(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 84469

(51) Kv.lk.5 - Int.cl.5
C 03C 13/02, C 04B 14/42

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 860612

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 11.02.86

(24) Alkupäivä - Löpdag 11.02.86

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 13.08.86

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.08.91

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet
12.02.85 FR 8501936 P

SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(71) Hakija - Sökande
1. **Vetrotex Saint-Gobain**, 767, quai des Allobroges, Chambery, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare
1. **Chopinet, Marie-Helene**, 90, rue Duhesme, Paris, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: **Berggren Oy Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Emäksisiä väliaineita kestäviä lasikuituja ja niiden käyttö sementin vahvistamiseen
Glasfibersammansättningar som är beständiga mot alkaliska medel och deras användning för förstärkning av cement

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer
FI C 66339 (C 03C 13/00), SU C 912703 (C 03C 13/00), US A 4330628 (C 03C 13/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee lasikuitukoostumuksia, jotka kestävät voimakkaasti emäksisten väliaineiden syövyttävää vaikutusta.

Keksinnön mukaiset lasikuidut sisältävät seuraavat aineosat alla mainituissa painosuhteissa: SiO_2: 56 - 68 %; ZrO_2: 14 - 17 %; Na_2O: 12 - 20 %; K_2O: 0 - 8 %; Al_2O_3: 1 - 9 %; $Na_2O + K_2O$:n ollessa yhteensä 14-22 % ja $SiO_2 + Al_2O_3$:n jäädessä yhteensä alle 70 %.

Näitä lasikuituja käytetään sementtiperustaisten tuotteiden vahvistamiseen.

Uppfinningen avser glasfibersammansättningar som är beständiga mot den korrosiva effekten hos starkt alkaliska medel.

Glasfibrerna enligt uppfinningen innehåller följande ämnen i nedannämnda viktförhållanden: SiO_2: 56 - 68 %; ZrO_2: 14 - 17 %; Na_2O: 12 - 20 %; K_2O: 0 - 8 %; Al_2O_3: 1 - 9 %; då $Na_2O + K_2O$ tillsammans är 14-22 % och $SiO_2 + Al_2O_3$ tillsammans kvarstår under 70 %.

Dessa glasfibrer används för förstärkning av cementbaserade produkter.

Emäksisiä väliaineita kestäviä lasikuituja ja niiden käyttö sementin vahvistamiseen

Tämä keksintö koskee lasikuituja, jotka kestävät voimakkaasti emäksisten väliaineiden syövyttävää vaikutusta ja jotka soveltuvat käytettäviksi sementtiperustaisten tuotteiden vahvisteina.

Lasikuidut, jotka vedetään mekaanisesti sulasta lasista, joka virtaa Joule-ilmiön avulla kuumennetun vetosuulakkeen reikien läpi, ovat erittäin vetolujia ja niiden kimmokerroin on erityisen korkea muihin orgaanisiin tai mineraalikuituihin verrattuna. Tästä syystä ne valitaan mielellään parantamaan monien yhdistelmätuotteiden mekaanisia ominaisuuksia.

Kun kysymyksessä on sementtiperustaisten tuotteiden vahvistaminen, lasikuitujen tulee, hyvien mekaanisten ominaisuuksien lisäksi, olla kemiallisesti erittäin kestäviä emäksisessä väliaineessa.

Vaikka lasikuidut aina syöpyvätkin sementtimatriisin sisältämän $CA(OH)_2$:lla kyllästyneen liuoksen vaikutuksesta, niiden syöpymistä voidaan pienentää mahdollisimman vähäiseksi sopivilla lasikoostumuksilla.

Niinpä lasikuitujen kestävyys kasvaakin voimakkaasti, kun käytetään lasikoostumuksia, jotka sisältävät paljon zirkoniumoksidia (ZrO_2). Zirkoniumoksidin lisäämistä lasikoostumuksiin ehdotetaan etenkin GB-patenttijulkaisussa n:o 1 243 972 ja US-patenttijulkaisussa n:o 3 861 926. Vaikka zirkoniumoksidin lisääminen lasikoostumuksiin parantaakin huomattavasti niiden kestävyyttä emäksisissä väliaineissa, siihen liittyy kuitenkin eräitä haittoja.

