

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

305 657

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2009-733**
(22) Přihlášeno: **05.11.2009**
(40) Zveřejněno: **18.05.2011**
(Věstník č. 20/2011)
(47) Uděleno: **16.12.2015**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **27.01.2016**
(Věstník č. 4/2016)

C04B 12/00 (2006.01)
C04B 28/00 (2006.01)
C04B 22/16 (2006.01)
C04B 22/08 (2006.01)
C04B 16/06 (2006.01)
C04B 41/45 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

WO 03087007 A; WO 2005019130 A; US 6969422 A; CZ 300134 B.

(73) Majitel patentu:

Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a. s., Ústí
nad Labem, CZ
České lupkové závody, a.s., Nové Strašecí, CZ

(72) Původce:

Ing. Oleg Bortnovsky, Ph.D., Ústí nad Labem, CZ
Pavel Bělecký, Velké Březno, CZ
Karla Dvořáková, Krupka, CZ

(74) Zástupce:

Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., Budovatelů
2407, 434 01 Most

(54) Název vynálezu:

**Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu
objemově stálých vyztužených kompozitů a
způsob její výroby**

(57) Anotace:

Tekutá geopolymerní pryskyřice obsahuje hlavní složky SiO_2 , Al_2O_3 a K_2O , dále fosforečnany nebo boritany. Lze ji uchovat při teplotě maximálně -18°C po dobu až šesti měsíců, kdy je použitelná pro výrobu vyztužených kompozitů objemově stálých při teplotách od 250 do 900°C . Způsob výroby tekuté geopolymerní pryskyřice spočívá v tom, že se pevná složka, obsahující křemičitan, s výhodou termální siliku o velikosti primárních částic v rozmezí $0,1$ až $5\text{ }\mu\text{m}$, s obsahem 1 až 3% hmotn. oxidu hlinitého, a dále kaolin, metakaolin, oxid hlinitý nebo hydroxid hlinitý, smíchá s kapalnou složkou, obsahující roztok hydroxidu draselného nebo draselné vodní sklo a dále kyselinu fosforečnou, fosforečnany draselné, kyselinu boritou nebo boritany. Tekutou geopolymerní pryskyřici lze použít k impregnaci vláken a následnému vytvrzení kompozitu při teplotě 50 až 115°C po dobu nejméně 30 minut, s výhodou pultruzní technologii.

CZ 305657 B6

Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů a způsob její výroby

5 Oblast techniky

Vynález se týká tekuté geopolymerní pryskyřice použitelné po dobu až šesti měsíců pro výrobu vyztužených kompozitů objemově stálých při teplotách od 250 do 900 °C.

10

Dosavadní stav techniky

Geopolymery neboli anorganické polymery a pojiva z nich vyráběná jsou alkalicky aktivované hlinitokřemičitany. Na rozdíl od pojiv na bázi portlandského cementu, u kterých tvrdnutí probíhá hydratací slínekových minerálů, vytvrzování geopolymerního pojiva probíhá polymerací. Ta zahrnuje částečné rozpouštění hlinitokřemičitanů, transport a orientaci rozpouštěných částic a jejich následnou polykondenzaci. Všechny tyto kroky probíhají ve velmi alkalickém prostředí, které je podmínkou pro rozpouštění hlinitokřemičitanů. Alkalické hydroxidy a soli též katalyzují uvedené polykondenzační reakce.

20

Způsob přípravy různých geopolymerních směsí spočívá v případě reaktivní směsi složené z křemičitého nebo hlinitokřemičitého prášku s vodným roztokem silně alkalického rozpustného silikátu. Hlinitokřemičitý prášek je v podstatě tvořen hlinitokřemičitými oxidy, jejichž molární poměr hlavních složek je $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ až $40 : 1$. Vodný roztok silně alkalického silikátu obsahuje hlavní složky v molárním poměru $\text{M}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,5 : 1$ až $1 : 1$, kde M_2O je buď Na_2O , K_2O nebo jejich směs. Smícháním práškových hlinitokřemičitých oxidů s vodným roztokem alkalického silikátu vzniká reaktivní směs, která se používá jako pryskyřice pro impregnaci vláken pro přípravu vyztužených kompozitů nebo jako pojivo pro aglomeraci jiných typů plniv.

25

Určitou nevýhodou tohoto způsobu přípravy reaktivní pryskyřice pro impregnaci vláken, především pro strojovou impregnaci, je nutnost připravovat novou pryskyřici několikrát denně, neboť doba jejího použití je krátká, což působí komplikace při průmyslovém uplatnění geopolymerních. Řešením tohoto problému je příprava tekuté geopolymerní pryskyřice použitelné po delší dobu.

