



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

209451 ✓  
(11) (12)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 35/02

(22) Přihlášeno 11 03 71

(21) [PV 1793-71]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 11 12 70  
(59032/70) Velká Británie

(40) Zveřejněno 07 11 75

(45) Vydáno 15 05 84

(72) (73)  
Autor vynálezu  
a současně  
majitel patentu

BIRCHALL JAMES DEREK a CASSIDI JOHN EDWARD, THE HEATH,  
RUNCORN, CHESHIRE (Velká Británie)

## (54) Žáruvzdorný přípravek

### 1

Předmětem vynálezu jsou žáruvzdorné přípravky, které se vyznačují tím, že sestávají ze žáruvzdorného materiálu, z komplexního fosforečnanu hliníku, obsahujícího halogen a nejméně jednu chemicky vázanou molekulu vody a/nebo nejméně jednu chemicky vázanou organickou molekulu obsahující kyslík, jakožto pojiva, a z dispergátoru pro komplexní fosforečnan, přítomného v množství 0,5 až 25 hmotových proc., vztaženo na hmotu přípravku, přičemž poměr počtu gramatomů hliníku k počtu gramatomů fosforu v komplexním fosforečnanu je v rozmezí 2:1 až 1:1.

Komplexní fosforečnan hliníku je v přípravku s výhodou obsažen v množství 2 až 10 hmotových %, vztaženo na hmotu přípravku.

Přípravek se může použít pro celou řadu účelů, počítaje v to výrobu tvarovaných předmětů (zejména lisováním ve formě) a rovněž pro takové účely, při nichž je možno využít ztvrdnutí přípravku a jeho adheze k okolnímu prostředí, jako je tomu například u povlakových směsí, dusacích směsí, lisovacích směsí, nebo jako malty, cementu nebo plniva, například pro pojení keramických hmot, ale zvláště je přípravek vhodný pro použití za vysokých teplot, například pro stěny pecí a jejich vyzdívky.

### 2

Množství jednotlivých složek a konzistence přípravku se může volit tak, aby byly optimální pro požadovaný účel použití. Tvarovanými předměty, které je možno ze žáruvzdorných přípravků podle vynálezu vyrobit, jsou například cihly (například k vyzdívce pecí), formy, zejména formy pro odlévání, a rovněž desky a jiné monolity, například monolitická obložení k použití za vysokých teplot.

Ze žáruvzdorných přípravků podle vynálezu je možno též vyrobit pevné tvarované předměty, které se pak dalším zpracováním mohou vytvrdit.

Obvykle se tvarovaný předmět zpracuje zahříváním, například na teploty 80 až 1200 st. Celsia. Je vhodné tvarovaný předmět v surovém stavu nejprve vysušit, například při teplotě 80 až 250 °C, dříve než se vloží do pece pro vypálení za vysoké teploty. Komplexní fosforečnany hliníku, kterých je možno použít v žáruvzdorných přípravcích podle vynálezu, jsou popsány v britských patentových spisech 1 322 722 a 1 322 724, a mohou se připravit postupy, rovněž popsány v těchto patentových spisech.

Vhodné organické sloučeniny obsahující kyslík zahrnují hydroxylové sloučeniny, estery, aldehydy a ketony; výhodnými organickými sloučeninami obsahujícími kyslík

jsou sloučeniny, které tvoří koordinační sloučeniny se solemi hliníku. Výhodnými hydroxylovými sloučeninami jsou alifatické alkoholy, například alifatické alkoholy s 1 až 10 atomy uhlíku; obzvláště výhodně se používá alifatických alkoholů s 1 až 4 atomy uhlíku, například ethylalkoholu.

Halogenem v komplexním fosforečnanu hliníku obsahujícím halogen (v dalším pouze komplexní fosforečnan) je s výhodou chlor, avšak tyto sloučeniny mohou obsahovat i jiné halogeny, například brom nebo jod. Výrazem „fosforečnan“ se rozumí i ester kyseliny fosforečné.

Poměr počtu gramatomů hliníku k počtu gramatomů fosforu v komplexním fosforečnanu může kolísat v širokém rozmezí, například 2:1 až prakticky 1:1, avšak je s výhodou v podstatě 1:1, protože komplexní fosforečnany s tímto poměrem se rozkládají za nízkých teplot přímo za vzniku ortho-fosforečnanu hlinitého, který se vyznačuje větší chemickou stálostí a žáruvzdorností než fosforečnan hlinitý, vzniklý z komplexních fosforečnanů s jinými poměry hliníku k fosforu. Poměr počtu gramatomů hliníku k počtu gramatomů halogenu v komplexních fosforečnanech je s výhodou v podstatě 1:1.

Použité komplexní fosforečnany mohou být monomerní nebo polymerní. Jejich struktura není zcela objasněna a některé z chemicky vázaných hydroxylových sloučenin mohou být vázány spíše jako skupiny —OR než jako kompletní molekuly.

Monomerní formy nebo opakující se jednotky v polymerní formě komplexních fosforečnanů mohou obsahovat například 1 až 5 molekul hydroxylové sloučeniny. Nejčastěji jde o 4 molekuly hydroxylové sloučeniny. V některých případech mohou komplexní fosforečnany obsahovat molekuly různých hydroxylových sloučenin, například mohou obsahovat jak chemicky vázanou vodu, tak i chemicky vázanou organickou hydroxylovou sloučeninu, přičemž celkový počet těchto molekul je například 2 až 5.

