



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 60 2004 007 810 T2 2008.03.20

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 667 939 B1

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C03C 13/06 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 60 2004 007 810.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/FR2004/050480

(96) Europäisches Aktenzeichen: 04 805 723.6

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2005/033032

(86) PCT-Anmeldetag: 04.10.2004

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 14.04.2005

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 14.06.2006

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 25.07.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 20.03.2008

(30) Unionspriorität:

03292463	06.10.2003	EP
0400084	07.01.2004	FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,  
SK, TR

(73) Patentinhaber:

Saint-Gobain Isover, Courbevoie, FR

(72) Erfinder:

BERNARD, Jean-Luc, F-60600 Clermont, FR;  
BOCQUET, Eric, Bat Les Dahlia, F-60100 Creil, FR

(74) Vertreter:

Grosse, Bockhorni, Schumacher, 80687 München

(54) Bezeichnung: MINERALWOLLEZUSAMMENSETZUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft das Gebiet der künstlichen Mineralwollen. Sie ist insbesondere auf Mineralwollen gerichtet, die dafür vorgesehen sind, dass aus ihnen Wärme- und/oder Schalldämmmaterialien hergestellt werden.

**[0002]** Sie betrifft speziell Mineralwollen vom Typ Gesteinswolle, d.h. deren chemische Zusammensetzung eine hohe Liquidustemperatur und eine große Fließfähigkeit bei ihrer Spinntemperatur zusammen mit einer hohen Glasübergangstemperatur ergibt.

**[0003]** Herkömmlicherweise wird dieser Typ einer Mineralwolle durch als "Außenschleudern" bezeichnete Verfahren ersponnen, beispielsweise vom Typ derjenigen, in welchen eine Kaskade von Schleuderrädern verwendet wird, die von einer statischen Verteilvorrichtung mit geschmolzenem Material versorgt werden, wie insbesondere in den Patenten EP 0 465 310 oder EP 0 439 385 beschrieben.

**[0004]** Demgegenüber ist das als "Innenschleudern" bezeichnete Spinnverfahren, d.h. in welchem Zentrifugen verwendet werden, die mit Öffnungen durchbohrt sind und sich mit hoher Geschwindigkeit drehen, herkömmlicherweise für das Ersinnen von Mineralwolle vom Typ Glaswolle vorgesehen, die schematisch eine Zusammensetzung aufweist, die relativ reich an Alkalimetalloxiden ist, einen niedrigen Aluminiumoxidgehalt und eine weniger hohe Liquidustemperatur besitzt und deren Viskosität bei der Liquidustemperatur höher als diejenige der Gesteinswolle oder Basaltwolle ist. Dieses Verfahren ist insbesondere in den Patenten EP 0 189 354 oder EP 0 519 797 beschrieben.

**[0005]** Technische Lösungen, die es erlauben, das Innenschleuderverfahren an das Ersinnen von Gesteinswolle anzupassen, sind insbesondere aus WO 93/02977 bekannt, indem die Zusammensetzung des die Zentrifugen bildenden Materials und deren Betriebsparameter verändert werden. Diese Anpassung erlaubt es seitdem, Eigenschaften zu kombinieren, die bis dahin nur dem einen oder dem anderen der zwei Wolltypen, Gesteins- oder Glaswolle, eigen waren. So hat die durch Innenschleudern erhaltene Gesteinswolle eine der der Glaswolle vergleichbare Qualität mit einem Anteil an kugelförmigen Teilchen, der geringer als derjenige der herkömmlicherweise erhaltenen Gesteinswolle ist. Sie behält jedoch die zwei Vorteile, die mit ihrem chemischen Charakter verbunden sind, nämlich niedrige Kosten der chemischen Ausgangsstoffe und eine hohe Temperaturbeständigkeit.

**[0006]** Zu den Kriterien von Qualität und industrieller und wirtschaftlicher Machbarkeit kommt seit einigen Jahren dasjenige der biologischen Abbaubarkeit der Mineralwolle hinzu, nämlich, deren Vermögen, sich schnell in einem physiologischen Medium aufzulösen, um der Gefahr einer potenziellen Pathogenität zu begegnen, die mit der möglichen Ansammlung der feinsten Fasern im Organismus durch Einatmen verbunden ist, wobei infolgedessen eine geeignete Zusammensetzung einer Mineralwolle vom Typ Gesteinswolle in WO 00/17117 vorgeschlagen worden ist. Diese anschließend genannte Zusammensetzung ist gekennzeichnet durch die Verknüpfung eines hohen Aluminiumoxidanteils mit einer großen Menge an Alkalimetalloxiden ( $R_2O$ : Natriumoxid und Kaliumoxid):

$SiO_2$	39 bis 55 %,	vorzugsweise 40 bis 52 %,
$Al_2O_3$	16 bis 27 %,	vorzugsweise 16 bis 25 %,
$CaO$	3 bis 35 %,	vorzugsweise 10 bis 25 %,
$MgO$	0 bis 15 %,	vorzugsweise 0 bis 10 %,
$Na_2O$	0 bis 15 %,	vorzugsweise 6 bis 12 %,
$K_2O$	0 bis 15 %,	vorzugsweise 3 bis 12 %,
$R_2O(Na_2O + K_2O)$	10 bis 17 %,	vorzugsweise 12 bis 17 %,
$P_2O_5$	0 bis 3 %,	insbesondere 0 bis 2 %,
$Fe_2O_3$ (Gesamteisen)	0 bis 15 %,	
$B_2O_3$	0 bis 8 %,	vorzugsweise 0 bis 4 %,
$TiO_2$	0 bis 4 %,	

wobei  $MgO$  0 bis 5 % beträgt, wenn  $R_2O \leq 13,0\%$ .

