

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 943350 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **943350**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

C04B 28/26

C04B 28/34

C04B 38/00

C04B 41/00

C04B111:52

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **14.07.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **14.07.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **16.01.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

15.07.1993 DE 4323778

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Wacker-Chemie GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Katzer, Hans, Germany, SAKSA, (DE)

2 •Kratel, Günter, Germany, SAKSA, (DE)

3 •Biller, Beate, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä muotokappaleiden, joilla on lämpöä varastoivia ominaisuuksia, valmistamiseksi

Förfarande för framställning av formstycken med värmedämmande egenskaper

Menetelmä valmistaa muotokappaleita, joilla on lämpöä eristäviä ominaisuuksia. - Förfarande för framställning av formstycken med värme isolerande egenskaper.

- 5 Keksinnön kohteena on menetelmä valmistaa lämpöä eristäviä ominaisuuksia omaavia muotokappaleita, joiden pohjana ovat vaahdotetut alkalisilikaatti-hiukkaset, jotka sisältävät piidioksidia (SiO_2) ja alkalimetallioksidia (M_2O) (M tarkoittaa alkalimetallia) moolisuhteessa 2 - 4,5 ($\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$). Keksinnön kohteena on edelleen menetelmällä valmistettujen muotokappaleiden käyttö.

- 15 Japanilaisessa kuulutusjulkaisussa JP-49069755 on kuvattu menetelmä valmistaa muotokappaleita, joiden pohjana ovat vaahdotetut alkalisilikaatti-hiukkaset. Menetelmän ensimmäisessä vaiheessa kuumennetaan vesipitoisen natriumsilikaatin granulaattia ja samalla vaahdotetaan. Vaahdotetut hiukkaset suihkutetaan sen jälkeen vedellä tai natriumsilikaatin vesiliuoksella, täytetään muottiin ja poltetaan muotokappaleiksi.

- 25 Saksalaisessa patenttijulkaisussa DE-3246619 on kuvattu vaahdotettavia- ja kovetettavia muottimassoja SiO_2 :sta, muista oksideista, vedestä ja vaahdotusaineista, kuten perboraatista, ja menetelmä näiden valmistamiseksi. Saksalaisen kuulutusjulkaisun DE-2537492 mukaisesti sekoitetaan silikaattivaahtohelmiä vesilasin, vesilasin kovettumista ohjaavan happaman yhdisteen, kuten natriumpiifluoridin tai fosforihapon ja hydrofobointiaineen, kuten polyetyylihydroxiloksaanin kanssa ja kovetetaan muotokappaleeksi.

- 35 Vaahdotettuihin alkalisilikaatti-hiukkasiin pohjautuvien muotokappaleiden, jotka on valmistettu tunnetuilla menetelmillä, haittana on niiden puutteellinen muotostabiliteetti, kun ilmankosteus on suuri. Ne menettävät alkuperäisen lujuutensa erityisesti korkeissa lämpötiloissa ja korkeassa ilmankosteudessa. Tämä aiheuttaa sen, että vaahdotettujen

alumiinisilikaatti-hiukkasten välinen sidos menetetään suuremmalta osin tällaisissa olosuhteissa pidempään säilytettäessä.

- 5 Keksinnön tavoitteena oli siten kehittää menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa muotokappaleita, joilla ei ole mainittuja haittoja. Tähän tavoitteeseen päästään menetelmällä valmistaa lämpöä eristäviä ominaisuuksia omaavia muotokappaleita, joiden pohjana ovat vaahdotetut alkalisilikaatti-hiukkaset, jotka sisältävät piidioksidia (SiO_2) ja alkalimetallioksidia (M_2O) (M on alkalimetalli) moolisuh-
10 teessa 2 - 4,5 ($\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$), tunnettu siitä, että

- a) 100 paino-osaa vaahdotettuja alkalisilikaatti-hiukkasia
15 sekoitetaan monoalumiinifosfaatin ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$) vesiliuoksen kanssa niin, että moolisuhde Si:Al seoksessa on 1 - 60;

- b) seos täytetään valittuun muottiin ja tiivistetään 20 -
80 %:iin alkuperäisestä tilavuudesta muotokappaleeksi;

- 20 c) muotokappaletta kuumennetaan 100 - 500°C lämpötilassa, kunnes alumiinisilikaatti-hiukkasten ja monoalumiinifosfaatin välille muodostuu kemiallinen reaktiosidos.

