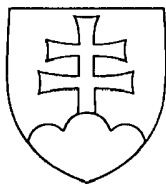


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 12.08.93
(31) Číslo prioritnej prihlášky: P 299472
(32) Dátum priority: 25.06.93
(33) Krajina priority: PL
(40) Dátum zverejnenia: 08.01.97
(86) Číslo PCT: PCT/PL93/00012, 12.08.93

(21) Číslo dokumentu:

1614-95

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶ :

C 08K 3/00
C 08L 67/06

(75) Prihlasovateľ a pôvodca vynálezu: Cyrkiewicz Marcell, Łódź, PL;
Herling Erwin, New York, NY, US;
Kleszczewski Jacek, Łódź, PL;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob prípravy keramiky podobných materiálov a keramiky podobné materiály**

(57) Anotácia:

Spôsob vychádza z viazania anorganického plniva vo forme suchej zmesi s veľkosťou častíc až do 25 μm, obsahujúcej v objemových pomeroch 1:0,66 až 1,52 odpadovej fosfosadry a magnetitu alebo sklotvorné oxidy, pomocou nenasýtenej polyesterovej živice v množstve 45 až 220 objemových dielov na 100 objemových dielov plniva. Použitie magnetitu umožňuje pripraviť materiály s magnetickými vlastnosťami, zatiaľ čo sklotvorné oxidy dovoľujú prípravu materiálov, ktoré účinne pohlcujú röntgenové žiarenie s energiou 45 až 55 keV a tvrdé žiarenie s energiou 0,6 až 1,25 MeV. Ak sa do surovínovej zmesi pridá expandačná prísada, získava sa expandovaný materiál, ktorý má úplne uzavreté póry a je vhodný predovšetkým v stavebníctve. Výsledné materiály sa vyznačujú dobrou adhéziou ku kovu, plastom, sklu, drevu a betónu a ľahko sa s nimi spájajú počas polymerizácie alebo po ukončení polymerizácie použitím predpolymerizovanej živice ako spojiva.

- 1 -

Spôsob prípravy keramike podobných materiálov a keramike podobné materiály.

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu prípravy keramike podobných materiálov a uvedeným spôsobom pripravených materiálov podobných keramike, vhodných na výrobky s magnetickými vlastnosťami ako aj na výrobky pohlcujúce tvrdé a röntgenové žiarenie a tiež na tovar s izolačnými vlastnosťami, použiteľnými najmä v stavebníctve, pretože majú veľmi nízku schopnosť pohlcovať vlhkosť z okolia.

Doterajší stav techniky

Sú známe viaceré spôsoby väzby anorganických plnív, vrátane fosfosadry, pomocou syntetických polymérov vo vodných systémoch, ako sa opisuje v poľských patentoch č. 113 573 a 147 599, na prípravu zmesí, použiteľných na dlážky alebo ako surovina na štukatúry. Nedostatkom uvedených postupov je, že výsledné produkty sú značne krehké a pórovité a preto majú aj vysokú nasiakavosť. Z iného hľadiska je nevýhodné, že polymerizácia v uvedených spôsoboch prebieha malou rýchlosťou, čo vylučuje možnosť využitia extrúzných alebo injekčných vstrekovacích spôsobov tvarovania. Z poľskej patentovej prihlášky číslo 283 240 je známy spôsob na prípravu keramike podobných plastov, vznikajúcich väzbou odpadovej fosfosadry polyesterovou živicom v nevodnom prostredí, obsahujúcom urýchľovač, vytvrdzovač agent a v prípade nutnosti aj acetón. Výsledný materiál je vhodný na spracovanie na rôzne výrobky extrúziou alebo injekčným vstrekaním a vyznačuje sa dobrou mechanickou pevnosťou ako aj nízkym pohlcovaním vody alebo oleja.