30

Tím se zabývá patentová přihláška WO 03/087008. V této patentové přihlášce je vymezen rozsah poměrů $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ a $\text{M}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$, při kterých lze získat geopolymerní pryskyřici, kterou lze použít po dobu 4 až 8 týdnů od doby její přípravy, pokud je uchována ve zmraženém stavu při teplotě maximálně -10°C , lépe -18°C , přičemž čím je vyšší poměr $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$, tím je kratší doba, po níž je ta geopolymerní pryskyřice použitelná. Pro tento účel lze použít geopolymerní pryskyřice připravené dle patentů EP 066571, EP 815064 a EP 518980 (pozn. není použit přídavek ZnO). Zásadní nevýhodou této pryskyřice je, jak je uvedeno v patentové přihlášce WO 03/087008, že nesmí obsahovat žádné tvrdidlo, urychlovač tuhnutí nebo síťovací prvek dle patentů EP 026687, EP 518980 a EP 518962, jako je například silikát vápenatý neboli mletá granulovaná vysokopecní struska, oxid zinku nebo soli fluoru, jelikož již při poklesu teploty na -18°C vždy dojde k zatuhnutí pryskyřice, což znemožní její použití pro impregnaci vláken. Další nevýhodou této pryskyřice je, že pokud se po jejím rozmrazení před impregnací vláken neaplikuje speciální tvrdidlo na bázi fosforečnanů, například fosforečnan hlinitý, železitý, měďnatý, zinečnatý nebo jejich směsi, dojde při zahřátí vytvrzeného kompozitu při teplotě cca 250°C k jeho termální expanzi a tedy ke zhoršení mechanických vlastností. Takový kompozit navíc není stabilní ve vroucí vodě. Pro strojovou impregnaci vláken je další nevýhodou velmi krátká doba použití geopolymerní pryskyřice po přidání uvedených fosforečnanů.

40

45

50

Aplikace rozpustných fosforečnanů, např. kyseliny fosforečné a jejich draselných a sodných solí, nebo boritanů, např. kyseliny borité nebo perboratu sodného nebo draselného, pro přípravu geopolymerních směsí a geopolymerních vyztužených kompozitů, objemově stálých při vysokých

55

teplotách, je již známá, např. US 6,966,945, US 6,969,422 a patentová přihláška WO 2005/019130. V žádném z těchto patentových spisů však není uvedeno, že připravenou geopolymerní pryskyřici lze uchovávat při teplotách nižších než $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro odloženou impregnaci vláken, což je nevýhodou všech těchto řešení. Navíc v patentové přihlášce WO 2005/019130 je použitý poměr $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ v geopolymerní směsi omezen na rozsah 3,5 : 1 až 6 : 1, který však není příliš vhodný pro výrobu geopolymerních kompozitů vyztužených vlákny.

Výše uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů a způsob její výroby podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahující hlavní složky v molárních poměrech $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 7,7$ až $63 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,08$ až $0,20 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ až $9,1 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 8,3$ až $60 : 1$, charakterizovaná tím, že obsahuje nejméně jedno aditivum z výčtu, obsahujícího fosforečnany a boritany, přičemž ji lze uchovat při teplotě maximálně $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu až šesti měsíců, kdy je použitelná pro výrobu vyztužených kompozitů objemově stálých při teplotách od 250 do $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Výhodná tekutá geopolymerní pryskyřice, charakterizovaná tím, že obsahuje fosforečnan v množství odpovídajícím molárním poměrům $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 23,2$ až $217 : 1$, $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,07$ až $0,87 : 1$ a $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 3,1$ až $25,5 : 1$ a je vhodná k uchování při teplotě maximálně $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu až šesti měsíců.

Další výhodná tekutá geopolymerní pryskyřice, charakterizovaná tím, že obsahuje boritan v množství odpovídajícím molárním poměrům $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 12,1$ až $111 : 1$ a $\text{K}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1,6$ až $15,2 : 1$ a je vhodná k uchování při teplotě maximálně $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu až čtyř měsíců.

Způsob výroby tekuté geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů, charakterizovaný tím, že se pevná složka, obsahující alespoň jeden křemičitan s obsahem 1 až 3 % hmotn. oxidu hlinitého a nejméně jednu další surovinu z výčtu, obsahujícího kaolín, metakaolín, oxid hlinitý a hydroxid hlinitý, smíchá s kapalnou složkou, obsahující alespoň jeden alkalický roztok z výčtu, obsahujícího roztok hydroxidu draselného a draselné vodní sklo, a alespoň jedno aditivum z výčtu, obsahujícího fosforečnany a boritany.

Výhodný způsob výroby tekuté geopolymerní pryskyřice, charakterizovaný tím, že křemičitanem je termální silika o velikosti primárních částic v rozmezí $0,1$ až $5\text{ }\mu\text{m}$.