- 25 Vaahdotetut alumiinisilikaatti-hiukkaset muodostavat perustan keksinnön mukaisille muotokappaleille. Niiden valmistamiseksi tehdään sinänsä tunnetulla tavalla alkalisilikaattien seos, joka sisältää SiO_2 :a ja M_2O :a (M on alkalimetalli) moolisuhhteessa 2,0 - 4,5, ensisijaisesti 3,5 - 3,9. Tällaisia seoksia saadaan esimerkiksi sekoittamalla vesipitoista natrium- tai kaliumsilikaattiliuosta (vesilasi) amorfisen piihapon kanssa. Piihapon alkuperällä on toissijainen merkitys. Sekä saostuspiihappoja että pyrogeenisesti saatuja piihappoja tai luonnonmukaisia silikaatteja, joissa SiO_2 -
30 osuus on korkea, voidaan käyttää. Muiden aineiden, kuten vesilasia kovettavien, happamesti reagoivien yhdisteiden ja/tai piiorgaanisten yhdisteiden lisääminen on mahdollista,

mutta ei kuitenkaan pakollista. Vaahdotettujen alkalisili-
 kaatti-hiukkasten valmistaminen tapahtuu lämpökäsittelemällä
 seosta lämpötiloissa 100 - 500°C. Jos seos saatetaan koske-
 tukseen granulaattina kuuman ilmavirran tai kuuman pinnan
 5 kanssa, syntyy lähes pallomaisia, huokoisia alkalisilikaatti-
 hiukkasia.

Keksinnön mukaisten muotokappaleiden valmistamiseen käyte-
 tään mieluummin vaahdotettuja alkalisilikaatti-hiukkasia,
 10 joiden halkaisija on 0,1 - 20 mm, erityisen mielellään 2 -
 6 mm. Lisäksi käytettyjen hiukkasten tilavuuspaino on 100 -
 150 g/l, ensisijaisesti 30 - 50 g/l, paineenkestävyys 50 %
 litistymällä 0,1 - 3 N/mm², ensisijaisesti 0,8 - 1,2 N/mm²,
 keskimääräinen huokoshalkaisija 50 - 1000 µm, ensisijaisesti
 15 150 - 200 µm ja BET-pinta-ala 0,01 - 5 m²/g, ensisijaisesti
 0,5 - 1 m²/g.

Kuvattujen, vaahdotettujen alkalisilikaatti-hiukkasten
 vesilietteet reagoivat voimakkaan alkalisesti. Jos jauhetaan
 20 2 g alkalisilikaatti-hiukkasia, suspendoidaan 50 ml:aan
 vettä ja pidetään 30 minuuttia kiehumislämpötilassa, niin
 lasielektrodilla mitattava jäädytetyn lietteen pH-arvo on
 pH-välillä 10,0 - 11,5. Myös sen jälkeen, kun lietteeseen on
 lisätty keksintöä vastaava määrä happamesti reagoivaa mono-
 25 alumiinifosfaatti-liuosta, 30 minuutin kuumentamisen jälkeen
 pH-arvoksi saadaan yhä 9,0 - 10,5.