Jako příklady komplexních fosforečnanů lze uvést:

a) fosforečnan, který obsahuje ethylalkohol a má empirický vzorec  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}_4$ . Vlastnosti této sloučeniny, vyplývající z infračerveného a rentgenového spektra, jsou popsány v příkladu 1 britského patentového spisu 1 322 722. Je možno jej označit jako ethanolát chlorfosforečnanu hlinitého (zkráceně ACPE),

b) fosforečnan mající empirický vzorec  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}_4$ . Vlastnosti této sloučeniny, vyplývající z infračerveného a rentgenového spektra, jsou popsány v příkladu 1 britského patentového spisu 1 322 724. Tato látka se označuje jako hydrát chlorfosforečnanu hlinitého (zkráceně ACPH),

c) fosforečnan, obsahující brom a ethylalkohol a mající empirický vzorec  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}_4$ . Vlastnosti této sloučeniny, vy-

plývající z infračerveného a rentgenového spektra, jsou popsány v příkladu 3 britského patentového spisu 1 322 722. Tato látka se označuje jako ethanolát bromfosforečnanu hlinitého (zkráceně ABPH).

Je však nutno zdůraznit, že tato označení nijak nepředstavují nějakou určitou molekulární strukturu těchto sloučenin.

Komplexní fosforečnany a jejich roztoky se mohou připravit reakcí hliníku nebo sloučeniny hliníku, s výhodou halogenidu, s hydroxylovou sloučeninou vzorce  $\text{R}-\text{OH}$ , kde R znamená vodík nebo organickou skupinu, a kyselinou fosforečnou, esterem kyseliny fosforečné nebo sloučeninou, ze které může vzniknout kyselina fosforečná nebo ester kyseliny fosforečné, a s halogenokyselinou, použije-li se hliníku nebo jiné sloučeniny hliníku než je halogenid. Příprava se provádí s výhodou při teplotě v rozmezí 0° až 50 °C; komplexní fosforečnan, ve kterém  $\text{R}-\text{OH}$  znamená vodu, se může připravit působením vody na komplexní fosforečnany, v nichž  $\text{R}-\text{OH}$  znamená organickou hydroxylovou sloučeninu.

Vhodnými žáruvzdornými materiály jsou kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, například šupinkový kysličník hlinitý a bauxit, kysličníky hořečnatý, vápenatý a titaničitý, kysličníky zinečnatý a cínčitý, magnesiit, šamet s obsahem hořčíku a chromu, křemičitan zirkoničitý, kysličník zirkoničitý, zirkon, křemičitany hlinité, například sillimanit, andalusit, kyanit, mullit a molochit, porcelán a porcelánové hlinky, karbidy, například karbid křemíku a wolframu, nitridy, například nitrid křemíku a boru, bor, azbest, kysličník železitý, kysličník chromitý, chromit, slída, fosforečnan hlinitý a jejich směsi.

Žáruvzdorný materiál může být v jakémkoliv vhodné podobě podle toho, k čemu se má žáruvzdorného přípravku použít. Obvykle je v podobě prášku, avšak může být též i v podobě vláken, drti a vloček.

Velikost částic žáruvzdorného prášku může kolísat v širokém rozmezí; například může být vhodné použít hrubého prášku, u něhož velikost částic je v podstatě v rozmezí 0,35 až 1,0 mm, nebo jemného prášku, jehož prakticky všechny částice jsou menší než 0,05 mm. V některých případech jsou výhodné směsi hrubého a jemného prášku. Například pro formy na lití vytavitelných modelů se výhodně používá žáruvzdorného prášku, u něhož nejméně 50 hmotových % částic má velikost pod 0,15 mm, s výhodou pod 0,075 mm.

Dispergátorem, obvykle kapalným dispergátorem, je s výhodou rozpouštědlo komplexního fosforečnanu, ačkoliv toto pojivo může být v dispergátoru též rozptýleno, například jako suspenze, sol nebo gel.

Vhodná rozpouštědla komplexních fosforečnanů jsou popsána v britských patentových spisech 1 322 722, 1 322 724, 1 322 725

a 1 322 726; jsou to s výhodou polární rozpouštědla, například methylalkohol, ethylalkohol, isopropylalkohol, butylalkohol, ethylenglykolmonoethylether, voda nebo směsi nejméně dvou těchto rozpouštědel. Rovněž je možno použít směsi rozpouštědel, například směsi chloroformu s methylalkoholem.

Jako rozpouštědla (například alkanolu) se může popřípadě použít téhož rozpouštědla, v němž byl připraven komplexní fosforečnan. Není nutné komplexní fosforečnan izolovat před jeho úpravou na přípravek podle vynálezu, a surová reakční směs, v níž byl připraven se může použít přímo, popřípadě po odstranění nadbytku složek nebo po přidání dalších složek, například rozpouštědla.