Podstata vynálezu

Prekvapujúco sa zistilo, že použitie zmesných anorganických plnív, obsahujúcich odpadnú fosfosadru, osobitne

fosfosadru zo spracovania apatitu, a ďalšie anorganické zlúčeniny ako sú oxidy kovov alebo soli, vo forme fyzikálne zhomogenizovanej zmesi s veľkosťou častíc nepresahujúcou 25 μm a viazaním tohto plniva nenasýtenými polyesterovými živiciami v nevodnom prostredí umožňuje pripraviť keramike podobné materiály s určitými vlastnosťami. Tieto materiály sa môžu ľahko tvarovať, tiež odlievaním a strojne obrábať. Zistilo sa tiež, že pridaním látok uvoľňujúcich oxid uhličitý k zmesi odpadnej fosfosadry a nenasýtenej polyesterovej živice sa môže pripraviť expandovaný materiál, podobný keramickému materiálu.

Spôsob prípravy keramike podobných materiálov s magnetickými vlastnosťami, väzbou anorganického plniva syntetickou živicom v bezvodom systéme podľa tohto vynálezu pozostáva z uskutočnenia spôsobu v niekoľkých stupňoch. V prvom stupni sa odpadná fosfosadra zahrieva pri teplote nie nižšej ako 177 °C najmenej 1 hodinu, v druhom stupni sa pripraví fyzikálne zhomogenizovaná suchá zmes s veľkosťou častíc do 25 μm , pozostávajúca z odpadnej fosfosadry a magnetitu v objemovom pomere 1 : 0,66 až 1,52. V treťom stupni sa potom pripravená suchá zmes v množstve 100 objemových dielov pridá za nepretržitého miešania počas 0,2 až 4,8 hodín k 50 až 240 objemovým dielom nenasýtenej polyesterovej živice, obsahujúcej do 8 % (objemových) urýchľovača ako je naftenát kobaltu, potom sa do zmesi pridá až do 23 objemových dielov organického riedidla, ako je acetón alebo styrén, na udržanie viskozity zmesi na úrovni nie vyššej ako 4 230 mPa.s, potom sa pridá 3 až 20 objemových dielov vytvrdzovača, prednostne vo forme roztoku o koncentrácii 20 až 40 % (objemových) peroxidu cyklohexanonu alebo benzoylperoxidu v dibutylftaláte a po ukončení polymerizácie sa získa keramike podobný materiál s magnetickými vlastnosťami.

Keramike podobný materiál s magnetickými vlastnosťami, obsahujúci anorganické plnivo a syntetickú živicu podľa tohto vynálezu obsahuje po spracovaní vždy na každých 50 objemových dielov fosfosadry 33 až 76 objemových dielov magnetitu, 46 až 220 objemových dielov nenasýtenej polyesterovej

živice a do 46 objemových dielov acetónu alebo styrénu.

Spôsob prípravy keramike podobného materiálu, ktorý účinne pohlcuje röntgenové žiarenie s energiou 45 až 55 keV a tvrdé žiarenie s energiou 0,6 až 1,25 MeV, viazaním anorganického plniva syntetickou živicom v nevodnom prostredí podľa tohto vynálezu zahrnuje vykonanie spôsobu v niekoľkých stupňoch. V prvom stupni sa odpadná fosfosadra zahrieva pri teplote nie nižšej ako 177 °C najmenej 1,2 hodiny, v druhom stupni sa pripraví fyzikálno zhomogenizovaná suchá zmes s veľkosťou častíc do 20 μm , pozostávajúca z odpadnej fosfosadry a zo sklotvorných oxidov v objemovom pomere 1 : 0,76 až 1,42. Sklotvorné oxidy pozostávajú hlavne z 81 % (hmotnostných) oxidu olova, 11,5 % (hmotnostných) oxidu kremičitého a 2,6 % (hmotnostných) oxidu bárnateho. V treťom stupni sa suchá zmes v množstve 100 objemových dielov pridá za nepretržitého miešania počas najmenej desiatich minút k 50 až 240 objemovým dielom nenasýtenej polyesterovej živice, obsahujúcej do 8 % (objemových) urýchľovača ako je naftenát kobaltu, potom sa na udržanie viskozity na úrovni nie vyššej ako 4230 mPa.s pridá až do 23 objemových dielov organického riedidla, ako je acetón alebo styrén, potom sa pridajú 3 až 20 objemové diely vytvrdzovača, prednostne vo forme roztoku s koncentráciou 20 až 40 objemových percent peroxidu cyklohexanonu alebo benzoylperoxidu v dibutylftaláte. Po ukončení polymerizácie sa získa žiarenie pohlcujúci a keramike podobný materiál. Dosky o hrúbke 25 mm, vyrobené z tohto materiálu, sa vyznačujú schopnosťou pohlcovať röntgenové žiarenie energie 45 až 55 keV podobne, ako olovené platne s hrúbkou 1,1 mm, ďalej schopnosťou pohlcovať tvrdé žiarenie s energiou 0,6 až 1,25 MeV podobne, ako olovené dosky s hrúbkou 6,5 mm.

