

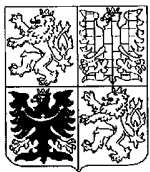
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 -2514

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **05.03.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **12.11.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/9802622**

(33) Země priority: **HU**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.02.2001**
(Věstník č. 2/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/HU99/00017**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/29345**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 03 C 11/00

(71) Přihlašovatel:

HOFFMANN László, Budapest, HU;
JALSOWSZKY István, Budapest, HU;
ROSTÁS Rita, Budapest, HU;
FEHÉR Jenő, Budapest, HU;
HOFFMANN Emma, Pápa, HU;
FEJÉR Zsolt, Komárom, HU;

granulí, vyrobených tímto způsobem a 10 až 50 %
hmotnostních pojiva.

(72) Původce:

Hoffmann László, Budapest, HU;
Jalsowszky István, Budapest, HU;
Hoffmann Emma, Pápa, HU;
Rostás Rita, Budapest, HU;
Fehér Jenő, Budapest, HU;
Fejér Zsolt, Komárom, HU;

(74) Zástupce:

Guttman Michal JUDr. Ing., Nad Štolou 12, Praha 7,
17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby silikátové pěny s uzavřenými
póry, zejména z odpadních materiálů, a výrobek
tímto způsobem vyrobený**

(57) Anotace:

Ke 100 hmotnostním dílům silikátového prášku, majícího
měrný povrch 2000 až 8000 cm²/g, se přidá 1 až 10
hmotnostních dílů materiálu o velikosti částic 10 až 100 μm,
vytvářejícího plyn, 0,5 až 15 hmotnostních dílů
montmorilonitu, 0,5 až 2 hmotnostní díly
hydrogenfosforečnanu alkalického kovu nebo
dihydrogenfosforečnanu alkalického kovu nebo směsi
fosforečnanu alkalického kovu a křemičitanu sodného ve
formě vodného roztoku, 0,01 až 5 hmotnostních dílů oxidu
kovu vzácných zemin nebo směsi těchto oxidů, načež se takto
získaná směs homogenizuje, předsuší, povleče se 1 až 5
hmotnostními díly oxidu titaničitého a/nebo oxid-hydroxidu
titaničitého a/nebo oxid-hydroxidu hlinitého, poté se podrobí
tepelnému zpracování při teplotě 720 až 1000 °C, a tvaruje se.
Tvarovaný výrobek obsahuje 50 až 90 % hmotnostních

Způsob výroby silikátové pěny s uzavřenými póry, zejména z odpadních materiálů, a výrobek tímto způsobem vyrobený

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby silikátové pěny s uzavřenými póry, zejména z odpadních materiálů, a výrobku tímto způsobem vyrobeného.

Způsobem podle vynálezu se vyrábějí granule ze silikátové pěny, které mohou být použity samotné nebo s anorganickým nebo organickým pojivovým materiálem pro výrobu tabulí nebo předmětů požadovaného tvaru.

Výrobek podle vynálezu má nízkou měrnou hmotnost, je ohnivzdorný a má vynikající tepelně izolační, zvukově nepropustné a antivibrační vlastnosti.

Dosavadní stav techniky

Pro výrobu pěnových skel je známo několik způsobů.

V maďarském patentu č. 171 046 je popsán způsob výroby pěnového produktu z mletého odpadního skla. Podle uvedeného způsobu se odpadní sklo mísí s práškovými hydroxidy alkalických kovů, kyselinou fosforečnou a/nebo fluoridem křemíku jako aditiva snižujícími bod tání, a vypěnění se provádí v přítomnosti materiálu vytvářejícího plyn při teplotě 600-850 °C.

Podle způsobu popsaného v patentu US 4 413 907 se míchá skelný prášek, aditiva a voda, načež se v peci při vysoké

teplotě vyrábí pěnový výrobek.

Patent US 4 734 322 se týká způsobu charakteristického přidáváním směsi uhličitanu vápenatého a uhličitanu hořečnatého ke skelnému prášku, načež se z této směsi vyrábí při teplotě 700-800 °C pěnový výrobek.

