

(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
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/018476 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01B 33/20**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08989

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. August 2002 (10.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 41 777.2 25. August 2001 (25.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRAUN, Frank**
[DE/DE]; Riedsaumstrasse 53, 67063 Ludwigshafen (DE).
BAUMGARTL, Horst [DE/DE]; Sternstr. 217, 67063
Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

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

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ELASTIC INORGANIC FOAM

(54) Bezeichnung: ELASTISCHER ANORGANISCHER SCHAUM

(57) Abstract: The invention relates to an open-cell, inorganic, aluminosilicate-based foam with a density of less than 25 g/l. The invention also relates to a method for producing said foam by reacting and expanding an alkali metal silicate solution with an alkali metal aluminate solution, in the presence of a volatile expanding agent and an emulsifier.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen offenzelligen, anorganischen Schaum auf Basis eines Alumosilikats mit einer Dichte von weniger als 25 g/l sowie ein Verfahren Zur Herstellung dieses Schaums durch Umsetzung und Verschäumen einer Alkalimetallsilikatlösung mit einer Alkalimetallaluminatlösung in Gegenwart eines flüchtigen treibmittels und eines Emulgators.



WO 03/018476 A2

Elastischer anorganischer Schaum

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft einen elastischen anorganischen Schaum auf Basis eines Alumosilikats sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

- 10 Organische Schaumstoffe auf Basis von Polystyrol, Polyolefin und Polyurethan eignen sich hervorragend für die Wärme- und Schall-
- dämmung, sie sind jedoch verhältnismäßig leicht entflammbar und daher für viele Einsatzzwecke ungeeignet. BASOTECT, ein Schaum-
- stoff der BASF AG auf Basis von Melamin/Formaldehyd-Harzen zeich-
- 15 net sich aufgrund seiner Offenzelligkeit und niedrigen Dichte durch hohe Elastizität aus, was von großem Vorteil für die Handhabbarkeit und Verarbeitbarkeit ist. Elastische Melamin/Formaldehyd-Schäume sind zwar schwer entflammbar, jedoch immer noch brennbar und erfüllen damit nicht die Bedingungen der Brand-
- 20 schutzklasse A nach DIN 4102. Diese Bedingungen werden naturgemäß von Schaumstoffen auf anorganischer Basis erfüllt. Die bisher bekannt gewordenen anorganischen Schäume weisen jedoch durchweg eine relativ hohe Dichte auf und sind somit nicht elastisch. Außerdem handelt es sich meist um sogenannte Ortschäume, bei denen
- 25 die Komponenten direkt an der Baustelle z.B. in Hohlräume eingespritzt werden und dort aufschäumen und aushärten.

- In DE-A 21 65 912 ist ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen beschrieben, bei dem wässrige Silikatlösungen zusammen
- 30 mit säureabspaltenden Härtern mit Hilfe von flüchtigen organischen Treibmitteln verschäumt und gehärtet werden. Die Dichte der offenzelligen Schaumstoffe variiert zwischen 20 und 900 g/l. Die niedrigste, in den Beispielen angegebene Dichte beträgt 40 g/l. Elastische Schaumstoffe werden nicht erwähnt.

35

- Die DE-A 32 44 523 beschreibt die Herstellung von Ortschäumen, wobei eine Alkalisilikatlösung mit einer Härterlösung und einem flüssigem Treibgas unter Druck vermischt wird. Als Härter werden
- säureabspaltende Carbonsäureester eingesetzt, die niedrigste, in
- 40 den Beispielen angegebene Dichte beträgt 40 g/l. In beiden Druckschriften werden reine Silikatschäume beschrieben, die für die Praxis nicht ausreichend feuchtigkeitsbeständig sind.

- Die DE-A 36 17 129 beschreibt ebenfalls die Herstellung von Ort-
- 45 schäumen. Dabei wird eine wässrige Silikatlösung in Gegenwart eines Härters durch ein Gas verschäumt, welches bei einer chemischen Reaktion aus einem Gaserzeugungssystem, z.B. Wasserstoffper-

2

oxid, erzeugt wurde. Als Härter wird neben vielen anderen auch Alkalialuminat genannt. Die Dichte des Ortschaums schwankt zwischen 30 und 1000 g/l.

- 5 Nach WO 89/05285 wird eine Keramikmasse hergestellt durch Verschäumen einer wässrigen Mischung von Alkalimetallsilikat, Alkalimetallaluminat, einem feuerfesten keramischen Material und Aluminiumpulver, welches als Treibmittel wirkendes Wasserstoff-Gas entwickelt. Die Dichten der Keramikmasse liegt im Bereich von
10 500 g/l.

- Schließlich wird nach EP-A 407 921 ein Gemisch aus Alkaliwasserglas und einem Füllstoff, z.B. Aluminiumoxid mit einem chemischen Treibmittel, vorzugsweise Azodicarbonamid zu einem offenzelligen,
15 gehärteten Schaumstoffkörper mit einer Dichte im Bereich von 50 bis 500 verschäumt.

