(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3563071号

(P3563071)

(45)発行日　平成16年9月8日(2004.9.8)　(24)登録日　平成16年6月11日(2004.6.11)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C04B 28/26	C04B	28/26	
B28B 3/02	B28B	3/02	R
C04B 12/04	C04B	12/04	
C04B 14/02	C04B	14/02	B
C04B 14/18	C04B	14/18	

請求項の数 13　(全 8 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-517979
(86)(22)出願日	平成5年4月13日(1993.4.13)
(65)公表番号	特表平7-506326
(43)公表日	平成7年7月13日(1995.7.13)
(86)国際出願番号	PCT/EP1993/000900
(87)国際公開番号	WO1993/021126
(87)国際公開日	平成5年10月28日(1993.10.28)
審査請求日	平成10年9月9日(1998.9.9)
(31)優先権主張番号	P4212229.5
(32)優先日	平成4年4月11日(1992.4.11)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号	P4236855.3
(32)優先日	平成4年10月31日(1992.10.31)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者
ハーテー　トロプラスト　アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国　D―５３８４０　トロイスドルフ　カイザーシュトラーセ　(番地なし)
(74)代理人
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人
弁理士　久野　琢也
(74)代理人
弁護士　ラインハルト・アインゼル

最終頁に続く

(54)【発明の名称】密度の小さい無機成形体ならびにその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

固体の造石成分、造石成分の硬化反応を惹起する液状硬化剤ならびに嵩密度150kg/m^3未満を有する微孔性の充填材を使用し、その際固体の造石成分は

I.無定形の二酸化ケイ素および酸化アルミニウムを含有する微細な酸化物混合物および／または

II.ガラス様の無定形電気集塵器粉塵および／または

III.粉砕したか焼ボーキサイトおよび／または

IV.褐炭焚発電所からの電気集塵器粉塵および／または

V.無定形、分散粉末状の脱水または含水ケイ酸からなるかまたは高温プロセスからなる不溶性無定形SiO_2（ヒュームドシリカ）および／または

VI.メタカオリンを含有し、

かつ液状硬化剤としてK_2Oおよび／またはNa_2O1モルにつき$SiO_2$1.2～3.0モルを有し、1.4～1.7kg/dm^3の密度を有するケイ酸アルカリ溶液を使用し、次の工程：