**[0007]** Diese Wahl einer Zusammensetzung, die das Lösungsvermögen im physiologischen Medium begünstigt, macht sich aber durch eine Schwächung des feuerfesten Charakters der Gesteinswolle bemerkbar, durch welche deren Eigenschaften bei sehr hoher Temperatur begrenzt werden können.

**[0008]** In einer Ausführungsform besitzen die Zusammensetzungen einen Eisenoxidegehalt von 5 bis 12 % und insbesondere zwischen 5 und 8 %, der erlauben kann, Feuerwiderstandsfähigkeit der Mineralwollematten zu erhalten, eine Eigenschaft, die für eine herkömmliche Gesteinswolle typisch ist.

**[0009]** Jedoch wird diese Eigenschaft nicht veranschaulicht: Es gibt nur Informationen zur oberen Kühltemperatur, die eine Anzeige für den Betriebstemperaturbereich des Materials, aber nicht für das Verhalten in Feuer bei sehr hoher Temperatur (etwa 1 000 °C) ist.

**[0010]** Deshalb liegt der Erfindung als Aufgabe zugrunde, einen Zusammensetzungsbereich für Mineralwolle vom Typ Gesteinswolle bereitzustellen, innerhalb von welchem die Eigenschaften bei hoher Temperatur, insbesondere die Feuerwiderstandsfähigkeit, maximiert sind, wobei die biologische Abbaubarkeit und das Vermögen, durch Innenschleudern ersponnen werden zu können, erhalten bleiben.

**[0011]** Die Erfindung hat eine Mineralwolle zum Gegenstand, die sich in einem physiologischen Medium auflösen kann, dadurch gekennzeichnet, dass sie folgende Bestandteile mit nachstehenden prozentualen Gewichtsanteilen umfasst:

SiO <sub>2</sub>	39 bis 44 %,	vorzugsweise 40 bis 43 %,
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16 bis 27 %,	vorzugsweise 16 bis 26 %,
CaO	6 bis 20 %,	vorzugsweise 8 bis 18 %,
MgO	1 bis 5 %,	vorzugsweise 1 bis 4,9 %,
Na <sub>2</sub> O	0 bis 15 %,	vorzugsweise 2 bis 12 %,
K <sub>2</sub> O	0 bis 15 %,	vorzugsweise 2 bis 12 %,
R <sub>2</sub> O(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)	10 bis 14,7 %,	vorzugsweise 10 bis 13,5 %,
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 bis 3 %,	insbesondere 0 bis 2 %,
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Gesamteisen)	1,5 bis 15 %,	insbesondere 3,2 bis 8 %,
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 bis 2 %,	vorzugsweise 0 bis 1 %,
TiO <sub>2</sub>	0 bis 2 %,	vorzugsweise 0,4 bis 1 %.

(Dabei ist im Folgenden des Textes jeder Prozentsatz eines Bestandteils der Zusammensetzung als ein prozentualer Gewichtsanteil zu verstehen.)

**[0012]** Die erfindungsgemäße Zusammensetzung beruht auf der Kombination eines hohen Aluminiumoxidanteils von 16 bis 27 %, vorzugsweise mehr als 17 %, und/oder vorzugsweise weniger als 25 % bei einer Summe der Glasbildner Siliciumdioxid und Aluminiumoxid von 57 bis 75 %, vorzugsweise mehr als 60 %, und/oder vorzugsweise weniger als 72 % mit einem Anteil an Alkalimetalloxiden (R<sub>2</sub>O: Natriumoxid und Kaliumoxid), der relativ hoch, aber auf zwischen 10 und 13,5 % begrenzt ist, mit einem Magnesiumoxidanteil von mindestens 1 %.

**[0013]** Obwohl diese Zusammensetzungen den aus WO 00/17117 bekannten Zusammensetzungen ähnlich scheinen könnten, besitzen sie ein deutlich verbessertes Verhalten bei sehr hoher Temperatur.

**[0014]** Ohne sich auf eine bestimmte wissenschaftliche Theorie festlegen zu wollen scheint es, dass es dieser Zusammensetzungsbereich erlaubt, Kristallisationskeime bei niedriger Temperatur entstehen zu lassen, die das Auftreten/Wachsen von Kristallen bei einer Temperatur auslösen, die ausreichend niedrig ist, damit das Erweichen oder Sintern des Materials noch nicht wirksam werden kann. Dabei kann vermutet werden, dass, indem Komponenten auskristallisiert gelassen werden, die leichter als die gesamte Glaszusammensetzung schmelzbar sind, sich die Viskosität des übrigen Glases erhöht und die für das Sintern wirkenden Oberflächenkräfte nicht mehr genügend stark sind, um die Kräfte der viskosen Kohäsion zu überwiegen.

**[0015]** Vorzugsweise ist das Aluminiumoxid mit einem Anteil von 17 bis 25,5 Gew.-%, insbesondere 20 bis 25 Gew.-%, speziell 21 bis 24,5 %, und insbesondere etwa 22 bis 23 oder 24 Gew.-% vorhanden.

