

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 771320 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 771320

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C03B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **26.04.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.04.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **30.10.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

29.04.1976 GB 7617522

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Rockwool International A/S, 501 Hovedgaden 2640 Hedehusene, Danmark, TANSKA, (DK)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Holbek, Kjeld, Danmark, TANSKA, (DK)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Synteettiset mineraalikuidut, menetelmä tällaisten kuitujen valmistamiseksi ja tuotteita jotka sisältävät tällaisia kuituja

Syntetiska mineralfibrer, förfarande för framställning av sådana fibrer och produkter innehållande sådana fibrer

877 1400

ROCKWOOL INTERNATIONAL A/S, DK-2640 Hedehusene, Tanska.

Synteettiset mineraalikuidut, menetelmä tällaisten kuitujen valmistamiseksi ja tällaisten kuitujen käyttö tuotteisiin - Syntetiska mineralfibrer, förfarande för framställning av sådana fibrer och användelse ^{ning av} sådana fibrer till produkter

Keksinnön kohteena ovat termisesti muunnetut synteettiset mineraalikuidut ja erikoisesti sellaiset mineraalikuidut, jotka voidaan jakaa tasaisesti lietemäiseen tai rakeiseen aineeseen.

Asbestikuidut ovat saavuttaneet yhä laajempaa käyttöä Portlandsementistä ja muista sementintapaisista materiaaleista valmistettujen tuotteiden vahvistamisessa. On myös tunnettua vahvistaa asbestikuiduilla tuotteita, jotka on valmistettu sellaisista perusaineista kuin kalsiumsilikaatit tai orgaaniset aineet kuten muovit. Asbestikuitujen käyttöön vahvistettujen tuotteiden teollisessa valmistuksessa liittyy kuitenkin vakava ongelma johtuen siitä, että asbestikuidut voivat olla terveydelle vaarallisia aiheuttamalla sairauksia hengityselimissä.

On yritetty korvata asbestikuidut kuituvahvisteisissa tuotteissa synteettisillä mineraalikuiduilla, kuten kivivillakuiduilla, kuonavillakuiduilla ja lasikuiduilla.

Tällaiset yritykset eivät kuitenkaan ole tuottaneet täysin tyydyttävää tulosta, koska tavallisia kivivilla- ja kuonavillakuituja ei voida jakaa tasaisesti sementtilietteeseen ja koska sekä kivivillakuidut, kuonavillakuidut että lasikuidut pyrkivät murtumaan niissä voimakkaasti emäksisissä olosuhteissa, jotka vallitsevat sementtilietteissä.

Edelleen on kokeiltu erilaisten lisäaineiden sekoittamista synteettisiä kuituja sisältäviin juokseviin lietteisiin kuitujen jakaantumisen parantamiseksi niissä. Esimerkkejä tällaisista lisäaineista ovat polyelektrolyytit, stearaatit, lignosulfonaatit ja kationiaktiiviset aineet.

Tällaisten lisäaineiden käyttö vähentää kuitenkin normaalisti kuitujen ja perusaineen välisten sidosta lujuutta lopputuotteissa, ja siitä johtuen ei saavuteta haluttua tuotteiden vahvistusta.

Mineraalikuitujen jakaantumisen parantamiseksi juoksevissa aineissa sekä mineraalikuitujen vastustuskyvyn lisäämiseksi emästen vaikutuksen suhteen on myös ehdotettu näiden kuitujen saattamista lämpökäsittelyn alaiseksi lämpötilassa, joka on välillä $550-900^{\circ}\text{C}$ ja sopivimmin 700°C . Tällaisten lämpökäsiteltyjen kuitujen ratojen teollisessa valmistuksessa on kuitenkin vaikea aikaansaada kuitujen yhdenmukaista käsittelyä, koska radat ovat suurikokoisia ja lämpöäeristäviä.

Nämä radat voidaan tehdä pienikokoisemmiksi tiheämpien tuotteiden aikaansaamiseksi, mutta tällöin tulee vielä vaikeammaksi saavuttaa kaikkien kuitujen yhdenmukainen lämpökäsittely.

Tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada termisesti muunnettuja synteettisiä mineraalikuituja, jotka voidaan helposti jakaa tasaisesti lietemäiseen tai rakeiseen materiaaliin.

Lisäksi on keksinnön tarkoituksena aikaansaada synteettisiä mineraalikuituja, joilla on suurempi vastustuskyky emästen vaikutuksen suhteen.