－微孔性充填材を、含水湿潤液で濡らした後、造石成分および液状硬化剤と一緒に混合する工程、

－混合物を型に充填し、１～４バールの圧力で原体積の20～80％に体積縮小下にプレス成形する工程、および

－引き続き混合物を硬化して成形体を得る工程

を包含する、密度400kg/m^3未満および高い耐熱性を有する、少なくとも十分に無機質の軽

量成形体の製造方法。
【請求項２】
含水湿潤液に表面張力低下物質を添加することを特徴とする請求項１記載の方法。
【請求項３】
もみ殻灰を使用することを特徴とする請求項１記載の方法。
【請求項４】
微孔性充填材として膨脹バーミキュライトおよび／またはパーライトを使用することを特徴とする請求項１記載の方法。
【請求項５】
全混合物が
ａ）微孔性充填材　25～35重量％
ｂ）硬化剤　25～35重量％
ｃ）反応性固形物　10～20重量％
ｄ）もみ殻灰　10～20重量％
ｅ）湿潤液　５～10重量％
を含有することを特徴とする請求項１記載の方法。
【請求項６】
微孔性充填材、反応性固形物ならびに硬化剤を含有する混合物を金型ないしはプレス成形型中へ充填し、１～４バールの圧力で原体積の30～50％に体積縮小下にプレス成形することを特徴とする請求項１記載の方法。
【請求項７】
プレス成形型を40～250℃の温度に予め加熱することを特徴とする請求項６記載の方法。
【請求項８】
プレス成形から３分内に成形体を離型し、引き続き40～300℃の外界温度で硬化することを特徴とする請求項６または７記載の方法。
【請求項９】
－硬化剤と反応性固形物との発熱反応によって生成した、ゼオライトまたは長石類似の構造を有するジオポリマーからなる連続相および
－微孔性軽量充填材からなる分散相を有することを特徴とする、密度400kg/m^3未満および高い耐熱性を有する、少なくとも十分に無機質の成分からなる成形体。
【請求項１０】
連続相中に、成形体の重量に対してもみ殻灰10～30重量％を含有することを特徴とする請求項９記載の成形体。
【請求項１１】
少なくとも十分に無機質の成分からなる少なくとも２つの層を有し、その際少なくとも１つの層が密度400kg/m^3未満を有し、少なくとも１つの外層が400kg/m^3ないし1200kg/m^3の密度を有する高い耐熱性を有する成形体において、密度400kg/m^3未満を有する層が、硬化剤と反応性固形物との発熱反応によって生成した、ゼオライトまたは長石類似構造を有するジオポリマーからなる連続相および微孔性軽量充填材からなる分散相を有し、400kg/m^3ないし1200kg/cm^3の密度を有する層が微孔性の軽量充填材を有する、ゼオライトまたは長石類似構造を有するジオポリマーからなることを特徴とする高い耐熱性を有する成形体。
【請求項１２】
固体の造石成分、造石成分の硬化反応を惹起する液状硬化剤、ならびに嵩密度150kg/m^3未満を有する微孔性の充填材を使用し、その際固体造石成分は
I.無定形の二酸化ケイ素および酸化アルミニウムを含有する微細な酸化混合物および／または
II.ガラス様の、無定形の電気集塵器粉塵および／または
III.粉砕したか焼ボーキサイドおよび／または
IV.褐炭焚発電所からの電気集塵器粉塵および／または
V.無定形、分散粉末状の脱水または含水ケイ酸からなるかまたは高温プロセスからの不溶

性の無定形SiO_2（ヒュームドシリカ）、
VI.メタカオリンを含有し、
かつ液状硬化剤としてK_2Oおよび／またはNa_2O1モルにつき$SiO_2$1.2～3.0モルおよび1.4～1.7kg/dm^3の密度を有するケイ酸アルカリ溶液を使用し、次の工程：
－微孔性充填材を、含水湿潤液で濡らした後、造石成分および液状硬化剤と一緒に混合し、１～４バールの圧力で原体積の20～80％に体積縮小下にプレス成形する工程、
－引き続き混合物を２つの周壁の間の環状間隙中へ充填し、硬化する工程
を包含する、密度400kg/m^3未満および高い耐熱性を有する煙突または煙突部材の製造方法。
【請求項１３】
周壁を、２つの同心に配置された特殊鋼管から形成することを特徴とする請求項12記載の方法。
【発明の詳細な説明】
技術分野
本発明は、密度＜400kg/m^3を有する、軽量の少なくとも十分に無機質の成形体の製造方法、ならびに密度＜400kg/m^3を有する、少なくとも十分に無機質成分からなる成形体に関する。
従来の技術
造石成分、造石成分と発熱硬化反応を惹起する硬化剤としてケイ酸アルカリ溶液、ならびに発泡剤を含有する混合物の発砲および硬化によって密度の低い無機成形体を製造することは公知である。無機造石成分としては、ヨーロッパ特許（EP－A2）第0417583号、ヨーロッパ特許（EP－B1）第0148280号およびヨーロッパ特許（EP－B1）第0199941号から、殊に下記のものが公知である：
I.コランダムおよびムライト製造からの集塵器粉塵として得られる、無定形の二酸化ケイ素および酸化アルミニウムを含有する微細な酸化物混合物、
II.高温石炭焚発電所からのガラス様の無定形電気集塵器粉塵、
III.粉砕したか焼ボーキサイト、
IV.殊に、無定形、分散粉末状の脱水または含水ケイ酸からなる不溶性の無定形SiO_2または高温法からの不溶性の無定形SiO_2（ヒュームドシリカ）、
V.メタカオリン。
硬化を促進するために、殊に褐炭焚発電所集塵器粉塵を添加することができる。造石成分は、K_2Oおよび／またはNa_2O1モルあたり$SiO_2$1.2～2.5モルを有する、硬化剤としてのケイ酸アルカリ溶液と発熱反応し、この際重縮合反応ないしは重付加反応によって三次元の架橋構造を有するゼオライトまたは長石類似の構造を有するいわゆるジオポリマー（Geopolymer）が生じる。
発泡剤として殊に過酸化水素の添加により製造される発泡成形体は、実際に多くの使用目的に対し十分な強度および比較的高い耐熱性を有するが、温度変化安定性は特定の適用分野に対しては十分でなく、高い熱負荷における収縮が大きい。さらに、大工業的使用の場合には比較的長い硬化時間が不利であり、発泡した成形体は約10～60分（グリーン強度）後にはじめて型から取出すことができるからである。
ヨーロッパ特許（EP－A2）第0071897号から、軽量建築材料、ならびに軽量充填材としてのパーライトを、水ガラス、水ならびに水ガラス硬化剤からなる混合物で結合する該建築材料の製造方法は公知である。付加的に、結合剤を発泡させる。水ガラスの硬化剤としてはK_2SiF_6またはCO_2を発生する有機または無機の硬化剤が使用される。ジオポリマー結合とは完全に異なる反応に基づく水ガラス硬化においては、水ガラス溶液のpH値を下げることによってケイ酸の沈殿、ひいては系の硬化が達成される。この系は、不十分なグリーン強度の欠点を有し、かつ比較的緩慢に硬化するで、軽量充填材として膨脹パーライトを使用する場合に短かい流れ作業時間が実現不能である。さらに、これらの成形体は比較的低い温度変化安定性を有する。未硬化強度は実際に、膨脹パーライトの代わりに膨脹バーミキュライトの使用によって短縮されるが、こうして製造された成形体は著しく高い熱伝導