**[0016]** Vorteilhafterweise kann eine gute Feuerfestigkeit erhalten werden, indem der Magnesiumoxidegehalt insbesondere auf mindestens 1,5 %, speziell 2 %, und insbesondere auf mehr als oder gleich 2,5 % oder 3 % eingestellt wird. Ein hoher Magnesiumoxidegehalt ist für einen Kristallisationseffekt bei niedriger Temperatur, der der Viskositätsenkung entgegenwirkt, die im Allgemeinen bei hoher Temperatur beobachtet wird, vorteilhaft und verhindert somit das Sintern des Materials.

**[0017]** Eine vorteilhafte Auswahl der Zusammensetzung besteht darin, eine erforderliche minimale Menge an

Magnesiumoxid vorzusehen, die umso größer ist, je geringer die Aluminiumoxidmenge ist.

**[0018]** So beträgt, wenn das Aluminiumoxid mit einem Anteil von mindestens 22 Gew.-% vorliegt, die Magnesiumoxidmenge vorzugsweise mindestens 1 %, vorteilhafterweise etwa 1 bis 4 %, vorzugsweise 1 bis 2 %, und insbesondere 1,2 bis 1,6 %. Der Aluminiumoxidegehalt wird vorzugsweise auf 25 % begrenzt, um eine ausreichend niedrige Liquidustemperatur beizubehalten. Wenn das Aluminiumoxid mit einer geringeren Menge vorliegt, beispielsweise von etwa 17 bis 22 %, beträgt die Magnesiumoxidmenge vorzugsweise mindestens 2 % und insbesondere etwa 2 bis 5 %.

**[0019]** Calciumoxid liegt vorteilhafterweise mit einen Gehalt von 9,5 bis 20 %, vorzugsweise zwischen 10 und 18 %, und noch mehr bevorzugt von 11 bis 16 % vor.

**[0020]** Die Gesamtmenge von Calciumoxid und Magnesiumoxid kann vorteilhafterweise etwa 14 bis 20 % und insbesondere 15 bis 19 % betragen.

**[0021]** Die Gesamtmenge der Erdalkalimetalloxide (Calciumoxid, Magnesiumoxid, Bariumoxid und Strontiumoxid) beträgt vorzugsweise 10 bis 20 % und insbesondere 12 bis 18 %.

**[0022]** Die Siliciumdioxidmenge beträgt vorteilhafterweise etwa 40 bis 43 Gew.-% und insbesondere 41 bis 42 Gew.-%.

**[0023]** Entsprechend einigen erfindungsgemäßen Ausführungsformen beträgt der Alkalimetalloxidgehalt vorzugsweise weniger als oder gleich 13,2 % und sogar 13,0 %, insbesondere etwa 10 bis 12,5 %, und speziell 10,2 bis 12 % oder weniger. Dabei kann Natriumoxid wie Kaliumoxid jeweils mit einem Anteil von 3 bis 9 Gew.-% vorhanden sein.

**[0024]** Innerhalb dieses Bereichs von Alkalimetalloxidgehalten erweist es sich als vorteilhaft, ein derartiges Verhältnis der Gehalte von Alkalimetalloxiden zu Aluminiumoxid zu wählen, dass das Molverhältnis von  $R_2O/Al_2O_3$  weniger als 1, insbesondere als 0,9, insbesondere höchstens 0,8, und speziell höchstens 0,75 beträgt.

**[0025]** Wenn das Molverhältnis über 0,9 liegt, ist es bevorzugt, dass der Magnesiumoxidegehalt ausreichend hoch ist, beispielsweise mindestens 2 % oder mindestens 2,5 %, um einen Kristallisationseffekt bei niedriger Temperatur zu erzeugen, sonst würden zu niedrige Glasübergangstemperaturen mit einem nachteiligen Effekt auf das Verhalten bei sehr hoher Temperatur erhalten.

**[0026]** Ein Molverhältnis von  $R_2O/Al_2O_3$  von unter 0,9 übt einen vorteilhaften Einfluss auf die Feuerfestigkeit, insbesondere bei niedriger Temperatur, und somit auf den Erweichungspunkt und die Sintertemperatur aus.

**[0027]** Dabei bleibt innerhalb dieses Zusammensetzungsbereichs dennoch ein ausreichend großer Abstand zwischen der Temperatur, die der Spinnviskosität entspricht, und der Liquidustemperatur der kristallisierenden Phase und bleiben somit gute Spinnbedingungen erhalten.

**[0028]** Das in der Zusammensetzung vorhandene Eisenoxid übt einen positiven Einfluss auf Bildung oder Wachstum von Kristallkeimen bei niedriger Temperatur aus, wobei es die Liquidustemperatur begrenzt. Jedoch wird sein Anteil vorzugsweise beschränkt, um die Biolöslichkeit im sauren Medium nicht zu beeinträchtigen. Entsprechend einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform besitzen die Zusammensetzungen Eisenoxidegehalte von 2 bis 6 % und vorzugsweise etwa 3 bis 6 %.

**[0029]** Titanoxid übt einen sehr spürbaren Einfluss auf die Spinellkristallkeimbildung bei hoher und bei niedriger Temperatur in der Glasmatrix aus. Dabei kann sich ein Gehalt von etwa 1 % oder weniger als vorteilhaft erweisen.