Kirjallisuudesta tiedetään, että monoalumiinifosfaatti ei
 sovi silikaattimateriaalin sideaineeksi alkalisessa ympäris-
 30 tössä (T. Chvatal, Sprechsaal 108 (1975), s. 585). Sen
 vuoksi oli yllättävää havaita, että edellä kuvatut alka-
 lisilikaatti-hiukkaset voitiin polttaa stabiileiksi muoto-
 kappaleiksi, kun ne oli ensin keksinnön mukaisella tavalla
 sekoitettu vesiliuoksen kanssa ja käsitelty edelleen. Eri-
 35 tyisen yllättävää on se, että näin valmistettujen muotokap-
 paleiden muoto- ja lujuusstabiilisuus ovat selvästi parempia
 kuin tekniikan tason mukaisten muotokappaleiden.

Alkalisilikaatti-hiukkaset sekoitetaan vesipitoisen monoalumiinifosfaatti-liuoksen kanssa ensisijaisesti siten, että liuos suihkutetaan liikkeessä olevien hiukkasten päälle, jolloin hiukkaset samalla kostuvat homogeenisesti läpikotaisin. Monoalumiinifosfaatin määrä vesiliuoksessa määräytyy alkalisilikaatti-hiukkasten määrästä siten, että moolisuhde Si:Al seoksessa saa arvon 1 - 60, ensisijaisesti 12 - 20. Erityisen suositeltavaa on käyttää vesiliuoksia, jotka sisältävät monoalumiinifosfaattia 5 - 60 paino-%.

10

Vesipitoiseen monoalumiinifosfaatti-liuokseen voi olla suspendoitu samennusainetta 30 paino-% pitoisuuteen asti (laskettuna käytetyn alkalisilikaatti-hiukkasmäärän 100 paino-osaa kohti). Samennusaineena käytetään epäorgaanisia oksideja, sekaoksideja, karbideja, nitriilejä tai hiiltä. Suositeltuja ovat ilmeniitti, titaanin, raudan, kromin ja sirkonin oksidit sekä piikarbidi, noki ja mainittujen aineiden seokset.

20

Sen jälkeen, kun vaahdotetut alkalisilikaatti-hiukkaset on sekoitettu monoalumiinifosfaatti-liuoksen kanssa, seos täytetään muottiin ja valetaan muotissa muotokappaleiksi 20 - 80 %:iin alkuperäisestä tilavuudesta. Seokseen sulkeutuneiden kaasujen on voitava valettaessa purkautua muotista. Ensisijaisesti käytetään muotteja, joiden avulla voidaan muovata levyjä, profiileja tai putkia. Näiden lisäksi voidaan muotteja luonnollisesti käyttää myös muodoltaan monimutkaisempien muotokappaleiden valmistamiseen.

25
30
35

Muotoiluvaiheen jälkeen seuraa muotokappaleen lämpökäsittely 100 - 500°C:ssa. Vaikkakaan tämä ei ole pakollista, muotokappale ja muotti erotetaan ensin toisistaan ja lämpökäsittely suoritetaan vain muotokappaleelle. Kun kuumennettaessa muodostuva vesihöyry voi poistua, lämpökäsittely voidaan suorittaa myös muotissa. Muotokappaleen kulloisestakin geometriasta ja tilavuudesta riippuen tätä kuumennetaan ensisijaisesti 10 minuutista 4 tuntiin annetulla lämpötila-

40
45
50
55
60

välillä, vähintään kuitenkin lämpötilassa, jossa alkalisili-
kaatti-hiukkasten ja monoalumiinifosfaatin välillä tapahtuu
kemiallinen sitoutuminen. Lämmönsiirto voi tapahtua konvek-
tion, lämpösäteilyn, lämmön johtamisen tai mikroaaltosätei-
lytyksen avulla. Sitoutumista voidaan seurata ja osoittaa
5 infrapunaspektroskopian avulla. Lämpökäsittely voidaan
suorittaa panosmaisesti (epäjatkuvana), jaksoittaisena (puo-
lijatkuvana) tai nauhalla (jatkuvana).