Niinpä tämän oksidin läsnäolo laseissa lisää niiden

viskositeettia ja nostaa huomattavasti niiden kiteytymislämpötilan ylärajaa (TSD). Koska lasit tulevat jähmeämmiksi, kuidutuslämpötila (T_F) nousee, mutta joskus hitaammin kuin kiteytymislämpötilan yläraja TSD. Kun zirkoniumoksidin pitoisuus nousee, näiden lämpötilojen välinen ero käy yhä pienemmäksi ja kiteytymislämpötilan yläraja TSD saattaa jopa tulla suuremmaksi kuin kuidutuslämpötila T_F. Kiteytymisvaara on tällöin liian suuri, jotta lasikuituja voitaisiin valmistaa teollisuuslaitteistossa.

Tämä vaara usein pienenee, kun peruslasikoostumukseen lisätään yhtä tai useampaa lisäoksidia, joiden pääasiallisena tehtävänä on alentaa kiteytymislämpötilan ylärajaa TSD tai jopa muuttaa kidelajin laatua, joka esiintyy korkeimmassa lämpötilassa.

Kokemus on osoittanut, että jatkuvien lasikuitujen valmistaminen teollisessa mittakaavassa on mahdollista vain, jos niiden perustana olevat lasiaineet täyttävät määrätyt edellytykset, erityisesti, jos erotus kuidutuslämpötilan T_F, joka vastaa olennaisesti viskositeettia η, kuten esimerkiksi $\log \eta = 2,5$, ja kiteytymislämpötilan ylärajan TSD välillä on vähintään 80°C ja mieluiten vähintään 100°C.

Lisäksi on toivottavaa, että kuidutuslämpötila T_F, joka vastaa jokseenkin viskositeettia η, esim. $\log \eta = 2,8$, olisi alle 1480°C ja mieluiten korkeintaan 1400°C, jolloin vältetään platinaseosteesta valmistettujen vetosuulakkeiden, joita yleensä käytetään jatkuvien kuitujen valmistuksessa, liian nopea kuluminen.

Keksinnön kohteena ovat lasikuidut, jotka voidaan valmistaa vetämällä mekaanisesti lasista, joka täyttää edellä mainitut edellytykset ja jonka hinta on mahdollisimman huokea.

Keksinnön kohteena ovat myös lasikuidut, joiden koostumus käsittää pienen määrän aineosia, jotka kaikki ovat

hinnaltaan huokeita, lukuunottamatta zirkoniumoksidia, jota kuitenkin lisätään kohtuullinen määrä, mainittujen kuitujen ollessa kuitenkin erittäin hyvin emäksisiä väliaineita kestäviä.

Nämä tavoitteet saavutetaan laseilla, joiden koostumus muodostuu seuraavista oksideista alla mainituissa painosuhteissa:

SiO_2	56 - 68 %
ZrO_2	14 - 17 %
Na_2O	12 - 20 %
K_2O	0 - 8 %
Al_2O_3	1 - 9 %

$Na_2O + K_2O$:n ollessa yhteensä 14-22 % ja $SiO_2 + Al_2O_3$:n jäädessä yhteensä alle 70 %.

Viimeksi mainittua ehtoa noudatettaessa vältetään lasin viskositeetin liiallinen kasvaminen. Vaikka SiO_2 toimiikin perinteisessä tehtävässään lasiverkon muodostajana kuten Al_2O_3:kin, viimeksi mainittua on lisättävä kohtuullisessa määrin, sillä keksinnön mukaisten lasien yhteydessä tämä oksidi saattaa lisätä kiteytymisvaaraa. Tämä oksidi lisätään edullisesti jonkin lasiintuvan yhdistelmäraaka-aineen välityksellä, joka sisältää muitakin oksideja, kuten SiO_2:a, Na_2O:a, K_2O:a. Tällaisen raaka-aineen, joka itsessään muodostaa oksidiyhdistelmän, käytön etuna on, että se helpottaa lasiintuvan seoksen sulamista, mikä on erittäin arvostettavaa, kun kysymys on luonnostaan viskooseista laseista. Kaiken lisäksi se ei ole työläs.

Laseilla, jotka kuuluvat edellä määriteltyyn alaan, on yleensä lauseketta $\log \eta = 2,5$ vastaavan lämpötilan ja kiteytymislämpötilan ylärajan TSD erotus yli 100°C, kun piioksidipitoisuus pysyy 58-66 %:ssa ja alumiinioksidipitoisuus 1-7,5 %:ssa. $SiO_2 + Al_2O_3$ on yhteensä mieluiten korkein-

taan 68 %.

