



УКРАЇНА

(19) UA (11) 93372 (13) C2
(51) МПК (2011.01)
C03C 13/00
C03C 25/00
C03C 25/24 (2011.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) МІНЕРАЛЬНА ВАТА, СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ ТА ІЗОЛЯЦІЙНИЙ ВИРІБ, ЯКИЙ МІСТИТЬ МІНЕРАЛЬНУ ВАТУ

1

(21) а200712060
(22) 31.03.2006
(24) 10.02.2011
(86) PCT/FR2006/050283, 31.03.2006
(31) 0550862
(32) 01.04.2005
(33) FR
(46) 10.02.2011, Бюл.№ 3, 2011 р.
(72) ДУС ЖЕРОМ, FR, ЕСПІАР ФІЛІПП, FR, ДЮПУІ ВАЛЕРІ, FR
(73) СЕН-ГОБЕН ІЗОВЕР, FR
(56) EP 1265821 A, 18.12.2002
US 5968648 A, 19.10.1999
US 2004033747 A1, 19.02.2004
FR 2797867 A, 02.03.2001

(57) 1. Мінеральна вата, здатна розчинятися в фізіологічному середовищі, яка містить волокна, хімічний склад яких включає в себе наступні компоненти в межах, визначених нижче, мас. %:

SiO ₂	від 35 до 75
Al ₂ O ₃	до 12
CaO	до 30
MgO	до 20
Na ₂ O	до 20
K ₂ O	до 10
B ₂ O ₃	до 10
Fe ₂ O ₃	до 5
P ₂ O ₅	до 3,

причому вищезазначена мінеральна вата також містить щонайменше одну сполуку фосфору, яка **відрізняється** тим, що сполука фосфору має молекулу, в якій атом або атоми фосфору зв'язаний(і) з щонайменше одним атомом вуглецю безпосередньо або за допомогою атома кисню.

2. Мінеральна вата за п. 1, яка містить щонайменше одну сполуку фосфору, вибрану з:

а) сполуки, що має молекулу, яка містить єдиний атом фосфору, зв'язаний щонайменше з одним атомом вуглецю, тільки за допомогою атома кисню;

б) сполуки, що має молекулу, яка містить єдиний атом фосфору, зв'язаний безпосередньо щонайменше з одним атомом вуглецю.

3. Мінеральна вата за п. 2, яка містить щонайменше одну сполуку фосфору (а), вибрану з: складно-

2

го моно-, ди- або триєфіру фосфорної кислоти, або незаміщеного складного ефіру фосфонової або фосфінової кислоти, причому вуглецевмісні групи вищезгаданих складних ефірів являють собою алкільні, арильні, алкенільні, алкінільні, ацильні або гідроксіалкільні сполуки, які можуть бути олігомерної або полімерної природи і/або містити один або декілька гетероатомів, вибраних з N, O або S.

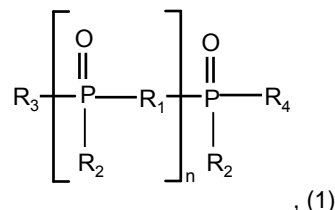
4. Мінеральна вата за п. 2, яка містить щонайменше одну сполуку фосфору (б), вибрану з фосфонової та фосфінової кислот або їх ефірів, щонайменше частково заміщених, причому різні вуглецевмісні групи згаданих сполук являють собою алкільні, арильні, алкенільні, алкінільні, ацильні або гідроксіалкільні сполуки, які можуть бути олігомерної або полімерної природи і/або містити один або декілька гетероатомів, вибраних з N, O або S.

5. Мінеральна вата за п. 1, яка містить щонайменше одну сполуку фосфору, складену з декількох сполук типу (а) або (б) за будь-яким з пп. 2-4, однакових або різних, зв'язаних між собою ковалентними зв'язками.

6. Мінеральна вата за п. 5, яка містить щонайменше одну сполуку фосфору, що має олігомерну або полімерну молекулу, кількість складових ланок якої знаходиться переважно в інтервалі від 2 до 100, зокрема від 2 до 50, навіть від 2 до 10.

7. Мінеральна вата за п. 5 або 6, яка містить щонайменше одну сполуку фосфору, що містить більшість атомів фосфору, зв'язаних між собою за допомогою вуглецевмісних частинок.

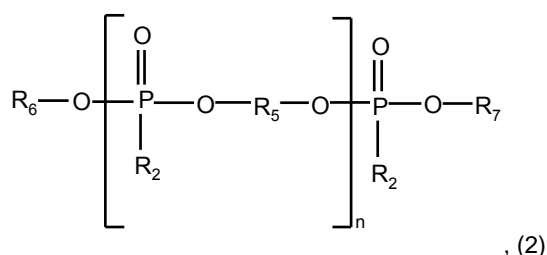
8. Мінеральна вата за п. 7, яка містить щонайменше одну сполуку фосфору, яка представлена наступною загальною формулою (1):



в якій:

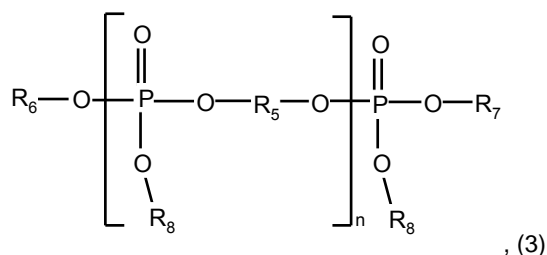
(19) UA (11) 93372 (13) C2

- n знаходиться в інтервалі від 1 до 100, переважно від 1 до 50, зокрема від 2 до 10,
 - замісники R_1 - R_4 являють собою, здебільшого, вуглецевмісні частинки, однакові або різні, переважно, алкільного, арильного, алкенільного, алкінільного, ацильного або гідроксіалкільного типу, можливо розгалужені, які можуть бути олігомерної або полімерної природи і/або містити один або декілька гетероатомів, вибраних з N, O, S або P.
 9. Мінеральна вата за п. 8, яка містить щонайменше одну сполуку фосфору, яка являє собою олігомер або полімер, типу складного полієфіру фосфорової кислоти наступної загальної формули (2):



в якій:

- довжина n ланцюга знаходиться в інтервалі від 1 до 100, переважно від 1 до 50, зокрема від 2 до 10,
 - замісники R_2 і R_5 - R_7 являють собою, здебільшого, вуглецевмісні частинки, однакові або різні, переважно алкільного, арильного, алкенільного, алкінільного, ацильного або гідроксіалкільного типу, можливо розгалужені, які можуть бути олігомерної або полімерної природи і/або містити один або декілька гетероатомів, вибраних з N, O, S або P.
 10. Мінеральна вата за п. 8, яка містить щонайменше одну сполуку фосфору, що являє собою олігомер або полімер, типу полікислоти або складного полієфіру фосфорної кислоти наступної загальної формули (3):



в якій:

- довжина n ланцюга знаходиться в інтервалі від 1 до 100, переважно від 1 до 50, зокрема від 2 до 10,
 - замісники R_5 - R_8 являють собою, здебільшого, вуглецевмісні частинки, однакові або різні, переважно, алкільного, арильного, алкенільного, алкі-

нільного, ацильного або гідроксіалкільного типу, можливо розгалужені, які можуть бути олігомерної або полімерної природи і/або містити один або декілька гетероатомів, вибраних з N, O, S або P.

11. Мінеральна вата за будь-яким з пп. 4-10, що містить щонайменше одну сполуку фосфору, яку одержують реакцією етерифікації або переетерифікації між кислотами або складними ефірами, відповідно фосфорової і фосфорної кислот, і багатоатомними спиртами, зокрема діолами, багатоосновними кислотами, зокрема двоосновними кислотами або епоксисполуками.

12. Мінеральна вата за п. 11, яка містить щонайменше одну сполуку фосфору, яку одержують реакцією між мелясою та фосфорною або фосфоровою кислотами або складними ефірами фосфорної або фосфорової кислот.

13. Мінеральна вата за будь-яким з пп. 1-12, в якій вміст сполуки фосфору, виражений з розрахунку на масу атомів фосфору, змінюється від 0,0005 %, зокрема від 0,01 % до 1 %, зокрема менше 0,5 % від загальної маси волокон.

14. Спосіб одержання мінеральної вати за будь-яким з пп. 1-13, який включає стадію формування волокон, потім стадію нанесення, зокрема, розпиленням розчину на поверхню вищезазначених волокон або просоченням розчином щонайменше однієї сполуки фосфору.

15. Теплоізоляційний і/або звукоізоляційний виріб, який містить щонайменше одну мінеральну вату за будь-яким з пп. 1-13.

16. Конструкційний елемент типу "сандвіч", який містить мінеральну вату за будь-яким з пп. 1-13 як ізоляційну серцевину між двома металевими боковими стінками.

17. Застосування щонайменше однієї молекули, в якій атом або атоми фосфору зв'язаний(і) з щонайменше одним атомом вуглецю, безпосередньо або за допомогою атома кисню, як засобу для поліпшення механічних властивостей після старіння у вологому середовищі мінеральних ват, які містять волокна, хімічний склад яких включає наступні компоненти в межах, визначених нижче, мас. %:

SiO ₂	від 35 до 75
Al ₂ O ₃	до 12
CaO	до 30
MgO	до 20
Na ₂ O	до 20
K ₂ O	до 10
B ₂ O ₃	до 10
Fe ₂ O ₃	до 5
P ₂ O ₅	до 3.

Даний винахід стосується галузі штучних мінеральних ват. Більш конкретно, він стосується скловат, призначених для введення в теплоізоляційні і/або звукоізоляційні матеріали.

Мінеральні вати здатні, при дотриманні певних геометричних критеріїв в термінах діаметра і/або довжини, проникати при вдиханні в організм і, зок-

рема, в легені, іноді аж до альвеол легень. Щоб уникнути будь-якої патогенної небезпеки, пов'язаної з можливим накопиченням волокон в організмі, представляється необхідним піклуватися про те, щоб волокна мали низьку "біостійкість", тобто могли б бути легко і швидко видалені з організму. Хімічний склад волокон є основним параметром,

який впливає на згадану здатність бути таким, що швидко виводиться з організму, оскільки він грає величезну роль у впливі на швидкість розчинення волокон у фізіологічному середовищі. Отже, мінеральні вати, які мають високі швидкості розчинення в фізіологічному середовищі ("біорозчинні"), були розроблені та описані у відомому рівні техніки.

Основна складність полягає, проте, в збільшенні швидкості розчинення волокон у фізіологічному середовищі, все ще зберігаючи хороші споживчі властивості кінцевого продукту, зокрема, механічну міцність і постійність згаданої механічної міцності при старінні у вологому середовищі. Згадана остання властивість є особливо критичною і делікатною, оскільки два критерії, вологостійкість і біорозчинність, є з багатьох точок зору суперечливими, оскільки вони обидва стосуються здатності розчинятися переважним чином у водному середовищі.