Edelleen on tarkoituksena aikaansaada yksinkertainen menetelmä parannettujen synteettisten mineraalikuitujen valmistamiseksi.

Vielä on keksinnön tarkoituksena käyttää keksinnön mukaisesti valmistettuja kuituja tuotteisiin, jolloin tuotteet sisältävät synteettisiä mineraalikuituja tasaisesti jakaantuneina ja jolloin tuotteiden mekaaniset ominaisuudet ovat entistä paremmat.

Yllättäen on ilmennyt, että autoklaavissa käsitellyillä mineraalikuiduilla on halutut ominaisuudet.

Niinpä keksinnön mukaisille mineraalikuiduille on tunnusomaista, että niitä on autoklaavikäsitelty vähintään 120°C lämpötilassa ja kyllästetyn höyryn läsnäollessa ainakin 1 tunnin ajan.

Yllättäen on osoittautunut, että tällaiset kuidut saadaan jakaantumaan tasaisesti, ts. kuitukasaantumien muodostumatta, sekoitettaessa niitä lietemäisiin tai rakeisiin materiaaleihin.

Sitä paitsi tämän keksinnön mukaiset kuidut eivät ole niin hauraita kuin kuidut, joita on käsitelty noin 700°C lämpötilassa, ja siitä johtuen kuidut ovat vähemmän herkkiä murtumaan lyhyemmiksi kuituiksi tai kuitusegmenteiksi sekoituksen aikana.

Keksinnön kohteena on myös menetelmä edellä kuvattujen mineraalikuitujen valmistamiseksi. Tälle menetelmälle on tunnusomaista, että kuituja autoklaavikäsitellään vähintään 120°C lämpötilassa ja kyllästetyn höyryn läsnäollessa ainakin 1 tunnin ajan. Sopivimmin kuituja autoklaavikäsitellään lämpötilassa, joka on välillä $150-200^{\circ}\text{C}$.

Näyttää siltä, että kuitujen ominaisuudet paranevat käsittelyaikaisten pidetessä. Kuitenkin on osoittautunut, että autoklaavikäsitteilyajan ollessa välillä 3-8 tuntia saadaan laadultaan täysin tyydyttäviä kuituja.

On edullista kostuttaa käsiteltävät kuidut perusteellisesti ennen autoklaavikäsitteilyä.

Voi olla suotavaa lisätä veteen, jota käytetään kuitujen kostutukseen, pieni määrä kostutusainetta, esimerkiksi 0,1 % ainetta Triton CF 10.

Voi olla myös suotavaa käyttää muita lisäaineita sen ajan lyhentämiseksi, joka tarvitaan autoklaavikäsittelyyn.

Esimerkkejä sopivista synteettisistä epäorgaanisista kuiduista käytettäväksi keksinnön mukaisessa menetelmässä ovat kivivillakuidut, lasikuidut, kuonavillakuidut, keraamiset kuidut ja mineraalikuitu-
-"rowings".

Keksinnön mukaisten synteettisten kivivillakuitujen ja lasikuitujen ominaisuuksia on verrattu sellaisten tavallisten kivivilla-, kuonavilla- ja lasivillakuitujen ominaisuuksiin, joita on lämpökäsitelty lämpötilassa 700°C. Näillä kuiduilla tehtiin seuraavat kokeet:

1. Märkätilavuus

6 g kuituja lietettiin 1000 ml:aan vettä, ja liete kaadettiin tulipalla varustettuun 1 litran mittalasiin. Mittalasi käännettiin ylösalaisin 10 kertaa, jonka jälkeen sen annettiin seistä 5 minuuttia. Tällöin muodostuneen kuitupatsaan korkeus (sedimentointikorkeus) määritettiin. Sedimentointikorkeus on kuidutusominaisuuksien mitta. Niinpä kuidutusominaisuudet ovat sitä paremmat mitä pienempi on sedimentointikorkeus.

2. pH-arvo

Kuituja lietettiin tislattuun veteen siten, että pitoisuudeksi tuli 2 paino-%. Lietteiden pH-arvo mitattiin sekä kokeen alussa että 1, 5, 7, 24 ja vastaavasti 27 tunnin kuluttua kokeen alusta.

3. Dispergointiaste

Valmistettiin lietteitä asteittain suurenevin kuitupitoisuuksin. Lietteitä hämmennettiin tietyn ajan. Sen jälkeen lietteet arvosteltiin ja todettiin suurin kuitupitoisuus, joka voitiin dispergoida.

