



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 77653

(13) C2

(51) МПК (2006)

C03C 13/00

C03C 25/42

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) МІНЕРАЛЬНА ВАТА ТА СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ

1

2

(21) 2002107937

(22) 16.03.2001

(24) 15.01.2007

(86) PCT/FR01/00805, 16.03.2001

(31) 00/03484

(32) 17.03.2000

(33) FR

(46) 15.01.2007, Бюл. № 1, 2007 р.

(72) Бернар Жан-Люк, FR, Вінесу Серж, FR, Леєд Патріс, FR

(73) СЕН-ГОБЕН ІЗОВЕР, FR

(56) WO 9729057 A, 14.08.1997

WO 9721636 A1, 19.06.1997

WO 9720782 A, 12.06.1997

FR 2755684 A, 15.05.1998

JP 02149453 A, 08.06.1990

JP 09255375 A, 30.09.1997

(57) 1. Термічно стабільна мінеральна вата, здатна розчинятися у фізіологічному середовищі, яка **відрізняється** тим, що вона складається з волокон, які містять наступні компоненти, мас. %:

SiO ₂	35-60
Al ₂ O ₃	12-27
CaO	до 35
MgO	до 30
Na ₂ O	до 17
K ₂ O	до 17
R ₂ O (Na ₂ O+K ₂ O)	10-17
P ₂ O ₅	до 5
Fe ₂ O ₃	до 20
B ₂ O ₃	до 8
TiO ₂	до 3,

а також містить сполуку фосфору, у якій вміст фосфору, виражений у вигляді P₂O₅, змінюється від 0,2 до 5 % від загальної маси, яка при температурі вище 100°C здатна реагувати з волокнами з утворенням покриття на поверхні волокон.

2. Мінеральна вата за п.1, яка **відрізняється** тим, що складається з волокон, які містять наступні компоненти, мас. %:

SiO ₂	39-55
Al ₂ O ₃	16-25
CaO	3-25
MgO	до 15
Na ₂ O	6-12
K ₂ O	3-12

R₂O (Na₂O+K₂O)

12-17

P₂O₅

до 2

Fe₂O₃

до 20

B₂O₃

до 4

TiO₂

до 3,

а також містить сполуку фосфору, у якій вміст фосфору, виражений у вигляді P₂O₅, змінюється від більше ніж 0,5 до менше ніж 2 % від загальної маси, яка при температурі вище 100°C здатна реагувати з волокнами з утворенням покриття на поверхні волокон.

3. Мінеральна вата за п.1 або п. 2, яка **відрізняється** тим, що складається з волокон, які містять наступні компоненти, мас. %:

SiO ₂	39-55
Al ₂ O ₃	16-27
CaO	3-35
MgO	до 15
Na ₂ O	до 15
K ₂ O	до 15
R ₂ O (Na ₂ O+K ₂ O)	10-17
P ₂ O ₅	до 5
Fe ₂ O ₃	до 15
B ₂ O ₃	до 8
TiO ₂	до 3,

а вміст MgO знаходиться між 0 та 5 %, при R₂O ≤ 13,0 %.

4. Мінеральна вата за п. 3, яка **відрізняється** тим, що складається з волокон, які містять наступні компоненти, мас. %:

SiO ₂	40-52
Al ₂ O ₃	16-25
CaO	10-25
MgO	до 10
Na ₂ O	6-12
K ₂ O	3-12
R ₂ O (Na ₂ O+K ₂ O)	12-17
P ₂ O ₅	до 2
Fe ₂ O ₃	до 15
B ₂ O ₃	до 4
TiO ₂	до 3,

а вміст MgO знаходиться між 0 та 2 %, при R₂O ≤ 13,0 %.

5. Мінеральна вата за п.1 або п. 2, яка **відрізняється** тим, що складається з волокон, які містять наступні компоненти, мас. %:

(13) C2

(11) 77653

(19) UA

- | | |
|---|-------|
| SiO ₂ | 39-55 |
| Al ₂ O ₃ | 16-25 |
| CaO | 3-35 |
| MgO | до 15 |
| Na ₂ O | до 15 |
| K ₂ O | до 15 |
| R ₂ O (Na ₂ O+K ₂ O) | 13-17 |
| P ₂ O ₅ | до 5 |
| Fe ₂ O ₃ | до 15 |
| B ₂ O ₃ | до 8 |
| TiO ₂ | до 3. |
6. Мінеральна вата за п. 5, яка **відрізняється** тим, що складається з волокон, які містять наступні компоненти, мас. %:
- | | |
|---|-------|
| SiO ₂ | 40-52 |
| Al ₂ O ₃ | 17-22 |
| CaO | 10-25 |
| MgO | до 10 |
| Na ₂ O | 6-12 |
| K ₂ O | 6-12 |
| R ₂ O (Na ₂ O+K ₂ O) | 13-17 |
| P ₂ O ₅ | до 2 |
| Fe ₂ O ₃ | до 15 |
| B ₂ O ₃ | до 4 |
| TiO ₂ | до 3. |
7. Мінеральна вата за будь-яким з пп. 1-3, яка **відрізняється** тим, що має вміст лугу R₂O (Na₂O+K₂O) у волокнах у межах $13,0\% \leq R_2O \leq 15\%$.
8. Мінеральна вата за п. 7, яка **відрізняється** тим, що має вміст лугу R₂O (Na₂O+K₂O) у волокнах у межах $13,3\% \leq R_2O \leq 14,5\%$.
9. Мінеральна вата за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що має вміст заліза Fe₂O₃ у волокнах (загальне залізо) у межах $0\% < Fe_2O_3 \leq 5\%$.
10. Мінеральна вата за п. 9, яка **відрізняється** тим, що має вміст заліза Fe₂O₃ у волокнах (загальне залізо) у межах $0,5\% \leq Fe_2O_3 \leq 2,5\%$.
11. Мінеральна вата за будь-яким з пп. 1-4, яка **відрізняється** тим, що має вміст заліза Fe₂O₃ у волокнах (загальне залізо) у межах $5\% \leq Fe_2O_3 \leq 15\%$.
12. Мінеральна вата за п. 11, яка **відрізняється** тим, що має вміст заліза Fe₂O₃ у волокнах (загальне залізо) у межах $5\% \leq Fe_2O_3 \leq 8\%$.
13. Мінеральна вата за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що склад композицій відповідно до винаходу задовольняє співвідношенню: $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3 \geq 0,5$.
14. Мінеральна вата за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що склад композицій відповідно до винаходу задовольняє співвідношенню: $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3 \geq 0,6$.
15. Мінеральна вата за п. 14, яка **відрізняється** тим, що склад композицій відповідно до винаходу задовольняє співвідношенню: $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3 \geq 0,7$.
16. Мінеральна вата за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що вміст вапна й оксиду магнію у волокнах знаходиться в межах $10\% \leq CaO \leq 25\%$ і $0\% < MgO \leq 5\%$.
17. Мінеральна вата за п. 16, яка **відрізняється** тим, що вміст вапна й оксиду магнію у волокнах