Вимоги в термінах стійкості у вологому середовищі є все більш і більш жорсткими в численних застосуваннях, зокрема, в галузі скловат, які використовуються для виготовлення конструкційних елементів, зокрема, панелей, званих "сандвічами", в яких мінеральна вата утворює ізолюючу серцевину між двома металевими боковими стінками (наприклад, зі сталі або алюмінію). Згадані конструкційні елементи використовують, головним чином, для дахів і покрівельних покриттів, стін і зовнішніх стінних покриттів, і стін, перегородок і стель, розташованих всередині коробки будівлі.

Враховуючи множини механічних напруг, яких вони можуть зазнавати, потрібні дуже хороші характеристики міцності на стискання, міцності на відрив або опору зсуву. Крім того, важливо, щоб механічна міцність і, зокрема, міцність на відрив згаданих продуктів, схильних до впливу навколишньої вологості, не зменшувалася б дуже сильно згодом. Згадані різні вимоги, зокрема, точно визначені в проекті стандарту prEN 14509 "Panneau sandwichs autoportants, isolants, double peau a parements metalliques Produits manufactures Specifications" ("Панелі сандвічеві самонесучі, ізолюючі, двосторонні з металевими боковими стінками - Вироби, які виготовляються - Описи").

У міжнародній заявці на патент WO 97/21636 описаний тип мінеральних ват, для яких стійкість до старіння у вологому середовищі поліпшена, завдяки нанесенню на поверхню волокон покриття на основі фосфатів або гідрофосфатів амонію або лужних металів. Однак, дане рішення не позбавлене недоліків. Дійсно, виявилось, що такі фосфоровмісні сполуки призводять до помітного зменшення механічної міцності, зокрема, міцності на стискання і міцності на відрив, волокнистих виробів перед старінням відносно механічної міцності непокритих виробів. Мабуть, кислотність, яка проявляється даними сполуками, ймовірно внаслідок поліпшення характеристик старіння у вологому середовищі, буде проте шкідлива для адгезії між волокнами та апретувальним складом ("зв'язувальним") на основі смоли під час стадії полімеризації цієї останньої.

Таким чином, даний винахід має на меті подолати згадані незручності і поліпшити стійкість до старіння у вологому середовищі мінеральних ват, розчинних у фізіологічному середовищі, все ще зберігаючи їх хороші механічні властивості перед старінням (зокрема, в термінах міцності на стискання і міцності на відрив).

Предметом винаходу є мінеральна вата, здатна розчинятися в фізіологічному середовищі, яка містить волокна, хімічний склад яких включає в себе наступні компоненти в межах, визначених нижче, виражених в масових процентах:

SiO ₂	від 35 до 75
Al ₂ O ₃	від 0 до 12
CaO	від 0 до 30
MgO	від 0 до 20
Na ₂ O	від 0 до 20
K ₂ O	від 0 до 10
B ₂ O ₃	від 0 до 10
Fe ₂ O ₃	від 0 до 5
P ₂ O ₅	від 0 до 3

причому вищевказана мінеральна вата містить, крім того, щонайменше одну сполуку фосфору, яка являє собою молекулу, в якій атом або атоми фосфору зв'язаний(і) з щонайменше одним атомом вуглецю, безпосередньо або за допомогою атома кисню.

Переважно, кожна сполука фосфору являє собою молекулу, в якій атом або атоми фосфору зв'язаний(і) з щонайменше одним атомом вуглецю безпосередньо, або за допомогою атома кисню.

Сполуку фосфору наносять щонайменше на частину поверхні мінеральних волокон і отже вона не є складовою частиною хімічного складу самого скловолокна.

Сполука, або кожна сполука фосфору може бути унітарною молекулою, тобто містити тільки один атом фосфору.

Сполука фосфору згідно з винаходом в такому випадку може бути охарактеризована тим, що єдиний атом фосфору безпосередньо зв'язаний тільки з атомами кисню або водню, тобто зв'язаний з щонайменше одним атомом вуглецю тільки за допомогою атома кисню. Згаданими сполуками, як приклад, є моно-, ди-або триєфіри фосфорної кислоти, або складні ефіри незаміщених фосфонових або фосфінових кислот, причому вуглецевмісні групи згаданих складних ефірів являють собою алкільні, арильні, алкенільні, алкінільні, ацильні або гідроксіалкільні сполуки, які можуть бути олігомерної або полімерної природи і/або містити один або декілька гетероатомів, вибраних з N, O або S.

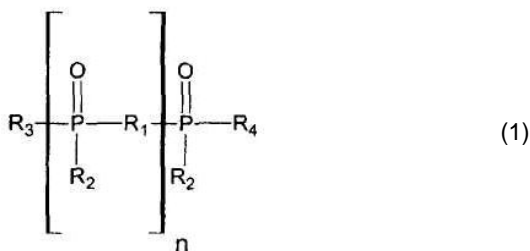
Альтернативно, вона може бути охарактеризована тим, що єдиний атом фосфору безпосередньо зв'язаний з щонайменше одним атомом вуглецю. Такими сполуками є складні ефіри щонайменше частково заміщених фосфонових або фосфінових кислот (тобто, в яких щонайменше один з атомів водню, зв'язаних з атомом фосфору, заміщений вуглецевмісним замісником). Різні вуглецевмісні групи згаданих сполук являють собою алкільні, арильні, алкенільні, алкінільні, ацильні або гідроксіалкільні сполуки, які можуть бути олігомерної або полімерної природи і/або

містити один або декілька гетероатомів, вибраних з N, O або S.