Další výhodný způsob výroby tekuté geopolymerní pryskyřice, charakterizovaný tím, že aditivem je alespoň jedna látka z výčtu, obsahujícího kyselinu fosforečnou, fosforečnany draselné a kyselinu boritou.

Použití tekuté geopolymerní pryskyřice k impregnaci alespoň jednoho druhu výztužných vláken z výčtu, obsahujícího nekonečná vlákna, tkané textilie, netkané textilie a sekaná vlákna, a následnému vytvrzení kompozitu při teplotě 50 až $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu nejméně 30 minut.

Výhodné použití tekuté geopolymerní pryskyřice k impregnaci vláken a vytvrzení kompozitu pultruzní technologií.

Prokázalo se, že přidáním alespoň jednoho aditiva z výčtu, obsahujícího fosforečnany a boritany, lze získat geopolymerní tekuté pryskyřice vhodné k uchování při teplotě maximálně $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu až šesti měsíců v případě přidání fosforečnanu a až čtyř měsíců v případě přidání boritanu. Oproti geopolymerním pryskyřicím neobsahujícím tato aditiva je doba použitelnosti geopolymerní tekuté pryskyřice podle vynálezu při uchování při teplotě maximálně $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ až dvakrát delší,

přičemž se obzvláště prodlužuje doba použitelnosti geopolymerní tekuté pryskyřice s vysokým poměrem $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$.

5 Dále se prokázalo, že je doba zpracovatelnosti tekuté geopolymerní pryskyřice po rozmrazení činí 2 až 6 hodin při teplotě 20 °C, což je dostatečná doba pro strojovou impregnaci vláken, například pro výrobu kompozitů pultruzní technologií. Tuto dobu lze dodatečně prodloužit chlazením pryskyřice. Doba úplného zatuhnutí pryskyřice, tedy doba potřebná k výrobě kompozitu, se při teplotách do 115 °C zkracuje na 30 minut.

10 Výsledné kompozity vyztužené vlákny jsou objemově stabilní při teplotách v rozmezí od 250 do 900 °C, přičemž objemová stabilita kompozitů je závislá na množství použitého aditiva v pryskyřici. V případě použití fosforečnanů jako aditiva jsou objemově stabilní do teploty 900 °C jak kompozity se skleněnými a čedičovými vlákny, tak i kompozity s uhlíkovými vlákny (pozn. zahřívání v redukční atmosféře). V případě boritanu jsou kompozity se skleněnými a čedičovými
15 vlákny objemově stabilní do teploty 400 °C a kompozity s uhlíkovými vlákny do teploty 900 °C (pozn. zahřívání v redukční atmosféře). Je tak patrná zásadní výhoda tekutých geopolymerních pryskyřic podle vynálezu, které již obsahují aditivum neboli síťovací prvek zabraňující expanzi při vysokých teplotách oproti stávajícím pryskyřicím, kde je zapotřebí dodatečně použít speciální aditivum na bázi kovových fosforečnanů.

20 Výhodnou hlavní surovinou pro výrobu tekuté geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů je termální silika s obsahem 1 až 3 % hmotn. oxidu hlinitého o velikosti sférických primárních částic v rozmezí 0,1 až 5 µm získaná vysokoteplotním zpracováním minerálu zirkon. Zásadní výhodou této suroviny je velmi vysoký obsah pevné složky v te-
25 kuté geopolymerní pryskyřici z ní připravené a současně nízká viskozita, což je výhodné pro impregnaci vláken. Obdobný typ suroviny vzniká při výrobě ferrosilikonu, jenž však obsahuje výrazně nižší podíl oxidu hlinitého a také kovový křemík, který reaguje s alkáliemi kapalně složky za vzniku vodíku, což je nevýhodou pro výrobu vyztužených kompozitů. Další surovinou pro výrobu tekuté geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů
30 může být upravená přírodní surovina s obsahem 1 až 3 % hmotn. oxidu hlinitého prodáváná pod obchodním názvem Mikrosilex. Její určitou nevýhodou je však nepravidelný tvar a velikost částic, což vyžaduje obvykle větší obsah vody pro dosažení srovnatelné hodnoty viskozity tekuté geopolymerní pryskyřice.

35 Příklady uskutečnění vynálezu

40 Příklad 1

Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahující fosforečnan a způsob její výroby.

45 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahuje následující oxidy v molárních poměrech:

$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 20,1 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,18 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,7 : 1$, $\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 9,1 : 1$, $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 34,8 : 1$, $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,58 : 1$ a $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 6,3 : 1$.