Pro mnohá použití může být výhodné, připravit gel z pojiva v dispergátoru, do kterého se přidá žáruvzdorný materiál, takže tím vznikne viskózní a popřípadě i thixotropní přípravek, který je obzvláště vhodný jako dusací nebo licí směs. Je-li to žádoucí, je možno přípravek převést v gel po přidání žáruvzdorného materiálu. Alternativně může přípravek popřípadě obsahovat menší podíl, například 1 až 10 hmotových %, s výhodou 5 až 10 hmotových % některé zásadité látky, s výhodou slabé zásady, aby se tím napomohlo tvorbě gelu; výhodnými zásaditými látkami jsou aminy nebo zásadité kysličníky kovů, například kysličník vápenatý nebo zejména kysličník hořečnatý. Je samozřejmé, že žáruvzdorným materiálem může být zásaditý materiál, například kysličník hořečnatý, a že tvorbou gelu podpořuje sama přítomnost žáruvzdorného prášku.

Poměrná množství žáruvzdorného materiálu, pojiva a dispergátoru mohou kolísat v širokém rozmezí, například podle požadované konzistence přípravku. Tak přípravek může vhodně obsahovat žáruvzdorný materiál v množství 1 až 80 hmotových %, vztaženo na hmotu přípravku, a dispergátor v množství 0,5 až 50 hmotových %, vztaženo na hmotu přípravku.

Kromě komplexního fosforečnanu mohou přípravky obsahovat ještě nejméně jedno další pojivo. Příklady takovýchto pojiv jsou křemičitany, například alkylestery kyseliny křemičité, jako je ethylester nebo isopropylester, aminoalkylestery kyseliny křemičité, ester monoethanolaminu a kyseliny orthokřemičité, křemičitany alkalických kovů, jako je křemičitan sodný a/nebo draselný, dále soly kysličníku křemičitého, oxychloridy kovů, jako je aluminiumoxychlorid, směsi síranu vápenatého a kysličníku křemičitého, a cementy, jako je hlinitanový nebo portlandský cement. Dále mohou přípravky obsahovat jako pojivo dva nebo více různých komplexních fosforečnanů.

Přípravky podle vynálezu mohou též obsahovat další přísady různých druhů. Může jít o malé množství povrchově aktivního činidla, například 0,1 až 2 hmotová %, vzta-

ženo na přípravek, jako je například natriumlaurylsulfát, cetylpyridiniumbromid nebo kondenzační produkty polyethylenoxidu.

Přípravek může dále obsahovat další látky napomáhající tvárnosti, zejména má-li sloužit jako dusací směs. Jako příklad takových látek je možno uvést bentonit a náhražky hlinek, jako jsou ethery celulózy, například methylcelulóza, ethylcelulóza, ethylmethylcelulóza, hydroxyethylmethylcelulóza a hydroxypropylmethylcelulóza. Podíl těchto přísad může být v rozmezí například 0,01 až 5 hmotových %.

Přípravek může rovněž obsahovat malé množství, například 0,1 až 5 hmotových %, inhibitoru koroze, například kysličníku chromitého nebo inhibitoru „Rodine“.

Je-li to vhodné, může přípravek obsahovat přísady, modifikující strukturu fosforečnanu hlinitého, vznikajícího zahříváním komplexního fosforečnanu. Jako příklady těchto přísad je možno uvést estery kyseliny borité, ethery kyseliny borité a organické sloučeniny kovů, jako jsou titan, zirkon nebo cín.

Je-li to žádoucí, může přípravek obsahovat organický polymer, zejména má-li se ho použít k vytvoření povlaku. Tímto polymerem je s výhodou polymer, rozpustný v dispergátoru; s výhodou je tepelně stálý při teplotě 120 °C, zejména při 200 °C. Jako příklad vhodných organických polymerů je možno uvést polymethylmethakrylát, hydroxypropylcelulózu, epoxidové pryskyřice, močovinoformaldehydové pryskyřice a organosilány. Polymer se může připravit *in situ* v přípravku přidáním vhodného monomeru do přípravku následnou polymerací vhodným postupem, například ozářením ultrafialovým světlem, iniciováním volnými radikály nebo zahřátím.

Dalšími přísadami mohou být pigmenty, suspenzní činidla nebo modifikátory viskozity.

Přípravek se může vyrobit, je-li to žádoucí, smísením svých složek. Jak již bylo výše uvedeno, není nutné izolovat komplexní fosforečnan jako pevnou látku, ale může se připravit v roztoku nebo v jiné disperzi a zbývající složky přípravku se mohou přidat k této disperzi, popřípadě s dalšími nebo jinými dispergátory.

Z tvarovaných předmětů, pro jejichž výrobu se přípravky podle vynálezu obzvláště hodí, je možno uvést licí formy.

Výhodné přípravky pro výrobu forem obsahují 10 hmotových dílů pojiva a 1 až 80 hmotových dílů žáruvzdorného plniva, zejména 10 až 40 hmotových dílů. Přípravek, vhodný pro nanášení natíráním nebo máčením na model, může mít složení v tomto hmotovém rozmezí:

|                       |                   |
|-----------------------|-------------------|
| komplexní fosforečnan | 5 až 15 hmot. d.  |
| rozpouštědlo          | 10 až 40 hmot. d. |

žáruvzdorný  
nrašek

100 až 150 hmot. d.