Сполука, або кожна сполука фосфору згідно з винаходом все-таки переважно являє собою молекулу, складену з декількох унітарних сполук, таких як описані перед цим, однакових або різних, зв'язаних між собою ковалентними зв'язками. У такому випадку сполука фосфору являє собою, переважно, молекулу олігомеру або полімеру, тобто її структура може представлятися як повторення структурних ланок. Кількість згаданих структурних ланок знаходиться, переважно, в інтервалі від 2 до 100, зокрема, від 2 до 50, навіть від 2 до 10. У випадку молекули, яка містить декілька атомів фосфору, істотна умова, згідно з якою атоми фосфору зв'язані з атомом вуглецю, повинна розумітися як така, що означає те, що переважна більшість атомів фосфору задовольняють даній умові, розуміється, що у великій молекулі, факт того, що невелика частка атомів фосфору не задовольняє даній умові, не в змозі істотним чином змінити спосіб, яким вирішують технічну проблему.

Таким чином, вона може являти собою сполуку, в якій більшість (навіть вся сукупність) атомів фосфору зв'язані між собою через атом кисню, наприклад, сполуки типу складного полієфіру фосфорної або фосфонові кислоти.

Тим часом, більш вигідно, щоб більшість (навіть вся сукупність) атомів фосфору були б зв'язані між собою за допомогою вуглецевмісної частинки. У такому випадку сполука фосфору містить, переважно, більшість атомів фосфору, зв'язаних між собою групою, яка містить щонайменше один атом вуглецю, причому цей останній може бути зв'язаний безпосередньо, або за допомогою атома кисню щонайменше з одним з атомів фосфору. Така переважна сполука може бути представлена наступною загальною формулою (1):



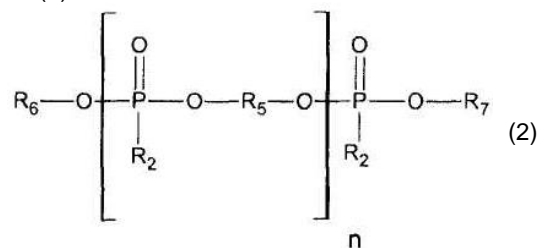
в якій:

- n знаходиться в інтервалі від 1 до 100, переважно, від 1 до 50, зокрема, від 2 до 10;

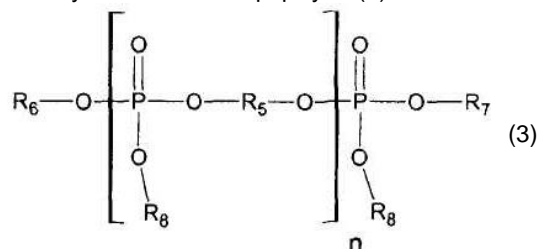
- замісники R₁-R₄ являють собою, у більшості своїй, вуглецевмісні частинки, однакові або різні, переважно, алкільного, арильного, алкенільного, алкінільного, ацильного або гідроксіалкільного типу, можливо розгалужені, які, у відомих випадках, можуть бути олігомерної або полімерної природи і/або містити один або декілька гетероатомів, вибраних серед N, O, S або P. Переважно, щоб щонайменше один зі згаданих замісників, зокрема, замісник R₁, містив атом кисню, зв'язаний з атомом фосфору основного ланцюга.

У випадку, коли два з замісників містять атом кисню, зв'язаний з атомом фосфору основного ланцюга, сполука фосфору являє собою, переважно,

олігомер або полімер, типу складного полієфіру фосфонові кислоти наступної загальної формули (2):



Коли всі замісники містять атом кисню, зв'язаний з атомом фосфору основного ланцюга, інше сімейство переважних сполук фосфору утворене полімерами або олігомерами типу поліфосфорної кислоти або складного полієфіру фосфорної кислоти наступної загальної формули (3):



Для вищевказаних двох останніх типів сполук:

- довжина n ланцюга знаходиться в інтервалі від 1 до 100, переважно, від 1 до 50, зокрема, від 2 до 10;

- замісники R₂ і R₅-R₈ являють собою, в більшості своїй, вуглецевмісні частинки, однакові або різні, переважно, алкільного, арильного, алкенільного, алкінільного, ацильного або гідроксіалкільного типу, у відомих випадках розгалужені, які, у відомих випадках, можуть бути олігомерної або полімерної природи і/або містити один або декілька гетероатомів, вибраних серед N, O, S або P. Кількість атомів вуглецю в кожному заміснику складає, переважно, від 1 до 15, зокрема, від 2 до 10. Велика кількість атомів вуглецю, дійсно, має ту незручність, яка призводить до генерації великої кількості вуглецевмісних радикалів при підйомі температури, у той час як дуже мала кількість атомів вуглецю може призвести до дуже полегшеного гідролізу. Замісники R₆-R₈ рівним чином можуть являти собою атоми водню або основу, яка нейтралізує фосфорну кислоту.