Japonský zveřejněný patentový dokument č. 03 13 7038 se týká způsobu výroby pěnového skla; podle tohoto způsobu se výchozí skelný prášek míchá s 1-5 % hmotn. uhličitanu strontnatého a z této směsi se vyrábí tepelně izolační pěnové sklo.

Nevýhodou výše uvedených způsobů je, že jen malá část vyrobených granulí pěnového skla má uzavřené póry, a proto jejich pevnostní vlastnosti nejsou uspokojivé, a nelze je použít jako antivibrační materiály.

Podstata vynálezu

Naším záměrem bylo vypracovat způsob, kterým je možno eliminovat nevýhody výše uvedených způsobů a kterým je možno vyrobit silikátový pěnový výrobek s uzavřenou strukturou pórů a vysokou pevností.

Jako vhodné výchozí materiály jsou použity práškové odpadní sklo, mletá smaltová frit, odpadní slévárenský písek, odpadní keramika, silikátové odpady z výroby elektrických žárovek nebo fluorescenčních lamp nebo jiné organické nebo anorganické silikátové odpady, je však možnou použít také původní skelný prášek nebo mletý silikát.

Vynález se tedy týká způsobu výroby, s výhodou

z odpadních materiálů, silikátové pěny mající uzavřené póry mícháním silikátového prášku, materiálu vytvářejícího plyn a alkalického roztoku, popřípadě zvlhčováním směsi vodou, pak homogenizací, granulací a podrobením získané směsi tepelnému zpracování.

Způsob se vyznačuje tím, že ke 100 hmotnostním dílům silikátového prášku, s výhodou práškového odpadního skla, odpadní smaltové frity, odpadního slévárenského písku, odpadní keramiky, organických nebo anorganických silikátových odpadů, nebo jejich směsi, majícího měrný povrch 2000 až 8000 cm²/g, se přidá 1 až 10 hmotnostních dílů materiálu vytvářejícího plyn o velikosti částic 10 až 100 μm, s výhodou mletého vápence a/nebo dolomitu a/nebo magnezitu a/nebo witheritu, směs se homogenizuje a poté se přidá 0,5 až 15 hmotnostních dílů montmorilonitu, popřípadě aktivovaného pomocí 1 až 10% hmotn. roztoku hydroxidu alkalického kovu nebo uhličitanu kovu, a/nebo serpentinu a/nebo oxidu hlinitého a/nebo oxid-hydroxidu hlinitého, popřípadě 0,2 až 3 hmotnostní díly hydroxidu alkalického kovu nebo uhličitanu kovu ve formě 1 až 10% hmotn. roztoku, dále 0,5 až 2 hmotnostní díly hydrogen-fosforečnanu alkalického kovu nebo dihydrogenfosforečnanu alkalického kovu nebo směsi fosforečnanu alkalického kovu a křemičitanu sodného ve formě vodného roztoku, jakož i 0,01 až 5 hmotnostních dílů oxidu kovu vzácných zemin nebo směsi těchto oxidů, popřípadě 0,1 až 5 hmotnostních dílů oxidu barevného kovu nebo směsi těchto oxidů nebo oxidu těžkého kovu nebo směsi těchto oxidů, načež se takto získaná směs homogenizuje, je-li třeba zvlhčí se vodou a granuluje se, pak se předsuší, granule se povlékají 1 až 5 hmotnostními díly oxidu titaničitého a/nebo oxid-hydroxidu titaničitého

a/nebo oxid-hydroxidu hlinitého, poté se podrobí tepelnému zpracování při teplotě 720 až 1000 °C, popřípadě se získané granule povlékají 0,1 až 1 % hmotnostním polymerního filmu nebo se popřípadě 90 až 50 hmotnostních dílů granulí smísí s 10 až 50 hmotnostními díly organického nebo anorganického pojivového materiálu a tvaruje se do požadovaného tvaru.

Dalším předmětem vynálezu je granulovaná silikátová pěna vyrobená uvedeným způsobem mající sypnou hmotnost 0,4 až 0,45 g/cm³ a uzavřené póry, která popřípadě obsahuje 0,1 až 2 % hmotn. polymerního filmu na povrchu, nebo tvarovaný výrobek obsahující 90 až 50 hmotnostních dílů granulí ze silikátové pěny mající uzavřené póry, vyrobených výše uvedeným způsobem, a 10 až 50 hmotnostních dílů organického nebo anorganického pojivového materiálu.