Bylo zjištěno, že přípravky podle vynálezu jsou stálejší a mohou se skladovat po delší dobu, než až dosud známé přípravky.

Přípravky podle vynálezu se popřípadě mohou napěnit k vytvoření lehčených tvarovaných předmětů s komůrkovou strukturou. V tomto případě mohou přípravky podle vynálezu rovněž obsahovat pěnidla a/nebo nadouvadla.

Jestliže jsou přípravky podle vynálezu určeny k vyrobení povlaků na podkladech, mohou se na ně nanášet běžnými způsoby, například máčením, stříkáním nebo natíráním štětcem. Podkladem může být zejména kov, ale může to být jakýkoliv jiný podklad a v jakékoliv formě. Použije-li se jako žáruvzdorného materiálu slídy, je vhodné použít slídových vloček nebo mleté slídy. Tato se může vhodně suspendovat v roztoku pojiva, například ethanolátu chlorfosforečnanu hlinitého v methanolu. Přípravek se pak může zbavit kapaliny na jemném sítu nebo filtru, například z papíru, takže vznikne list slídy obsahující částčky pokryté pojivem. Následným zahříváním, například na 80 až 250 °C, vznikne list slídy spojené fosforečnanem hlinitým. Tento výrobek je obzvláště užitečný, protože je vlastně formou regenerované slídy a může se použít jako slídový list. Slídové vločky mají vhodně velikost 0,5 až 5 mm a obsahují 0,5 až 10 hmotových % prostředků.

Vynález se rovněž týká suchého přípravku, tvořeného směsí žáruvzdorného materiálu s pevným, výše popsaným komplexním fosforečnanem hlinitým, obsahujícím halogen.

Jak již bylo výše uvedeno, jsou výhodnými komplexními fosforečnany ethanolát chlorfosforečnanu hlinitého (ACPE) a hydrát chlorfosforečnanu hlinitého (ACPH). Tyto sloučeniny jsou stále na vzduchu a mohou proto tvořit stále suché přípravky, které se mohou mísit s vhodným dispergátorem před použitím jako přípravek podle vynálezu.

Vynález je blíže objasněn dále uvedenými příklady, v nichž, pokud není jinak u-

vedeno, všechny díly a procenta jsou díly a procenty váhovými.

#### Příklad 1

40 g bezvodého chloridu hlinitého se přidá ke 300 ml ethylalkoholu laboratorní jakosti. Získaný roztok se ochladí na teplotu 0 °C a přikape se 18,6 ml 88% kyseliny orthofosforečné; reakce se nechá probíhat za míchání v prostředí suchého dusíku. Bílý krystalický materiál, který se vyloučí z reakční směsi, se odsaje, promyje ethanolem, a vysuší se ve vakuu za teploty 0 °C. Získá se 70 g produktu.

Získaný produkt má empirické složení  $\text{AlPClH}_{25}\text{CaO}_8$ , a při analýze sušiny byly nalezeny tyto hodnoty (všechny údaje v % jsou váhové):

|    |        |
|----|--------|
| Al | 7,87,  |
| P  | 9,04,  |
| Cl | 10,34, |
| C  | 28,03, |
| H  | 7,35   |

Látka obsahuje 53,78 % chemicky vázaného ethylalkoholu. Infračervené absorpční spektrum sloučeniny, obsahující stopu vody, bylo změřeno za použití postupu s kapalným parafinem. Hlavní pásy jsou uvedeny v tabulce 1, kde je též uvedena poměrná mohutnost pásů.

Tabulka 1

|                  |                   |
|------------------|-------------------|
| 3450 silný       | 970 slabý         |
| 1920 slabý       | 935 slabý         |
| 1635 slabý       | 900 středně silný |
| 1230 velmi silný | 870 středně silný |
| 1100 silný       | 800 slabý         |
| 1075 silný       | 715 středně silný |
| 1030 velmi silný |                   |

Byly získány rovněž údaje pro sloučení, obsahující stopu vody, za použití X-paprsků a Philipsovy práškové komůrky, ozařování  $\text{CuK}\alpha$  a niklového filtru. Získané intenzity odpovídají vizuálním pozorováním. Údaje jsou v tabulce 2.

Tabulka 2

| dA°  | I/I <sub>0</sub> | dA°   | I/I <sub>c</sub> | dA°   | I/I <sub>c</sub> |
|------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|
| 10,7 | v. silný         | 2,94  | v. slabý         | 2,097 | neobyčejně sl.   |
| 7,2  | v. slabý         | 2,89  | neobyčejně sl.   | 2,034 | neobyčejně sl.   |
| 6,25 | slabý            | 2,81  | slabý            | 1,967 | neobyčejně sl.   |
| 5,24 | slabý            | 2,72  | neobyčejně sl.   | 1,951 | neobyčejně sl.   |
| 4,87 | slabý            | 2,64  | velmi slabý      | 1,899 | neobyčejně sl.   |
| 4,57 | v. slabý         | 2,60  | neobyčejně sl.   | 1,866 | neobyčejně sl.   |
| 4,04 | střední          | 2,54  | neobyčejně sl.   | 1,786 | neobyčejně sl.   |
| 3,62 | silný            | 2,489 | velmi slabý      | 1,660 | neobyčejně sl.   |
| 3,44 | silný            | 2,460 | neobyčejně slabý | 1,627 | neobyčejně sl.   |
| 3,25 | neob. sl.        | 2,279 | velmi sl.        | 1,594 | neobyčejně sl.   |
| 3,18 | velmi sl.        | 2,236 | neobyčejně sl.   | 1,553 | neobyčejně sl.   |
| 3,11 | neobyč. sl.      | 2,174 | neobyčejně sl.   | 1,528 | neobyčejně sl.   |
| 3,02 | slabý            | 2,132 | neobyčejně sl.   |       |                  |