знаходиться в межах $15\% \leq CaO \leq 25\%$ і $0\% < MgO \leq 1\%$.

18. Мінеральна вата за будь-яким з пп. 1-15, яка **відрізняється** тим, що вміст вапна й оксиду магнію у волокнах знаходиться в межах $5\% \leq CaO \leq 15\%$ і $5\% \leq MgO \leq 10\%$.

19. Мінеральна вата за п.18, яка **відрізняється** тим, що вміст вапна й оксиду магнію у волокнах знаходиться в межах $5\% \leq CaO \leq 10\%$ і $5\% \leq MgO \leq 10\%$.

20. Мінеральна вата за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що волокна мають швидкість розчинення щонайменше 30 нг/см² за годину, вимірювану при pH 4,5.

21. Мінеральна вата за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що скло, яке відповідає волокну, можна піддавати волокнуутворенню шляхом внутрішнього центрифугування.

22. Мінеральна вата за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що покриття, яке формується на поверхні волокон мінеральної вати, по суті складається з фосфату лужноземельного металу.

23. Мінеральна вата за пунктом 22, яка **відрізняється** тим, що фосфат лужноземельного металу є фосфатом кальцію.

24. Мінеральна вата за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що сполука фосфору, здатна взаємодіяти з волокнами, є сполукою, що розкладається при температурі вище 100°C, виділяючи фосфорну кислоту чи фосфорний ангідрид.

25. Мінеральна вата за пунктом 24, яка **відрізняється** тим, що сполуки фосфору вибирають з: фосфатів амонію, фосфорної кислоти і гідрофосфатів амонію.

26. Спосіб одержання мінеральної вати, який **відрізняється** тим, що волокна утворюють з розплавлених оксидів, при наступному їх співвідношенні, мас. %:

SiO ₂	35-60
Al ₂ O ₃	12-27
CaO	до 35
MgO	до 30
Na ₂ O	до 17
K ₂ O	до 17
R ₂ O (Na ₂ O+K ₂ O)	10-17
P ₂ O ₅	до 5
Fe ₂ O ₃	до 20
B ₂ O ₃	до 8
TiO ₂	до 3,

і потім, за допомогою розпилення чи просочення розчином, наносять сполуку фосфору, здатну взаємодіяти з волокнами, з одержанням покриття на поверхні волокон.

27. Спосіб одержання мінеральної вати, який **відрізняється** тим, що волокна утворюють з розплавлених оксидів, при наступному їх співвідношенні, мас. %:

SiO ₂	39-55
Al ₂ O ₃	16-25
CaO	3-25
MgO	до 15
Na ₂ O	6-12
K ₂ O	3-12
R ₂ O (Na ₂ O+K ₂ O)	12-17
P ₂ O ₅	до 2

Fe₂O₃ до 20
 B₂O₃ до 4
 TiO₂ до 3,
 і потім, за допомогою розпилення чи просочення
 розчином, наносять сполуку фосфору, здатну вза-

ємодіяти з волокнами, з одержанням покриття на
 поверхні волокон.
 28. Застосування мінеральної вати за одним з пун-
 ктів 1-25 у вогнестійких будівельних конструкціях.

Даний винахід належить до області штучної мінеральної вати. Більш конкретно, винахід відно- ситься до мінеральної вати, призначеної для ви- робництва термічних та/або акустичних ізолюва- льних матеріалів чи субстратів для культур гідропоніки. Зокрема, винахід відноситься до тер- мічно стабільних мінеральних ват, призначених для використання в тих областях, де має значення здатність витримувати термічний вплив.

Ці мінеральні вати можуть відігравати важливу роль у вогнестійкості будівельних систем, в які вони можуть бути введені.

Більш конкретно, у винаході розглядаються мінеральні вати типу азбесту, іншими словами, хімічні композиції, у яких вата має високу темпера- туру ліквідусу і високу плинність при температурі волокноутворення, у поєднанні з високою темпе- ратурою переходу до склоподібного стану.

Традиційно, мінеральна вата цього типу під- дається волокноутворенню, з використанням спо- собів, названих «зовнішнім» центрифугуванням, наприклад, того типу, в якому використовується каскад барабанів центрифугування, до яких пода- ється розплавлений матеріал статичним пристро- ем подачі, як описано, зокрема, в патентах EP 0465310 чи EP 0439385.

Спосіб, названий волокноутворенням з «внут- рішнім» центрифугуванням (іншими словами, спо- сіб з використанням центрифуг, що обертаються з високою швидкістю, і з висвердленими отворами) є, з іншого боку, таким, що традиційно зберігаєть- ся для волокноутворення мінеральної вати типу скловолна, яка умовно має склад, збагачений оксидами лужних металів, і має низький вміст ок- сиду алюмінію, знижену температуру ліквідусу і підвищену в'язкість при температурі волокноутво- рення, у порівнянні з азбестом. Зокрема, цей спо- сіб описаний у патентах EP 0189354 чи EP 0519797.