度を有する。

課題

従って、本発明の課題は軽量の無機成形体の製造方法を、上記の欠点を回避し、高い耐熱性、温度変化安定性、低い熱伝導度および高い温度における僅かな収縮を有する成形体を製造することのできるように改善することである。

発明の説明

この課題は、望ましくは従属請求項の１つまたは幾つかの特徴と結合して、請求項１による方法によりないしは請求項12または14による成形体によって解決される。望ましい製品は、請求項15ないしは16により製造された、煙突ないしは煙突部材である。

本発明方法は、はじめて比較的高い強度、殊に高い圧縮強度および有利な平均孔径を有する、殊に軽量の無機絶縁材料の製造を可能にする。絶縁材料中に適当な水固定物質を混合することによって、本方法はなかんずくベルトの保護に適当な最終製品を提供する。さらに、この絶縁材料は実際に収縮を有せずかつ低い熱伝導度値を有することが有利である。極端な負荷の温度変化を受けた場合でも、ひび割れや収縮は起きない。とくに重要であると判明したのは、このような絶縁材料を用いてはじめて、これまで予想されなかった品質を有する、軽量充填材からなる成形体を製造することができることである。さらに、これらの絶縁材料は、有利にはさらに加工することができる。

本発明方法は、膨張パーライトまたはバーミキュライトのような軽量充填材を使用して軽量成形体を製造する公知方法とは無機結合剤として自体公知のジオポリマーを使用する点で相違する。この場合、この結合系の使用によっておよび圧力約１～４バールで原体積の20～80％、望ましくは30～50％の体積縮小下に圧縮することによって、型ないしはプレス成形型中への混合物の充填と離型との間の数分から約20秒までの流れ作業時間および数秒の純プレス時間が生じ、相応する成形体が、熱伝導度、耐熱性および温度変化安定性に関するすぐれた性質を有することは予測されないことであった。

この場合、急速な離型性は、意外にも、唯１つの軽量充填材として膨脹パーライトを使用する場合でも達成される。流れ作業時間は、殊にプレス成形型を40～250℃、望ましくは100～170℃に加熱し、ならびに圧力約１～４バールで原体積の20～80％、望ましくは30～50％の体積縮小下に圧縮することによって短縮することができる。このような圧縮なしでは、流れ作業時間は著しく延長されるが、これは特定の使用目的に対して、殊に砂型を用いて成形体を製造する場合には甘受することができる。微孔性充填材を混合前に、含水湿潤液で処理すれば、本発明により製造される成形体の強度を著しく増加し、硬化剤としてのケイ酸アルカリ溶液の必要な使用量を減少することができる。湿潤液としては、殊に表面張力低下成分、たとえばリン酸アルミニウムまたはポリケイ酸塩からなる懸濁液または界面活性剤の添加分を有する温水が使用される。湿潤液は、望ましくは撹拌容器等内で使用され、その際軽量充填材は、充填体の構造の損傷をできるだけ少なくするため、慎重に運動させる。湿潤液は場合により、軽量微孔性充填材に造石成分を混合した後であるが、硬化剤としてケイ酸アルカリ溶液を添加する前に、添加することもできる。