50 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů se připraví následujícím způsobem:

55 Nejprve se připraví alkalický aktivátor smícháním 53 g 49% hmotn. roztoku KOH, 8,3 g 85% hmotn. kyseliny ortofosforečné a 8,3 g vody. Roztok se po zchlazení doplní vodou tak, aby byla zachována celková hmotnost 69,6 g. Pak se roztok vychladí na teplotu maximálně 0 °C v mrazi-

- 5 cím boxu. Pak se k roztoku postupně přidává sypká směs obsahující 75 g termální siliky (93,2 % hmotn. SiO_2 a 2,8 % hmotn. Al_2O_3) a 12,5 g kaolinu KKAF (50,74 % hmotn. SiO_2 a 34,35 % hmotn. Al_2O_3). Výsledná směs se intenzivně míchá po dobu 10 minut a následně se uloží při teplotě maximálně -18°C v mrazicím boxu. Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů zůstává při těchto podmínkách použitelná pro impregnaci vláken

Příklad 2

- 10 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahující fosforečnan a způsob její výroby.

- 15 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahuje následující oxidy v molárních poměrech:

$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 20,1 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,18 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,7 : 1$, $\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 9,1 : 1$, $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 23,2 : 1$, $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,87 : 1$ a $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 4,2 : 1$.

- 20 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů se připraví následujícím způsobem:

- 25 Nejprve se připraví alkalický aktivátor smícháním 53 g 49% hmotn. roztoku KOH, 12,5 g 85% hmotn. kyseliny ortofosforečné a 12,5 g vody. Roztok se po zchlazení doplní vodou tak, aby byla zachována celková hmotnost 78 g. Pak se roztok vychladí na teplotu maximálně 0°C v mrazicím boxu. Pak se k roztoku postupně přidává sypká směs obsahující 75 g termální siliky (93,2 % hmotn. SiO_2 a 2,8 % hmotn. Al_2O_3) a 12,5 g kaolinu KKAF (50,74 % hmotn. SiO_2 a 34,35 % hmotn. Al_2O_3). Výsledná směs se intenzivně míchá po dobu 10 minut a následně se uloží při teplotě maximálně -18°C v mrazicím boxu. Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů zůstává při těchto podmínkách použitelná pro impregnaci vláken
- 30

Příklad 3

- 35 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahující fosforečnan a způsob její výroby.

- 40 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahuje následující oxidy v molárních poměrech:

$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 53,4 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,13 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 7 : 1$, $\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 10,4 : 1$, $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 35 : 1$, $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,56 : 1$ a $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 4,2 : 1$.

- 45 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů se připraví následujícím způsobem:

- 50 Nejprve se připraví alkalický aktivátor smícháním 70,5 g 49% hmotn. roztoku KOH, 16,8 g 85% hmotn. kyseliny ortofosforečné a 16,8 g vody. Roztok se po zchlazení doplní vodou tak, aby byla zachována celková hmotnost 104,1 g. Pak se roztok vychladí na teplotu maximálně 0°C v mrazicím boxu. Pak se k roztoku postupně přidává 150 g termální siliky (93,8 % hmotn. SiO_2 a 3,0 % hmotn. Al_2O_3). Výsledná směs se intenzivně míchá po dobu 10 minut a následně se uloží při teplotě maximálně -18°C v mrazicím boxu. Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů zůstává při těchto podmínkách použitelná pro impregnaci vláken
- 55

- 5 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů se připraví dle předchozího postupu, avšak místo termální siliky se použije její směs s jednou z následujících surovin: kaolin, metakaolin, oxid hlinitý a hydroxid hlinitý. Poměr suroviny : termální silika a molární poměry oxidů v těchto pryskyřicích jsou uvedeny v následující tabulce:

příklad	surovina	surovina : th. silika	SiO ₂ : Al ₂ O ₃	K ₂ O : SiO ₂	K ₂ O : Al ₂ O ₃	SiO ₂ : P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ : Al ₂ O ₃	K ₂ O : P ₂ O ₅
3a	Kaolin KKAF	0,17 : 1	19,5 : 1	0,12 : 1	2,4 : 1	35,0 : 1	0,56 : 1	4,2 : 1
3b	Metakaolin Mefisto L05	0,13 : 1	19,8 : 1	0,12 : 1	2,4 : 1	34,4 : 1	0,58 : 1	4,2 : 1
3c	Oxid hlinitý PFR	0,06 : 1	18,7 : 1	0,13 : 1	2,6 : 1	31,9 : 1	0,61 : 1	4,2 : 1
3d	Hydroxid hlinitý Matrinal OL107	0,09 : 1	19,3 : 1	0,13 : 1	2,5 : 1	31,9 : 1	0,59 : 1	4,2 : 1

- 10 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů podle příkladů 3a, 3b, 3c a 3d zůstává při teplotě -18 °C použitelná pro impregnaci vláken po dobu 2 až 4 měsíců.