Sementtiperustaiseen matriisiin upotetun lasin kemiallisen kestävyyden paraneminen johtuu yleensä ZrO_2:n ja jonkin muun tai muiden oksidien yhteisvaikutuksesta. Yleisin ja varmasti taloudellisin oksidiyhdistelmä on sellainen, jossa on ZrO_2:a ja yhtä tai useampaa maa-alkalioksidia; valitettavasti viimeksi mainitut oksidit usein lisäävät kiteytymisvaaraa.

Keksinnön mukaiset lasit kestävät erinomaisesti emäksisiä väliaineita huolimatta siitä, että ne sisältävät vain yhtä tässä suhteessa aktiivista oksidia, zirkoniumoksidia, ja että tätä oksidia lisätään vain kohtuullisina määrinä. Tämä on sitäkin edullisempaa kun zirkoniumoksidin pitäminen edellä mainituissa rajoissa estää lasien viskositeetin liiallisen kasvun ja kiteytymisvaarat.

Tämän edun ansiosta voidaan käyttää yksinomaan alkalioksideja Na_2O ja K_2O lasin viskositeetin säätämiseen, jolloin kuidutuslämpötila T_F pysyy korkeintaan 1480°C:na, sen ja kiteytymislämpötilan ylärajan TSD eron pysyessä silti riittävänä.

Vaikka Na_2O:lla yksistään päästään kysymyksessä oleviin tavoitteisiin, on kuitenkin eduksi lisätä keksinnön mukaisiin laseihin melko pieni määrä K_2O:a, etenkin kun alkalioksidien yhteismäärä nousee yli 19 %:n. K_2O:n lisääminen koostumukseen merkitsee tiettyjä etuja, etenkin sitä, että käytetään lasiintuvia yhdistelmäraaka-aineita, jotka sisältävät erityisesti Na_2O:a ja K_2O:a.

Keksinnön mukaisilla laseilla on erinomaiset ominaisuudet, etenkin kun Na_2O:n prosentuaalinen osuus pidetään 13-19 %:ssa ja kun K_2O:n määrä ei ylitä 6 %:a. Erityisen suositeltavaa on, että Na_2O + K_2O:n yhteismäärä pysyy 15-20 %:ssa.

Edullisimmat lasikoostumukset ovat yleensä näin rajatulla alueella:

SiO_2	58 - 66 %
ZrO_2	15 - 16 %
Na_2O	13 - 19 %
K_2O	1 - 6 %
Al_2O_3	1 - 7 %.

Keksinnön mukaisten lasikoostumusten ominaisuudet voidaan arvioida paremmin liitteenä olevassa taulukossa kuvattujen esimerkkien perusteella.

Keksinnön mukaisia lasikuituja voidaan edullisesti käyttää sementtiperustaisten tuotteiden vahvistamiseen, kuten käy ilmi seuraavassa selostetuista koetuloksista.

Määrättyä koostumusta olevien lasikuitujen soveltuvuutta sementin vahvistamiseen voidaan arvioida mittaamalla mainittujen lasikuitujen vetolujuuden muuttuminen sen jälkeen kun niitä on pidetty pitemmän tai lyhyemmän ajan portlandsementin vesisuspensiossa.

Veden ja sementin suhde on sellainen, että liuoksen pH on 12,6.

Testattavat kuidut upotetaan tähän suspensioon, jonka lämpötila pidetään jatkuvasti 80°C:ssa. Vanhentumisaika porrastetaan 1- 17 vuorokauteen.

Kuvio esittää kuitujen, joiden koostumus vastaa taulukon 1 palstan n:o 1 koostumusta, vetolujuuden muuttumista. Vertailun vuoksi kuvio esittää myös tunnettujen lasikuitujen, jotka on valmistettu samoissa olosuhteissa kuin lasin n:o 1 kuidut ja joille on suoritettu samat vanhentamiskäsittelyt, vetolujuuden muuttumista. Tunnettua lasia, jonka soveltuvuus sementin vahvistamiseen on selvitetty, myydään tavara-

merkillä "Cemfil" ja se kuuluu FR-patentissa n:o 2 053 211 kuvattuihin koostumuksiin.

Molempien lasien vanhentuminen on jokseenkin samanlaista ja niiden vastaavat vetolujuuden muutokset voidaan esittää vain yhdellä käyrällä. Sikäli kuin käytetty menetelmä paljastaa lasin käyttäytymisen sementissä, koostumusta n:o 1 vastaavan kuidun soveltuvuus sementin vahvistamiseen on täysin verrattavissa "Cemfil"-kuidun soveltuvuuteen.