- 10 Muotokappaleiden tiheydet ovat lämpökäsittelyn jälkeen
0,050 - 0,2 g/cm³, ensisijaisesti 0,070 - 0,1 g/cm³.

- Keksinnön mukaisesti valmistettujen muotokappaleiden lämmön-
johtavuudet ovat välillä 0,030 - 0,1 W/mK 23°C:ssa kyseises-
15 tä tiheydestään riippuen ja ne sopivat sen vuoksi erityises-
ti lämpöä eristäviksi aineiksi. Lujuutensa vuoksi niitä
voidaan ilman ongelmia työstää mekaanisesti sahaamalla,
hiomalla, leikkaamalla, viilaamalla tai poraamalla. Muoto-
kappaleiden erityisenä etuna on niiden huomattava muoto- ja
20 lujuusstabiilisuus ympäristössä, jossa ilmankosteus on
korkea. Sen jälkeen, kun niitä on säilytetty 48 tuntia
kosteana sääkaapissa 50°C:ssa ja 95 % suhteellisessa ilman-
kosteudessa, niiden saksalaisen teollisuusnormin DIN 53421
mukainen paineenkestävyys on yhä välillä 0,01 - 0,1 N/mm² ja
25 DIN 53452 mukainen taivutuslujuus välillä 0,01 - 0,1 N/mm².

- Muotokappaleiden pintaan voidaan liisteröidä paperi tai
folio, esimerkiksi voimapaperi, alumiinifolio, kipsikarton-
kilevy, pelti, lujitettu muovifolio tai lasikuitukangas
30 vastaavilla liimoilla, esimerkiksi vesilasilla tai orgaani-
silla kontaktiliimoilla. Muotokappaleet voidaan varustaa
myös suljetuilla päällysteillä, esimerkiksi upottamalla
orgaanisten muovien tai sillastavien silikonihartsien liuok-
siin tai suihkuttamalla näillä. Lämmöneristysmuotokappaleet
35 voidaan lopuksi pakata myös kaasutiiviisiin päällysteisiin,
jolloin lämpöä eristävien ominaisuuksien lisäämiseksi paine
päällysteen sisäpuolella on alhaisempi kuin ilmakehän paine,

ensisijaisesti alempi kuin 10 mbar.

Keksinnön mukaisia muotokappaleita käytetään ensisijaisesti lämmöneristiminä rakennussektorilla, esimerkiksi tasakatto-
 5 jen tai julkisivujen eristämiseen tai alaslaskettuina kat-
 toina tai väliseininä, koska ne eivät ole palavia, eivät
 kuumennettaessa vapauta vahingollisia kaasuja ja eivät
 myöskään sisällä terveyttä vaarantavia, epäorgaanisia kuitu-
 ja. Lisäksi muotokappaleita käytetään myös lämmöneristiminä
 10 kylmätekniikassa ja lämmitystekniikassa 400°C asti. Muoto-
 kappaleiden eräs käyttö on lopuksi niiden käyttö ääneneris-
 tämiseen.

Keksinnön mukaisen muotokappaleen ylivoimainen muotostabiili-
 15 lisuus on osoitettu seuraavassa yhden esimerkin ja yhden
 vertailuesimerkin avulla:

Esimerkki:

20 60 g vaahdotettuja natriumsilikaatti-hiukkasia, joissa
 SiO_2 : Na_2O -moolisuhde oli 3,67 ja joiden hiukkashalkaisija
 oli noin 3 mm, tilavuuspaino 37 g/l, paineenkestävyys 50 %
 litistymällä 1,0 N/mm², huokoshalkaisija noin 180 µm ja BET-
 pinta-ala 0,9 m²/g, ja 36 g 50-prosenttista (paino-%) vesi-
 25 pitoista $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -liuosta (FFB 32i, Chemetal GmbH, Frank-
 furt) sekoitettiin keskenään ja kostutettiin läpikotaisin
 niin, että seoksen Si : Al-moolisuhteeksi saatiin 13,9. Seos
 täytettiin neliömäiseen muottiin, jonka sivun pituus oli
 200 mm, ja tiivistettiin niin paljon, että muodostui 20 mm
 30 korkea levy. Tätä levyä kuumennettiin 1 tunti 300°C:ssa,
 jolloin aineen IR-spektri muuttui. Jäähdyttämisen jälkeen
 muotokappaleen tiheys oli 0,104 g/cm³, DIN 53421:n mukainen
 paineenkestävyys 0,14 N/mm², DIN 53452:n mukainen taivutus-
 lujuus 0,10 N/mm² ja lämmönjohtoluku 0,0457 W/mK (mitattuna
 35 HESTO:n, Langen, HESTO-Lambda-CONTROL A50-laitteella).