Однак недавно були розроблені технічні рі- шення, що дають можливість пристосувати спосіб внутрішнього центрифугування для волокноутво- рення азбесту, особливо шляхом модифікації ком- позиції матеріалів, що входять до складу центри- фуг та їхніх робочих параметрів. На подальші подробиці з цієї теми можна послатися, наприклад, на патент WO 93/02977. Виявилося, що таке при- стосування є особливо вигідним у тім плані, що воно забезпечує поєднання властивостей, що до- тепер були притаманні лише одному чи іншому з двох типів вати - азбесту чи скловати. Таким чи- ном, азбест, одержаний внутрішнім центрифугу- ванням, має якість, скоріше порівнянну з якістю скловати зі зниженим станом неволокнутого ма- теріалу, чим з азбестом, одержаним традиційно. Однак, зберігаються дві основні переваги, зв'язані

з хімічною природою матеріалу, а саме, низька вартість реагентів і стійкість при високій темпера- турі.

Отже, в даний час існують два можливих шля- хи волокноутворення азбесту, причому вибір того чи іншого шляху залежить від ряду критеріїв, що включають необхідний рівень якості для передба- чуваного застосування і рівень промислової та економічної здійснюваності.

В останні роки до цих критеріїв додана здат- ність до біологічного розкладу мінеральної вати, а саме її здатність швидко розчинятися у фізіологіч- ному середовищі, для того щоб запобігти будь- якому потенційному патогенному ризику, зв'язано- му з можливим накопиченням дуже тонких волокон в організмі шляхом інгаляції.

Крім того, у багатьох областях застосування мінеральної вати використовується чудова влас- тивість термічної стабільності, яку мають деякі композиції мінеральної вати. Зокрема, відома тер- мічна стабільність мінеральних ват, одержаних з базальту чи зі шлаку, збагаченого ферумом.

У випадку базальту, недоліком цих композицій є їхня низька розчинність у фізіологічному середо- вищі, а у випадку шлаку, збагаченого ферумом, - його висока температура волокноутворення, що обмежує спосіб утворення волокон з цих компози- цій з використанням процесів, названих «зовніш- німи».

Одне рішення проблеми вибору композиції мі- неральної вати типу азбесту, що має властивість біологічної розчинності, полягає у використанні композиції з високим вмістом оксиду алюмінію і помірним вмістом лугів.

Це рішення приводить, зокрема, до високих витрат на вихідні матеріали внаслідок віддання переваги використанню бокситу.

Метою даного винаходу є удосконалення хімі- чної композиції волокон мінеральної вати типу азбесту, причому це удосконалення спеціально спрямоване на збільшення ступеня біологічного розкладу композиції, поряд зі здатністю до утво- рення волокон, особливо і переважно шляхом вну- трішнього центрифугування, до того ж при збере- женні можливості одержання з недорогих вихідних матеріалів композицій мінеральної вати, що мають чудову термічну стабільність.

Слід розуміти, що вираз «термічно стабільна мінеральна вата» чи «вата, що має термічну ста- більність», означає мінеральну вату, здатну вияв- ляти термічну стабільність, тобто, здатну витриму- вати нагрівання без руйнування, особливо до температури, щонайменше, 1000°C.

Зокрема, мінеральна вата розглядається як термічно стабільна, якщо вона задовольняє крите- ріям, визначеним у проекті стандарту «Ізолювальні

матеріали: термічна стабільність», запропоновано NORDTEST (NT FIRE XX -NORDTEST REMISS №1114-93).

В цьому випробуванні викладена методика визначення термічної стабільності зразка ізолювального матеріалу при температурі 1000°C. Зразок ізолювального матеріалу (конкретно, висотою 25мм і діаметром 25мм) поміщають в піч, у якій можна спостерігати стискання зразка в залежності від температури зразка.

Температуру печі підвищують від кімнатної температури до, щонайменше, 1000°C зі швидкістю 5°C за хвилину.

В цьому проекті стандарту ізолювальний матеріал визначається як термічно стабільний, якщо зразок цього матеріалу не стискується більш ніж на 50% від початкової товщини, поки не буде досягнута температура 1000°C.

Предмет винаходу є мінеральною ватою, здатною розчинятися у фізіологічному середовищі, що містить волокна з компонентами, які вказані нижче, у таких процентах по вазі:

SiO ₂	35-60%, краще, 39-55%,
Al ₂ O ₃	12-27%, краще, 16-25%,
CaO	0-35%, краще, 3-25%,
MgO	0-30%, краще, 0-15%,
Na ₂ O	0-17%, краще, 6-12%,
K ₂ O	0-17%, краще, 3-12%,
R ₂ O (Na ₂ O+K ₂ O)	10-17%, краще, 12-17%,
P ₂ O ₅	0-5%, краще, 0-2%,
Fe ₂ O ₃	0-20%,
B ₂ O ₃	0-8%, краще, 0-4%,
TiO ₂	0-3%,

а також включає сполуку фосфору, у якій вміст фосфору, виражений у вигляді P₂O₅, змінюється від 0,2 до 5%, особливо, від більш ніж 0,5 до менш ніж 2%, від загальної маси волокон, яка при температурі вище 100 °C здатна реагувати з волокнами з утворенням покриття на поверхні волокон.

Дійсно, несподівано було виявлено, що волокна, компоненти яких обрані, як вказано вище, взаємодіють із сполуками фосфору вище 100°C, і що ця реакція може продовжуватися при підвищенні температури. Спостерігається утворення покриття на поверхні волокон, особливо на волокнах, що нагріті до температури близько 1000°C.

Це покриття має чудову властивість вогнетривкості, і в такий спосіб сповільнюється стискання волокнистого зразка обраної композиції, нагрітого до температури, можливо, вище ніж 1000°C.

Сполука, що утворилася в результаті взаємодії між компонентами волокна і сполуками фосфору, збагачена фосфором. Звичайно, вміст фосфору в цій сполуці становить від 40 до 60%ат.

Покриття, що утворилося, може бути безперервним по всій поверхні волокна, а його товщина звичайно становить від 0,01 до 0,05мкм. На поверхні волокон також може спостерігатися локальна кристалізація композиції, аналогічна кристалізації покриття, і може бути досягнута товщина приблизно від 0,1 до 0,5мкм.

Виявлено, що існує кооперативний ефект між волокнами, що є предметом вибору вказаних вище компонентів, і сполуками фосфору. Таким чином, одержана мінеральна вата, яка здатна розчинятися у фізіологічному середовищі і є термічно стабі-

льною.