Tvarovaný výrobek může být deska nebo stavebnicový blok požadovaného tvaru.

Úlohou oxidu kovu vzácných zemin nebo směsi těchto oxidů použitých při způsobu podle vynálezu je nastavení optimálního povrchového napětí směsi a indukování rychlého krystalizačního procesu v materiálu. Pevnost vytvořených granulí se tím překvapivě zvýší.

Přidání oxidu titaničitého nebo oxid-hydroxidu titaničitého před tepelným zpracováním zabraňuje adhezi granulí.

Použitím oxidu barevného kovu nebo směsi těchto oxidů, jakož i oxidu těžkého kovu nebo směsi těchto oxidů při způsobu podle vynálezu mohou být vyrobeny granule požadované barvy.

Witherit, popřípadě používaný při způsobu podle vynálezu, je minerál na bázi uhličitanu barnatého.

Jako alkalický roztok je při způsobu možno použít vodný výluh popele slupek slunečnicových semen.

Aktivace minerálů jako je montmorilonit a/nebo serpentín se může provádět buď před mícháním, nebo *in situ*, při jeho míchání se silikátovým práškem.

Je-li třeba, může být povrch granulí povlečen termoplastickým nebo termosetickým polymerním filmem. Když jsou granule smíseny s pojivem, mohou se ze směsi vyrábět tvarované výrobky.

Jako pojivový materiál je možno použít cement, sádku, bitumen, termoplastické polymery nebo termosetické syntetické pryskyřice.

Způsob a výrobek podle vynálezu mají následující výhody:

- Způsob poskytuje granule silikátové pěny, které mají uzavřené póry, homogennější velikost částic než granule vyrobené známými způsoby, a zlepšené pevnostní vlastnosti.

- Pomocí způsobu lze zpracovat nejen odpadní sklo, ale také jiné odpadní silikáty na výrobek s tepelně izolačními a se zvukotěsnými vlastnostmi.

- Výrobek získaný tímto způsobem je vynikající antivibrační materiál.

- Pomocí způsobu podle vynálezu lze zpracovat nejen odpadní materiály, ale také původní skelné prášky a

silikátové prášky na silikátovou pěnu s uzavřenými póry.

Příklady provedení vynálezu

Způsob podle vynálezu je ilustrován na následujících příkladech.

Příklad 1

100 hmotnostních dílů prášku z odpadního olovnatého skla o měrném povrchu $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ bylo smíseno s montmorilonitem předupraveným roztokem hydroxidu sodného a ke směsi bylo přidáno 5 hmotnostních dílů mletého dolomitu majícího velikost částic 50 až $70 \mu\text{m}$.

Směs pak byla homogenizována mletím složek společně v kulovém mlýnu.

Předúprava montmorilonitu byla provedena společným mletím 2 hmotnostních dílů hydroxidu sodného, 18 hmotnostních dílů vody a 8 hmotnostních dílů montmorilonitu v kulovém mlýnu.

Do desintegrátoru byly k homogenizované směsi obsahující odpadní olovnaté sklo přidány 2 hmotnostní díly hydrogenfosforečnanu alkalického kovu, 18 hmotnostních dílů vody a 0,2 hmotnostní díly směsi oxidů kovů vzácných zemin (sestavující z oxidů lanthanu, ceru a europa).

Vlhká směs byla granulována a předsušena při 120°C .

V desintegrátoru byly granule smíchány se 4 hmotnostními díly oxidu titaničitého.

Povlečené granule byly zahřívány po dobu 2 minut při

720 °C v peci, načež byly ponechány vychladnout na teplotu okolí.

Granulovaný výrobek měl uzavřené póry, sypanou hustotu 0,35 g/cm³, a absorpční kapacitu pro vodu 0,9 % hmotn.