Keramike podobný materiál, pohlcujúci röntgenové žiarenie s energiou 45 až 55 keV a tvrdé žiarenie s energiou 0,6 až 1,25 MeV, obsahujúci podľa tohto vynálezu anorganické plnivo a syntetickú živicu po spracovaní v pomere vždy na každých 50 objemových dielov fosfosadry 38 až 71 objemových dielov sklotvorných oxidov, 46 až 220 objemových dielov ne-

nasýtenej polyesterovej živice a až do 23 objemových dielov acetónu alebo styrénu, pričom sklotvorné oxidy zahŕňujú najmä 81 % (hmotnostných) oxidu olova, 11,5 % (hmotnostných) oxidu kremičitého a 2,6 % (hmotnostných) oxidu bárnateho.

Spôsob prípravy expandovaného, keramike podobného materiálu prídavkom expandačnej prísady k anorganickému plnivu, viazanému syntetickou živicom podľa tohto vynálezu; uvedený spôsob prípravy vychádza zo surovinovej zmesi, získanej viazaním 100 objemových dielov odpadovej fosfosadry, vopred zahrievanej pri teplote nie nižšej ako 172 °C počas najmenej 1,3 hodiny, s 60 až 270 objemovými dielmi nenasýtenej polyesterovej živice, obsahujúcej do 8 % (objemových) urýchľovača, ako je naftenát kobaltu a ďalej, ak sa vyžaduje, organické riedidlo ako je acetón alebo styrén v množstve až do 12 objemových dielov na zachovanie viskozity zmesi na úrovni nie vyššej ako je 4050 mPa.s a po pridaní 3 až 25 objemových dielov vytvrdzovača, prednostne vo forme roztoku s koncentráciou 20 až 40 % (objemových) peroxidu cyklohexanonu alebo benzoylperoxidu v dibutylftaláte, sa pridá butylizokyanát v množstve do 30 % (objemových) vzhľadom na surovinovú zmes a 0,05 až 0,25 % (objemových) vody.

Spôsob prípravy keramike podobných materiálov podľa tohto vynálezu umožňuje využiť odpadovú fosfosadru, ktorá je vo väčšine prípadov škodlivým odpadom v prírodnom prostredí, zatiaľ čo samotný keramike podobný materiál, vďaka jeho spracovateľnosti injekčným vstrekaním ako aj odlievaním, a vďaka jeho dobrým fyzikálno-chemickým vlastnostiam sa môže využiť v mnohých prípadoch miesto plastov alebo kovov. Pretože má dobrú adhéziu ku kovom, plastom, sklu, drevu, betónu, keramike a podobným materiálom môže sa s uvedenými materiálmi ľahko spájať pred aj po polymerizácii použitím predpolymerizovanej zmesi ako spojovacej látky. Navyše sa výrobky z keramike podobného materiálu podľa tohto vynálezu môžu po ich znehodnotení využiť po rozomletí opäť ako plnivá.