Відповідно до варіанта винаходу, мінеральна вата містить у собі волокна з компонентами, що вказані нижче, в таких процентах по масі:

SiO ₂	39-55%, краще, 40-52%,
Al ₂ O ₃	16-27%, краще, 16-25%,
CaO	3-35%, краще, 10-25%,
MgO	0-15%, краще, 0-10%,
Na ₂ O	0-15%, краще, 6-12%,
K ₂ O	0-15%, краще, 3-12%,
R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O)	10-17%, краще, 12-17%,
P ₂ O ₅	0-5%, краще, 0-2%,
Fe ₂ O ₃	0-15%,
B ₂ O ₃	0-8%, краще, 0-4%,
TiO ₂	0-3%,

причому, коли вміст MgO знаходиться між 0 та 5%, особливо, між 0 та 2%, R₂O не перевищує (<) 13,0%.

Відповідно до одного кращого варіанта здійснення винаходу, мінеральна вата містить у собі волокна з компонентами, що вказані нижче, у таких процентах по масі:

SiO ₂	39-55%, краще, 40-52%,
Al ₂ O ₃	16-25%, краще, 17-22%,
CaO	3-35%, краще, 10-25%,
MgO	0-15%, краще, 0-10%,
Na ₂ O	0-15%, краще, 6-12%,
K ₂ O	0-15%, краще, 6-12%,
R ₂ O (Na ₂ O+K ₂ O)	13-17%,
P ₂ O ₅	0-5%, краще, 0-2%,
Fe ₂ O ₃	0-15%,
B ₂ O ₃	0-8%, краще, 0-4%,
TiO ₂	0-3%.

В решті текста вираз «композиція» відноситься до інтервалів вмісту компонентів волокон мінеральної вати чи скла, призначеного для волокнуутворення з метою одержання вказаних волокон.

В решті текста слід розуміти, що будь-який процентний вміст компонента композиції означає процент по масі, причому композиції відповідно до винаходу можуть включати до 2 чи 3% речовин, що вважаються не аналізованими домішками, як це відомо для композицій цього типу.

Вибір такої композиції забезпечує поєднання великої кількості переваг, особливо, шляхом варіювання багатьох комплексних факторів, що зв'язані з рядом цих специфічних компонентів.

Дійсно, можна показати, що в результаті поєднання високого вмісту оксиду алюмінію, між 16 і 27%, краще, вище ніж 17% та/або, краще, менше ніж 25%, особливо, менше ніж 22%, при сумарному вмісті формувачів каркаса - діоксиду силіцію й оксиду алюмінію - між 57 і 75%, краще, більше ніж 60% та/або, краще, менше ніж 72%, особливо, менше ніж 70%, при високому вмісті лугів (R₂O = сода чи поташ) між 10 і 17%, із вмістом MgO між 0 та 5%, особливо, між 0 та 2%, коли R₂O ≤ 13,0%, можливе одержання композицій скла, що мають чудову властивість - здатність до волокнуутворення в дуже широкому інтервалі температур, забезпечуючи біологічний розклад одержаних волокон у кислих середовищах (pH). У залежності від варіанта здійснення винаходу, вміст лугу краще становить більше ніж 12%, особливо, більше ніж 13,0%, і навіть 13,3% та/або, краще, менше ніж 15%, особливо, менше ніж 14,5%.

Виявилося, що цей інтервал складів є особливо вигідним, оскільки можна було спостерігати, що, у супереччя прийнятим уявленням, в'язкість розплавленого скла не знижується істотно при збільшенні вмісту лугу.

Цей чудовий ефект дає можливість збільшити різницю між температурою, що відповідає в'язкості для волокноутворення, і температурою ліквідусу фази, що кристалізується, і таким чином, поліпшити умови волокноутворення, і особливо забезпечує можливість утворення волокон для нового сімейства біологічно розчинних стекел, шляхом внутрішнього центрифугування.

Відповідно до одного варіанта здійснення винаходу композиції мають вміст оксиду феруму між 0 та 5%, особливо, більше ніж 0,5%, та/або менше ніж 3%, особливо, менше ніж 2,5%. В іншому варіанті здійснення винаходу одержують композиції, що мають вміст оксиду феруму між 5 та 12%, особливо, між 5 та 8%, з яких можна одержувати покривала з мінеральної вати, що мають вогнестійкість.

Краще, склад композицій відповідно до винаходу задовольняє співвідношенню:

$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0,5$, краще,
 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0,6$, особливо,
 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0,7$, що, як виявилось, сприяє одержанню значення температури, що відповідає в'язкості для волокноутворення, вище, ніж температура ліквідусу.

Відповідно до варіанта здійснення винаходу, композиції відповідно до винаходу, краще, мають вміст вапна між 10 і 25%, особливо, більше ніж 12,0%, краще, більше ніж 15% та/або, краще, менше ніж 23%, особливо, менше ніж 20%, і навіть менше ніж 17%, у поєднанні з вмістом оксиду магнію між 0 та 5%, краще, менше ніж 2% оксиду магнію, особливо, менше ніж 1% оксиду магнію та/або з вмістом оксиду магнію більше ніж 0,3, особливо, більше ніж 0,5%.

Відповідно до варіанта здійснення, вміст оксиду магнію складає між 5 і 10%, при вмісті вапна між 5 та 15% і, краще, між 5 та 10%.

Додавання P_2O_5 , що є необов'язковим, до вмісту між 0 та 3%, особливо, більше ніж 0,5%, та/або менше ніж 2%, може забезпечити збільшення біологічної розчинності в нейтральному середовищі (рН). Ця композиція необов'язково також може містити оксид бору, що може забезпечити поліпшення термічних властивостей мінеральної вати, особливо за рахунок тенденції до зменшення її коефіцієнта теплопровідності у відношенні радіаційного компонента, а також збільшення біологічної розчинності в нейтральному середовищі. До цієї композиції необов'язково також може бути введений діоксид титану, наприклад, до 3%. В композиції можуть бути присутніми інші оксиди, такі як BaO , SrO , MnO , Cr_2O_3 і ZrO_2 , вміст кожного доходить приблизно до 2%.