- Der Erfindung lag also die Aufgabe zugrunde, einen anorganischen Schaum bereitzustellen, der neben Unbrennbarkeit und Feuchtigkeitsbeständigkeit sich durch eine gute Elastizität auszeichnet
20 und somit leicht handhabbar und verarbeitbar ist. Er sollte weitgehend offenzellig sein und sich damit auch für die Schallisolierung eignen. Im Gegensatz zu Ortschäumen sollte er in definierter Raumform z.B. als Block, Platte oder regelmäßiges Partikel vor-
25 liegen.

- Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst durch einen offenzelligen anorganischen Schaum auf Basis eines Alumosilikats mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ von 20:1 bis 1:1, welcher eine
30 Dichte von weniger als 25 g/l aufweist. Es wird angenommen, dass die Elastizität der erfindungsgemäßen Schäume darauf beruht, dass offenzellige Schäume niedriger Dichte im wesentlichen aus dünnen Zellstegen bestehen, die relativ leicht deformierbar sind. Das Molverhältnis $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ beträgt vorzugsweise 10:1 bis 2:1; die
35 Dichte des Schaumes ist vorzugsweise niedriger als 20g/l und beträgt insbesondere 8 bis 18 g/l. Die Offenzelligkeit, gemessen nach DIN ISO 4590 ist vorzugsweise größer als 50 %, insbesondere größer als 80 %.

- 40 In einer bevorzugten Ausführungsform wird der erfindungsgemäße Schaum dadurch hergestellt, dass man eine wässrige Lösung eines Alkalimetallsilikats mit einer wässrigen Lösung eines Alkalimetallaluminats im Molverhältnis 20:1 bis 1:1 in Gegenwart eines leichtflüchtigen organischen Treibmittels und eines Tensids um-
45 setzt und dabei verschäumt.

3

Die Alkalimetallsilikate weisen die Formel $\text{Me}_2\text{O} \cdot (\text{SiO}_2)_{2-4}$ auf, wobei Me ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium ist. Bevorzugt sind Wasserglaslösungen mit einem Feststoffgehalt zwischen 20 und 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%

5

Die Alkalimetallaluminate weisen die Formel $\text{Me}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ auf, bevorzugtes Alkalimetall ist wieder Natrium. Auch hier sind 20 bis 70, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%ige Lösungen bevorzugt.

- 10 Bevorzugte flüchtige Treibmittel sind organische Verbindungen, wie z.B. Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ether, Ketone und Ester. Es sind aber auch inerte Gase, wie N_2 oder Luft, sauer reagierende Gase, wie CO_2 und SO_2 sowie basisch reagierende Gase, wie NH_3 geeignet. Bei Einsatz eines re-
- 15 aktiven Gases ist die Kombination mit einer der oben genannten organischen Verbindung zweckmäßig. Besonders bevorzugt sind C_4 - C_6 -Kohlenwasserstoffe, insbesondere Pentane. Die Treibmittel werden bevorzugt in Mengen von 1 bis 40, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Feststoffe, eingesetzt.

20

Zur Emulgierung des Treibmittels und zur Stabilisierung des Schaumes ist der Zusatz eines Emulgators oder eines Emulgatorgemisches erforderlich. Als Emulgator können anionische, kationische und nichtionische Tenside verwendet werden.

25

Geeignete anionische Tenside sind Diphenylenoxidsulfonate, Alkan- und Alkylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, alpha-Sulfofettsäureester, Acylaminoalkansulfonate, Acylisethionate, Alkylethercarboxylate, N-Acylsarcosinate, Alkyl- und Alkyletherphosphate. Als nichtionische Tenside können Alkylphenolpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Fettsäurepolyglykolether, Fettsäurealkanolamide, EO/PO-Blockcopolymere, Aminoxide, Glycerinfettsäureester, Sorbitanester und Alkylpolyglucoside verwendet werden. Als kationische Tenside kommen Alkyl-triammoniumsalze, Alkylbenzyl-dimethylammoniumsalze und Alkylpyridiniumsalze zum Einsatz. Die Emulgatoren werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Harz, zugesetzt.

- 40 Die zu verschäumende Mischung kann weiterhin übliche Zusatzstoffe, wie z.B. Pigmente und Füllstoffe enthalten.