硬化剤としては、望ましくはK_2O 20～25重量％、SiO_2 23～28重量％および水50～60重量％を有するケイ酸アルカリ溶液が使用される。SiO_2対K_2O（ないしはNa_2Oを使用する場合にはNa_2OまたはNa_2OとK_2Oの和）のモル化は望ましくは1.4～1.9である。

約400～1200℃の高い温度における熱伝導度は、混濁剤の添加によって低下することができる。このためには、殊にルチル、チタン鉄鉱、カーボンまたは望ましくは殊にイネのもみ殻灰（Reisschalenasche）のような、十分に維持された平らなケイ酸塩構造を有する植物灰が適当である。さらに、もみ殻灰は、製造された成形体の強度を増加する利点を有する。もみ殻灰を使用した場合の完成した成形体の熱伝導度は約200℃までは低下しないで、熱伝導度低下の効果は高い温度においてはじめて起きることは述べる価値がある。

公知の共重合体系の場合固形物ならびに充填材はたいていできるだけ細かく粉砕されるが、もみ殻灰は望ましくは慎重にかつ粉砕工程を断念して混入される。

嵩密度＜150kg/m^3を有する微孔性充填材としては、望ましくは膨脹バーミキュライトおよび／または膨脹パーライトが使用され、その際純パーライトまたはパーライト50容量％ま

でを有する混合物が望ましい。
膨脹バーミキュライトは約75～200kg/m^3の嵩密度を有し、膨脹パーライトの嵩密度は約30～100kg/m^3である。望ましくは、微孔性充填材は０～2mm、殊に０～1mmの粒度を有する。
全混合物は望ましくは

微孔性充填材、殊にパーライト	約25～35重量％
硬化剤としてのケイ酸アルカリ溶液	約25～35重量％
反応性固形物	約10～20重量％
もみ殻灰	約10～20重量％
湿潤剤	約５～10重量％

付加的に、場合により常用の充填材、たとえば石炭粉、玄武岩、粘土、長石、雲母粉、ガラス粉、石英砂または石英粉、ボーキサイト粉、アルミナ水和物およびアルミナ、ボーキサイトまたはコランダム工業の廃物、灰、スラグならびに鉱物質繊維材料を使用することができる。しかし、望ましくは全混合物はこの付加的充填材20重量％以下、殊に合計10重量％以下を含有する。
反応性固形物の一部をもみ殻灰の大量使用によって代えることも可能であり、しかしこの場合には硬化に必要な時間は延長される。しかし、場合により加工の際、つまりプレス成形の間の高い温度によってこの効果は部分的に再び補償することができる。
方法の実施のためには望ましくは、第一ミキサーを有する装置を準備し、このミキサー中で差当り固形物、つまり反応性固形物、微孔性充填材ならびに場合により他の添加物を混合し、その際このミキサーの後に湿潤液用噴射ノズルが配置されている。それ故、このような装置を用いると、個々の成分、つまりなかんずく軽量充填材を湿潤液と慎重かつ均一に十分に混合し、次いで相応に前混合された固形物に硬化剤を混合して、均一で良好に加工すべき“湿り気のある（erdfeuchte）”成形材料が生じるようにすることが可能である。
本発明のとくに有利な構成によれば、向流ミキサーにもう１つの後ミキサーが後接されているか、または双方のミキサーを幾つかの混合区間を有するユニットとして形成することが配慮されている。このように構成された系ないしは相応するミキサーにおいては個々の成分を次第にかつ均一に混合することが可能であり、この場合殊にパーライトおよびバーミキュライトのような軽量充填材の慎重な処理が確保されている。相応に製造された成形材料を所望の形にするために、殊に、向流ミキサーの後にプレスが配置されていることが配慮されている。このプレスにより、極めて種々の使用条件に好適でありかつ高い絶縁性を有するプレートおよび成形体が形成される。
本発明方法のとくに望ましい実施形によれば、微孔性充填材、反応性固形物ならびに硬化剤を含有する混合物を型ないしはプレス成形型中へ充填し、約１～４バールの圧力で原体積の20～80％、望ましくは30～50％に体積縮小下にプレス成形する。型中または２つのプレス板の間でのこのプレス成形によって、成形体は既に非常に短時間後に、離型し、引き続き十分に硬化しうる程度に固化されていることが達成される。体積縮小は実際に軽量充填材の構造の一定の破壊と結合しているが、それにも拘らず得られる成形体は極めて軽量でかつ驚異的な防熱作用を有する。パーライト約30重量％、もみ殻灰約10重量％および湿潤液約7.5重量％のとくに望ましい混合物では、約250～270kg/m^3の密度および30℃で0.051W/mKの熱伝導度を有する成形体が達成される。
本発明方法の別の実施形によれば、微孔性充填材、反応性固形物ならびに硬化剤を含有する混合物を砂型中へ充填し、体積縮小下にプレス成形することも可能である。こうして、殊に煙突または煙突部材を、２つの周壁間の環状間隙中へ成形材料を充填し、引き続き硬化することによって製造することができる。望ましくは周壁は２つの互いに同心に配置された特殊鋼管からなる。
この場合、成形材料はその低い比重にも拘らずその僅かな収縮およびその高い温度変化安定性のため周壁に付着し、あとで使用中に許容できないひび割れ発生または収縮を示すこともないことがとくに有利である。
原則として、微孔性充填材、反応性固形物ならびに硬化剤を含有する混合物に付加的に自

