



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 61679

C (45) Patenti myönnetty 10.09.1982
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 04 B 19/04, C 09 C 1/28
C 01 B 25/38

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknings 780700
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 01.03.78
(23) Alkupaivä — Giltighetsdag 01.03.78
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 04.09.78
(44) Nähtävöksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 31.05.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 03.03.77
Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2709189.0

- (71) Hoechst Aktiengesellschaft, Postfach.80 03 20, 6230 Frankfurt/Main 80,
Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Renate Adrian, Hürth, Raban von Schenck, Hürth, Bernd Cox, Elz, Peter
Wirtz, Königsstein, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Kovettaja vesilasikittiä varten ja menetelmä sellaisen kovettajan valmista-
miseksi - Härdare för vattenglaskitt och förfarande för framställning av
en sådan kitt

Esiteltävä keksintö kohdistuu kondensoiduista alumiinifosfaateista saatuun kovettajaan, jossa moolisuhde $P_2O_5:Al_2O_3$ on vähintään 1,5:1 ja joka soveltuu käytettäväksi vesilasikiteissä.

Esiteltävän keksinnön seuraavana kohteena on menetelmä näiden kovettajien valmistamiseksi.

Vesilasikittejä käytetään laajasti happosuojaus- ja palonsuojarakenteissa sekä kemialliseen käyttöön tarkoitetuissa rakenteissa. Tämän tapaiset kittimassat muodostuvat säännöllisesti happoja tai korkeita lämpötiloja kestävästä täyteaineista, kuten kvartsi jauhosta tai šamotista, alkalivesilasista ja kovettavasta sideaineesta, joka piihappogeelin erottumisen vuoksi aikaansaa kittimassojen kovettumisen.

DE-patenttijulkaisusta 1 252 835 tunnetaan kondensoituja alumiinifosfaatteja, joita saadaan siten, että happamalle alumiinifosfaatille, jossa suhde $P_2O_5:Al_2O_3$ on 1,3-3, suoritetaan terminen käsittely, jolloin se ensimmäisessä vaiheessa painon saamiseksi

vakioksi lämmitetään korkeintaan 400°C :seen ja toisessa vaiheessa jälleen painon saamiseksi vakioksi lämmitetään korkeintaan 750°C :seen, ja joita käytetään kovettimina vesilasikiteissä,

DE-hakemusjulkaisun 1 767 460 mukaan saadaan kondensoituja alumiinifosfaatteja, joissa fosforipentoksidin ja alumiinitrioksidin välinen moolisuhde on 1,1-3:1, siten, että liukoisten, ketjumaisten tai rengasmaisten kondensoituvien alkalipolyfosfaattien annetaan reagoida liukoisten alumiinisuolojen kanssa vedessä ja muodostuneet kondensoituneet alumiinifosfaatit lämpökäsitellään yhdessä vaiheessa $300-600^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa.

Kondensoituja alumiinifosfaatteja, joissa moolisuhde P_2O_5 :
 Al_2O_3 on vähintään 1,5:1, jotka ovat röntgenamorfisia ja joiden irtopaino on välillä 50-200 g/l, valmistetaan DE-patenttijulkaisun 2 230 175 mukaan siten, että alumiiniortofosfaattiliuoksia tai -suspensioita ruiskutetaan tornissa liekin lävitse, jolloin lämpötila tornissa on välillä $250-700^{\circ}\text{C}$ ja poistokaasujen lämpötila on välillä $100-500^{\circ}\text{C}$. Tarvittaessa saatu ruiskutustuote lämpökäsitellään.

Jotta kondensoidut alumiinifosfaatit soveltuisivat nopeasti sitoviksi kovettajiksi vesilasikitteihin, niin liuosten tai suspensioiden sumutuskuivaus suoritetaan lämpötilavälillä $300-400^{\circ}\text{C}$. Sen sijaan valmistettaessa kondensoituja alumiinifosfaatteja, jotka sopivat vesilasikittien hitaasti sitoviksi kovettajiksi, sumutekui-vataan liuokset tai suspensiot lämpötilavälillä $400-600^{\circ}\text{C}$.