Příklad 4

- 15 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahující fosforečnan a způsob její výroby.

- 20 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahuje následující oxidy v molárních poměrech:

$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 21 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,18 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,6 : 1$, $\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 10,7 : 1$, $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 38,6 : 1$, $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,53 : 1$ a $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 4,8 : 1$.

- 25 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů se připraví následujícím způsobem:

- 30 Nejprve se připraví alkalický aktivátor smícháním 35,2 g 49% hmotn. roztoku KOH, 53,6 g draselného vodního skla s molárním poměrem $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1$ (20,0 % hmotn. SiO_2 a 31,3 % hmotn. K_2O), 15,8 g 85% hmotn. kyseliny ortofosforečné a 15,8 g vody. Roztok se po zchlazení doplní vodou tak, aby byla zachována celková hmotnost 120,4 g. Pak se roztok vychladí na teplotu maximálně 0 °C v mrazicím boxu. Pak se k roztoku postupně přidává sypká směs obsahující
- 35 150 g termální siliky (93,8 % hmotn. SiO_2 a 3,0 % hmotn. Al_2O_3) a 25,5 g kaolinu KKAF (50,74 % hmotn. SiO_2 a 34,35 % hmotn. Al_2O_3). Výsledná směs se intenzivně míchá po dobu 10 minut a následně se uloží při teplotě maximálně -18 °C v mrazicím boxu. Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů zůstává použitelná pro impregnaci vláken nejméně jeden měsíce.

40 Příklad 5

Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahující fosforečnan a způsob její výroby.

- 45 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahuje následující oxidy v molárních poměrech:

$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 53,4 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,11 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5,9 : 1$, $\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 8,6 : 1$, $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 38,2 : 1$, $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,4 : 1$ a $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 4,2 : 1$.

- 5 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů se připraví následujícím způsobem:

Nejprve se připraví alkalický aktivátor smícháním 8,3 g dihydrogenfosforečnanu draselného ve 29,4 g 39,7% hmotn. roztoku KOH. Pak se roztok vychladí na teplotu maximálně 0 °C v mrazicím boxu. Pak se k roztoku postupně přidává 75 g termální siliky (93,8 % hmotn. SiO_2 a 3,0 % hmotn. Al_2O_3). Výsledná směs se intenzivně míchá po dobu 10 minut a následně se uloží při teplotě maximálně -18 °C v mrazicím boxu. Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů zůstává použitelná pro impregnaci vláken nejméně tři týdny.

15

Příklad 6

- 20 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahující boritan a způsob její výroby.

Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahuje následující oxidy v molárních poměrech:

- 25 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 22,6 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,14 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,1 : 1$, $\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 9,2 : 1$, $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 37,4 : 1$ a $\text{K}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 5,1 : 1$.

Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů se připraví následujícím způsobem:

30

- Nejprve se připraví alkalický aktivátor rozpuštěním 6,4 g kyseliny borité v 83,6 g draselného vodního skla s molárním poměrem $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1$ (19 % hmotn. SiO_2 a 29,8 % hmotn. K_2O). Aktivátor se po zchlazení doplní vodou tak, aby byla zachována celková hmotnost 90 g. Pak se roztok vychladí na teplotu maximálně 0 °C v mrazicím boxu. Pak se k roztoku postupně přidává sypká směs obsahující 100 g termální siliky (93,8 % hmotn. SiO_2 a 3,0 % hmotn. Al_2O_3) a 14 g metakaolinu Mefisto L03 (54,5 % hmotn. SiO_2 a 41,3 % hmotn. Al_2O_3). Výsledná směs se intenzivně míchá po dobu 10 minut a následně se uloží při teplotě maximálně -18 °C v mrazicím boxu. Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů zůstává použitelná pro impregnaci vláken nejméně čtyři měsíce.

40

Příklad 7

- 45 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahující fosforečnan a způsob její výroby.

Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahuje následující oxidy v molárních poměrech:

- 50 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 14,8 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,18 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,7 : 1$, $\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 10,7 : 1$, $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 217,2 : 1$, $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,07 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 25,5 : 1$, $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 107,4 : 1$ a $\text{K}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 12,6 : 1$.

- 55 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů se připraví následujícím způsobem:

Nejprve se připraví alkalický aktivátor rozpuštěním 2 g kyseliny borité ve 47 g 49% hmotn. roztoku KOH, přidáním 1,8 g 85% hmotn. kyseliny ortofosforečné a 7,5 g vody. Roztok se po zchlazení doplní vodou tak, aby byla zachována celková hmotnost 58,3 g. Pak se roztok vychladí na teplotu maximálně 0 °C v mrazicím boxu. Pak se k roztoku postupně přidává sypká směs obsahující 100 g termální siliky (93,2 % hmotn. SiO₂ a 2,8 % hmotn. Al₂O₃) a 21,4 g metakaolinu Mefisto L03 (54,5 % hmotn. SiO₂ a 41,3 % hmotn. Al₂O₃). Výsledná směs se intenzivně míchá po dobu 10 minut a následně se uloží při teplotě maximálně -18 °C v mrazicím boxu. Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů zůstává použitelná pro impregnaci vláken nejméně tři týdny.