Diferenční termická analýza byla provedena za použití vzorku látky s obsahem malého množství vody. Thermogram v rozmezí 0 až 800 °C byl proveden pod dusíkem. Byly pozorovány ostré endotermní vrcholy při 82 a 96 °C, a široký endotermní inflex asi při 175 °C.

Byl připraven 24% roztok produktu, tj. ethanolátu chlorofosforečnanu hlinitého, v isopropylalkoholu, a 22,5 dílu tohoto roztoku se jemně promísí s 99 díly práškového křemičitanu zirkonu, přičemž veškeré částčky mají velikost pod 0,075 mm.

Nanáší se 6 vrstev získaného přípravku na model z vosku opětovaným ponořením a vysušením na vzduchu. Lehký povlak z jemného práškového křemičitanu zirkonu se nanáší na každou vrstvu. Každá z vrstev se vysuší na omak asi za 30 sekund, a hrubá surová forma je hotová za 20 minut. Forma je dostatečně pevná, aby obstála za běžného zpracovávání.

Surová forma se suspenduje do trichlorethylenových par, čímž se odtuční a veškeré podíly voskových vzorů zmizí. Vyhřívá se dále hodinu na 1000 °C; po této době je velmi pevná a vydrží další vyhřívání na 1650 °C. Celsia bez patrné změny.

#### Příklad 2

27 dílů 24% roztoku ethanolátu chlorofosforečnanu hlinitého v isopropylalkoholu se smíchá s 100 díly práškového kysličníku hlinitého, přičemž v podstatě všechny částčky mají velikost pod 0,075 mm. Docílí se tím rovnoměrná suspence krémové konzistence.

Z této suspenze se nanese 6 vrstev na vzor z vosku tímž způsobem, jak se to popisuje v příkladu 1, a výsledná surová forma se vyhřívá 30 minut na 1000 °C. Dále vzdoruje takto vypálená forma bez zjevné a patrné změny zahřívání na 1750 °C, a to i po delší dobu.

6 vrstev suspenze se nanáší na další model z vosku, a každá z vrstev se vystaví na několik sekund účinkům amoniaku. Docílí

se tím velmi rychlé gelování vrstvy, a surový tvar je velmi pevný. Vyhříváním na 1000 °C po dobu 30 minut se získá forma, jež obstojí při zahřívání na 1650 °C po dobu 1 hodiny.

#### Příklad 3

22,5 dílu 24% roztoku ethanolátu chlorofosforečnanu hlinitého v isopropylalkoholu se smísí s 40 díly práškového kysličníku křemičitého, přičemž v podstatě všechny částčky mají velikost pod 0,075 mm.

Ze získané suspenze se nanáší 6 vrstev na model z vosku opakovaným máčením a sušením mezi vznikem jednotlivých vrstev. Na první vrstvu se nanese lehká vrstva z práškového kysličníku křemičitého s velikostí částček v rozmezí 0,17 až 0,25 mm, a na následující vrstvu se nanese lehká vrstva práškového kysličníku křemičitého o velikosti částček v rozmezí 0,25 až 0,6 mm. Surová forma je hotová asi za 20 minut, načež se suspenduje do trichlorethylenových par v odmašťovací lázni, kde se odstraní všechny stopy voskového modelu. Forma se potom vyhřívá 30 minut na 1000 °C, čímž se získá konečná hotová forma, vzdorující dalšímu zahřívání na 1500 °C.

Nerezová ocel, obsahující 18 % chromu, 10 % niklu, 3 % molybdenu a 0,6 % titanu, se úspěšně lije do uvedené formy za teploty při lití 1580 °C.

#### Příklad 4

11 dílů 30% roztoku ethanolátu chlorofosforečnanu hlinitého v butylalkoholu se smíchá s 30 díly šupinkového kysličníku hlinitého, přičemž v podstatě všechny částčky mají velikost pod 0,044 mm.

Na model z vosku se nanáší 6 vrstev získané suspenze, přičemž každá z vrstev se suší (na dotyk) ve vzduchu asi po 2 minuty. Na každou vrstvu se nanáší lehce vrstva jemného práškového kysličníku hlinitého.

Surová, takto připravená forma se rychle vyhřeje na 1000 °C, kdy roztaje model z vos-

ku, načež se vyhřívá 30 minut na 1000 °C za vzniku konečné formy, velmi pevné a vzdorující při zahřívání na teploty okolo 1650 st. Celsia.