Příklad 2

Byl opakován postup popsáný v příkladu 1 s tou výjimkou, že jako výchozí materiál byl použit vysušený kal vznikající při leštění broušeného skla, a tato směs byla homogenizována s mletým vápencem místo mletého dolomitu.

K uvedené směsi byly přidány 4 hmotnostní díly montmorilonitu a mlety spolu s 2,5 hmotnostními díly popele získaného spalováním slupek ze slunečnicových semen.

Takto získaná směs byla homogenizována mletím, potom zpracována jako v příkladu 1, avšak místo oxidu titaničitýho byl použit oxid-hydroxid titaničitý.

Granulovaný produkt s uzavřenými póry měl absorpční kapacitu pro vodu 1,5 % hmotn., sypanou hustotu 0,32 g/cm³.

Příklad 3

Směsné odpadní sklo (komunální odpadní sklo zelené, bílé a hnědé barvy) bylo umleto a homogenizováno podle příkladu 1 spolu s 2,5 hmotnostními díly mletého vápence, 2,5 hmotnostními díly vysušeného síranu barnatého (odpadní kal), 20 hmotnostními díly vody, 10 hmotnostními díly oxidu hlinitého a 8 hmotnostními díly formového odpadu, potom byl k uvedené směsi přidán jeden hmotnostní díl hydroxidu sodného, 20 hmotnostních dílů vody, 2 hmotnostní díly směsi oxidů kovů vzácných zemin podle příkladu 1, a směs 0,5

hmotnostního dílu fosforečnanu sodného a 1,5 hmotnostního dílu křemičitanu sodného ve formě 0,5% hmotn. vodného roztoku. Směs byla homogenizována a poté granulována a sušena při 130 °C.

Poté byly přidány 2 hmotnostní díly oxidu titaničitého, a směs byla zahřívána po dobu 2 minut při 820 °C v peci. Poté byla teplota zvýšena na 950 °C, granule byly udržovány po dobu 1 minuty při této teplotě, odebrány z pece a ochlazeny na vzduchu na pokojovou teplotu.

Produkt měl absorpční kapacitu pro vodu 1 % hmotn., a sypnou hustotu 0,30 g/cm³.

Příklad 4

Ke 100 hmotnostním dílům práškového směsného komunálního odpadního skla bylo přidáno 8 hmotnostních dílů dolomitu, 3 hmotnostní díly obohaceného hořečnatého minerálu serpentinu a 5 hmotnostních dílů uhličitanu zinečnatého. Uhličitan zinečnatý byl použit jako hmotnostně 5% vodný roztok.

Směs byla umleta v kulovém mlýnu, homogenizována, a byl opakován postup popsáný v příkladu 3 s tou výjimkou, že tepelná úprava byla prováděna při 780 °C po dobu 2,5 minut. Poté byl produkt vychlazen na pokojovou teplotu.

Výrobek měl uzavřené póry, sypnou hustotu 0,35 g/cm³, a absorpční kapacitu pro vodu 1,2 % hmotn.

Příklad 5

Ke 100 hmotnostním dílům prášku získaného ze směsného

komunálního odpadního skla bylo přidáno 5 hmotnostních dílů mletého vápence, 0,7 hmotnostního dílu montmorilonitu, 3 hmotnostní díly uhličitanu zinečnatého a 1 hmotnostní díl směsi oxidů kovů vzácných zemin podle příkladu 1. Uhličitan zinečnatý byl použit jako hmotnostně 10% vodný roztok.

Vodná směs byla umleta a homogenizována.

Před granulací byly přidány 2 hmotnostní díly směsi fosforečnanu sodného a hydrogenfosforečnanu sodného 1:1 ve formě 5% hmotn. vodného roztoku.

Po třídění byly granule mající vhodnou velikost částic 3-6 mm předsušeny při 120 °C, a jejich smícháním se 4 hmotnostními díly směsi oxid-hydroxidu hlinitého a oxidu titaničitého 1:1 byl na povrchu granulí vytvořen 10 µm silný povlak.

Poté byly granule udržovány po dobu 3 minut na teplotě 850 °C, a ochlazeny.

Výrobek měl sypanou hustotu 0,30 g/cm³, a absorpční kapacitu pro vodu 0,8 % hmotn.