Коли довжина n ланцюга рівна 1, можливо, щоб групи R₅ і R₆ були б зв'язані між собою ковалентно, утворюючи, таким чином, циклічну молекулу. Коли n більше 1, деякі групи R₅, R₆, або R₇ можуть бути зв'язані між собою ковалентно. Переважно сполука фосфору являє собою, таким чином, продукт, який постачається в продаж під маркою AMGARD® CT або CU фірмою Rhodia. Даний продукт являє собою суміш двох складних циклічних ефірів фосфонові кислоти з відповідними номерами CAS 41203-81-0 і 42595-45-9. Перший з них являє собою складний ефір фосфонові кислоти, що відповідає формулі (2) з n=1, при цьому всі групи R₂ і R₇ являють собою метильні групи, групи R₅ і R₆ зв'язані між собою з утворенням єди-

ної алкільної групи, яка містить 6 атомів вуглецю. Другий є складним ефіром того ж типу, однак, з $n=2$, при цьому всі групи R_2 є метильними групами, 2 групи R_5 відповідно зв'язані з групами R_6 і R_7 з утворенням двох C_6 -алкільних груп.

Олігомерні або полімерні сполуки фосфору, представлені досі в формі лінійних або циклічних ланцюжків, можуть бути, рівним чином, у формі зшитих сіток, при цьому різні замісники, в більшості своїй вуглецевмісні, самі можуть бути зв'язані щонайменше з одним іншим атомом фосфору, наприклад, коли дані замісники являють собою багатоатомні спирти або багатоосновні кислоти.

Згадані останні сполуки можуть бути отримані, зокрема, реакціями етерифікації або переетерифікації між кислотами або складними ефірами, відповідно фосфонової і фосфорної кислоти, і багатоатомними спиртами (зокрема, двоатомними спиртами), багатоосновними кислотами (зокрема, двоосновними кислотами) або епоксисполуками. У цьому плані, меляса (побічний продукт очищення цукру) є джерелом багатоатомних спиртів або двоатомних спиртів, особливо привабливим через його низьку вартість. Представляється, що сполуки фосфору згідно з винаходом могли б бути отримані реакцією між мелясою та фосфорною або фосфоновою кислотами або складними ефірами фосфорної або фосфонової кислот, причому дана реакція може навіть здійснюватися шляхом одночасного розпилювання двох продуктів на волокна. Рівним чином, можуть бути застосовані фосфоровмісні крохмалі.

Мінеральна вата згідно з винаходом може, переважно, містити суміш декількох сполук фосфору, таких, як описані перед цим.

Загальною ознакою даних сполук, яка дозволяє кваліфікувати їх як "фосфорорганічні сполуки", є присутність вуглецевмісних сполук в самому фосфоровмісному ланцюжку. У порівнянні з фосфоровмісними сполуками, описаними у відомому рівні техніки, які не містять вуглецевмісних сполук, зв'язаних з ними, здається, не бажаючи бути зв'язаними з будь-якою науковою теорією, що функція кислого буфера сполук згідно з винаходом виявляється більш дифузною у часі і значно менше руйнує зчеплення між волокнами і зв'язувальним на основі смоли при вулканізації згаданого останнього. Таким чином пояснюють найкращі механічні властивості перед старінням, отримані в межах даного винаходу.

Сполука фосфору згідно з винаходом присутня, переважно, в процентному вмісті, більше або рівному 0,05%, зокрема, 0,1% і менше або рівному 5%, зокрема, 3%. Дана кількість відповідає масі сполук фосфору, наведених до загальної маси волокон.

Беручи до уваги масу фосфору в сполуках даного типу, масовий вміст атомів фосфору, наведений до маси волокон, складає, переважно, від 0,0005% до 1%, зокрема, більше або дорівнює 0,01%, і навіть 0,1%, і менше або дорівнює 0,5%.

Описані сполуки фосфору мають ту незручність, що є гідрофільними, може бути корисним додати гідрофобізувальні агенти до вищевказаних сполук або з апретувальним складом для того,

щоб обмежити вологопоглинання кінцевого продукту. Гідрофобізувальні агенти типу силіконів (полісилоксанів) є особливо цінними. Кількість, яка додається, складає, переважно, від 0,01 до 1%, зокрема, від 0,05 до 0,2% мас.

Особливо переважний склад волокон в межах даного винаходу включає в себе наступні компоненти в межах, визначених нижче, виражених в масових процентах:

SiO_2	від 45 до 75
Al_2O_3	від 0 до 10
CaO	від 0 до 15
MgO	від 0 до 15
Na_2O	від 12 до 20
K_2O	від 0 до 10
B_2O_3	від 0 до 10
Fe_2O_3	від 0 до 5
P_2O_5	від 0 до 3

Діоксид кремнію (SiO_2) є елементом, який утворює скляну сітку. Дуже високий вміст робить в'язкість скла дуже високою для того, щоб воно могло б бути розплавлене, гомогенізоване і очищене належним чином, тоді як дуже низький вміст робить скло нестабільним термічно (воно дуже легко розскловується при охолодженні) і хімічно (дуже схильне до руйнування під дією води). Вміст діоксиду кремнію, переважно, більше або дорівнює 50%, навіть 55%, і навіть 60% і менше або дорівнює 70%.

Оксид алюмінію (Al_2O_3) також є елементом, що утворює решітку, який здатний значно збільшити в'язкість скла. Присутній в дуже високих вмістах, він так само впливає негативним чином на розчинність в рідині альвеол легень. Коли його вміст дуже низький, вологостійкість є сильно зниженою. З вказаних різних причин вміст оксиду алюмінію, переважно, більше або дорівнює 1% і менше або дорівнює 5%, зокрема, 3%.