**[0030]**  $P_2O_5$  kann mit einem Gehalt von zwischen 0 und 3 % und insbesondere zwischen 0,1 und 1,2 % verwendet werden, um die Biolöslichkeit bei neutralem pH-Wert zu erhöhen.

**[0031]** Weitere Oxide wie  $BaO$ ,  $SrO$ ,  $MnO$ ,  $Cr_2O_3$  und  $ZrO_2$  können in der Zusammensetzung jeweils bis zu einem Gehalt von etwa 2 % vorhanden sein.

**[0032]** Die Differenz zwischen der Temperatur, die einer Viskosität von  $10^{2.5}$  Poise (Dezipascal-Sekunde) ent-

spricht und als  $T_{\log 2,5}$  bezeichnet wird, und der Liquidustemperatur der kristallisierenden Phase, die als  $T_{lq}$  bezeichnet wird, beträgt vorzugsweise mindestens 10 °C. Diese Differenz  $T_{\log 2,5} - T_{lq}$  definiert den "Arbeitsbereich" der erfundungsgemäßen Zusammensetzungen, d.h. den Temperaturbereich, in welchem, insbesondere durch Innenschleudern, gesponnen werden kann. Diese Differenz stellt sich mit vorzugsweise mindestens 10, 20 oder 30 °C, vorzugsweise 40 °C, sogar mehr als 50 °C, und insbesondere mehr als 100 °C ein.

**[0033]** Die Zusammensetzungen mit einer Viskosität von mehr als 70 Poise und insbesondere etwa 75 bis 250 Poise bei einer Temperatur von 1 400 °C sind für das Spinnverfahren durch Innenschleudern gut geeignet.

**[0034]** Die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen haben hohe Glasübergangstemperaturen von insbesondere mehr als 600 °C und speziell mehr als oder gleich 650 °C. Ihre Annealing-Temperatur (abgekürzt  $T_{an-heating}$ , auch als "obere Kühltemperatur" bekannt) beträgt weitgehend mehr als 600 °C, insbesondere etwa 670 °C oder darüber, und oftmals 700 °C oder darüber.

**[0035]** Die Feuerwiderstandsfähigkeit von Erzeugnissen kann durch eine Messung der Schrumpfung und/oder Verformung durch Fließen des Erzeugnisses bei einer Temperatur von über 700 °C bis zu 1 000 °C charakterisiert werden.

**[0036]** Sie korreliert genügend gut mit der Messung der Schrumpfung eines verdichteten feinen Pulvers durch Sintern bei hoher Temperatur. Die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen sind durch eine Schrumpfung von weniger als 40 %, insbesondere etwa 20 bis 40 %, oder besser von weniger als 20 % bei 700 °C und durch eine Schrumpfung von weniger als 90 %, insbesondere etwa 75 bis 90 %, oder besser noch von weniger als 75 % bei 800 °C gekennzeichnet.

**[0037]** Die weiter oben beschriebenen Mineralwollen weisen insbesondere bei saurem pH-Wert einen zufriedenstellenden Grad der Biolöslichkeit auf. Sie weisen so im Allgemeinen eine Lösungsgeschwindigkeit, insbesondere mit Siliciumdioxid gemessen, von mindestens 30 und vorzugsweise mindestens 40 oder 50 ng/cm<sup>2</sup> pro Stunde, gemessen bei pH 4,5 gemäß einem Verfahren, das ähnlich dem in der Norm NF T 03-410 beschriebenen ist, auf.

**[0038]** Dieser Typ einer Zusammensetzung mit einem Aluminiumoxidgehalt und einem Alkalimetallocidengehalt, die hoch sind, kann vorteilhafterweise in elektrischen oder Flammglasschmelzöfen erschmolzen werden.

**[0039]** Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der weiter oben beschriebenen Mineralwolle in feuerwiderstandsfähigen baulichen Systemen.

**[0040]** Dabei sind unter "feuerwiderstandsfähigen baulichen Systemen" Systeme zu verstehen, die im Allgemeinen Materialverbunde, insbesondere auf der Basis von Mineralwolle und Metallplatten, umfassen, die in der Lage sind, die Ausbreitung von Hitze wirksam zu hemmen, einen Schutz vor Flammen und Heißgas sicherzustellen und bei einem Brand mechanische Widerstandsfähigkeit zu behalten.

**[0041]** Der Grad der Feuerwiderstandsfähigkeit wird von standardisierten Prüfungen definiert und insbesondere als der Zeitraum angegeben, der erforderlich ist, damit eine gegebene Temperatur auf der Seite des baulichen Systems erreicht wird, die dem Wärmegefuss, der beispielsweise von der Flamme eines Brenners oder eines Elektroofens erzeugt wird, abgewandt ist.