4. Kostuminen

Kuitukoetteita asetettiin vedenpinnalle, ja todettiin aika, joka kului kuitujen vajoamiseen vedenpinnan alapuolelle.

Näissä kokeissa saadut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa 1:

Taulukko I

	A ₀	B ₀	Co	A ₂	B ₂	C ₂
Märkätilavuus	890 ml	700 ml	1000 ml	400 ml	350 ml	550 ml
pH-arvo kun alusta on kulunut						
0 tuntia	8,0	8,6	9,1	8,9	8,6	10,1
1 tunti	8,5	-	-	9,3	-	-
2 tuntia	-	9,2	9,2	-	9,0	9,6
5 tuntia	8,9	9,2	9,1	9,3	8,9	9,6
7 tuntia	9,0	9,2	9,2	9,2	8,9	-
24 tuntia	9,2	9,5	9,3	9,2	9,1	9,6
27 tuntia	9,2	-	-	9,1	-	-

Dispergointiaste	0,5 %	1 %	0,5 %	5 %	5 %	5 %
Kostumisaika	8 sek	60 sek	3,5 sek	2,5 sek	2,5 sek	3,5 sek
A ₀ = tavalliset kivivillakuidut	A ₂ = kivivillakuidut, autoklaavikäsitelty lämpötilassa 200°C ja 16 ilmakehän paineessa 5 tuntia					
B ₀ = tavalliset kuonavillakuidut	B ₂ = kuonavillakuidut, autoklaavikäsitelty lämpötilassa 200°C ja 16 ilmakehän paineessa 5 tuntia					
C ₀ = tavalliset lasivillakuidut	C ₂ = lasivillakuidut, autoklaavikäsitelty lämpötilassa 200°C ja 16 ilmakehän paineessa 5 tuntia					

Kuten yllä olevasta taulukosta ilmenee, ovat autoklaavikäsiteltyjen kuitujen ominaisuudet olennaisesti paremmat kuin käsittelemättömien kuitujen ominaisuudet.

Autoklaavikäsitteilyn ajan ja lämpötilan vaikutusta kivivillakuitujen sedimentointiin tutkittiin käsittelemällä tavallisten kivivillakuitujen koetteita autoklaavissa. Kaikki koetteet kostutettiin ja lingottiin ennen niiden siirtämistä autoklaaviin. Joissakin tapauksissa (+) kostutusveteen lisättiin kostutusainetta (kuidut käsiteltiin aineen Triton CF 10 0,1 %:sella vesiliuoksella).

Saadut tulokset on ilmoitettu alla olevassa taulukossa 2:

<u>Taulukko 2</u>			
Kostutus- aine	Aika, tuntia	Lämpötila, °C	Sedimentointikorkeus, 5 minuutin kuluttua
-	-	-	950
+	2	200	680
+	1	150	810
+	1	200	900
-	15	200	390
-	20	200	500
-	20	200	480
-	8	200	550
-	3	200	520
-	2	200	680
-	4	200	500
-	21	200	500
-	2	200	690
-	4	180	540
-	4	200	550
-	18	160	430
-	1	200	710
-	4	160	570

Yllä olevasta taulukosta ilmenee, että sedimentointikorkeus pienenee käsittelyaikojen pidetessä ja että sedimentointikorkeus pyrkii suurenemaan lämpötilan kohotessa.

Keksinnön mukaisia kuituja voidaan sekoittaa moniin erilaisiin liemäisiin tai rakeisiin materiaaleihin sellaisten seosten muodostamiseksi, joissa kuidut ovat tasaisesti jakaantuneet.

Tämän keksinnön mukaiset kuidut soveltuvat erittäin hyvin käytettäväksi kuituvahvisteisten sementintapaisten tuotteiden, kuten vahvistettujen Portland-sementti-, kipsi- ja kalsiumsilikaattituotteiden valmistamiseen. Esimerkkejä tällaisista tuotteista ovat rakennuselementit sekä erikoisesti katto- ja seinälevyt.

Kun näitä kuituja käytetään tällaisten elementtien valmistamiseen, voidaan niihin yhdistää muita kuituja, kuten selluloosakuituja. Esimerkkejä tällaisista kuiduista ovat sulfaattiselluloosakuidut, sulfiittiselluloosakuidut, valkaistut selluloosakuidut, puuhiokekuidut ja raionkuidut.

Keksinnön mukaisia kuituja sisältävät lietteet voivat lisäksi sisältää plastisoimisaineita, voiteluaineita ja/tai epäorgaanisia täyteaineita.