Příklad 6

Ke 100 hmotnostním dílům umletého odpadu z výroby fluorescenčních lamp (směsné hořečnaté, olovnaté a borosilikátové sklo) bylo přidáno 6 hmotnostních dílů mletého vápence, 8 hmotnostních dílů montmorilonitu a 1 hmotnostní díl směsi oxidů kovů vzácných zemin podle příkladu 1.

Získaná směs byla umleta v kulovém mlýnu na prášek o

měrném povrchu $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ a homogenizována.

Poté byly přidány 2 hmotnostní díly směsi křemičitanu sodného a fosforečnanu sodného 2:1 ve formě 5% hmotn. vodného roztoku.

Vlhká směs byla granulována, granule byly předsušeny při 120°C , a poté povlečeny 4 hmotnostními díly směsi oxidu titaničitého, oxid-hydroxidu titaničitého a oxid-hydroxidu hlinitého 1:1:1.

Poté byly granule udržovány po dobu 3 minut na teplotě 850°C , a ochlazeny na pokojovou teplotu.

Výrobek měl sypnou hustotu $0,38 \text{ g/cm}^3$, a absorpční kapacitu pro vodu 0,5 % hmotn.

Příklad 7

Ke 100 hmotnostním dílům práškového borosilikátového odpadního skla bylo přidáno 8 hmotnostních dílů dolomitu, 5 hmotnostních dílů montmorilonitu, 0,5 hmotnostního dílu směsi oxidů kovů vzácných zemin podle příkladu 1, a 5 hmotnostních dílů odpadního uhličitanu zinečnatého. Uhličitan zinečnatý byl použit jako 10% hmotn. vodný roztok.

Směs byla umleta a homogenizována v kulovém mlýnu.

Granulace byla provedena pomocí zvlhčovacího roztoku popsaného v příkladu 6. Po vytrídění byly granule vhodné velikosti (3 až 5 mm) povlečeny vrstvou o tloušťce několika $10 \mu\text{m}$ za použití materiálů popsaných v příkladu 5.

Poté byly granule vysušeny při 120°C , a podrobeny

tepelnému zpracování při 790 °C. Získaný výrobek měl uzavřené póry, objemovou hustotu 0,32 g/cm³, a absorpční kapacitu pro vodu 1,2 % hmotn.

Příklad 8

Ke 100 hmotnostním dílům směsi hořečnatého skla a borosilikátového skla bylo přidáno 8 hmotnostních dílů dolomitu, 3 hmotnostní díly montmorilonitu, 3 hmotnostní díly oxidu hlinitého, 1 hmotnostní díl směsi oxidů kovů vzácných zemin podle příkladu 1, a 2 hmotnostní díly odpadního etylsilikátu a koloidního oxidu křemičitého.

Směs byla umleta v kulovém mlýnu, homogenizována a granulována pomocí zvlhčovacího roztoku popsaného v příkladu 6.

Granule byly vysušeny při 120 °C, povlečeny jak je popsáno v příkladu 6, a poté podrobeny tepelnému zpracování při 750 °C po dobu 4 minut. Po tepelném zpracování byly granule ochlazeny na pokojovou teplotu.

Získaný výrobek měl sypnou hustotu 0,28 g/cm³, a absorpční kapacitu pro vodu 1,6 % hmotn.

Příklad 9

Postup popsaný v příkladu 8 byl opakován s tou výjimkou, že před homogenizací byly přidány 3 hmotnostní díly směsi oxidů manganu, mědi a chromu jako barvicího materiálu.

Výrobek měl sypnou hustotu 0,28 g/cm³, a absorpční kapacitu pro vodu 1,6 % hmotn.

Příklad 10

Byl opakován postup popsáný v příkladu 8, ale pro zamezení absorpce vody byly granule elektrostaticky povlečeny odpadní epoxidovou pryskyřicí a poté podrobeny tepelnému zpracování při 140 °C po dobu 10 minut.

Získaný výrobek měl sypnou hustotu 0,32 g/cm³, a absorpční kapacitu pro vodu 1,0 % hmotn.