Das Verfahren wird zweckmäßigerweise in mehreren unmittelbar aufeinanderfolgenden Schritten durchgeführt:

45

4

- a) Zunächst werden Alkalimetallsilikatlösung, Treibmittel und Emulgator vermischt;
- 5 b) Dann wird zu dieser Mischung die Alkalimetallaluminatlösung zugesetzt. Die Temperatur sollte dabei unterhalb von 50°C, vorzugsweise unterhalb von 30°C und insbesondere zwischen 10 und 25°C liegen. Bei diesen Temperaturen setzt zwar die Umsetzung des Silikats mit dem Aluminat schon ein; es lässt sich aber immer noch eine homogene Mischung herstellen.
- 10 c) Anschließend wird die Mischung auf Temperaturen oberhalb von 50°C, vorzugsweise zwischen 80 und 100°C erwärmt. Dabei verdampft das Treibmittel und der Schäumvorgang setzt ein. Gleichzeitig wird die Umsetzung des Silikats mit dem Aluminat
- 15 weitergeführt, wobei sich schließlich ein fester Schaum bildet.
- d) Schließlich wird der feuchte Schaum auf Temperaturen oberhalb von 100°C erhitzt, wobei das Wasser verdampft.

20

Das Erwärmen bzw. Erhitzen in den Stufen c) und d) kann mit üblichen Methoden durchgeführt werden, z.B. mit Heizschrank, Heißluft oder Mikrowelle. Die Mikrowelle ist bevorzugt, weil sie eine besonders homogene und schnelle Erwärmung bzw. Erhitzung ermöglicht. Die Stufen c) und d) können auch in einem Zug durchgeführt werden.

- Bei einer anderen Ausführungsform wird die nach Schritt b) erhaltene Mischung einem geringeren Druck ausgesetzt. Dadurch
- 30 kommt es zur Expansion des Treibmittels und es bildet sich ebenfalls ein fester Schaum. Dieser wird dann wie in Schritt d) behandelt. Die Druckminderung beinhaltet auch, dass die Mischung unter einem Druck P_1 durch eine Düse auf einen Druck $P_2 < P_1$ entspannt wird, wobei $P_1 > 1$ bar ist. Bei diesen Ausführungsformen ist
- 35 eine Erwärmung zum Zweck der Schäumung nicht zwingend nötig.

Bei dem beschriebenen Verfahren entstehen Schaumstoffblöcke bzw. -platten, die zu beliebigen Formen zurechtgeschnitten werden können.

40

Der erfindungsgemäße Schaum kann auf vielfältige Weise zur Wärme- und Schalldämmung im Bauwesen und im Automobilbau eingesetzt werden, beispielsweise zur Wärmedämmung im Hausbau oder als schalldämmendes Material im Motorraum.

45

Patentansprüche

1. Anorganischer Schaum auf Basis eines Alumosilikats mit einem
5 Molverhältnis $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ von 20:1 bis 1:1, gekennzeichnet durch eine Dichte von weniger als 25 g/l.
2. Anorganischer Schaum nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Offenporigkeit von mehr als 50 %.
- 10 3. Verfahren zur Herstellung des anorganischen Schaums nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung eines Alkalimetallsilikats mit einer wässrigen Lösung eines Alkalimetallaluminats im Molverhältnis Silikat zu Aluminat von 20:1 bis 1:1 in Gegenwart eines flüchtigen Treibmittels und eines Emulgators umsetzt und dabei verschäumt.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Treibmittel ein C_4 - C_6 -Kohlenwasserstoff ist.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Treibmittel CO_2 , N_2 oder Luft ist.
6. Verfahren nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
25 a) Alkalimetallsilikat, Treibmittel und Emulgator werden vermischt,
b) zu dieser Mischung wird bei Temperaturen unterhalb von 30 50°C das Alkalimetallaluminat zugegeben und vermischt,
c) die Mischung wird auf Temperaturen zwischen 50 und 100°C erwärmt,
35 d) die Mischung wird auf Temperaturen oberhalb von 100°C erhitzt, wobei das Wasser verdampft.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte c) und d) in einem Zug durchgeführt werden.
- 40 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Erwärmen bzw. Erhitzen mittels Mikrowelle vorgenommen wird.

6

9. Verfahren nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
- a) Alkalimetallsilikat, Treibmittel und Emulgator werden vermischt,
 - b) zu dieser Mischung wird bei Temperaturen unterhalb 50°C das Alkalimetallaluminat zugegeben und vermischt,
 - c) die Mischung wird einem verminderten Druck ausgesetzt,
 - d) die Mischung wird auf Temperaturen oberhalb 50°C erwärmt, wobei das Wasser verdampft.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Druckminderung und Erwärmen in einem Schritt durchgeführt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
- a) Alkalimetallsilikat, Treibmittel und Emulgator werden vermischt,
 - b) zu dieser Mischung wird bei Temperaturen unterhalb 50°C das Alkalimetallaluminat zugegeben und vermischt,
 - c) die Mischung wird durch eine Düse gepresst und auf einen geringeren Druck entspannt,
 - d) die Mischung wird auf Temperaturen oberhalb 50°C erwärmt, wobei das Wasser verdampft.
12. Verwendung des anorganischen Schaums nach Anspruch 1 zur Wärme- und Schalldämmung im Bauwesen und im Automobilbau.