Jos halutaan valmistaa pienen kimmomodulin ja suuren iskulujuuden omaavia kuituvahvisteisia tuotteita, pitäisi seoksen, josta kuidut valmistetaan, sopivimmin sisältää suhteellisen pehmeitä osasia, kuten kalsiumkarbonaatti-, perliitti-, kiille- ja vermikuliittiosia.

Keksinnön mukaiset kuidut voidaan sekoittaa muihin komponentteihin joko kuiva- tai märkämuodossa. Edullisempaa on suorittaa sekoitus märkämuodossa, jotta estetään kuitujen katkeileminen lyhyemmiksi kuiduiksi.

Vesiseoksen pH säädetään sopivimmin arvoon, joka ei ole suurempi kuin 12, koska kuidut ovat vähemmän vastustuskykyisiä emäksien vaikutuksen suhteen suuremmilla pH-arvoilla. pH-arvon säätäminen voidaan suorittaa lisäämällä seokseen putsolaaneja tai käyttämällä muita sementintapaisia materiaaleja, joilla on pieni alkalisisältö.

Halkeamien muodostumisen vähentämiseksi keksinnön mukaisissa kiuissa, kun niitä perusteellisesti sekoitetaan muiden aineosien kanssa Portland-sementtiä pääkomponenttina sisältävään seokseen,

on tarkoituksenmukaista käyttää nopeasti hyytyviä sementtejä, ts. sementtejä, joiden Blaine-luku on vähintään 4100. Voiteluainetta, kuten metyyliiselluloosaa, voidaan käyttää saman vaikutuksen aikaansaamiseksi.

Keksinnön mukaiset kuidut soveltuvat myös hyvin käytettäväksi mineraalikuituja sisältävien selluloosatuotteiden valmistukseen. Tässä tapauksessa mineraalikuidut sekoitetaan perusteellisesti veteen tai selluloosakuitujen vesisuspensioon sellaisen lietteen muodostamiseksi, jossa mineraalikuidut ovat tasaisesti jakaantuneet. Käyttämällä mineraalikuituja tällaisissa lietteissä voidaan vedenpoistonopeutta ja siitä johtuen selluloosatuotteiden koko tuotantonopeutta lisätä.

Sitä paitsi on mineraalikuitujen käyttö tällaisissa selluloosatuotteissa omiaan lisäämään tuotteiden lujuutta.

Tämän keksinnön mukaiset kuidut ovat myös erittäin sopivia lisättäväksi polymeereistä valmistettuihin tuotteisiin. Niinpä kuituja voidaan sekoittaa termoplastisten polymeerien sulatteisiin tai polymeerien tai monomeerien liuoksiin sopivissa liuottimissa sellaisten seosten muodostamiseksi, joissa kuidut ovat tasaisesti jakaantuneet, ennen kuin nämä seokset valamalla tai muulla tavallaan muotoillaan haluttujen tuotteiden aikaansaamiseksi.

Keksinnön mukaiset kuidut ovat erikoisen sopivia lisättäviksi polymeerien sulatteisiin, koska keksinnön mukaiset kuidut, päinvastoin kuin kemiallisesti käsiteltyt kuidut, eivät menetä edullisia ominaisuuksiaan, kun ne kuumennetaan korkeaan lämpötilaan.

Keksintöä selitetään nyt tarkemmin viitaten seuraaviin esimerkkeihin:

Esimerkki 1

Seuraavia lähtöaineita käytettiin kuituvahvisteisen sementtituotteiden valmistamiseen:

Synteettisiä kivivillakuituja, autoklaavikäsitelty lämpötilassa 200°C 5 tuntia	19 paino-%
Portland-sementtiä	50 "
Hiekkaa	30 "
Silaania (A 1100)	1 "
Yhteensä	100 paino-%
Vesi/sementtisuhte	0,35

Vesi ja silaani sekoitettiin sementtiin, ja hiekka sekä kuidut lisättiin hitaasti seokseen. Kaikkien aineosien seosta hämmennettiin perusteellisesti 5 minuuttia.

Saadusta seoksesta valettiin aihioita, joiden mitat olivat 4 · 4 · 16 cm ja joita autoklaavikäsiteltiin 16 ilmakehän paineessa 5 tunnin ajan.

Taivutusvetolujuudelle saatiin arvo 1510 N/cm².