#### Příklad 5

31 dílů 24% roztoku ethanolátu chlorofosforečnanu hlinitého v isopropylalkoholu se smíchá s 100 díly tabelárního kysličníku hlinitého, přičemž v podstatě všechny částčky mají velikost do 0,044 mm.

Na model z vosku se nanese vrstva získané suspenze, a dále pak ještě 6 dalších vrstev, přičemž ke každé z nich se přidá štuková vrstva šupinkového kysličníku hlinitého o velikosti částček 0,3 až 0,6 mm. Každá štukovaná vrstva se vystaví na několik sekund účinkům plynného amoniaku, a posléze se nanese další vrstva suspenze.

Forma se potom zbaví vosku parami trichlorethylenu, a vyhřívá se na 1000 °C po dobu 30 minut.

Nerezová ocel, popsaná v příkladu 3, se s úspěchem lije do získané formy za teploty 1580 °C při lití.

Postup podle tohoto příkladu se opakuje za použití 25% a 20% roztoku ethanolátu chlorofosforečnanu hlinitého v isopropylalkoholu, jakož i za použití 15% roztoku v isopropylalkoholu za přítomnosti 6 % vody a 15% vodného roztoku ethanolátu chlorofosforečnanu hlinitého. Výsledkem jsou podobné dobré zkušenosti.

#### Příklad 6

Opakuje se postup podle příkladu 5 za použití 15% roztoku ethanolátu chlorofosforečnanu hlinitého v isopropylalkoholu spolu s 1,5 % podle váhy přípravku z ethylesteru kyseliny křemičité. Pevnost v ohybu získané formy byla o 25 až 30% větší, než jak je tomu u formy podle příkladu 5.

#### Příklad 7

Připraví se suspenze z 39 dílů 15% roztoku ethanolátu chlorofosforečnanu hlinitého a 100 dílů šupinkového kysličníku hlinitého, přičemž v podstatě všechny částčky mají velikost pod 0,044 mm, spolu s 0,15 % povrchově aktivní látky, jež je dostupná pod názvem Lissopol NX.

Na model z vosku se nanese 3 vrstvy suspenze, které se ponechají vyschnout na vzduchu, načež následuje štuková vrstva šupinkového kysličníku hlinitého s velikostí částček 0,35 až 0,7 mm, načež 4 další vrstvy suspenze jiných štukových vrstev s šupinkovým kysličníkem hlinitým s velikostí částček 0,7 až 1,4 mm, a posléze konečná vrstva suspenze.

Forma se potom dále zpracuje parami trichlorethylenu, čímž se odstraní zbytky vosku, a forma se vytvrdí. Takto připravená forma je značně silná a pevná. Podobné vý-

sledky lze docílit za použití perchlorethylenu místo trichlorethylenu. Forma se dále vypaluje 30 minut při 1000 °C za vzniku formy, kterou lze s úspěchem použít při odlévání slitiny niklu s obsahem 8 % chromu, 4,5 % titanu, 5,0 % hliníku, 13,0 % kobaltu, 2,0 % molybdenu a 0,7 % vanadu, jež se lije za vakua při 1650 °C.

#### Příklad 8

Připraví se suspenze z 48,5 dílu 15% roztoku ethanolátu chlorofosforečnanu hlinitého v isopropylalkoholu s obsahem 6 % vody spolu s 100 díly kalcinovaného kysličníku hlinitého, přičemž v podstatě všechny částčky mají velikost do 0,044 mm.

Na model z vosku se nanese vrstva suspenze, a dále štukovaná vrstva s mletým kysličníkem hlinitým s velikostí částček pod 0,25 mm. Dále následuje 9 sekundárních vrstev suspenze střídavě se sekundárními štukovanými vrstvami mletého kysličníku hlinitého s velikostí částček pod 0,35 mm a s konečnou vrstvou suspence. Každá sekundární štukovaná vrstva se vystaví účinkům plynného amoniaku po dobu několika sekund.

Na formu se potom působí suchou parou za tlaku 5,6 kg/cm<sup>2</sup>, až se tím odstraní veškeré podíly vosku, a vyhříváním surové formy na 1000 °C se získá pevná, tvrdá konečná forma.

#### Příklad 9

Opakuje se příklad 8 s tou změnou, že se nanáší pouze 5 sekundárních vrstev, a místo působení amoniaku na každou sekundární vrstvu (štukovanou) se štukovaná vrstva suší na vzduchu, načež se zpracuje máčením do 40% alkoholického roztoku ethylesteru křemičité kyseliny.

Konečná forma byla pevná a tvrdá.

#### Příklad 10

Připraví se suspenze ze 40 dílů 16% roztoku ethanolátu chlorofosforečnanu hlinitého v isopropylalkoholu s obsahem 6 % vody s 100 díly taveného kysličníku křemičitého s velikostí částček pod 0,075 mm.

Na model z vosku se nanese vrstva suspenze, na ni štukovaná vrstva taveného kysličníku křemičitého o velikosti částček 0,17 až 0,25 mm.

Nanese se dalších 5 vrstev z 42 dílů 16% roztoku ethanolátu chlorofosforečnanu hlinitého v isopropylalkoholu spolu s 100 díly molochitu o velikosti částček pod 0,125 mm.