Sementtiperustaisia tuotteita voidaan vahvistaa ainoastaan keksinnön mukaisilla lasikuiduilla tai liittämällä ne muihin orgaanisiin tai mineraalikuituihin, kuten selluloosa- tai asbestikuituihin.

Keksinnön mukaiset lasikuidut voidaan liittää sementtimatriisiin jatkuvina säikeinä tai katkokuituina, kuten esimerkiksi kimppuina, nauhoina, mattoina, kudoksina jne.

Termillä sementti tarkoitetaan tässä tapauksessa tavallisia hydraulisia sementtejä kuten portlandsementtiä. Termillä "sementtiperustaiset tuotteet" tarkoitetaan kaikkia tuotteita, jotka on valmistettu sementin ja aggregaattien tai muiden aineiden kuten hiekan, kiilteen, ultrahienojakoisen piioksidin, tuhkan jne. seoksesta.

Taulukko

	n:o 1	n:o 2	n:o 3	n:o 4	n:o 5	n:o 6	n:o 7	n:o 8
SiO_2	58,5%	61,0%	61,8%	61,8%	65,0%	63,0%	67,0%	59,0%
ZrO_2	15,0%	15,0%	14,6%	14,6%	14,0%	17,0%	16,0%	16,0%
Na_2O	16,5%	16,9%	16,6%	13,3%	12,0%	19,0%	14,0%	16,0%
K_2O	2,8%	2,1%	-	3,1%	8,0%	-	1,0%	6,0%
Al_2O_3	7,2%	5,0%	7,3%	7,2%	1,0%	1,0%	2,0%	3,0%
t^o(^{o}C) kun log η								
= 3	1343	1324	1399	1421	1435	1327	1411	1311
= 2,8	1378	1360	1438	1460	1475	1360	1450	1345
= 2,5	1434	1421	1504	1522	1521	1417	1512	1403
TSD(^{o}C)	1330	-	1260	1400	-	1250	-	1340
Δ(^{o}C)	104^{o}C	$\gg$100^{o}C	244^{o}C	122^{o}C	$\gg$100^{o}C	157^{o}C	$\gg$100^{o}C	63^{o}C

TSD = kiteytymislämpötilan yläraja

Δ = lämpötila (log η = 2,5) - TSD

Patenttivaatimukset

1. Lasikuidut, jotka on valmistettu vetämällä mekaanisesti lasisäikeitä, jotka virtaavat Joule-ilmiön avulla kuumennetun vetosuulakkeen rei'istä, **tunnetut** siitä, että ne koostuvat seuraavista oksideista alla mainituissa painosuhteissa:

SiO_2	56-68 %
ZrO_2	14-17 %
Na_2O	12-20 %
K_2O	0- 8 %
Al_2O_3	1- 9 %

jolloin summa $Na_2O + K_2O$ on välillä 14-22 % ja summa $SiO_2 + Al_2O_3$ on alle 70 %.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset lasikuidut, **tunnetut** siitä, että SiO_2:n prosentuaalinen määrä on 58-66 % ja Al_2O_3:n prosentuaalinen määrä 1-7,5 %.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukaiset lasikuidut, **tunnetut** siitä, että summa $SiO_2 + Al_2O_3$ on korkeintaan 68 %.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset lasikuidut, **tunnetut** siitä, että Na_2O:n prosentuaalinen määrä on 13-19 % ja K_2O:n määrä on korkeintaan 6 %.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukaiset lasikuidut, **tunnetut** siitä, että summa $Na_2O + K_2O$ on välillä 15-20 %.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset lasikuidut, **tunnetut** siitä, että ne koostuvat seuraavista oksideista alla mainituissa painosuhteissa:

SiO_2	58-66 %
ZrO_2	15-16 %
Na_2O	13-19 %
K_2O	1- 6 %
Al_2O_3	1- 7 %.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisten lasikuitujen käyttö sementtiperusteisen tuotteen vahvistamiseksi.

Patentkrav

1. Glasfibrer framställda genom mekanisk dragning av glastrådar, vilka strömmar genom hålen i ett medelst Joule-effekten upphettat dragmunstycke, **kännetecknade** av att de utgörs av följande oxider i nedan nämnda viktförhållanden:

SiO_2	56-68 %
ZrO_2	14-17 %
Na_2O	12-20 %
K_2O	0- 8 %
Al_2O_3	1- 9 %

varvid summan $Na_2O + K_2O$ är mellan 14-22 % och summan $SiO_2 + Al_2O_3$ är under 70 %.