Příklad 11

70 hmotnostních dílů granulí získaných v příkladu 1 bylo smícháno s 30 hmotnostními díly sádry a vody.

Tato hmota byla umístěna do formy a vysušena.

Deska vyrobená tímto postupem měla vynikající tepelně izolační a zvukotěsné vlastnosti.

Příklad 12

80 hmotnostních dílů granulí získaných v příkladu 1 bylo smícháno s 20 hmotnostními díly polyesterové pryskyřice, poté byla tato hmota umístěna do formy a vytvrzena při 120 °C. Vyrobené stavebnicové bloky měly dobré tepelně izolační a zvukotěsné vlastnosti.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby silikátové pěny s uzavřenými póry, zejména z odpadních materiálů, mícháním umletého silikátu, materiálu vytvářejícího plyn a alkalického roztoku, popřípadě zvlhčováním směsi vodou, pak homogenizací, granulací a podrobením získané směsi tepelnému zpracování, **vyznačující se tím**, že ke 100 hmotnostním dílům silikátového prášku majícího měrný povrch 2000 až 8000 cm²/g, s výhodou skleněných střepů, odpadní smaltové frity, odpadního formového písku, odpadní keramiky, organických nebo anorganických silikátových odpadů, nebo jejich směsi, se přidá 1 až 10 hmotnostních dílů materiálu, vytvářejícího plyn, o velikosti částic 10 až 100 μm, s výhodou mletého vápence a/nebo dolomitu a/nebo magnezitu a/nebo witheritu, získaná směs se homogenizuje a přidá se 0,5 až 15 hmotnostních dílů montmorilonitu, popřípadě aktivovaného pomocí 1 až 10% hmotn. roztoku hydroxidu alkalického kovu nebo uhličitanu kovu, a/nebo serpentinu a/nebo oxidu hlinitého a/nebo oxid-hydroxidu hlinitého, popřípadě 0,2 až 3 hmotnostní díly hydroxidu alkalického kovu nebo uhličitanu kovu ve formě hmotnostně 1 až 10% roztoku, 0,5 až 2 hmotnostní díly hydrogenfosforečnanu alkalického kovu nebo dihydrogenfosforečnanu alkalického kovu nebo směsi fosforečnanu alkalického kovu a křemičitanu sodného ve formě vodného roztoku, 0,01 až 5 hmotnostních dílů oxidu kovu vzácných zemin nebo směsi těchto oxidů, popřípadě 0,1 až 5 hmotnostních dílů oxidu barevného kovu nebo směsi těchto oxidů nebo oxidu těžkého kovu nebo směsi těchto oxidů, načež se takto získaná směs homogenizuje, popřípadě se zvlhčí

vodou a granuluje se, předsuší se, granule se povlékají 1 až 5 hmotnostními díly oxidu titaničitého a/nebo oxid-hydroxidu titaničitého a/nebo oxid-hydroxidu hlinitého, poté se podrobí tepelnému zpracování při teplotě 720 až 1000 °C, popřípadě se povrch získaných granulí povléká filmem pomocí 0,1 až 1 % hmotnostního polymeru nebo syntetické pryskyřice, nebo se popřípadě 90 až 50 hmotnostních dílů granulí smísí s 10 až 50 hmotnostními díly organického nebo anorganického pojivového materiálu a získaná směs se tvaruje.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se povrch granulí povléká epoxydovou pryskyřicí.

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako pojivový materiál se použije cement, sádra, bitumen, termoplastické polymery nebo termosetické syntetické pryskyřice.

4. Výrobek ze silikátové pěny s uzavřenými póry, **vyznačující se tím**, že jím jsou granule vyrobené způsobem podle nároku 1, mající sypnou hmotnost 0,3 až 0,45 g/cm³ a popřípadě povlečené na povrchu 0,1 až 2 % hmotnostními díly polymeru nebo syntetické pryskyřice,

nebo deska nebo jiný tvarovaný výrobek obsahující 90 až 50 hmotnostních dílů granulí ze silikátové pěny mající uzavřené póry, vyrobených způsobem podle nároku 1, a 10 až 50 hmotnostních dílů organického nebo anorganického pojivového materiálu.