Різниця між температурою, що відповідає в'язкості $10^{2,5}$ пуаз (деципаскаль·с), позначена $T_{\log 2,5}$, і температурою ліквідусу фази, що кристалізується, позначеною T_{lig} , краще, становить щонайменше, 10°C . Ця різниця, $T_{\log 2,5}-T_{\text{lig}}$, визначає «робочий інтервал» композицій відповідно до винаходу, іншими словами, інтервал температур, усередині

якого можливе волокноутворення, найкраще, шляхом внутрішнього центрифугування. Краще, ця різниця складає, щонайменше, 20 чи 30°C , чи навіть більше ніж 50°C , особливо, більше ніж 100°C .

Композиції відповідно до винаходу мають високі значення температури переходу до склоподібного стану, конкретно, більше ніж 600°C . Значення температури відпалу (позначена $T_{\text{відп}}$) істотно більше, ніж 600°C .

Як відзначалося вище, ця мінеральна вата має задовільний рівень біологічної розчинності, особливо в кислому середовищі. Таким чином, звичайно вона має швидкість розчинення, вимірювану конкретно у відношенні діоксиду силіцію при рН 4,5, щонайменше, 30нг/см^2 за годину і, краще, щонайменше, 40 чи 50нг/см^2 за годину.

Інша дуже важлива перевага винаходу стосується можливості використання недорогих вихідних матеріалів для одержання композицій цих стекел. Ці композиції конкретно можуть бути одержані при плавленні гірських порід, наприклад, типу фоліту, із лужноземельним носієм, наприклад, вапняком чи доломітом, з додаванням залізної руди в разі потреби. Таким чином, одержують алюміній-кислудний носій помірної вартості.

Композиція цього типу, що має високий вміст оксиду алюмінію і високий вміст лугу, може бути зручно розплавлена в печах випалу чи електричних скловарних печах.

Відповідно до одного кращого варіанта здійснення винаходу, покриття, здатне формуватися на поверхні волокон мінеральної вати, по суті складається з фосфату лужноземельного металу.

Таким чином, одержують покриття, склад яких подібний до складу кристалів типу ортофосфату чи пірофосфату лужноземельного металу, температура плавлення яких, як відомо, знаходиться вище 1000°C .

Краще, фосфатом лужноземельного металу, здатним формуватися на поверхні волокон мінеральної вати, є фосфат кальцію.

Відомо, що фосфат кальцію, особливо ортофосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і пірофосфат $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ кальцію, є вогнетривкими, причому ці сполуки мають температуру плавлення відповідно 1670 і 1230°C .

Відповідно до варіанта здійснення винаходу, сполуки фосфору, здатні взаємодіяти з волокнами, є сполуками, що розкладаються вище 100°C , виділяючи фосфорну кислоту (H_3PO_4 , HPO_3 та ін.) та/або фосфорний ангідрид (P_2O_5) у вигляді твердої речовини, рідини чи пари.

Відповідно до кращого варіанта здійснення винаходу, цю сполуку фосфору вибирають з таких сполук:

солі амонію, фосфати амонію, особливо гідрофосфат амонію (називаний ГФА), дигідрофосфат амонію (називаний ДФА) і поліфосфати (особливо типу метафосфату і пірофосфату).

Ці солі амонію можуть бути чисто неорганічними чи включати органічні радикали:

- фосфорну кислоту в її різних формах, особливо ортофосфорну кислоту (H_3PO_4), метафосфорну кислоту і поліфосфорну кислоту (HPO_3);

- гідрофосфати алюмінію, особливо гідрофосфат алюмінію чи дигідрофосфат алюмінію, як такі чи змішані з ортофосфорною кислотою.

Винахід також належить до способу одержання мінеральної вати, у якому волокна по суті утворюються з розплавлених оксидів, компоненти яких вказані нижче, в таких процентах по масі:

SiO ₂	35-60%, краще, 39-55%,
Al ₂ O ₃	12-27%, краще, 16-25%,
CaO	0-35%, краще, 3-25%,
MgO	0-30%, краще, 0-15%,
Na ₂ O	0-17%, краще, 6-12%,
K ₂ O	0-17%, краще, 3-12%,
R ₂ O (Na ₂ O+K ₂ O)	10-17%, краще, 12-17%,
P ₂ O ₅	0-5%, краще, 0-2%,
Fe ₂ O ₃	0-20%,
B ₂ O ₃	0-8%, краще, 0-4%,
TiO ₂	0-3%,

і в якому потім наноситься сполука фосфору, здатна взаємодіяти з волокнами, для того щоб одержати покриття на поверхні волокон, конкретно за допомогою розпилення чи просочення розчином.

Винахід також відноситься до застосування описаної вище мінеральної вати у вогнестійких будівельних конструкціях.

Слід розуміти, що вираз «вогнестійкі будівельні конструкції» означає системи, що включають у себе взагалі зборку матеріалів, особливо тих, що основані на мінеральній ваті і металевих аркушах чи пластинах, які здатні ефективно уповільнювати поширення тепла, забезпечуючи захист від полум'я і гарячих газів, і зберігаючи механічну міцність при пожежі.

Ступінь вогнестійкості визначається в стандартних випробуваннях і конкретно виражається як час, потрібний тепловому потоку, що генерується, наприклад, полум'ям пальника чи електричною пічкою, для досягнення протилежної сторони будівельної конструкції при дії на неї потоку при заданій температурі.

Вважається, що будівельна конструкція має задовільну вогнестійкість, якщо вона конкретно може відповідати вимогам одного з таких випробувань:

- тест пожежних дверей: випробування на листах з мінеральних волокон, що визначені в стандарті Німеччини DIN 18089, частина 1;

- поведінка матеріалів і компонентів конструкції, як визначено в стандарті Німеччини DIN 4102. Зокрема, розглядаються: стандарт Німеччини DIN 4102, частина 5, для повномасштабних випробувань, для того щоб визначити клас вогнестійкості, та/або стандарт Німеччини DIN 4102, частина 8, для випробувань зразків на невеликому випробовуваному стенді;

- випробування у відповідності зі стандартним тестом OMI A 754 (18), у якому описані основні вимоги випробувань вогнестійкості для областей застосування типу "MARINE", особливо для суднових перегородок. Ці випробування проводять на зразках великого розміру, у печах розміром 3м x 3м. Можна відзначити, наприклад, випадок сталевих панелі, де необхідною властивістю у випадку пожежі з боку ізоляції є відповідність критерію термічної ізоляції, щонайменше, протягом 60хв.