Příklad 8

Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahující boritan a způsob její výroby.

Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahuje následující oxidy v molárních poměrech:

SiO₂ : Al₂O₃ = 56,3 : 1, K₂O : SiO₂ = 0,13 : 1, K₂O : Al₂O₃ = 7,5 : 1, H₂O : K₂O = 11,7 : 1, SiO₂ : B₂O₃ = 12,1 : 1 a K₂O : B₂O₃ = 1,6 : 1.

Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů se připraví následujícím způsobem:

Nejprve se připraví alkalický aktivátor rozpuštěním 11,8 g kyseliny borité ve 47,4 g 35,6% hmotn. roztoku hydroxidu draselného. Roztok se po zchlazení doplní vodou tak, aby byla zachována celková hmotnost 59,2 g. Pak se roztok vychladí na teplotu maximálně 0 °C v mrazicím boxu. Pak se k roztoku postupně přidává 75 g termální siliky (93,2 % hmotn. SiO₂ a 2,8 % hmotn. Al₂O₃). Výsledná směs se intenzivně míchá po dobu 10 minut a následně se uloží při teplotě maximálně -18 °C v mrazicím boxu. Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů zůstává použitelná pro impregnaci vláken nejméně dva měsíce.

Příklad 9

Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahující fosforečnan a způsob její výroby.

Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahuje následující oxidy v molárních poměrech:

SiO₂ : Al₂O₃ = 18,7 : 1, K₂O : SiO₂ = 0,13 : 1, K₂O : Al₂O₃ = 2,4 : 1, H₂O : K₂O = 10,4 : 1, SiO₂ : P₂O₅ = 32,8 : 1, P₂O₅ : Al₂O₃ = 0,57 : 1 a K₂O : P₂O₅ = 4,2 : 1.

Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů se připraví následujícím způsobem:

Nejprve se připraví alkalický aktivátor rozpuštěním 53 g 49% hmotn. roztoku KOH, 12,5 g 85% hmotn. kyseliny ortofosforečné a 12,5 g vody. Roztok se po zchlazení doplní vodou tak, aby byla zachována celková hmotnost 78 g. Pak se roztok vychladí na teplotu maximálně 0 °C v mrazicím boxu. Pak se k roztoku postupně přidává sypká směs obsahující 75 g suroviny Mirosillex (87,6 % hmotn. SiO₂ a 2,8 % hmotn. Al₂O₃) a 12,5 g kaolinu KKAf (50,74 % hmotn. SiO₂ a 34,35 %

hmotn. Al_2O_3). Výsledná směs se intenzivně míchá po dobu 10 minut a následně se uloží při teplotě maximálně -18°C v mrazicím boxu. Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů zůstává použitelná pro impregnaci vláken nejméně jeden měsíc.

5

Příklad 10

Použití tekuté geopolymerní pryskyřice k impregnaci nekonečných uhlíkových vláken a následnému vytvrzení objemově stálých vyztužených kompozitů.

10

Nekonečná uhlíková vlákna neboli roving, typu Toho Tenax HTA 800 tex se impregnují tekutou geopolymerní pryskyřicí dle příkladů 1 a 6 po jednom měsíci uchování při teplotě -18°C pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů v laboratorním smáčecím zařízení. Kompozit se sestaví z 12 kusů rovingu o délce 10 cm. Zrání probíhá nejprve při teplotě 20°C po dobu 1 hodiny a poté při teplotě 85°C po dobu 5 hodin za tlaku vzduchu cca 5 kPa. Poté jsou vzorky kompozitu sušeny po dobu 5 hodin při teplotě 85°C . Velikost vzorků kompozitů je $100 \times 5 \times 5 \text{ mm}$.

15

První uhlíkový kompozit o obsahu vláken 50 % hmotn. připravený s použitím tekuté geopolymerní pryskyřice dle příkladu 1 měl pevnost v tahu za ohybu 416 MPa a modul pružnosti 97 GPa. Druhý uhlíkový kompozit o obsahu vláken 35 % hmotn. připravený s použitím tekuté geopolymerní pryskyřice dle příkladu 6 měl pevnost v tahu za ohybu 524 MPa a modul pružnosti 90 GPa.