Edelleen tunnetaan DE-patenttijulkaisusta 2 264 475 kondensoitujen alumiinifosfaattien valmistus, joissa moolisuhde P_2O_5 : Al_2O_3 on vähintään 1,5, alumiiniortofosfaattien termisen käsittelyn avulla, jolloin alumiiniortofosfaattiliuokset tai -suspensiot muutetaan suihkukuivauksen avulla kuumien kaasujen kanssa, joiden lämpötila on $250-700^{\circ}\text{C}$, suoraan kondensoiduiksi alumiinifosfaateiksi ja suihkutustuote haluttaessa sitten lämpökäsitellään. Jos näiden kondensoitujen alumiinifosfaattien täytyy soveltua nopeasti sitoviksi kovettajiksi vesilasikitteihin, suoritetaan liuosten tai suspensioiden suihkutuskuivaus $300-400^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa. Kondensoitujen alumiinifosfaattien valmistamiseksi, jotka soveltuvat hitaasti sitoviksi kovettajiksi, suihkutuskuivataan liuokset ja suspensiot vuorostaan $400-600^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa.

Alumiinifosfaatteja, jotka sitovat vesilasikitin halutussa

ajassa, valmistetaan siten, että liuoksia tai suspensioita suihkutuskuivataan 300-400°C:n lämpötilassa ja saatu suihkutustuote sitten lämpökäsitellään.

Siten saadaan kondensoituja alumiinifosfaatteja, jotka sitovat mainitut kitit 10-50 minuutissa, jos suihkutustuotetta lämpökäsitellään 10-60 minuuttia 400-600°C:n lämpötilassa, jolloin lämpötila valitaan sitä korkeammaksi, mitä pitemmän sitomisajan kovettajan täytyy omata mainituissa rajoissa ja lämpökäsittelyaika valitaan sitä lyhyemmäksi, mitä lyhyemmän kovettajan sitomisajan täytyy olla.

Kaikki näiden tai vastaavien tunnettujen menetelmien mukaan valmistetut kondensoidut alumiinifosfaatit soveltuvat tosin periaatteessa kovettimiksi vesilasikittejä varten, mutta ne omaavat kuitenkin sen epäkohdan, että sitomiskyky muuttuu kulloinkin käytettyjen valmistusolosuhteiden mukaan.

Alumiinifosfaattikovettajien käyttäjät vaativat kuitenkin sekoitetuilta kiteiltä tasaisen kovettumisen etukäteen määrätyn käsittelyajan aikana. Tämä ei ole kuitenkaan kaikkien tähän mennessä tunnettujen menetelmien mukaan valmistetuilla kovettimilla mahdollista, koska - kuten on havaittu - tunnettuja työmenetelmiä käytettäessä muodostuu pakostakin alumiinifosfaattien seoksia, joiden koostumukset vaihtelevat määrittelemättömästi ja valvomattomasti. Näillä kovettimilla valmistettujen kittien vaihtelevat ja epätarkasti arvioitavat käsittelyajat rajoittavat niiden käyttömahdollisuuksia ja johtavat alumiinifosfaattikovettimia valmistettaessa pakosta esiintyviin virhe-eriin.

Näiden tunnettujen tuotteiden epäkohtien vuoksi on olemassa tarve kehittää kovetin, joka sitoo aina samalla etukäteen ennustettavalla tavalla, sekä yksinkertainen menetelmä tällaisen kovettimen valmistamiseksi.

Esiteltävän keksinnön tehtävänä oli valmistaa yksinkertaisen menetelmän avulla kovettimia, joiden avulla voidaan sekoittaa erilaisen käsittelyajan (sitomisajan) omaavia kittejä vaikuttamatta haitallisesti muihin kovettumisominaisuuksiin.

Yllättävästi on nyt havaittu, että tämä tehtävä voidaan ratkaista siten, että se koostuu nopeastisitovasta aineosasta A, joka on lyhytketjuista alumiinifosfaattia, jonka ketjunpituus on 3-6 vastaten 6-4 paino-%:n vesipitoisuutta, seoksena hitaastisitovan aineosan B kanssa, joka on pitkäketjuista alumiinifosfaattia, jonka ketjunpituus on yli 40 vastaten 0,5 paino-%:n vesipitoisuutta, jolloin

kovetin, jota käyttäen vesilasikitin kovettumisaika on lyhyt, sisältää suuren osuuden aineosaa A, ja kääntäen kovetin, jota käyttäen vesilasikitin kovettumisaika on pitkä, sisältää suuren osuuden aineosaa B kovetinseoksessa.