Každá z uvedených vrstev je následována štukovanou vrstvou molochitu o velikosti částček 0,2 až 0,5 mm, a každá z nich se vystaví na několik sekund účinkům plynného amoniaku.

Na formu se potom působí suchou párou za tlaku 5,6 kg/cm<sup>2</sup>, až se tím odstraní veškerý vosk. Surová forma se vyhřívá na 900 st. Celsia, a získá se tím pevná, tvrdá konečná forma.

#### Příklad 11

Opakuje se příklad 10 s tím rozdílem, že se místo působení amoniaku suší každá sekundární štukovaná vrstva na vzduchu, načež se na ni působí 5% roztokem methyltriethoxysilanu v isopropylalkoholu s dalším sušením na vzduchu.

Konečná forma byla pevná a tvrdá.

#### Příklad 12

Dřevěný model se pokryje tenkou vrstvou žluté vazelíny, a umístí se do formovacího rámu. Při každém ze série pokusů se lije přípravek podle tohoto vynálezu na model za vzniku surové formy. Vše se ponechá stát po dostatečnou dobu, aby přípravek mohl gelovatět, načež se dřevěný model odstraní. Každá surová forma se potom su-

ší při 170 °C na vzduchu, a vyhřívá se 30 minut na 1000 °C. Jako pojivo se používá při všech přípravcích 25% roztok ethanolátu chlorofosforečnanu hlinitého v isopropylalkoholu.

Měníci se množství mikronisovaného kysličníku hořečnatého se přidávají do všech přípravků, čímž se napomáhá gelovatění.

Žárovzdorný materiál, použitý jako plnivo, je

A: šupinkový kysličník hlinitý s velikostí částic do 0,044 mm,

B: šupinkový kysličník hlinitý s velikostí částic mezi 0,3 až 0,6 mm,

C: kysličník křemičitý, jehož všechny částice mají velikost pod 0,075 mm a 75 % částic má velikost pod 0,044 mm,

D: kysličník křemičitý, ze kterého nejvýše 8 % má velikost částic do 0,21 mm, a pod 6 % má velikost částic pod 0,84 mm.

Označení A, B, C a D je použito k označení žárovzdorného plniva v tabulce 3.

V tabulce 3 jsou přípravky, použité pro výrobu forem, jakož i komentáře se zřetelem na kvalitu připravených forem.

Tabulka 3

| Přípravek č. | Díly žárovzdorného plniva A, B, C, D | Dílů kysličníku hořečnatého | Pojivo (díly) | Doba gelovatění přípravku (minut) | Kvalita konečné formy        |
|--------------|--------------------------------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------------|------------------------------|
| 1            | A 150                                | 15                          | 51            | 10                                | dobrý povrch, ale popraskaný |
| 2            | A 70                                 |                             |               |                                   |                              |
|              | B 70                                 | 14                          | 32            | 10                                | výtečná                      |
| 3            | C 50                                 |                             |               |                                   |                              |
|              | D 50                                 | 10                          | 25,5          | 10                                | výtečná                      |
| 4            | C 60                                 |                             |               |                                   |                              |
|              | D 60                                 | 6                           | 30            | 40                                | dobrá                        |
| 5            | C 50                                 |                             |               |                                   |                              |
|              | D 50                                 | 10                          | 42,5          | 2—3                               | dobrá                        |
| 6            | C 50                                 |                             |               |                                   |                              |
|              | D 50                                 | 5                           | 40            | 7                                 | přijatelná                   |
| 7            | C 50                                 |                             |               |                                   |                              |
|              | D 50                                 | 10                          | 42,5          | 2                                 | dobrá                        |

#### Příklad 13

Dřevěný model se pokryje tenkou vrstvou žluté vazelíny, a umístí se ve formovacím rámu.

50 dílů kysličníku hořečnatého s velikostí částic pod 0,075 mm a 50 dílů kysličníku hořečnatého s velikostí částic pod 3 mm se smíchá s 17 díly 24% roztoku ethanolátu chlorofosforečnanu hlinitého v isopropylalkoholu, a směs se nalije na model. Po gelovatění během 15 minut se model vyjme, surová forma se vysuší spálením rozpouštědla, načež se vypaluje 30 minut při 1350 st. Celsia. Získá se tím konečná forma, která je pevná a tvrdá.

#### Příklad 14

Opakuje se postup podle předchozího příkladu za použití směsi 200 dílů křemičitanu zirkonu s částicemi velikosti do 0,075 mm, 10 dílů velmi jemného kysličníku hořečnatého („Analar“) a 42,5 dílu 24% roztoku ethanolátu chlorofosforečnanu hlinitého v isopropylalkoholu. Směs se změní na gel za 4,5 minut. Vypálená forma byla pevná a tvrdá.

#### Příklad 15

15,2 g bezvodého chloridu hlinitého se přidává pomalu do 40 ml destilované vody, zís-

kaný roztok se ochladí na teplotu místnosti a za míchání se dále přidá 7,4 ml 88% roztoku kyseliny orthofosforečné. Roztok se odpaří za zahřívání na objem asi 20 ml, čímž se získá žlutohnědá kapalina, ze které se několikadenním stáním v krystalizační misce vytvoří krystaly. Ty se odfiltrují, promyjí ethanolem, a suší se ve vakuumovém eksikátoru. Chemická analýza krystalů: podle váhy 10,6 % hliníku, 14,5 % chlóru, 12,4 % fosforu, 40,1 % vody. Výsledek analýzy dobře souhlasí s empirickým vzorcem  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ . Sloučenina je nadále označována jako hydrát chlorofosforečnanu hlinitého.