20

Po zahřívání těchto dvou uhlíkových kompozitů v atmosféře dusíku na teplotu 900°C po dobu 3 hodin měl první uhlíkový kompozit pevnost v tahu za ohybu 438 MPa a modul pružnosti 89 GPa, přičemž u něj došlo k objemové expanzi maximálně o 5 %. Druhý uhlíkový kompozit měl pevnost v tahu za ohybu 508 MPa a modul pružnosti 82 GPa, přičemž u něj došlo k objemové expanzi maximálně o 12 %. Pevnost v tahu za ohybu a modul pružnosti byly ve všech uvedených případech měřeny při vzdálenosti podpěr 76 mm.

25

30

Příklad 11

Použití tekuté geopolymerní pryskyřice k impregnaci čedičových uhlíkových vláken a následnému vytvrzení objemově stálých vyztužených kompozitů.

35

Nekonečná čedičová vlákna neboli roving, typu Basaltex 2520 tex jsou impregnována tekutou geopolymerní pryskyřicí dle příkladů 3a, 6 a 7 po dvou týdnech uchování při teplotě -18°C v laboratorním smáčecím zařízení. Kompozit se sestaví z 102 kusů rovingu o délce 10 cm. Zrání probíhá nejprve při teplotě 20°C po dobu 1 hodiny a poté při teplotě 85°C po dobu 5 hodin za tlaku vzduchu cca 5 kPa. Poté jsou vzorky kompozitu sušeny po dobu 5 hodin při teplotě 85°C . Velikost vzorků kompozitů je $100 \times 5 \times 5 \text{ mm}$.

40

První čedičový kompozit o obsahu vláken 63 % hmotn. připravený s použitím tekuté geopolymerní pryskyřice dle příkladu 3a měl pevnost v tahu za ohybu 324 MPa a modul pružnosti 47 GPa. Druhý čedičový kompozit o obsahu vláken 60 % hmotn. připravený s použitím tekuté geopolymerní pryskyřice dle příkladu 6 měl pevnost v tahu za ohybu 261 MPa a modul pružnosti 39 GPa. Třetí čedičový kompozit o obsahu vláken 52 % hmotn. připravený s použitím tekuté geopolymerní pryskyřice dle příkladu 7 měl pevnost v tahu za ohybu 369 MPa a modul pružnosti 37 GPa.

45

50

Po zahřívání těchto tří čedičových kompozitů na teplotu 400°C po dobu 3 hodin měl první čedičový kompozit pevnost v tahu za ohybu 206 MPa a modul pružnosti 45 GPa, přičemž u něj došlo k objemovému smrštění maximálně o 1,7 %. Druhý čedičový kompozit měl pevnost v tahu za ohybu 129 MPa a modul pružnosti 36 GPa, přičemž u něj došlo k objemové expanzi maximálně

o 3 %. Třetí čedičový kompozit měl pevnost v tahu za ohybu 137 MPa a modul pružnosti 33 GPa, přičemž u něj došlo k objemové expanzi maximálně o 1,5 %.

5 Pevnost v tahu za ohybu a modul pružnosti byly ve všech uvedených případech měřeny při vzdálenosti podpěr 76 mm.

Po zahřívání na teplotu 700 °C po dobu 3 hodin měl první čedičový kompozitu pevnost v tahu za ohybu 55 MPa a modul pružnosti 48 GPa, přičemž došlo k objemovému smrštění kompozitu maximálně o 1,6 %. Pokles pevnosti kompozitu po zahřátí na 700 °C je spojen s degradací čedičových vláken.

Příklad 12

15 Použití tekuté geopolymerní pryskyřice k impregnaci čedičové tkaniny a následnému vytvrzení objemově stálých vyztužených kompozitů.

Čedičová tkanina typu atlas (220 g/m²) je ručně impregnována tekutou geopolymerní pryskyřicí dle příkladu 3a po 1 měsíci uchování při teplotě -18 °C s použitím válečku. Kompozit je připraven z 12 vrstev impregnované tkaniny. Zrání probíhá nejprve při teplotě 20 °C po dobu 1 hodiny a poté při teplotě 85 °C po dobu 5 hodin za tlaku vzduchu cca 5 kPa. Poté se vzorek kompozitu ve formě plata o velikosti cca 120 x 120 x 2 mm suší po dobu 5 hodin při teplotě 85 °C.

25 Příklad 13

Použití tekuté geopolymerní pryskyřice k impregnaci krátkých čedičových vláken ve formě vlny a následnému vytvrzení objemově stálých vyztužených kompozitů.