**[0042]** Dazu ist festzustellen, dass ein bauliches System eine zufriedenstellende Feuerwiderstandsfähigkeit insbesondere besitzt, wenn es in der Lage ist, die Anforderungen einer der folgenden Prüfungen zu erfüllen:

- Prüfung für eine Feuerschutztür: Versuche mit Mineralfaserplatten, wie sie in der deutschen Norm DIN 18 089 – Teil 1 (oder gleichwertig) definiert sind,
- Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen wie in der deutschen Norm DIN 4102 (oder gleichwertig) definiert; dabei wird insbesondere die Norm DIN 4102 – Teil 5, für die Prüfungen in natürlicher Größe, um die Feuerwiderstandsklasse zu bestimmen, und/oder die Norm DIN 4102 – Teil 8, für die Prüfungen mit Probekörpern und einem kleinen Prüfstand, berücksichtigt, und
- Prüfung gemäß dem standardisierten Versuch OMI A 754 (18) (oder gleichwertig), welche die allgemeinen Anforderungen an Feuerwiderstandsversuche für marine Verwendungen, insbesondere für Schiffszwischenwände, beschreibt; diese Versuche werden mit großen Probekörpern und Ofen von 3 m × 3 m durchgeführt; beispielhaft ist der Fall einer Stahlbrücke zu nennen, bei welcher die im Brandfall auf der isolierten Seite erforderliche Leistungsfähigkeit das Wärmedämmkriterium mindestens 60 Minuten lang erfüllen muss.

**[0043]** Weitere vorteilhafte Einzelheiten und Merkmale werden anhand der folgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen näher erläutert.

**[0044]** Die chemische Zusammensetzung erfindungsgemäßer Beispiele ist in Tabelle 1 zusammengefasst, in welcher auch folgende charakteristische Größen stehen:

- Liquidustemperatur ( $T_{liq}$ ) und die Temperatur, bei welcher die Viskosität  $10^3$  Poise ( $T_{log_3}$ ) bzw.  $10^{2.5}$  Poise ( $T_{log_{2.5}}$ ) beträgt, wobei die drei Temperaturen in °C angegeben sind,
- Viskosität bei 1 400 °C,
- Schrumpfung eines Pulvers bei 700 °C und 800 °C und
- obere Kühltemperatur (annealing) und Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ).

**[0045]** Wenn die Summe aller Gehalte aller Verbindungen etwas kleiner oder etwas größer als 100 % ist, so ist darunter zu verstehen, dass die Differenz zu 100 % Verunreinigungen/Nebenbestandteilen entspricht, die nicht immer analysiert worden, im Zustand von Spuren nicht analysierbar und/oder nur auf die Näherung zurückzuführen sind, die auf diesem Gebiet bei den angewendeten Analysemethoden akzeptiert ist.

**[0046]** Die Schrumpfungsprüfung mit einem Pulver ist darauf gerichtet, die Temperaturbeständigkeit einer Zusammensetzung durch Messung der Verdichtung dieses Stoffs im pulverförmigen Zustand zu quantifizieren. Die entsprechende Vorschrift ist Folgende:

160 g Zusammensetzung werden in einer Ringmühle 8 Minuten lang zermahlen, danach wird das Pulver mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 80 µm und anschließend mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 40 µm 12 Minuten lang gesiebt. Es wird der Teil des Pulvers mit einer Korngröße von unter 40 µm mit 8 Gew.-% Wasser vermischt und aus diesem Gemisch eine Tablette hergestellt. Auf einem Pressträger wird ein mit Wolframcarbid überzogener Tablettenkörper mit einem Durchmesser von 10 mm angeordnet und der Gegenkolben eingeführt.

**[0047]** 3,110 g des Pulver/Wasser-Gemischs werden ausgewogen und in den Tablettierer gefüllt, anschließend wird der Kolben eingesetzt und werden Einstellträger mit einer Höhe von 37 mm zwischen dem Gehäuse des Tablettierers und dem oberen Teil des Kolbens angeordnet. Das Pulver wird zusammengepresst, wobei darauf geachtet wird, dass der obere Teil des Kolbens auf den Trägern aufliegt. Ein Probekörper mit einer Höhe von 28 mm und einem Durchmesser von 10 mm wird entnommen. Der Probekörper wird in einem Ofen auf einem ebenen Träger angeordnet und der Ofen innerhalb eines Betriebsbereiches von 700 bis 1 150 °C mit einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 360 °C/h auf die Prüftemperatur erhitzt. Der Ofen wird 16 h lang auf Versuchstemperatur gehalten und anschließend abkühlen gelassen. An dem abgekühlten Probekörper werden der obere und untere Durchmesser und die mittlere Höhe gemessen und daraus die in % angegebene Volumenschrumpfung abgeleitet. Auch wird das allgemeine Aussehen des Probekörpers festgehalten.

**[0048]** Die Zusammensetzungen gemäß diesen Beispielen können durch Innenschleudern, insbesondere entsprechend der Lehre des weiter oben genannten Patents WO 93/02977, versponnen werden.

**[0049]** Ihr durch die Differenz  $T_{log_{2.5}} - T_{liq}$  definierter Arbeitsbereich ist weitgehend positiv, insbesondere größer als 50 °C, selbst 100 °C, und sogar größer als 150 °C.

**[0050]** Die Liquidustemperaturen sind nicht sehr hoch, insbesondere niedriger als oder gleich 1 200 °C und sogar 1 150 °C.

**[0051]** Die Temperaturen, die Viskositäten von  $10^{2.5}$  Poise ( $T_{log_{2.5}}$ ) entsprechen, sind geeignet für die Verwendung von Spinnstellern bei hoher Temperatur, insbesondere unter den in der Patentanmeldung WO 93/02977 beschriebenen Verwendungsbedingungen.

**[0052]** Die bevorzugten Zusammensetzungen sind insbesondere diejenigen, bei welchen  $T_{log_{2.5}}$  weniger als 1 350 °C und vorzugsweise weniger als 1 300 °C beträgt.