Оксиди лужноземельних металів, головним чином, оксид кальцію (CaO) і оксид магнію (MgO), дозволяють зменшити в'язкість скла при високій температурі і полегшують, таким чином, стадії виготовлення скла, вільного від газоподібних або твердих включень. При заміщенні по відношенню до оксидів лужних металів вони значно поліпшують вологостійкість скла, але на заміну сприяють розсклуванню, роблячи важкими стадії виготовлення волокна. Таким чином, вміст оксиду кальцію, переважно, більше або дорівнює 5%, зокрема, 7% і менше або дорівнює 10%. Що стосується вмісту оксиду магнію, то він, переважно, менше або дорівнює 10%, і навіть 5% і більше або дорівнює 1%, навіть 2%. Інші оксиди лужноземельних металів, такі як оксид барію (BaO) або оксид стронцію (SrO), також можуть бути присутніми в мінеральних ватах згідно з винаходом. Приймаючи до уваги їх високу вартість, вони, проте, переважно присутні в незначних кількостях (крім слідових кількостей, які походять з неминучих домішок у вихідних продуктах).

Оксиди лужних металів, головним чином, оксид натрію (Na_2O) і калію (K_2O), використовують для того, щоб зменшити в'язкість скла при високій температурі і збільшити стійкість до розсклування. Однак, вони виявляються згубними для стійкості

до старіння у вологому середовищі. Таким чином, вміст оксиду натрію, переважно, менше або дорівнює 18% і більше або дорівнює 14%. Вміст оксиду калію, переважно, менше або дорівнює 5%, навіть 2%, і навіть 1%, головним чином, з причин, пов'язаних з доступністю вихідних продуктів.

Оксид бору (B_2O_3) є цікавим для зменшення в'язкості скла і поліпшення біорозчинності волокон. Його присутність призводить, крім того, до поліпшення теплоізоляційних властивостей мінеральної вати, зокрема, знижуючи її коефіцієнт теплопровідності в її випромінюючому компоненті. Крім того, беручи до уваги його високу вартість і його здатність зв'язуватися при високій температурі, що породжує шкідливі виділення і змушує виробничі майданчики оздоблюватися установками для переробки димових газів, вміст оксиду бору, переважно, менше або дорівнює 8%, зокрема, 6% і навіть 5%. У деяких способах здійснення переважним є нульовий вміст.

Кількість оксиду заліза обмежена вмістом менше 5%, внаслідок його впливу на забарвлення скла, але, рівним чином, на здатність скла до розскакування. Високий вміст заліза дозволяє надати мінеральним ватам, типу «мінеральної вовни», стійкості при дуже високих температурах, але робить виготовлення волокна методом внутрішнього центрифугування важким, навіть в деяких випадках неможливим. Вміст оксиду заліза, переважно, менше або дорівнює 3%, і навіть 1%.

Оксид фосфору (P_2O_5) може бути вигідно використаний, зокрема, внаслідок його сприятливого впливу на біорозчинність.

Волокна згідно з винаходом можуть також містити інші оксиди в масових вмістах, які не перевищують, зазвичай, 3%, навіть 2%, і навіть 1%. Серед згаданих оксидів фігурують домішки, які зазвичай вносяться природними або синтетичними вихідними продуктами (наприклад, повторно використовуване скло, зване кальцин), які використовуються в промисловості даного типу (серед таких, що найчастіше зустрічаються, фігурують TiO_2 , MnO , BaO ...). Домішки, такі як ZrO_2 , рівним чином зазвичай вносяться внаслідок часткового розчинення в склі хімічних елементів, які походять з вогнетривких матеріалів, що застосовуються при будівництві печей. Деякі слідові кількості походять також із сполук, які застосовуються при очищенні скла: називають, зокрема, оксид сірки SO_3 , що дуже широко застосовується. Оксиди лужноземельних металів, такі як BaO , SrO , і/або лужних металів, такі як Li_2O , можуть бути включені у волокна згідно з винаходом з власного бажання. Беручи до уваги їх вартість, проте, переважно, що волокна згідно з винаходом їх не містять. Згадані різні оксиди, внаслідок їх низького вмісту, як би там не було, не грають ніякої особливої функціональної ролі, здатної змінити спосіб, внаслідок здійснення якого волокна згідно з винаходом відповідають поставленій проблемі.

Предметом винаходу є також спосіб отримання мінеральних ват згідно з винаходом, що включає в себе стадію формування волокон, потім стадію нанесення, зокрема, розпиленням розчину або

просоченням розчином щонайменше однієї сполуки фосфору на поверхню вищевказаних волокон.

Рівним чином, предметом винаходу є теплоізоляційні і/або звукоізоляційні вироби, які містять щонайменше мінеральну вату згідно з винаходом, зокрема, конструкційні елементи типу «сандвіч», в яких мінеральна вата утворює ізолюючу серцевину між двома металевими боковими стінками (наприклад, зі сталі або алюмінію), причому згадані елементи, у відомих випадках самонесучі, використовують при будівництві внутрішніх або зовнішніх стін, дахів або стель.

Щільність ізоляційних виробів згідно з винаходом складає, переважно, від 40 до 150 кг/м^3 (дана щільність враховує тільки мінеральну вату).

Нарешті, предметом винаходу є застосування щонайменше однієї молекули, в якій атом або атоми фосфору зв'язаний(і) з щонайменше одним атомом вуглецю, безпосередньо або за допомогою атома кисню, для того, щоб поліпшити механічні властивості після старіння у вологому середовищі мінеральних ват, які містять волокна, хімічний склад яких включає в себе наступні компоненти в межах, визначених нижче, виражених в масових процентах:

SiO_2	від 35 до 75
Al_2O_3	від 0 до 12
CaO	від 0 до 30
MgO	від 0 до 20
Na_2O	від 0 до 20
K_2O	від 0 до 10
B_2O_3	від 0 до 10
Fe_2O_3	від 0 до 5
P_2O_5	від 0 до 3

Переваги, які представляються скляними волокнами, згідно з винаходом, будуть краще оцінені через наступні приклади, які ілюструють даний винахід, проте, не обмежуючи його.