30 Krátká čedičová vlna je impregnována tekutou geopolymerní pryskyřicí dle příkladu 3, ředěnou v poměru hmotnostních dílů pryskyřice : voda = 1 : 1, výsledný poměr H₂O : K₂O = 59,5 : 1. Impregnace probíhá za tlaku vzduchu cca 5 KPa a přebytek tekuté geopolymerní pryskyřice je následně odsát. Impregnovaná vlákna ve tvaru kelímku jsou následně sušena v sušárně při teplotě 85 °C po dobu 5 hodin. Obsah vláken při sušení je 50 %. Při kalcinaci výrobku při teplotě 35 1000 °C dochází k jeho smrštění cca o 15 %, především z důvodu roztavení vláken. Tento druh výrobku lze využít pro tepelnou izolaci.

Příklad 14

40 Použití tekuté geopolymerní pryskyřice k impregnaci svazků čedičových vláken a následnému vytvrzení objemově stálých vyztužených kompozitů pultruzní technologií.

Čtyři svazky čedičových vláken 4800 tex jsou kontinuálně impregnovány v lázni s tekutou geopolymerní pryskyřicí dle příkladu 3a a následně jsou protahovány rychlostí 10 cm/min nerezovou 45 trubkou o vnitřním průměru 5 mm o délce 80 cm při teplotě 95 °C. Celková délka vyhřívaného prostoru je 3 m, doba zdržení neboli doba tuhnutí kompozitu je 30 minut. Pevnost v tahu za ohybu kompozitní tyčky o obsahu vláken 60 % hmotn. o průměru 5 mm při vzdálenosti podpěr 100 mm je 346 MPa a modul pružnosti je 46 GPa.

50

Průmyslová využitelnost

55 Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu vyztužených kompozitů je průmyslově použitelná pro kompozity objemově stálé při vysokých teplotách.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Tekutá geopolymerní pryskyřice pro výrobu objemově stálých vyztužených kompozitů obsahující hlavní složky v molárních poměrech $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 7,7 \text{ až } 63 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,08 \text{ až } 0,20 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \text{ až } 9,1 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 8,3 \text{ až } 60 : 1$, **vyznačující se tím**, že obsahuje nejméně jedno aditivum z výčtu, obsahujícího fosforečnany a boritany, přičemž ji lze uchovat při teplotě maximálně -18°C po dobu až šesti měsíců, kdy je použitelná pro výrobu
- 10 vyztužených kompozitů objemově stálých při teplotách od 250 do 900°C .
2. Tekutá geopolymerní pryskyřice podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že obsahuje fosforečnan v množství odpovídajícím molárním poměrům $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 23,2 \text{ až } 217 : 1$, $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,07 \text{ až } 0,87 : 1$ a $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 3,1 \text{ až } 25,5 : 1$ a je vhodná k uchování při teplotě
- 15 maximálně -18°C po dobu až šesti měsíců.
3. Tekutá geopolymerní pryskyřice podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že obsahuje boritan v množství odpovídajícím molárním poměrům $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 12,1 \text{ až } 111 : 1$ a $\text{K}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1,6 \text{ až } 15,2 : 1$ a je vhodná k uchování při teplotě maximálně -18°C po dobu až
- 20 čtyř měsíců.
4. Způsob výroby tekuté geopolymerní pryskyřice podle nároku 1 nebo 2 nebo 3, **vyznačující se tím**, že se pevná složka, obsahující alespoň jeden křemičitan s obsahem 1 až 3 % hmotn. oxidu hlinitého a nejméně jednu další surovinu z výčtu, obsahujícího kaolin, meta-
- 25 kaolin, oxid hlinitý a hydroxid hlinitý, smíchá s kapalnou složkou, obsahující alespoň jeden alkalický roztok z výčtu, obsahujícího roztok hydroxidu draselného a draselné vodní sklo, a alespoň jedno aditivum z výčtu, obsahující fosforečnany a boritany.
5. Způsob výroby tekuté geopolymerní pryskyřice podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že křemičitanem je termální silika o velikosti primárních částic v rozmezí $0,1 \text{ až } 5 \mu\text{m}$.
- 30
6. Způsob výroby tekuté geopolymerní pryskyřice podle nároku 4 nebo 5, **vyznačující se tím**, že aditivem je alespoň jedna látka z výčtu, obsahujícího kyselinu fosforečnou, fosforečnany draselné a kyselinu boritou.
- 35
7. Použití tekuté geopolymerní pryskyřice podle nároku 1 nebo 2 nebo 3 k impregnaci alespoň jednoho druhu výztužných vláken z výčtu, obsahujícího nekonečná vlákna, tkané textilie, netkané textilie a sekaná vlákna, a následnému vytvrzení kompozitu při teplotě $50 \text{ až } 115^\circ\text{C}$ po dobu nejméně 30 minut.
- 40
8. Použití tekuté geopolymerní pryskyřice podle nároku 7 k impregnaci vláken a vytvrzení kompozitu pultruzní technologií.

45

Konec dokumentu