Vynález bude ďalej opísaný pomocou príkladov bez toho, aby príklady obmedzovali rozsah vynálezu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad I

K $0,5 \text{ dm}^3$ nenásýtenej polyesterovej živice sa za nepretržitého miešania pridalo $0,7 \text{ dm}^3$ suchej zmesi s veľkosťou častíc do $16 \mu\text{m}$. Uvedená suchá zmes obsahovala 60 % (objemových) magnetitu a 40 % (objemových) odpadovej fosfosadry (odpadajúcej pri spracovaní apatitu), vopred zahrievanej počas 2,1 hodiny pri teplote 217°C . Potom sa pridalo $0,001 \text{ dm}^3$ naftenátu kobaltu, $0,165 \text{ dm}^3$ styrénu a $0,03 \text{ dm}^3$ 30 %-ného roztoku benzoylperoxidu v dibutylftaláte. Výsledná zmes sa odlievala do pripravených foriem do tvaru magnetických držiakov kusového mydla.

Príklad II

Postupovalo sa rovnako ako v príklade I, pričom sa použila suchá zmes s veľkosťou zrna do $10 \mu\text{m}$, obsahujúca v rovnakom objemovom pomere fosfosadru a mleté olovnaté sklo. Získaná tekutá zmes sa použila na obalenie kociek, vytvorených z použitých ionexov zo zariadení na koncentráciu radioaktívnych tekutých odpadov.

Príklad III

1 dm^3 nenásýtenej polyesterovej živice sa za stáleho miešania zmiešal s $1,4 \text{ dm}^3$ odpadnej fosfosadry s veľkosťou častíc do $12 \mu\text{m}$, vopred zahrievanej pri teplote 237°C počas 1,9 hodiny, pridalo sa $0,002 \text{ dm}^3$ naftenátu kobaltu, $0,33 \text{ dm}^3$ acetónu, $0,07 \text{ dm}^3$ 30 %-ného roztoku peroxidu cyklohexanonu v dibutylftaláte a $0,4 \text{ dm}^3$ butylizokyanátu a $0,0 \text{ dm}^3$ vody. Výsledná expandujúca zmes sa použila na tvarovanie dielov, určených na izoláciu jacht a člnov.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob prípravy keramiky podobného materiálu s magnetickými vlastnosťami viazaním anorganického plniva syntetickou živicom v nevodnom prostredí, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa uskutočňuje v niekoľkých stupňoch, kde prvý stupeň je zahrievanie odpadovej fosfosadry pri teplote nie nižšej ako 177 °C a nie menej ako 1 hodinu, v druhom stupni sa pripraví fyzikálne homogénna suchá zmes s veľkosťou častíc až do 25 μm z odpadnej fosfosadry a magnetitu v objemových pomeroch 1 : 0,66 až 1,52 a v treťom stupni sa výsledná suchá zmes spracuje za nepretržitého miešania počas 0,2 až 4,8 hodiny s nenasýtenou polyesterovou živicom v objemovom pomere 0,46 až 2,2 : 1 vzhľadom na suchú zmes; na každých 100 objemových dielov živice sa pridá až do 8 objemových dielov urýchľovača, ako je naftenát kobaltu, vzniklá zmes sa nechá vytvrdnúť pridaním vytvrdzovača v množstve 3 až 20 objemových dielov.

2. Spôsob prípravy keramiky podobného materiálu, schopného pohlcovať röntgenové žiarenie o energii 45 až 55 keV a tvrdé žiarenie s energiou 0,6 až 1,25 MeV, viazaním anorganického plniva syntetickou živicom v nevodnom prostredí, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa spôsob vykoná v niekoľkých stupňoch, v ktorom prvý stupeň je zahrievanie odpadnej fosfosadry pri teplote nie nižšej ako 177 °C najmenej 1,2 hodiny, v druhom stupni sa pripraví fyzikálne homogénna suchá zmes s veľkosťou častíc až do 20 μm z odpadovej fosfosadry a sklotvorných oxidov v objemovom pomere 1 : 0,76 až 1,42 a v treťom stupni sa výsledná suchá zmes spracuje za stáleho miešania počas najmenej 10 minút s nenasýtenou polyesterovou živicom v objemovom pomere 0,46 až 1,2 : 1 vzhľadom na suchú zmes, ďalej s až 8 dielmi urýchľovača ako je naftenát kobaltu na každých 100 objemových dielov živice, a vzniklá zmes sa nechá polymerizovať pridaním vytvrdzovača v množstve 3 až 20 objemových dielov, pričom uvedené