Подальші подробиці і кращі характеристики винаходу стануть очевидними з наведеного нижче опису кращих варіантів здійснення, які не обмежують винахід.

У таблиці 1, нижче, приведені хімічні склади в масових відсотках для 42 прикладів.

Слід розуміти, що коли сума вмісту всіх компонентів небагато менше чи небагато більше ніж 100%, ця різниця (від 100%) відноситься до малих домішок компонентів, що не аналізуються та/або обумовлені лише наближеннями, прийнятими в області використовуваних аналітичних методів.

Таблиця 1

	Пр.1	Пр.2	Пр.3	Пр.4	Пр.5	Пр.6	Пр.7	Пр.8	Пр.9
SiO ₂	47,7	42,6	44,4	45,2	45,4	43,9	44,2	43,8	46,1
Al ₂ O ₃	18,6	18,1	17,3	17,2	18,1	17,6	17,6	17,6	17,4
CaO	6,2	22,7	21,7	15,3	13,5	15	13,3	14,2	13,2
MgO	7,1	0,2	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Na ₂ O	8,0	6,3	6,0	6,2	6,5	6,40	6,3	6,4	6,3
K ₂ O	5,2	7,4	7,1	7,8	8,1	7,6	7,9	7,9	7,8
Fe ₂ O ₃	7,2	2,5	3	6,6	7,3	8,4	9,8	9,2	8,3
Сума	100	99,8	99,9	98,8	99,4	99,4	99,6	99,6	99,6
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	66,3	60,7	61,7	62,4	63,5	61,5	61,8	61,4	63,5
Na ₂ O+K ₂ O	13,2	13,7	13,1	14	14,6	14,2	14,2	14,3	14,1
(Na ₂ O+K ₂ O)/Al ₂ O ₃	0,71	0,76	0,76	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81
T _{log2,5} (в °C)	1293	1239	1230	1248	1280	1270	1285	1275	1310
T _{lig} (в °C)	1260	1200	1190	1160	1160	1120	1100	1110	1140
T _{log2,5} -T _{lig} , (в °C)	+33	+39	+40	+88	+120	150	185	165	170
T _{відпалу} (В О)	622	658		634	631	618			
Швидкість розчинення при рН=4,5 (у нг/см ² за годину)	≥30	≥30	≥30	107	107	45	≥30	≥30	≥30

[illegible][illegible][illegible]

Згідно з цими прикладами, композиції піддають волокнуутворенню, конкретно відповідно до рекомендацій згаданого вище патенту WO 93/02977.

Робочі інтервали композицій, що визначаються за різницею $T_{\log 2,5} - T_{\text{lig}}$, цілком позитивні й істотно перевищують 50°C чи навіть 100°C, і навіть більше, ніж 150°C.

Усі композиції мають відношення $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ більше ніж 0,5, при високому вмісті оксиду алюмінію, приблизно від 16 до 25%, при дуже високій сумі вмістів $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ і при вмісті лугу, щонайменше, 10%, якщо кількість MgO менше чи дорівнює 5%, і щонайменше, 13%, якщо кількість MgO більше, ніж 5%.

Температури ліквідусу є не дуже високими, істотно меншими чи рівними 1200°C чи навіть 1150°C.

Температура, що відповідає значенню в'язкості $10^{2,5}$ пуаз ($T_{\log 2,5}$), дозволяє застосовувати високотемпературні диски для утворення волокон, особливо в робочих умовах, описаних у заявці WO 93/02977.

Кращими композиціями є конкретно ті композиції, для яких значення $T_{\log 2,5}$ нижче, ніж 1350°C, краще, ніж 1300°C.

Було виявлено, що для композицій, які містять між 0 та 5% оксиду магнію (MgO), особливо таких, що містять, щонайменше, 0,5% MgO та/або менше, ніж 2% чи навіть менше, ніж 1% MgO, і між 10 та 13% лугу, одержують дуже задовільні результати у відношенні фізичних властивостей, особливо робочих інтервалів і швидкостей розчинення (яку випадку таких прикладів: 18, 31, 32 і 33).

Для ілюстрації даного винаходу додаються різні компоненти в ході процесу волокнуутворення шляхом розпилювання їх у зоні, розташованій після зони, в якій з розплавленого скла витягаються волокна, але до зони збору мінеральної вати. Термін «добавки» відноситься до сполук, що додаються в цій зоні розпилювання.

У наведених прикладах з чотирьох композицій, позначених у таблиці як Пр.4, Пр.33, Пр.41 та

Пр.42, утворюються волокна з добавкою і без добавки сполуки на основі фосфору, для того щоб одержати покривала з мінеральної вати.

Контрольне скло, в якому вміст компонентів знаходиться поза межами, обраними для даного винаходу, також піддають волокнуутворенню з добавкою і без добавки сполуки на основі фосфору. Це скло назване «контрольне» і нижче приведений його склад (в процентах по масі): SiO_2 - 65%; Al_2O_3 - 2,1%; Fe_2O_3 - 0,1%, CaO - 8,1%, MgO - 2,4%; Na_2O - 16,4%; K_2O - 0,7%; B_2O_3 - 4,5%.

Слід зазначити, що добавки можуть включати сполуки, які вводять разом чи окремо. У приведених нижче випробуваннях, у таблиці 2, позначених «Тест», добавка включає сполучне на основі смоли, а в деяких прикладах до цього сполучного додають сполуку фосфору, яку розпорошують одночасно зі сполучним. Тест, проведений у відсутності сполучного, з розпилюванням лише сполуки фосфору, позначений як «Тест 14».