体公知の発泡剤を添加することも可能であり、その際全バッチに対して２～60重量％の量で、約10重量％のH_2O_2が十分である。この付加的発泡は、実際になお若干の、もう一度改善され防熱作用を有する軽量最終製品を生じるが、この製品は低い強度および高い収縮を有するので、未発泡製品が望まれる。

本発明のもう１つの望ましい構成においては、成形体は多層に、400kg/m^3以下の密度を有する軽量コアと400kg/m^3～1200kg/m^3の密度を有するジオポリマーからなる少なくとも１つの外層ないしは被覆で構成されており、その際外層はコアよりも著しく高い強度および耐熱性を有する。このため、さきに記載したようにして製造された軽量成形体は、離型しかつ硬化した後、造石成分、硬化剤としてケイ酸アルカリ溶液ならびに場合により小割合のパーライトおよび／またはバーミキュライトを含有する成形材料で被覆することができる。しかし、望ましくは被覆は、コア用の混合物をプレス成形する前にこの混合物を型中で、造石成分、硬化剤としてケイ酸アルカリ溶液ならびに場合により小割合のパーライトおよび／またはバーミキュライトを含有する成形材料の薄層で被覆し、双方の層を一緒にプレス成形することによって達成される。二者選一的にまたは付加的に、密度の大きい成形材料を薄層で差当り型中へ充填することもでき、その後高割合の軽量充填材を薄層に充填することもできる。

発明の簡単な説明

本発明対象の詳細および効果は所属する図面の下記の説明から明らかであり、図面には望ましい実施例が製造装置に関する必要な詳細および細部と共に図示されている。

第１図はプレート製造用装置の略図を示す。

発明を実施するための最良の方法

製造装置１は、幾つかの貯槽2,3,4を差当り１回使用する。これらの貯槽2,3,4中には固形物の個々の成分、即ち反応性固形物、充填材としての温度変化安定のケイ酸アルミニウムないしはチタン酸アルミニウムないしは酸化アルミニウムならびに高められた温度における熱伝導度を低下するためのもみ殻灰が収納される。これらの貯槽2,3,4から取出された固体成分は、ミキサー５中で相互に一緒に混合され、次いで固形物混合物は引き続き軽量充填材および硬化剤でさらに成形材料に処理される。混合は、たとえば不連続的にいわゆるアイリヒ（Eirich）ミキサーまたは適当な連続的ミキサー中で行なわれる。容器７ないしは８中に装入される軽量充填材パーライトおよびバーミキュライトは、差当り向流ミキサー６に入り、ここで激しい混合が行なわれる。この向流ミキサー６中へ、向流でタンク10から噴射ノズル９を介して、水中のリン酸アルミニウムまたはポリリン酸塩の懸濁液からなる湿潤液が供給される。ここでも、個々の成分を別個に装入しておき、次いで混合してまたは均一に噴射ノズルにより供給することも考えられる。