Esimerkki 2

Käytettiin seuraavia lähtöaineita:

Synteettisiä kivivillakuituja, autoklaavikäsitelty lämpötilassa 200°C 5 tuntia	12 paino-%
Kalkkia	23 "
Silika	65 "
Yhteensä	100 paino-%
Vesi/silikaattisuhte	2,27

Sekoittaminen ja valaminen suoritettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1. Muodostettuja aihioita autoklaavikäsiteltiin 16 ilmakehän paineessa 5 tunnin ajan.

Aihioitten taivutusvetolujuus oli 463 N/cm².

Esimerkki 3

Käytettiin seuraavia lähtöaineita:

Synteettisiä kivivillakuituja, autoklaavikäsitelty lämpötilassa 200°C 5 tuntia	6 paino-%
Selluloosakuituja	5 "
Super Rapid Portland-sementtiä	88 "
Polyelektrolyyttiä	1 "
Yhteensä	100 paino-%
Vesi/sementtisuhte	0,45

Sekoittaminen ja valaminen suoritettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1. Saatuja aihioita säilytettiin varastossa 28 vuorokautta. Varastoinnin jälkeen taivutusvetolujuus oli 1295 N/cm².

Esimerkki 4

Käytettiin seuraavia lähtöaineita:

Synteettisiä kivivillakuituja, autoklaavikäsitelty lämpötilassa 200°C 5 tuntia	10 paino-%
Kalkkia	5,6 "
Hiekkaa	84,4 "
Yhteensä	100 paino-%

Lähtöaineet sekoitettiin perusteellisesti 6 % suuruiseen vesimäärään. Seoksesta puristettiin aihioita, joita autoklaavikäsiteltiin 16 ilmakehän paineessa 5 tunnin ajan. Taivutusvetolujuus oli 392 N/cm².

Vertausesimerkki

Meneteltiin samoin kuin esimerkissä 4, paitsi että käytetyt kuidut olivat käsittelemättömiä kivivillakuituja. Valmistettujen aihioitten taivutusvetolujuus oli 251 N/cm².

Verrattaessa esimerkkiä 1 tähän vertausesimerkkiin ilmenee, että keksinnön mukaisia kuituja sisältävien aihioitten lujuus on paljon suurempi kuin käsittelemättömiä kuituja sisältävien aihioitten lujuus.

Patenttivaatimukset

1. Termisesti muunnetut synteettiset mineraalikuidut, t u n n e t t u siitä, että niitä on autoklaavikäsitelty vähintään 120°C lämpötilassa kyllästetyn vesihöyryn läsnäollessa ainakin 1 tunnin ajan.
2. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten muunnettujen mineraalikuitujen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kuituja autoklaavikäsitellään vähintään 120°C lämpötilassa kyllästetyn vesihöyryn läsnäollessa ainakin 1 tunnin ajan.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuidut autoklaavikäsitellään lämpötilassa, joka on välillä 150-200°C.
4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuituja autoklaavikäsitellään 3-8 tunnin ajan.
5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuidut kostutetaan vedellä ennen autoklaavikäsitelyä.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuitujen kostutukseen käytettyyn veteen lisätään kostutusainetta.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten termisesti muunnettujen, synteettisten mineraalikuitujen käyttö vahvikekuituina tuotteessa, joka on valmistettu kuituvahvistetusta perusmateriaalista, joka koostuu sementistä, kipsistä tai yhdestä tai useammasta silikaatista, selluloosakuiduista tai yhdestä tai useammasta polymeeristä.

Patentkrav

1. Termiskt deformerade syntetiska mineralfibrer, k ä n n e t t e c k n a d e r a v, att de har behandlats i autoklav i temperatur av minst 120°C i närvaro av mättad vattenånga minst en timme.
2. Förfarande för framställning av deformerade mineralfibrer enligt patentkrav 1, k ä n n e t t e c k n a t d ä r a v att fibrerna behandlas i autoklav i temperatur av minst 120°C i närvaro av mättad vattenånga minst en timme.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav att fibrerna behandlas i autoklav i temperatur mellan 150-200°C.
4. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav att fibrerna behandlas 3-8 timmar.
5. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav att fibrerna bevattnas förrän de behandlas i autoklav.
6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav att blötgörningsmedel sättes till vattnet, som användes till bevattningen.
7. Användning av termiskt deformerade syntetiska mineralfibrer enligt patentkravet 1 som förstärkningsfibrer i en produkt framställd av fiberförstärkat grundmaterial, som består av cement, gips eller en eller flera silikater, cellulosafibrer eller en eller flera polymerer.

45