser und Kleister vermischt und auf eine zu beschichtende Struktur aufgebracht wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Kleister Natriumcarboxymethylzellulose, ggf. in Kombination mit einem wasserlöslichen Alkalisilikat verwendet wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Material auf eine Baustruktur, wie etwa Stahl- oder Betonträger, Rohre, Leitungs- oder Lüftungskanäle etc., aufgesprüht oder aufgestrichen wird.

17. Verwendung eines Materials nach einem der Ansprüche 9 bis 13 als Brandschutzmaterial und/oder zur Isolierung gegen Wärme, Schall, Vibrationen oder elektromagnetische Strahlung.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Dezember 2008 (18.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/151825 A3

(51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 35/22 (2006.01) *C04B 28/18* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/004785

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juni 2008 (13.06.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 027 653.4 15. Juni 2007 (15.06.2007) DE

(71) Anmelder und
(72) Erfinder: **PUCKELWALDT, Horst** [DE/KW]; Mangaff, Block 6, Street 114, House 1, 64009 Kuwait (KW).

(74) Anwalt: **WEICKMANN & WEICKMANN**; Postfach 860 820, 81635 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:
— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 2. April 2009

(54) **Title:** CERAMIC FIRE PROTECTION PANEL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) **Bezeichnung:** KERAMISCHE BRANDSCHUTZPLATTE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a heat-resistant calcium hydrosilicate-based material, to a method for producing the same and to the use thereof as fireproofing or insulating material.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein hitzebeständiges Material auf Basis von Calciumhydrosilikat, ein Verfahren zu dessen Herstellung und die Verwendung als Brandschutz- oder Isolierungsmaterial.

WO 2008/151825 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/004785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B35/22 C04B28/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 0 404 196 A (POPOVIC VIDOSAVA DIPL ING [YU]) 27 December 1990 (1990-12-27) cited in the application claims 1-3,5,10	9-13,17 1-8, 14-16
Y	US 2002/166479 A1 (JIANG CHONGJUN [AU]) 14 November 2002 (2002-11-14) paragraph [0008]	1-8, 14-16
Y	AU 428 565 B2 (THE CHEMICAL & INSULATING COMPANY LTD.) 28 September 1972 (1972-09-28) page 2, line 12 - line 17	1-8, 14-16

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 Januar 2009	27/01/2009

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Kolb, Ulrike

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/004785

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/34839 A (BOWMAN PAUL ALAN [GB]; MARKOVIC MIODRAG [YU]) 7 November 1996 (1996-11-07) example 4	1-17
A	DE 36 41 823 A1 (CSP CHEMIE ENTWICKLUNGSGESELLS [DE]) 16 June 1988 (1988-06-16) column 4, line 18 - line 19	1-17
A	EP 0 007 585 A (MINORA FORSCH ENTWICKLUNG [DE]) 6 February 1980 (1980-02-06) page 12, paragraph 3	1-17
A	WO 93/25492 A (THIEME GOTTHARDT [DE]) 23 December 1993 (1993-12-23) example 3	1-17

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/004785

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0404196 A	27-12-1990	AT 179965 T	15-05-1999
		DE 69033101 D1	17-06-1999
		DE 69033101 T2	16-12-1999
		DK 0404196 T3	29-11-1999
		ES 2134757 T3	16-10-1999
		GR 3030914 T3	30-11-1999
		YU 129089 A1	30-04-1991
US 2002166479 A1	14-11-2002	NONE	
AU 428565 B2	28-09-1972	AU 5066569 A	20-08-1970
WO 9634839 A	07-11-1996	AU 5506796 A	21-11-1996
DE 3641823 A1	16-06-1988	DK 638987 A	07-06-1988
		EP 0270797 A1	15-06-1988
		ES 2036557 T3	01-06-1993
		GR 92300098 T1	16-03-1993
		GR 3007453 T3	30-07-1993
EP 0007585 A	06-02-1980	DE 2832125 A1	31-01-1980
WO 9325492 A	23-12-1993	AT 158786 T	15-10-1997
		DE 4317575 A1	01-12-1994
		DK 644861 T3	27-04-1998
		EP 0644861 A1	29-03-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/004785

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B35/22 C04B28/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 404 196 A (POPOVIC VIDOSAVA DIPL ING [YU]) 27. Dezember 1990 (1990-12-27) in der Anmeldung erwähnt	9-13,17
Y	Ansprüche 1-3,5,10	1-8, 14-16
Y	US 2002/166479 A1 (JIANG CHONGJUN [AU]) 14. November 2002 (2002-11-14) Absatz [0008]	1-8, 14-16
Y	AU 428 565 B2 (THE CHEMICAL & INSULATING COMPANY LTD.) 28. September 1972 (1972-09-28) Seite 2, Zeile 12 - Zeile 17	1-8, 14-16

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. Januar 2009	27/01/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Kolb, Ulrike

2

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/004785

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96/34839 A (BOWMAN PAUL ALAN [GB]; MARKOVIC MIODRAG [YU]) 7. November 1996 (1996-11-07) Beispiel 4	1-17
A	DE 36 41 823 A1 (CSP CHEMIE ENTWICKLUNGSGESELLS [DE]) 16. Juni 1988 (1988-06-16) Spalte 4, Zeile 18 - Zeile 19	1-17
A	EP 0 007 585 A (MINORA FORSCH ENTWICKLUNG [DE]) 6. Februar 1980 (1980-02-06) Seite 12, Absatz 3	1-17
A	WO 93/25492 A (THIEME GOTTHARDT [DE]) 23. Dezember 1993 (1993-12-23) Beispiel 3	1-17

2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/004785

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0404196	A	27-12-1990	AT	179965 T	15-05-1999
			DE	69033101 D1	17-06-1999
			DE	69033101 T2	16-12-1999
			DK	0404196 T3	29-11-1999
			ES	2134757 T3	16-10-1999
			GR	3030914 T3	30-11-1999
			YU	129089 A1	30-04-1991
US 2002166479	A1	14-11-2002	KEINE		
AU 428565	B2	28-09-1972	AU	5066569 A	20-08-1970
WO 9634839	A	07-11-1996	AU	5506796 A	21-11-1996
DE 3641823	A1	16-06-1988	DK	638987 A	07-06-1988
			EP	0270797 A1	15-06-1988
			ES	2036557 T3	01-06-1993
			GR	92300098 T1	16-03-1993
			GR	3007453 T3	30-07-1993
EP 0007585	A	06-02-1980	DE	2832125 A1	31-01-1980
WO 9325492	A	23-12-1993	AT	158786 T	15-10-1997
			DE	4317575 A1	01-12-1994
			DK	644861 T3	27-04-1998
			EP	0644861 A1	29-03-1995

陶瓷防火板及其製造方法

本發明涉及耐熱矽酸氫鈣基材料，其製備方法及其用作防火或隔熱材料的用途。