Kun levyä oli säilytetty 48 tuntia sääkaapissa 50°C:ssa ja

95 % suhteellisessa ilmankosteudessa, kostean levyn paineenkestävyys oli vielä $0,03 \text{ N/mm}^2$ ja taivutuslujuus noin $0,03 \text{ N/mm}^2$.

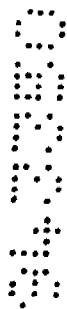
5 Vertailuesimerkki:

60 g esimerkissä 1 mainittuja vaahdotettuja natriumsilikaatti-hiukkasia suihkutettiin 36 g:lla vettä $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -liuoksen asemesta ja käsiteltiin edelleen edellä kuvatulla tavalla.

10

Kun levyä oli säilytetty 48 tuntia 50°C :ssa ja 95 % suhteellisessa ilmankosteudessa, sitä ei voitu enää ottaa sääkaapista ehjänä. Paineen- ja taivutuslujuuden mittaaminen ei ollut enää mahdollista.

15



Patenttivaatimukset

1. Menetelmä valmistaa lämpöä eristäviä ominaisuuksia omaavia muotokappaleita, joiden pohjana ovat vaahdotetut alkalilisilikaatti-hiukkaset, jotka sisältävät piidioksidia (SiO_2) ja alkalimetallioksidia (M_2O) (M on alkalimetalli) moolisuh-
 teessa 2 - 4,5 ($\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$), t u n n e t t u siitä, että

a) 100 paino-osaa vaahdotettuja alkalilisilikaatti-hiukkasia sekoitetaan monoalumiinifosfaatin ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$) vesiliuoksen kanssa niin, että moolisuhde Si:Al seoksessa on 1 - 60;

b) seos täytetään valittuun muottiin ja tiivistetään 20 - 80 %:iin alkuperäisestä tilavuudesta muotokappaleeksi;

c) muotokappaletta kuumennetaan 100 - 500°C lämpötilassa, kunnes alumiinisilikaatti-hiukkasten ja monoalumiinifosfaatin välille muodostuu kemiallinen reaktiosidos.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monoalumiinifosfaatin pitoisuus vesiliuoksessa on 5 - 60 paino-%.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ennen menetelmän vaiheen a) mukaista sekoittamista suspendoidaan 0 - 30 paino-osaa (laskettuna alkalilisilikaatti-hiukkasten määrästä) epäorgaanista samenusaineetta vesipitoiseen monoalumiinifosfaattiliuokseen.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmän vaiheessa a) suihkutetaan vesipitoinen monoalumiinifosfaatti-liuos alkalilisilikaatti-hiukkasten päälle.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmän vaiheessa b) valitaan muotit levyjen, profiilien tai putkien muovaamiseen.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että muotokappale työstetään me-
kaanisesti, siihen liisteröidään paperi tai folio, se varus-
tetaan suljetulla päällysteellä tai pakataan kaasutiivii-
seen, evakuoituun päällysteeseen.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukaisessa menetelmässä
valmistetun muotokappaleen käyttö lämmön eristämiseen.

10 8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukaisessa menetelmässä
valmistetun muotokappaleen käyttö äänen eristämiseen.