sklotvorné oxidy zahrnujú najmä 81 % (hmotnostných) oxidu olova, 11,5 % (hmotnostných) oxidu kremičitého a 2,6 % (hmotnostných) oxidu bárnateho.

3. Spôsob podľa nároku 1, alebo nároku 2, v y z n a - č u j ú c i s a t ý m, že sa použije odpadová fosfosadra pri spracovaní apatitu.

4. Spôsob podľa nároku 1, alebo 2, alebo 3, v y z n a - č u j ú c i s a t ý m, že pred polymerizáciou sa pridá až do 23 objemových dielov organického rozpúšťadla, ako je acetón alebo styrén, aby sa viskozita zmesi udržala na úrovni nie vyššej ako 4230 mPa.s .

5. Spôsob podľa nároku 1, alebo nároku 2, alebo nároku 3, alebo nároku 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že vytvrdzovač sa použije vo forme 20 až 40 %-ného (podľa objemu) roztoku peroxidu cyklohexanonu alebo benzoylperoxidu v dibutylftaláte.

6. Keramike podobný materiál s magnetickými vlastnosťami, obsahujúci anorganické plnivo a syntetickú živicu, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že po spracovaní obsahuje na každých 100 objemových dielov fosfosadry 66 až 152 objemových dielov magnetitu, 92 až 440 objemových dielov nenasýtenej polyesterovej živice a až do 46 objemových častí acetónu alebo styrénu.

7. Keramike podobný materiál, schopný pohlcovať röntgenové žiarenie energie 45 až 55 keV a tvrdé žiarenie s energiou 0,6 až 1,25 MeV, obsahujúci anorganické plnivo a syntetickú živicu, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že po spracovaní obsahuje na každých 100 objemových dielov odpadovej fosfosadry 76 až 142 objemových častí sklotvorných oxidov, 92 až 440 objemových dielov nenasýtenej polyesterovej živice a až do 46 objemových častí acetónu alebo styrénu, pričom sklotvorné oxidy zahrnujú najmä 81 % (hmotnostných)

oxidu olova, 11,5 % (hmotnostných) oxidu kremičitého a 2,6 % (hmotnostných) oxidu bárnateho.

8. Spôsob prípravy expandovaného keramike podobného materiálu s celkom uzavretými pórami pridaním expandačnej prísady k zmesi anorganického plniva so syntetickou živicom, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že surovinová zmes, získaná viazaním 100 objemových dielov odpadovej fosfosadry, prednostne fosfosadry zo spracovania apatitu, vopred zahrievanej pri teplote nie nižšej ako 172 °C počas najmenej 1,3 hodiny, sa zmieša s 60 až 270 objemovými dielmi nenasýtenej polyesterovej živice, obsahujúcej do 8 % (objemových) urýchľovača ako je naftenát kobaltu, a s prídavkom, ak sa vyžaduje, organického riedidla, ako je acetón alebo styrén v množstve až do 12 objemových dielov na udržanie viskozity zmesi na úrovni nie vyšej ako 4 050 mPa.s a po pridaní 3 až 25 objemových dielov vytvrdzovača, prednostne vo forme roztoku peroxidu cyklohexanonu alebo benzoylperoxidu v dibutylftaláte, sa pridá butylizokyanát v množstve až do 30 % (objemových) a 0,05 až 0,25 % (objemových) vzhľadom na surovinovú zmes.