Tabelle 1

	Vgl. - bsp. 1	Vgl. - bsp. 2	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6	Bsp. 7
SiO <sub>2</sub>	45,7	42,4	42	41,9	43,3	42,4	42	43	43,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,4	4,8	5,4	5	5	5,1	4,73	5	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,75	23,3	23,2	23,4	22,85	22,8	23,2	23	22,8
CaO	12	14,5	14,8	13,2	13,6	12,6	12,3	12,6	11,8
MgO	0,69	0,6	1,18	2,15	2,2	3,07	3,1	3,15	4
Na <sub>2</sub> O	7,8	7,23	6,32	6,18	6,7	5,96	7,04	6,85	6,18
K <sub>2</sub> O	5,1	4,84	4,51	5,25	4	5,08	5,3	4	5,54
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0				0			0	0
BaO	0,4	0,35	0,28	0,32	0,33	0,3	0,33	0,34	0,33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	0,14	0,48	0,75	0,13	0,76	0,14	0,13	0,14
TiO <sub>2</sub>	0,46	0,77	0,74	0,88	0,75	0,83	0,86	0,76	0,75
R <sub>2</sub> O = Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	12,9	12,07	10,83	11,43	10,49	11,04	12,34	10,85	11,72
R <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol)	0,979	0,735	0,659	0,677	0,661	0,671	0,747	0,678	0,709
T <sub>liquidus</sub>	1147	1167	1140	1167	1170	1154	1204	1134	1174
T <sub>log3</sub>	1209		1178	1204	1196	1197	1189	1195	1197
T <sub>log2,5</sub>	1294		1274	1284	1279	1277	1279	1279	1281
T <sub>log2,5</sub> - T <sub>liq</sub>	147		134	117	109	123	75	145	107
Viskosität bei 1400 °C			82,790	85,038	77,938	82,936	81,283	83,980	
Sintern % bei 700 °C	52	25	16	18	20	19	18	29	20
Sintern % bei 800 °C	81	91	75	52	65	53	54		
T obere Kühltemperatur	675	692	709	707	697	707	696		
T <sub>q</sub>	635	655	669	659	656	656	653		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Bsp. 8	Bsp. 9	Bsp. 10	Bsp. 11	Bsp. 12	Bsp. 13	Bsp. 14	Bsp. 15	Bsp. 16	Bsp. 17
SiO <sub>2</sub>	43,1	43	41,7	41,5	40,5	41,9	41,5	40,9	41,5	42,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	4,87	5,18	4,6	4,5	5	4,43	5,3	4,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,9	23,35	24,5	24,9	23,9	25,8	24,7	25,25	23,5	
CaO	11,75	10	14,3	14,17	13,7	13,25	12,4	12,5	10,17	13,22
MgO	4,2	4,2	1,1	1,65	2,02	2,075	3	3,06	5,15	2,05
Na <sub>2</sub> O	6,8	6,6	5,15	5,15	5,27	5	6,3	4,43	6,35	6,88
K <sub>2</sub> O	4	3,9	5,9	5,16	6	6,35	4	6,84	4,5	5,23
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	1,5				0		0	0	
BaO	0,3	0,35	0,34	0,4	0,34	0,32	0,4	0,29	0,35	0,31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	0,13	0,16	0,63	0,76	0,75	0,1	0,75	0,11	0,14
TiO <sub>2</sub>	0,76	0,84	0,93	0,33	0,98	0,73	0,27	0,99	0,27	0,84
R <sub>2</sub> O = Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	10,8	10,5	11,05	10,31	11,27	11,35	10,3	11,27		12,11
R <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol)	0,678	0,646	0,607	0,574	0,609	0,632	0,570	0,595		0,723
T <sub>liquidus</sub>	1 156	1 175	1 167	1 194	1 182		1 154	1 220		1 164
T <sub>log3</sub>	1 190	1 194	1 217	1 211	1 199		1 214			1 194
T <sub>log2,5</sub>	1 273	1 279	1 293	1 285		1 297				1 284
T <sub>log2,5</sub> - T <sub>liq</sub>	117	104	131	99	103		143			120
Viskosität bei 1 400 °C	77,485	83,590	97,884	91,400	86,480		97,263	89,6		87,190
Sintern % bei 700 °C	23	21	10	10	14	15	16	11	14	21
Sintern % bei 800 °C			75	41	39	63		38		56
T obere Kühltemperatur			722	712	710	713		714		698
T <sub>9</sub>			677	675	669	667		671		659

[0053] Die Zusammensetzungen der Beispiele 2, 10 und 11 sowie des Vergleichsbeispiels 2 wurden zur Her-

stellung einer Mineralwollematte durch Innenschleudern verwendet. Die Kennwerte von Fasern und Matte werden in Tabelle 2 mitgeteilt. Aus der Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 2 wurden zwei Matten mit unterschiedlicher Struktur hergestellt, die als "COMP 2" bzw. "COMP 2a" bezeichnet wurden.

**[0054]** Die Faserfeinheit wird in dieser Tabelle auf verschiedene Arten und Weisen angegeben. Wenn diese Größe in l/min angegeben wird, handelt es sich um eine Messung, die entsprechend dem Verfahren zur Messung der Feinheit von Mineralfasern, das in der Patentanmeldung WO 03/098209 beschrieben ist, durchgeführt wurde. Die anderen Feinheiten sind "Micronaire-Werte", die mit 5 g Fasern gemäß einer in der Norm DIN 53 941 oder ASTM D 1448 beschriebenen Vorschrift gemessen wurden.