15 dílů 50% vodného roztoku hydrátu chlorofosforečnanu hlinitého se smíchá s práškovým molochitem (křemičitan hli-

nitý) s dále uvedenou distribucí velikosti částíček:

45 % od 2 do 6 mm,  
10 % od 0,25 do 0,5 mm,  
45 % pod 0,075 mm.

Směs se potom umístí ve formě tak, aby vznikl válec délky 2,5 cm o průměru 2,5 cm za stlačení tlakem 500 kg/cm<sup>2</sup>. Válcce se ponechají 24 hodin, suší se při 120 °C, a podobně připravené válce se vypalují v sérii teplot až do 1250 °C.

Pro srovnávací účely se připraví podobné válce, ale hydrát chlorofosforečnanu hlinitého se nahradí dihydrogenofosforečnanem hlinitým. Pevnost v tlaku válců po úpravě za použití různých teplot je patrná z údajů v tabulce 4.

Tabulka 4

| Teplota úpravy °C | Pevnost v tlaku (kg/cm <sup>2</sup> ) |                                      |
|-------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
|                   | prvé pojivo                           | $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ |
| 120               | 97                                    | 55                                   |
| 500               | 110                                   | 101                                  |
| 1250              | 188                                   | 187                                  |

## Příklad 16

Připraví se suchý práškový přípravek tohoto složení:

|                      |                   |                     |
|----------------------|-------------------|---------------------|
| práškováný molochit, | 45 dílů částíček, | velikost 2 až 6 mm, |
| práškováný molochit, | 60 dílů           | 0,25 až 0,5 mm      |
| práškováný molochit, | 45 dílů           | pod 0,075 mm        |

Uvedená směs se převede do formy husté pasty přidáním vody, z pasty se tvarují válce, které se tepelně zpracují postupem z příkladu 15. Pevnost v tlaku u takto připravených válců je uvedena v tabulce 5.

Tabulka 5

| Teplota při úpravě °C | Pevnost v tlaku (kg/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------------------|---------------------------------------|
| 120                   | 50                                    |
| 1250                  | 131                                   |

Podobná suchá prášková směs se nesnadno připraví za použití kyselého křemičitanu hlinitého, protože tato látka je hygroskopická. Směs hydrátu chlorofosforečnanu hlinitého je stálá, a může se skladovat, aniž by se kazila.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Žáruvzdorný přípravek, vyznačující se tím, že sestává ze žáruvzdorného materiálu, z komplexního fosforečnanu hliníku, obsahujícího halogen a nejméně jednu chemicky vázanou molekulu vody a/nebo nejméně jednu chemicky vázanou organickou molekulu obsahující kyslík, jakožto pojiva, a z dispergátoru pro komplexní fosforečnan, přítomného v množství 0,5 až 25 hmotových proc., vztaženo na hmotu přípravku, přičemž poměr počtu gramatomů hliníku k počtu gramatomů fosforu v komplexním fosforečnanu je v rozmezí 2:1 až 1:1.

2. Žáruvzdorný přípravek podle bodu 1 vyznačující se tím, že obsahuje komplexní fosforečnan v množství 2 až 10 hmotových proc., vztaženo na hmotu přípravku.

3. Žáruvzdorný přípravek podle bodů 1 a 2 vyznačující se tím, že organickou molekulou s obsahem kyslíku v komplexním fosforečnanu je alifatický alkohol s 1 až 4 atomy uhlíku.

4. Žáruvzdorný přípravek podle bodu 3 vyznačující se tím, že alkoholem je ethylalkohol.

5. Žáruvzdorný přípravek podle bodů 1 až 4 vyznačující se tím, že halogenem v komplexním fosforečnanu je chlor.

6. Žáruvzdorný přípravek podle bodů 1 až 5 vyznačující se tím, že použitý komplexní fosforečnan obsahuje čtyři molekuly chemicky vázaného ethylalkoholu a odpovídá empirickému vzorci  $\text{AlPClH}_{25}\text{C}_8\text{O}_8$ .

7. Žáruvzdorný přípravek podle bodů 1 až 5 vyznačující se tím, že použitý komplexní fosforečnan obsahuje pět molekul chemicky vázané vody a odpovídá empirickému vzorci  $\text{AlPClH}_{11}\text{O}_9$ .

8. Žáruvzdorný přípravek podle bodů 1 až 7 vyznačující se tím, že žáruvzdorný materiál je v podobě prášku.

9. Žáruvzdorný přípravek podle bodů 1 až 8 vyznačující se tím, že žáruvzdorným materiálem je slída v podobě vloček.

10. Žáruvzdorný přípravek podle bodů 1 až 9 vyznačující se tím, že sestává ze žáruvzdorného materiálu a z komplexního fosforečnanu hliníku obsahujícího halogen.