Масу розплавленого скла, хімічний склад якого (виражений в масових процентах) представлений в таблиці 1, отримують способом плавлення склавальних вихідних продуктів, застосовуючи як основне джерело енергії електроди, занурені в скляну ванну.

Таблиця 1

Оксид	% мас.
SiO_2	65
Al_2O_3	2
Na_2O	16
K_2O	0,8
CaO	8
MgO	2,8
B_2O_3	4,5
Fe_2O_3	0,2
Домішки	0,7

Вищезгадану масу розплавленого скла потім перетворюють на волокна способом внутрішнього центрифугування, пускаючи в справу відцентрову тарілку, яка включає в себе кошик, який утворює приймальну камеру для розплавленого скла, і периферичну смугу, забезпечену множиною отворів. При приведенні тарілки в обертальний рух навко-

по вертикальній осі розплавлене скло видавлюється під дією відцентрової сили і матеріал, який витікає з отворів, витягують у волокна при сприянні витягувального газового потоку.

Кільце для розпилення апретувального складу розташоване під відцентровими тарілками таким чином, щоб рівномірно розподілити апретувальний склад на скловату, яка щойно утворилася. Апретувальний склад виготовлений, головним чином, на основі фенолоформальдегідної смоли і карбаміду, розбавлених водою перед розпиленням на волокна. Інші типи апретувального складу, зокрема, вільні від формальдегіду, зрозуміло, також можуть бути застосовані, індивідуально або в суміші. Згаданими складами є, наприклад:

- склади на основі епоксидної смоли, типу простого ефіру гліцерину, і нелеткого амінного отверджувача (описані в заявці EP-A-0369848), які можуть, рівним чином, містити прискорювач, вибраний з імідазолів, імідазолінів і їх сумішей,

- склади, які містять багатоосновну карбонову кислоту і багатоатомну спирт, переважно, в поєднанні з каталізатором типу солі лужного металу фосфоровмісної органічної кислоти (описані в заявці EP-A-0990727),

- склади, які містять одну або декілька сполук, що містять карбоксильну і/або β-гідроксіалкіламідну функціональну групу (описані в заявці WO-A-93/36368),

- склади, які містять або карбонову кислоту та алканоламін, або смолу, попередньо синтезовану з карбонової кислоти та алканоламіну, і полімер, який містить карбоксильну групу (описані в заявці EP-A-1164163),

- апретувальні склади, отримані в дві стадії, які полягають у змішуванні ангідриду та аміну в реакційних умовах доти, поки ангідрид не буде істотним чином солюбілізований в аміні і/або не прореагує з ним, потім у додаванні води і завершенні реакції (описані в заявці EP-A-1170265),

- склади, які включають в себе смолу, що містить неpolімерний продукт реакції аміну з першим ангідридом і другим ангідридом, який відрізняється від першого (описані в заявці EP-A-1086932),

- склади, які містять щонайменше одну багатоосновну карбонову кислоту і щонайменше один поліамін,

- склади, які містять співполімери карбонової кислоти і мономерів, що містять спиртові функціональні групи, такі як описані в заявці US 2005/038193,

- склади, які містять багатоатомні спирти і багатоосновні кислоти або поліангідриди кислот, таких як малеїнова кислота, описані, наприклад, в заявці WO 2005/87837 або в патенті US 6706808.

Вказані заявки або патенти EP-A-0369848, EP-A-0990727, WO-A-93/36368, EP-A-1164163, EP-A-1170265, EP-A-1086932, US 2005/038193, WO 2005/87837, US 6706808 включені в дану заявку через посилання, так само, як заявки WO 04/007395, WO 2005/044750, WO 2005/121191, WO 04/094714, WO 04/011519, US 2003/224119, US 2003/224120.

Смоли типу амінопласту (меламіноформальдегідного або сечовино-

формальдегідного) рівним чином можуть бути застосовані в межах винаходу.

Сполуку фосфору додають в апретувальний склад, але вона рівним чином може бути розпилена незалежно, за допомогою другого кільця для розпилення. Різні сполуки фосфору, які застосовуються, являють собою наступні сполуки:

- Порівняльний приклад А не містить сполуки фосфору;

- Дигідрофосфат амонію, у вмісті 0,5% для порівняльного прикладу В1 і 1% для порівняльного прикладу В2. Застосування даної сполуки фосфору для того, щоб поліпшити стійкість до старіння мінеральних волокон, описане, зокрема, в заявці WO 97/21636, згаданій вище;

- Засіб для вогнестійкої обробки під торговою назвою "Exolit OP 550", який виробляється фірмою Clariant GmbH. Будучи на основі олігомеру типу складного поліефіру фосфорної кислоти, його завжди застосовують як засіб для захисту поліуретанів від вогню. Приклади згідно з винаходом С1 і С2 містять його відповідно 1 і 3% по відношенню до загальної маси волокон;

- Засіб для вогнестійкої обробки під торговою назвою "Fyrol PNX", що постачається в продаж фірмою Akzo Nobel, який містить 19% P_2O_5 . Даний засіб являє собою олігомер типу складного поліефіру фосфорної кислоти формули (3), в якій n змінюється в інтервалі від 2 до 20, R_6 , R_7 і R_8 являють собою етильні групи, і R_5 являє собою етиленову групу (номер CAS 184538-58-7). Приклад згідно з винаходом D містить 1% даного засобу;

- Триетилфосфоноацетат (ТЕФА (ТЕРА), CAS №867-13-0), що застосовується зазвичай як реакційноздатний проміжний продукт. Приклад згідно з винаходом E містить 1,5% даної сполуки.