Одержані зразки мінеральної вати досліджують і визначають їхню густину (ρ , виражена в кг/м^3) та термічну стабільність. Для виміру термічної стабільності з покривала мінеральної вати відбирають зразки висотою приблизно 25 мм і діаметром 25мм. Стиск цих зразків вимірюють відповідно до методики, визначеної вище під заголовком «Ізольовальні матеріали: термічна стабільність». У таблиці 2 наведені величини ступеня стиску, вимірюваного при 1000°C. Слід розуміти, що термін «відносна товщина» означає залишкову товщину зразка, що виміряна при заданій температурі по відношенню до вихідної товщини зразка при кімнатній температурі. Термін «ступінь стиску» є величиною (1 - «відносна товщина») при заданій температурі.

У таблиці 2 наведені результати проведених випробувань. Для зразків вимірюють такі показники: склад волокна, густина мінеральної вати (ρ) і тип та кількість добавки, що розпорошується. Результат, що визначає термічну стабільність, вимірюваний і наведений у таблиці 2, є ступенем стиску при 1000°C.

Таблиця 2

Тест	Композиція волокна	Густина міне- ральної вати ρ (кг/м ³)	Добавка (у % від ваги вати)					Ступінь стиску при 1000°С (% від почат- кової товщини)
			Сполука фосфору			Сполучне		
			A	B	C	D	E	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тест 1	контрольная	44	0	0	0	2,5	0	90
Тест 2	контрольная	41	0	0	3	2,5	0	85
Тест 3	Пр.4	48	0	0	0	1,5	0	79
Тест 4	Пр.4	48	4	0	0	1,5	0	40
Тест 5	Пр.33	38	0	0	0	1,5	0	79
Тест 6	Пр.33	47	0	0	0	2,5	0	77
Тест 7	Пр.33	51	0	0	0	1,5	0	72
Тест 8	Пр.33	66	0	0	0	1,5	0	71
Тест 9	Пр.33	42	3	0	0	2,5	0	37
Тест 10	Пр.33	42	4,4	0	0	2,5	0	26
Тест 11	Пр.33	42	0	3	0	2,5	0	28
Тест 12	Пр.33	52	0	0	1	2,5	0	35
Тест 13	Пр.33	80	0	0	1,5	2,5	0	26

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тест 14	Пр.33	65	0	0	3	0	0	17
Тест 15	Пр.33	33	0	0	3	1,5	0	35
Тест 16	Пр.33	44	0	0	3	2,5	0	18
Тест 17	Пр.33	76	0	0	3	1,5	0	17
Тест 18	Пр.33	91	0	0	3	1,5	0	17
Тест 19	Пр.33	90	0	0	5	1,5	0	15
Тест 20	Пр.33	100	0	0	5	1,5	0	14
Тест 21	Пр.41	63	0	0	0	1,6	0	72
Тест 22	Пр.41	48	0	0	0	0	1,6	77
Тест 23	Пр.41	56	0	0	3	1,6	0	22
Тест 24	Пр.41	57	0	0	3	0	1,6	20
Тест 25	Пр.42	90	0	0	0	2,5	0	48
Тест 26	Пр.42	110	0	0	1,5	2,5	0	33

Для ілюстрації способу визначають ступінь стиску при 1000°C, і на Фіг. представлена зміна вимірюваної відносної товщини зразків мінеральної вати в залежності від температури в інтервалі від 500 до 1000°C. Як видно з Фіг., зразок, позначений як «Тест 6», раптом стискується при температурі вище 700°C-750°C, причому при температурі вище 880°C відносна товщина менше ніж 25%. Такий зразок вважається термічно нестабільним, тому що його ступінь стиску при 1000°C приблизно дорівнює 75%. На відміну від цього зразка, зразки, позначені на Фіг. як «Тест 10», «Тест 11» і «Тест 16», зазнають помірного стиску при температурі вище 700°C-750°C і потім при температурі близько 900°C стиск зразків стабілізується. Отже, можна сказати, що в них є «плато стиску». Ці три зразки («Тест 10», «Тест 11» і «Тест 16») мають ступінь стиску 26%, 28% і 18%, відповідно. Оскільки ці величини ступеня стиску менше ніж 50%, мінеральні вати, з яких узяті ці зразки, вважаються термічно стабільними.

У зоні розпилення вводяться добавки двох типів:

- сполучні агенти на основі смоли, добре відомі в області мінеральної вати. Функцією цих сполучних є надання покривалу з мінеральної вати бажаної механічної міцності. В даних випробуваннях досліджені два сполучних: сполучне на основі фенолоформальдегідної смоли із сечовиною (стандартне сполучне), посилення на зразок D у таблиці 2, і сполучне на основі меламіну, посилення на зразок E у таблиці 2, відоме як таке, що забезпечує підвищену термічну стабільність;

- сполуки фосфору, переваги яких будуть продемонстровані у відношенні поліпшення чи збільшення термічної стабільності мінеральної вати, що складається з волокон композиції відповідно до винаходу.

В таблиці 2 представлені три сполуки фосфору:

- непостійний антипірен (уповільнювач полум'я), відомий під торговою маркою "FLAMMETIN UCR-N", виробництво фірми Thor Chemie. Ця сполука позначена як B в таблиці 2. Цей продукт використовують для забезпечення пожежної безпеки тканин з бавовни, целюлози і на основі поліефірів. Вона містить фосфати амонію. Можна оцінити, що вміст фосфору в цьому продукті, виражений у ви-

гляді P_2O_5 , складає приблизно 40% від маси продукту;

- антипірен, відомий під торговою маркою "FLAMMETIN TL 861-1", виробництво фірми Thor Chemie. Це сполука позначена як A в таблиці 2. Цей продукт складається із суміші приблизно від 30 до 40% FLAMMETIN UCR-N (A) і органічної речовини (конкретно, акрилового типу), вміст фосфору, виражений у вигляді P_2O_5 , складає приблизно від 15 до 20% від маси продукту. Ці два продукти, A та B, призначені для використання в тканинах і, крім того, включають спінювальну речовину, вологопоглинач (і в дуже малих кількостях, змочувальний агент, диспергатор, отверджувач, зм'якшувач і фермент). Вони входять до складу рецептур, що спучуються, особливо завдяки утворенню шару захисної піни;

- сполука фосфору, позначена як C в таблиці 2, а саме дигідрофосфат амонію (скорочено ДФА). З цією сполукою вносять приблизно 55 % мас. фосфору, вираженого як P_2O_5 .