Kitin sitomisajan säätämiseksi välillä 4-50 minuuttia, se sisältää aineosia A ja B määräsuhteissa 1:1-1:15. Yksinkertaisella ja aina toistettavalla tavalla voidaan näitä kovettimia valmistaa siten, että ensimmäisessä menetelmävaiheessa, aineosan A valmistamiseksi, lämpökäsitellään happamia alumiiniortofoosfaattiliuoksia tai -suspensioita tai polyfosforihapon ja alumiinihydroksidin seoksia, joissa moolisuhde $P_2O_5:Al_2O_3$ on vähintään 1,5:1, 200-350°C olevissa lämpötiloissa niin kauan, kunnes on muodostunut tuote, jonka ketjunpituus on 3-6 vastaten 6-4 paino-%:n vesipitoisuutta (aineosa A), että aineosan B valmistamiseksi osaa tästä tuotteesta lämpökäsitellään 400-600°C:n lämpötilassa niin kauan, kunnes on muodostunut tuote, jonka ketjunpituus on yli 40 vastaten alle 0,5 paino-%:n vesipitoisuutta, ja että molempien valmistusvaiheiden tuotteita sekoitetaan keskenään.

Jos lähtöaineina käytetään polyfosforihappoa ja alumiinihydroksidiä, on edullista sekoittaa ja vaivata ne ensimmäisessä menetelmävaiheessa 200-350°C:n lämpötilaan kuumennetussa reaktorissa. Tällöin on suositeltavaa suorittaa reaktio jatkuvasti.

Keksinnön mukaisten kovettimien avulla valmistetut kitit omaavat sitomiskykynsä haponkestävyytensä ja vedenkeston suhteen samat ominaisuudet kuin tunnetut kitit, lisäksi voidaan kuitenkin muuttaa tarkoituksellisesti niiden sitomis- tai kovettumisaikaa.

On osoittautunut, että sitomisaikaa voidaan muuttaa jatkuvasti alumiinipolyfosfaatin lyhytketjuisen ja pitkäketjuisen osan sekoitussuhteen avulla. Kittien loppulujuudet ja vedenkesto ovat käytettävässä keksinnön mukaisia kovettimia, vähintään samat kuin tunnetuilla kovettimilla saavutettavat.

Mahdollisuus muuttaa keksinnön mukaisten kovettimien avulla jatkuvasti tarkoitettulla tavalla kittien kovettumisaikoja tekee ne mielenkiintoisiksi laajalla käyttöalueella, esimerkiksi lisättävik-

si nopeasti kovettuviin painepuristettaviin (ruiskutettaviin) happokitteluihin vähentämättä niiden loppulujuutta.

Erikoisesti soveltuvat keksinnön mukaiset kovettimet lisätäviksi sellaisiin vesilasikitteluihin, jotka sisältävät 1-5 paino-% kovetinta, 20-35 paino-% alkalivesilasia ja 50-80 paino-% täyteainetta, kuten kvartsijauhoa tai vastaavaa.

Esimerkki

Ensimmäisessä menetelmävaiheessa valmistettiin alumiinihydrioksidista ja polyfosforihaposta (P_2O_5 -osuus 84 paino-%) kuumentussa vaivauslaitteessa $250^{\circ}C$:n lämpötilassa alumiinipolyfosfaattia ($P_2O_5:Al_2O_3$ -moolisuhde 3) ja sitä lämpökäsiteltiin $300^{\circ}C$:ssa niin kauan, kunnes muodostui homogeeninen tuote, jonka ketjunpituus oli noin 4 vastaten 5,5 paino-%:n vesipitoisuutta (lyhytketjuinen, hapan alumiinipolyfosfaatti, aineosa A).

Sitten lämpökäsiteltiin osaa ensimmäisen menetelmävaiheen tuotetta niin kauan $500^{\circ}C$:ssa, kunnes oli muodostunut tuote, jonka ketjunpituus oli noin 40 vastaten 0,5 paino-%:n vesipitoisuutta (pitkäketjuinen alumiinipolyfosfaatti, aineosa B).

Näistä molemmista aineosista A ja B sekoitettiin eri määriä suhteissa kovettimia ja tavanomaiseen kittiin lisättiin 3,15 paino-% näitä kovettimia (kvartsiluku noin 68 % ja kalivesiluku noin 28 %).

Seuraavassa taulukossa on esitetty havaitut käsittelyajat lyhytketjuisen ja pitkäketjuisen aineosan sekoitussuhteesta riippuvaisina. Tällöin "käsittelyaika" määritellään kitin kovettumisajaksi. Shore-lujuus D (SH) 24 tunnin kuluttua määrättiin kaikissa kokeissa DIN 53505 tai ASTM D 1484 mukaan.

Taulukko

Lyhytketjuisen ja pitkäketjuisen alumiinifosfaatin välinen määräsuhde	Käsittelyaika minuuttia	SH 24 tunnin kuluttua
1:0	1	45
1:1	4	56
1:2	7	55
1:4	12	45
1:6	25	45
1:8	31	40
1:10	40	55
1:15	50	61

Annetut käsittelyajat ovat keskiarvoja.