Серед інших прикладів сполук фосфору згідно з винаходом фігурують продукти Budit 341 або 3118F, які постачаються у продаж фірмою Buddenheim. Суміш складних циклічних ефірів фосфонові кислоти, яка постачається в продаж під маркою AMGARD® CT і CU фірмою Rhodia, зокрема, також є цікавою. Даний продукт, який використовується як уповільнювач поширення полум'я для текстильних матеріалів на основі поліефіру, дійсно, має більш високу стійкість, ніж продукт Exolit OP 550, при температурі сушильної шафи і дозволяє таким чином набути кращих механічних властивостей перед старінням. Вміст P_2O_5 в даному продукті складає близько 20%.

Мінеральну вату, апретовану таким чином, збирають на стрічковий транспортер, забезпечений внутрішніми всмоктувальними камерами, які дозволяють утримувати мінеральну вату в формі повсті або полотна на поверхні транспортера. Транспортер рухається потім в сушильній шафі, де протікає поліконденсація апретувальної смоли. Виготовлений ізоляційний продукт являє собою панель з щільністю порядку 80 кг/м^3 .

Наступні механічні випробування проводять з моменту закінчення виготовлення виробу, перед будь-яким випробуванням на старіння.

Випробування на міцність на стискання

Випробування на міцність на стискання здійснюють згідно зі стандартом NF EN 826, що полягає

в прикладанні напруги стискання за допомогою силової машини до зразка з поверхнею $200 \times 200 \text{ мм}^2$. Міцність на стискання дається тиском (в кПа), який відповідає деформації 10%.

Випробування на міцність на відрив

Випробування на міцність на відрив здійснюються згідно з принципами стандарту NF EN 1607. Воно полягає в тому, що зразок з поверхнею $200 \times 200 \text{ мм}^2$, вклеєний між двома дерев'яними пластинками, піддають розтягувальній нарузі по осі, перпендикулярній поверхні пластин, до розриву зразка.

Таблиця 2 об'єднує результати згаданих різних випробувань, при цьому вихідні міцності (тобто, перед старінням у вологому середовищі) на стискання і на відрив виражена в процентах відносно стандартного рівня порівняльного зразка А, взятого довільно за 100%.

Таблиця 2

		Міцність на стискання	Міцність на відрив
Порівняльні приклади	A	100%	100%
	B1	81%	
	B2	63%	73%
Приклади згідно з винаходом	C1	87%	99%
	C2	100%	
	D	91%	
	E	94%	110%

Отримані результати ясно показують, що додавання відомих неорганічних фосфатів існуючого рівня техніки сильно погіршує характеристики міцності на стискання і на відрив мінеральної вати, тим більше, що вміст в них таких фосфатів є значним.

Додавання сполук фосфору згідно з винаходом дозволяє мінімізувати втрати вихідної механічної міцності в порівнянні з непокритими виробами, і навіть несподівано покращити їх вихідну міцність на відрив (Прикл. Е).

Сандвічеві панелі, які містять мінеральну вату, склад якої відповідає описаним раніше прикладам А (порівняльний), В1 (порівняльний), С1, С2 і D,

піддаються випробуванню на міцність на відрив після старіння у вологому середовищі, описаному в проєкті стандарту prEN 14509 "Panneau sandwichs autoportants, isolants, double peau a parements metalliques Produits manufactures Specifications" ("Панелі сандвічеві самонесучі, ізолюючі, двосторонні з металевими боковими стінками - Вироби, які виготовляються - Описи"). Сандвічеві панелі поміщують на 28 днів в кліматичну камеру з температурою 65°C і 100%-вою відотною вологістю, втрата міцності на відрив після старіння не повинна перевищувати 60%. У таблиці 3 представлені результати, виражені в термінах втрати (у процентах) міцності на відрив.

Таблиця 3

Посилання	Втрата після старіння (%)
A	80-85%
B1	65%
C1	44%
C2	20%
D	<40%

Дві мінеральні вати, одна - згідно з прикладом С1, інша - згідно з тим же прикладом, але в яку був доданий силікон, в цьому випадку водний розчин полідиметилсилоксану, який постачається в продаж під маркою Dow Corning® 1581 на рівні 0,1% мас, були піддані випробуванням з частковим зануренням у воду згідно зі стандартом NF EN 1609.

За відсутності силікону вологопоглинання складало $1,47 \text{ кг/м}^3$, тоді як воно впало до $0,4 \text{ кг/м}^3$ в присутності силікону. Проте, на результати випробувань на міцність на стискання і міцність на відрив (до і після старіння у вологому середовищі) не впливає присутність силіконів.

Таким чином, застосування мінеральної вати згідно з винаходом дозволяє отримати відмінні результати в термінах старіння. Поліпшення в порівнянні з мінеральною ватою, яка не містить сполук фосфору, є сенсаційним, тоді як спостерігають, рівним чином, виразне поліпшення у порівнянні з мінеральною ватою, покритою відомими неорганічними сполуками фосфору існуючого рівня техніки.