**[0055]** Aus diesen Matten wurden Probekörper entnommen und einer Wärmestabilitätsprüfung bei sehr hoher Temperatur unterworfen, in welcher das Zusammensinken der Probekörper entsprechend der Vorschrift gemessen wurde, die in dem Normentwurf "Matériaux isolants: stabilité thermique" (Insulating materials: Thermal stability), wie er von NORDTEST (NT FIRE XX-NORDTEST REMISS Nr. 1114-93) vorgeschlagen worden ist, definiert ist. Ein Probekörper aus dem Isoliermaterial (insbesondere mit einer Höhe von 25 mm und einem Durchmesser von 25 mm) wird in einen Ofen gelegt, der die Beobachtung des Zusammensinkens des Probekörpers in Abhängigkeit von der Temperatur im Kontakt mit dem Probekörper erlaubt. Dabei steigt die Ofen-temperatur mit 5 °C pro Minute ab Umgebungstemperatur bis auf etwa 1 000 °C oder darüber.

**[0056]** Als "relative Dicke" wird die Restdicke des Probekörpers bezeichnet, die bei einer gegebenen Temperatur gemessen und auf die Anfangsdicke des Probekörpers (bei Umgebungstemperatur) bezogen wird. Als "Grad des Zusammensinkens" wird der Wert 1 – "relative Dicke" bei der gegebenen Temperatur bezeichnet.

**[0057]** In [Fig. 1](#) ist die Veränderung der relativen Dicke von 4 Mineralwolleprobekörpern in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Es ist festzustellen, dass der Probekörper des Vergleichsbeispiels 2 schnell ab 720 bis 800 °C zusammensank und dass die relative Dicke nach 850 °C weniger als 25 % betrug.

**[0058]** Außerdem zeigte eine visuelle Begutachtung des Probekörpers nach der Prüfung eine ausgeprägte kegelstumpfförmige Deformation mit einem Durchmesser des oberen Teils von 6 mm und des unteren Teils von 14 mm.

**[0059]** Die Probekörper aus der erfindungsgemäßen Mineralwolle wiesen ein deutlich verringertes Zusammensinken auf und behielten besser ihre Form mit einem geringeren radialen Dimensionsverlust, bezogen auf den Prüfungsbeginn.

Tabelle 2

	Bsp. 2	Bsp. 10	Vgl.-bsp. 2a	Bsp. 11	Vgl.-bsp. 2
Faserfeinheit	12,9 l/min	12,5 l/min	13,1 l/min	3,3/5 g	3,1/5 g
Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	43,3	56,4	52,0	52,2	34,3
T° (°C)	960	980	930	930	920
% Zusammen-sinken	63	60	78	59	75
oberer Durchm. (mm)	15	11	6	16	9
unterer Durchm. (mm)	21	20	14	22	19

**[0060]** Es ist festzustellen, dass sich die erfindungsgemäßen Mineralwollen insbesondere für bauliche Systeme wie die weiter oben beschriebenen eignen, aber auch für alle bekannten Formen von Isoliermaterial, das vorgesehen ist, dass mit ihm extremen Bedingungen unterliegende Organe wie insbesondere überhitzte Industrierohrleitungen ausgerüstet werden, Verwendung finden.

**[0061]** Somit betrifft die Erfindung auch Isoliererzeugnisse in Form von speziell Matten, Rollen, Platten und Schalen. Insbesondere hat die Erfindung ein Erzeugnis in Form einer Schale zur Isolation von speziell industriellen Rohrleitungen, welche die wie in der vorliegenden Patentanmeldung definierte Mineralwolle umfasst, deren Fasern einen mittleren Durchmesser von kleiner als oder gleich 4 um aufweisen und die eine Dichte von

40 bis 100 kg/m<sup>3</sup> und einen Bindemittelanteil von etwa 4 bis 7 Gew.-% besitzt, zum Gegenstand.

### Patentansprüche

1. Mineralwolle, die sich in einem physiologischen Medium auflösen kann, dadurch gekennzeichnet, dass sie folgende Bestandteile mit nachstehenden prozentualen Gewichtsanteilen umfasst:

<chem>SiO2</chem>	39 bis 44 %,	vorzugsweise 40 bis 43 %,
<chem>Al2O3</chem>	16 bis 27 %,	vorzugsweise 16 bis 26 %,
<chem>CaO</chem>	6 bis 20 %,	vorzugsweise 8 bis 18 %,
<chem>MgO</chem>	1 bis 5 %,	vorzugsweise 1 bis 4,9 %,
<chem>Na2O</chem>	0 bis 15 %,	vorzugsweise 2 bis 12 %,
<chem>K2O</chem>	0 bis 15 %,	vorzugsweise 2 bis 12 %,
$R_2O(Na_2O + K_2O)$	10 bis 14,7 %,	vorzugsweise 10 bis 13,5 %,
<chem>P2O5</chem>	0 bis 3 %,	insbesondere 0 bis 2 %,
<chem>Fe2O3</chem> (Gesamteisen)	1,5 bis 15 %,	insbesondere 3,2 bis 8 %,
<chem>B2O3</chem>	0 bis 2 %,	vorzugsweise 0 bis 1 %,
<chem>TiO2</chem>	0 bis 2 %,	vorzugsweise 0,4 bis 1 %.