Приведені в таблиці 2 результати демонструють, що:

- додавання сполуки фосфору, у якій вміст фосфору, виражений як P_2O_5 , складає між 0,2 та 0,5%, дозволяє одержати термічно стабільну мінеральну вату, волокна якої мають склад, що відповідає інтервалу складів, обраному для даного винаходу;

- мінеральна вата, волокна якої мають склад, що не відповідає обраному інтервалу складів, не мають термічної стабільності навіть при додаванні сполуки фосфору в кількості, що відповідає винаходу (див. «Тест 2»);

- при 1000°C ступінь стиску мінеральної вати, що включає в себе волокна відповідно до винаходу, зменшується, коли зростає вміст P_2O_5 . Однак, вплив сполуки фосфору є дуже значим навіть при низькому вмісті P_2O_5 : у випадку Тесту 12 кількість P_2O_5 становить близько 0,5%, а у випадку Тестів 9, 13 і Тесту 26 воно приблизно дорівнює 0,8%. Крім того, необхідно відзначити, що вплив фосфору досягає межі при вмісті P_2O_5 приблизно від 2 до 3% (порівняйте Тести 19 і 20);

- сполучне має дуже слабкий вплив на термічну стабільність мінеральної вати відповідно до винаходу, і відмінні результати виходять навіть при відсутності сполучного (Тест 14).

Серед переваг винаходу вказана можливість використання дуже простих сполук фосфору, які відрізняються від композицій, що спучуються. Таким чином, досягається дуже значна перевага за витратами, причому необхідно мати справу з набагато меншою кількістю матеріалу. Крім того, було продемонстровано, що сполуки фосфору, які легко розкладаються з утворенням фосфорної кислоти, змішуються зі сполучними агентами, що традиційно використовуються у виробництві мінеральної вати, таким чином, забезпечується можливість одночасного розпилення сполучного і сполуки фосфору, здатної реагувати зі скляними волокнами відповідно до винаходу.

Були досліджені зразки мінеральної вати, одержані після випробувань термічної стабільності, тобто після їхнього нагрівання до температури 1000°C.

Відзначено, що волокна зразків мінеральної вати відповідно до винаходу відносно краще захищені і що вони не розплавлялися.

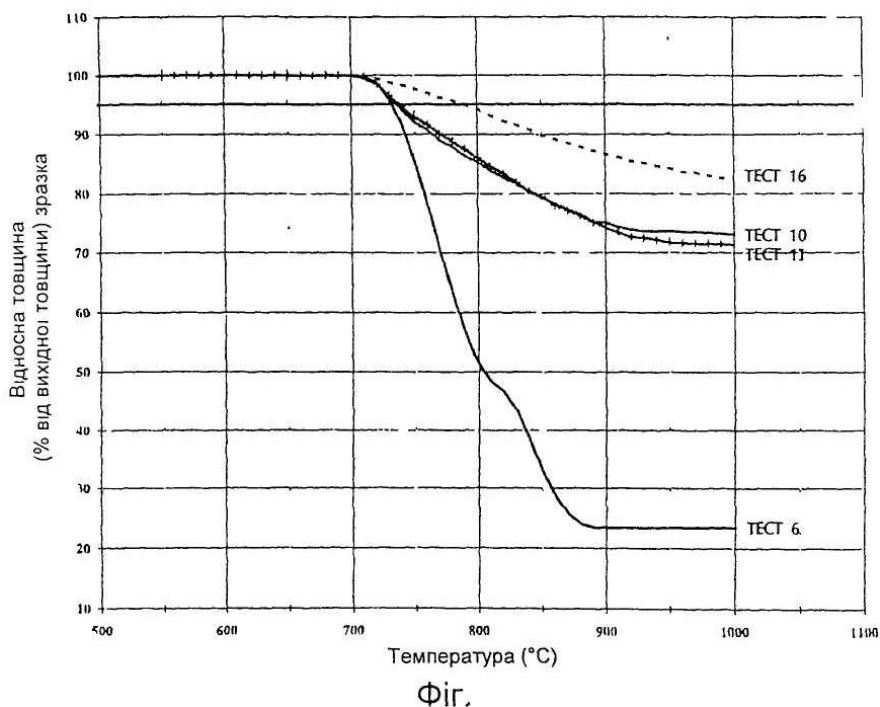
В дослідженнях з використанням мікроаналітичних методик, особливо сканувальної електронної мікроскопії з елементним аналізом (СЕМА) і мас-спектрометрії вторинних іонів (іонна проба, MSBI) продемонстровано, що на поверхні волокон знаходиться майже безперервне покриття. Звичайно це покриття має товщину від 0,01 до

0,05мкм. До його складу в основному входять фосфор і кальцій. У деяких зразках відзначена наявність магнію та/або феруму.

Також було виявлено, що в зразках волокна після нагрівання до температури 600°C є покриття того ж типу, що існує при температурах нижче 1000°C.

Не бажаючи зв'язувати себе з науковою теорією, автори вважають ймовірним, що сполука фосфору, особливо вище 1000°C, виділяє фосфорну кислоту та/або фосфорний ангідрид, які починають реагувати з волокнами композиції відповідно до винаходу. У випадку цих композицій, високий вміст у них лугу може відігравати роль при компенсації заряду алюмінію, який також присутній у великій кількості. Атомна рухомість лужноземельних елементів відповідно може бути вище рухомості цих елементів в інших композиціях скла. Потім ці відносно рухомі лужноземельні елементи будуть здатні взаємодіяти з фосфорною кислотою чи фосфорним ангідридом з утворенням вогнетривких сполук, головним чином, фосфатів лужноземельних елементів, і в такий спосіб будуть забезпечувати відмінну термічну стабільність мінеральної вати відповідно до винаходу.

Краще, мінеральна вата відповідно до винаходу є придатною для всіх звичайних областей застосування скловолокна й азбесту.



Фіг.