2. Glasfibrer enligt patentkravet 1, **kännetecknade** av att den procentuella mängden SiO_2 är 58-66 % och den procentuella mängden Al_2O_3 är 1-7,5 %.

3. Glasfibrer enligt patentkravet 2, **kännetecknade** av att summan $SiO_2 + Al_2O_3$ är högst 68 %.

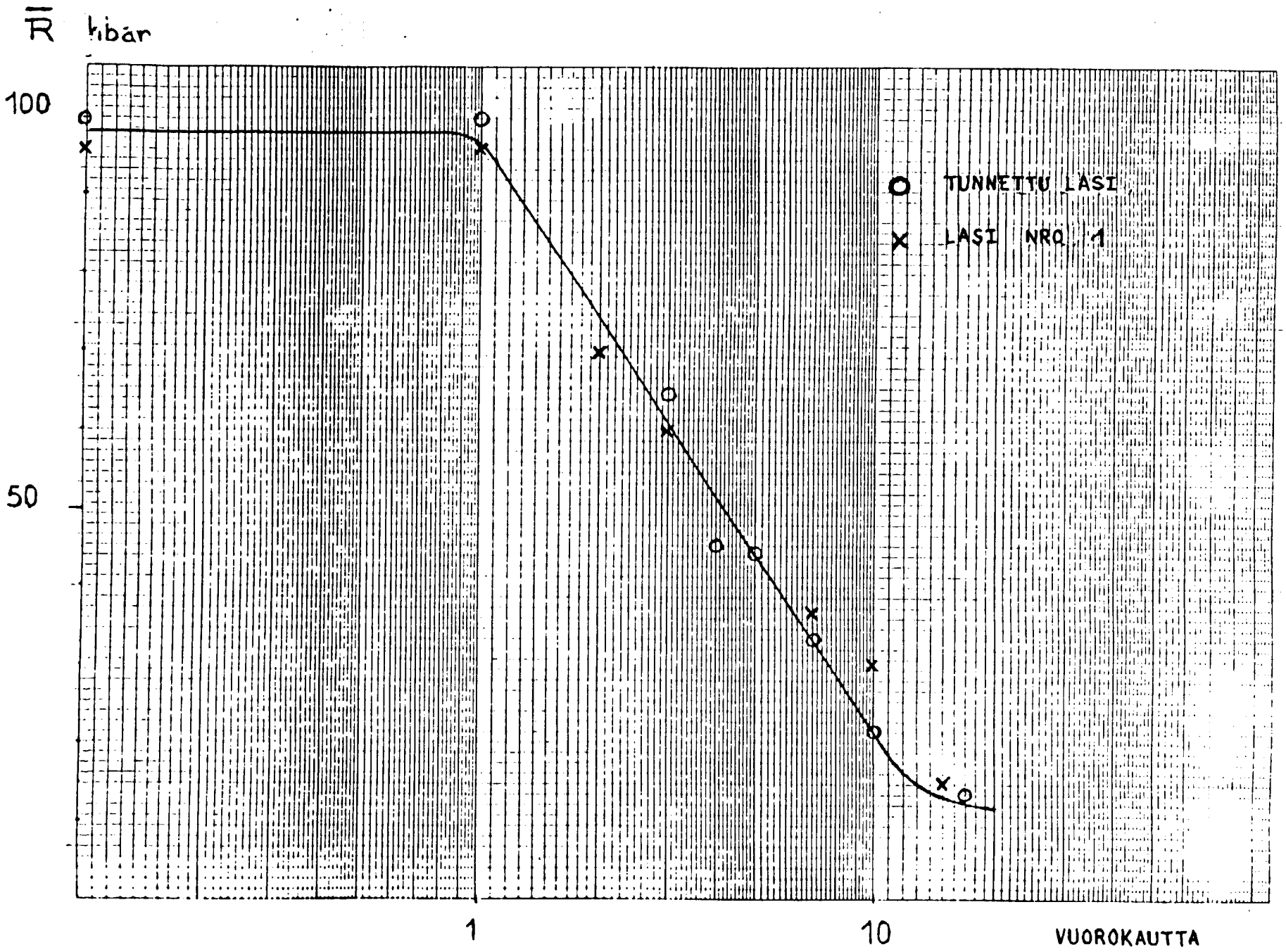
4. Glasfibrer enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknade** av att den procentuella mängden Na_2O är 13-19 % och mängden K_2O är högst 6 %.