2. Mineralwolle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der CaO-Gehalt 9,5 bis 20 % und vorzugsweise zwischen 10 und 18 % beträgt.

3. Mineralwolle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie 20 bis 25 % Aluminiumoxid enthält.

4. Mineralwolle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 2 % und insbesondere etwa 2 bis 5 % MgO enthält, wenn das Aluminiumoxid mit einem Anteil von weniger als 22 % und insbesondere von 17 bis 22 % vorhanden ist, und dass sie 1 bis 4 % und vorzugsweise 1 bis 2 % MgO enthält, wenn das Aluminiumoxid mit einem Anteil von mindestens 22 Gew.-% vorhanden ist.

5. Mineralwolle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkalimetallocidgehalt vorzugsweise weniger als oder gleich 13,0 %, insbesondere etwa 10 bis 12,5 %, und speziell 12 % oder weniger beträgt.

6. Mineralwolle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von  $R_2O/Al_2O_3$  weniger als 0,9, insbesondere höchstens 0,8, und speziell höchstens 0,75 beträgt.

7. Mineralwolle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie 2 bis 6 % Eisenoxid enthält.

8. Mineralwolle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 % oder weniger Titanoxid enthält.

9. Mineralwolle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ihre Viskosität bei einer Temperatur von 1400 °C mehr als 70 Poise und insbesondere etwa 75 bis 250 Poise beträgt.

10. Mineralwolle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ihre Zusammensetzung bei 700 °C eine Schrumpfung von weniger als 40 % und bei 800 °C eine Schrumpfung von weniger als 90 % aufweist.

11. Verwendung einer Mineralwolle nach einem der vorhergehenden Ansprüche in feuerwiderstandsfähigen baulichen Systemen oder bei hoher Temperatur eingesetzten Isoliermaterialien.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

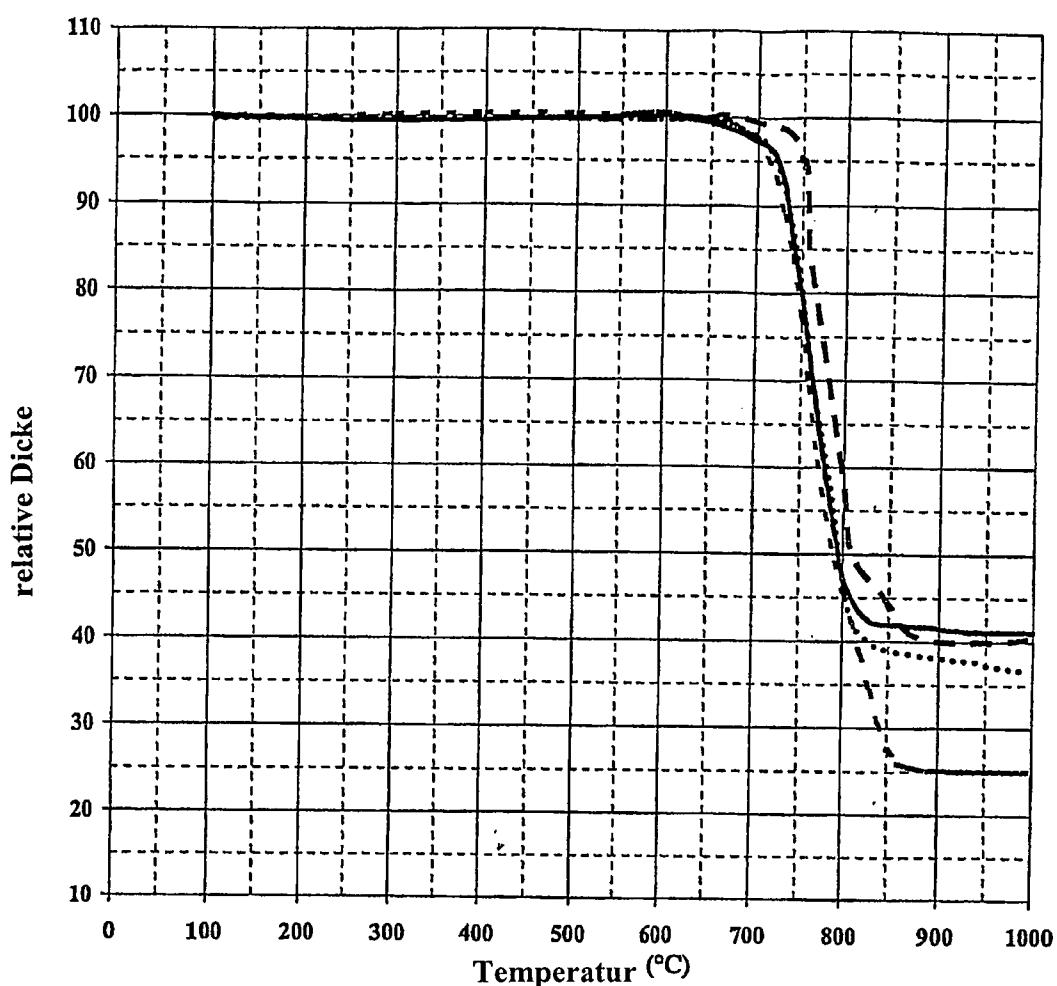


Fig. 1

— Bsp. 11

· · · · · Bsp. 2

- - - - - Vergl.-Bsp. 2

— — — Bsp. 10