第１図から認めうる実施形では、向流ミキサー６のように構成された後ミキサー11が設けられていて、該ミキサーに軽量充填材と湿潤液からなる混合物ならびに固形物も供給される。次いで、後ミキサー11中に、タンク13からノズル12により硬化剤が噴射され、該硬化剤は後ミキサー11中で撹拌する間相互に混合される。

次に、こうして達成される均一な成形材料はプレス14に到達し、ここで相応の成形が行なわれ、その後たとえば絶縁板15が積重ねられ、次いで販売に供給される。

図示の例では固形物として次のもの：

コランダム製造の際に排ガスからダスト状分離物として生じる無定形の酸化ケイ素および酸化アルミニウムの含分を有する粉末状酸化物混合物（市販品:WILLIT▲R▼固形物）

15重量部

充填材として温度変化安定のケイ酸アルミニウムないしは酸化アルミニウム

8.5重量部

もみ殻灰 10重量部

からなる混合物が製造される。これは、相方に構成されたミキサー中で行なわれる。

湿潤液としては水中のリン酸アルミニウムの懸濁液7.5重量部が使用される。

硬化剤としては、SiO_2 25.2重量％、K_2O 22.1重量％およびH_2O 52.7重量％を有する、密度1.53kg/dm^3のケイ酸アルカリ溶液29重量部、

軽量充填材としては、
膨脹パーライト　　20重量部および
膨脹バーミキュライト　　10重量部が使用される。
軽量充填材は向流ミキサー中へ装入され、湿潤液（水中のリン酸アルミニウム）は撹拌の間に噴射され、固形物混合物は添加され、最後に撹拌しながら硬化剤（ケイ酸アルカリ溶液）が配量される。
湿り気のある成形材料からプレス成形によって、280～400kg/m^3の密度を有するプレートが製造された。圧縮強度は0.9～1.2N/mm^2であり、800℃における収縮（線）は約１％未満であった。400℃における熱伝導度は0.07～0.01W/mkであった。試料の温度変化負荷（800℃に加熱、20℃に冷却）の場合、ひび割れまたは収縮のような変化は認められなかった。

【図１】

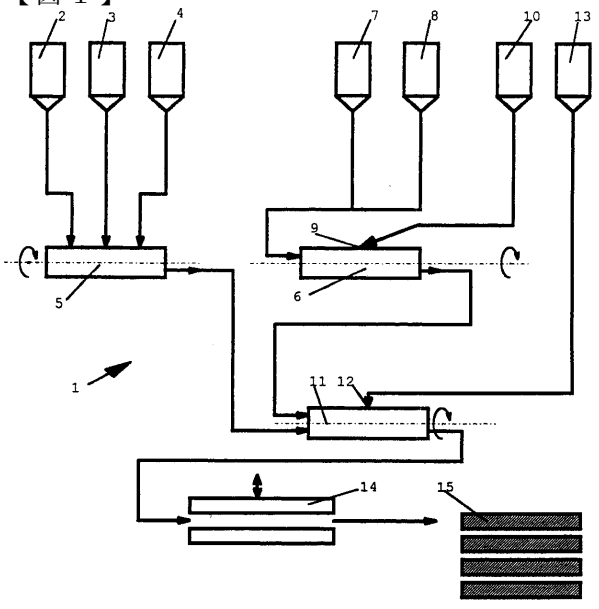

Fig. 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]		FI		
	C04B 14/20		C04B 14/20	Z
	C04B 18/10		C04B 18/10	B
//	C09K 21/02		C09K 21/02	
	(C04B 28/26		C04B 28/26	
	C04B 14:02)		C04B 14:02	B

(72)発明者　ハーク,　テオ
ドイツ連邦共和国　D－４３５０　レックリングハウゼン　イム　パスカムプ　６８
(72)発明者　ランデル,　ペーター
ドイツ連邦共和国　D－４０１８　ランゲンフェルト　イム　ハウスフェルト　１２

審査官　武重　竜男

(56)参考文献　特表平０２－５０４１４０（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１２２０６８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C04B 12/00 ～ 32/02