Patenttivaatimukset

1. Säädetty sitomisominaisuudet omaava vesilasikitin kovetin kondensoidusta alumiinifosfaatista, jossa moolisuhde $P_2O_5:Al_2O_3$ on vähintään 1,5:1, t u n n e t t u siitä, että se koostuu nopeastisitovasta aineosasta A, joka on lyhytketjuista alumiinifosfaattia, jonka ketjunpituus on 3-6 vastaten 6-4 paino-%:n vesipitoisuutta, seoksena hitaastisitovan aineosan B kanssa, joka on pitkäketjuista alumiinifosfaattia, jonka ketjunpituus on yli 40 vastaten 0,5 paino-%:n vesipitoisuutta, jolloin kovetin, jota käyttäen vesilasikitin kovettumisaika on lyhyt, sisältää suuren osuuden aineosaa A, ja kääntäen kovetin, jota käyttäen vesilasikitin kovettumisaika on pitkä, sisältää suuren osuuden aineosaa B kovetinseoksessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kovetin, t u n n e t t u siitä, että se kitin kovetusajan säätämiseksi 4-50 minuutiksi sisältää aineosia A ja B painosuhteessa 1:1 - 1:15.

3. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisen kovettimen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä menetelmävaiheessa, aineosan A valmistamiseksi, lämpökäsitellään happamia alumiiniortofosfaattiliuoksia tai -suspensioita tai polyfosforihapon ja alumiinihydroksidin seoksia, joissa moolisuhde $P_2O_5:Al_2O_3$ on vähintään 1,5:1, 200-350°C olevissa lämpötiloissa niin kauan, kunnes on muodostunut tuote, jonka ketjunpituus on 3-6 vastaten 6-4 paino-%:n vesipitoisuutta (aineosa A), että aineosan B valmistamiseksi osaa tästä tuotteesta lämpökäsitellään 400-600°C:n lämpötilassa niin kauan, kunnes on muodostunut tuote, jonka ketjunpituus on yli 40 vastaten alle 0,5 paino-%:n vesipitoisuutta, ja että molempien valmistusvaiheiden tuotteita sekoitetaan keskenään.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä menetelmävaiheessa polyfosforihappoa ja alumiinihydroksidia sekoitetaan ja vaivataan 200-350°C:seen kuumennetussa reaktorissa,

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyfosforihapon sekoittaminen ja vaivaaminen alumiinihydroksidin kanssa suoritetaan jatkuvatoimisesti.

Patentkrav:

1. Bestämda bindningsegenskaper uppvisande härdare för vattenglaskitt av kondenserat aluminiumfosfat med ett molförhållande $P_2O_5:Al_2O_3$ av minst 1,5:1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den består av en snabbbindande komponent A bestående av ett kortkedjigt aluminiumfosfat med en kedjelängd av 3-6 motsvarande en vattenhalt av 6-4 vikt-%, i blandning med en långsamt bindande komponent B bestående av ett långkedjigt aluminiumfosfat med en kedjelängd av över 40 motsvarande en vattenhalt av 0,5 vikt-%, varvid härdaren, som ger kort bindningstid för vattenglaskittet, innehåller en hög andel av komponenten A, och omvänt en härdare, som ger lång bindningstid för vattenglaskittet, innehåller en stor andel av komponenten B i härdarblandningen.

2. Härdare enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den för reglering av bindningstiden för kittet till 4-50 minuter innehåller komponenterna A och B i ett viktförhållande av 1:1-1:15.

3. Förfarande för framställning av en härdare enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att man i ett första förfarandesteg för framställning av komponenten A värmebehandlar sura aluminiumortofosfatlösningar eller -suspensioner eller blandningar av polyfosforsyra och aluminiumhydroxid med ett molförhållande $P_2O_5:Al_2O_3$ av minst 1,5:1 vid temperaturer av 200-350°C så länge, tills en produkt bildats med en kedjelängd av 3-6 motsvarande en vattenhalt av 6-4 vikt-% (komponent A), att man för framställning av komponenten B värmebehandlar en del av denna produkt vid en temperatur av 400-600°C så länge, tills en produkt bildats med en kedjelängd av över 40 motsvarande en vattenhalt av under 0,5 vikt-%, och att produkterna från båda framställningsstegen blandas med varandra.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att man i det första förfarandesteget blandar polyfosforsyran och aluminiumhydroxiden och knådar till 200-350°C i en uppvärmd reaktor.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att man utför blandningen och knådningen av polyfosforsyran med aluminiumhydroxiden kontinuerligt.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 230 175 (C 01 B 25/38).