5. Glasfibrer enligt patentkravet 4, **kännetecknade** av att summan $Na_2O + K_2O$ är mellan 15-20 %.

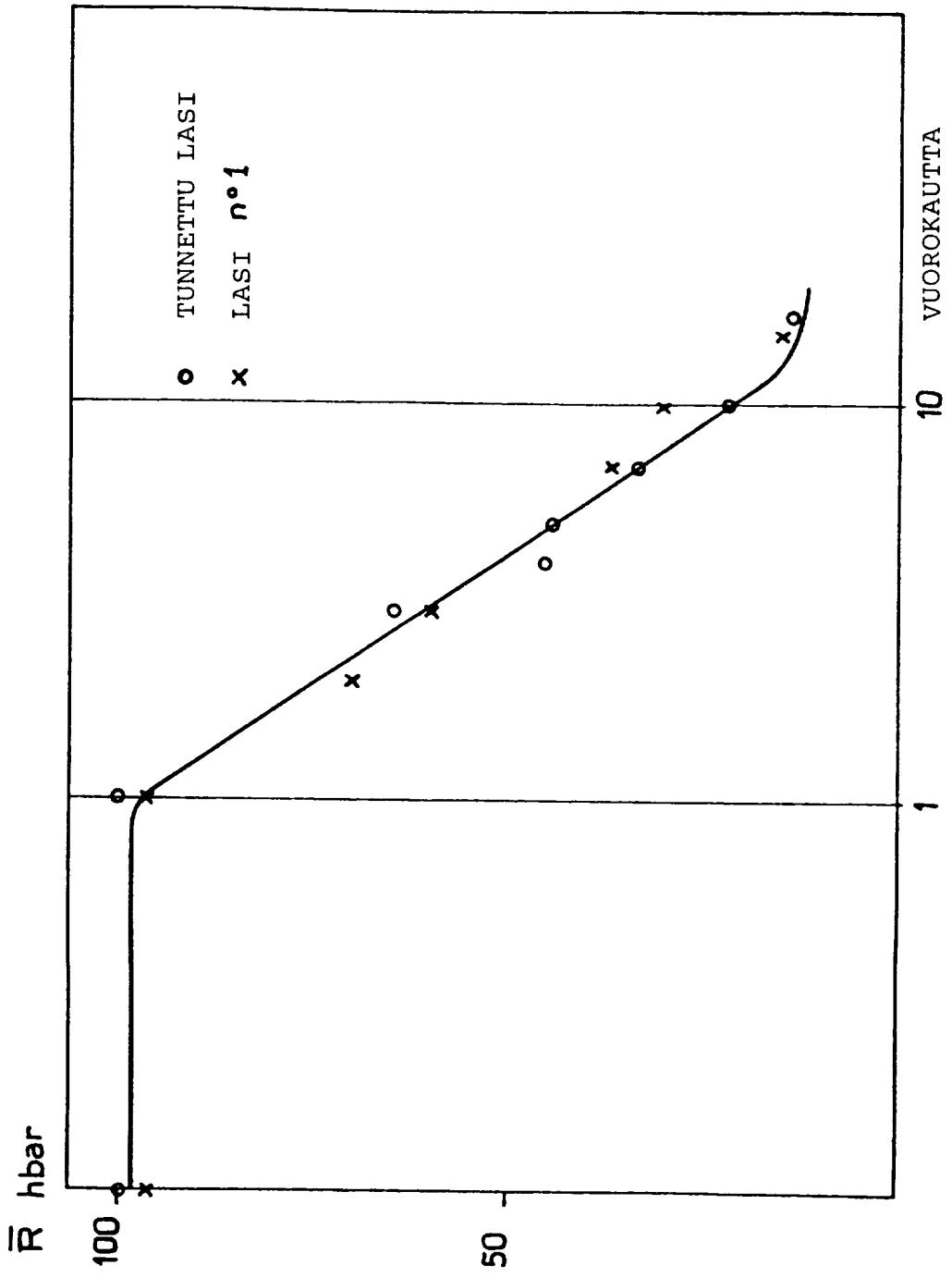
6. Glasfibrer enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknade** av att de utgörs av följande oxider i nedan nämnda viktförhållanden:

SiO_2	58-66 %
ZrO_2	15-16 %
Na_2O	13-19 %
K_2O	1- 6 %
Al_2O_3	1- 7 %.

7. Användning av glasfibrer enligt något av de föregående patentkraven för förstärkning av en cementbaserad produkt.



84469


TUNNETTU LASI
LASI n°1
$\bar{R}$ hbar
100
50
1
10
VUOROKAUTTA