

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2002 -394

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20.07.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **02.08.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/365418**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.09.2002**
(Věstník č. 9/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/US00/19665**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/08816**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷ :

B 05 D 7/00

B 29 B 9/00

B 27 N 3/02

B 27 N 3/08

(71) Přihlašovatel:

BORDEN CHEMICAL, INC., Columbus, OH, US;

(72) Původce:

McCrary Avis Llyod, Louisville, KY, US;

Chen Jimmy Pingao, Prospect, KY, US;

Chandramouli Pitchaiya, Louisville, KY, US;

(74) Zástupce:

Kühnel Egon, Oblá 56, Brno, 63400;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Žáruvzdorné směsi s fenolovým povlakem

(57) Anotace:

Žáruvzdorné směsi s pryskyřičným povlakem a výsledné směsi s pryskyřičným povlakem, jež mohou být využity pro formování žáruvzdorných tvarových prvků, jako je pecní vyzdívka, cihly apod. jsou tvořeny postupem, který zahrnuje kontaktování zahřátého žáruvzdorného materiálu ve formě zrn s pryskyřicí nebo pryskyřičným roztokem, kterýžto materiál se pak tvaruje nebo protlačuje nebo jinak zhutňuje a má vysokou syrovou pevnost, když se lisuje za studena. Výsledkem jsou podstatně snížené organické exhaláty.

ŽÁRUVZDORNÉ SMĚSI S FENOLOVÝM POVLAKEM

1. Oblast techniky

Vynález se týká směsí s povlakem pryskyřice, zejména žáruvzdorných směsí s pryskyřičným povlakem, jež jsou použitelné pro tváření žáruvzdorných tvarovek, jako jsou pecní vyzdívky, cihly, vtoky, licí kanálky, posuvná hradítka a jiné žáruvzdorné prvky, a dále postupů jejich použití.

2. Dosavadní stav techniky

V žáruvzdorné technice je znám způsob tváření monolitických kusů, cihel a jiných tvarovek, a to smíšením zrnitého žáruvzdorného materiálu se směsí rozpustidla a pryskyřice jako pojiva, vytvarování vzniklé hmoty žáruvzdorného materiálu a pojiva a zahřátím hmoty tak, aby se rozpustidlo odpařilo a pryskyřice se vytvrdila.

Takové známé procesy ohřevu však způsobují únik velkých objemů rozpustidla, jež působí nežádoucí znečištění ovzduší.

Potřeba vyvarovat se znečišťování ovzduší je trvalá, stejně jako eliminace jiných nebezpečí spojených se směsí zrnitých žáruvzdorných materiálů obsahujících rozpustidlo a postupů předchozího stavu techniky.

PODSTATA VYNÁLEZU

Proto je předmětem vynálezu vytvořit žáruvzdorné směsi s pryskyřičným povlakem bez velkých objemů rozpustidel spojených se systémy předchozího stavu techniky.

Dále je předmětem vynálezu tvarovat v podstatě bezrozpustidlové žáruvzdorné zrnité materiály na monolitické kusy, cihly a jiné tvarovky, a to spojením žáruvzdorných částic do takových tvarů použitím pojiva majícího málo rozpustidla nebo vůbec žádné.

Dalším cílem je snížit znečištění ovzduší při získávání žáruvzdorných směsí, jež se mohou tvářet tak, že vznikají monolitické kusy a různé tvarovky. Tyto a jiné předměty budou zjevné z následujícího popisu příkladných provedení.

POPIS PŘÍKLADNÝCH PROVEDENÍ

Žáruvzdorné materiály, zejména žáruvzdorné kamenivo (uváděné v dalším jako "žáruvzdorné směsi"), jsou zejména užitečné v prostředích s vysokými teplotami, jako je při zušlechťování, manipulaci a při dopravě roztavených železných a neželezných kovů.

Žáruvzdorné směsi obsahují takové materiály, jako jsou karbid křemíku, oxid hlinitý, oxid hořečnatý, dolomit, tuha, uhlík, oxid křemičitý, oxidy zirkonu a jiných kovů, nitridy, karbidy atd., které vykazují žáruvzdorné vlastnosti.

Žáruvzdorné směsi jsou zpravidla k dispozici v celém rozsahu zrnitostí, anebo je lze drtit a/nebo prosívat k získání žádoucího rozsahu velikostí částic. Přestože není velikost částic z hlediska vynálezu kritická, používáme žáruvzdorných směsí po průchodu sítí 5 mesh, jež se zachytí na 300 mesh (-5 až 300 mesh), s výhodou -5 až 100 mesh. (Všechny rozměry sítí v této přihlášce se vztahují k systému značení sítí U.S.)

Žáruvzdorné směsi podle vynálezu se zahřejí na teplotu, která aktivuje pryskyřici typu termosetu tak, aby se konvertovala na své stadium B, anebo aby termoplastická pryskyřice změkla, zpravidla v rozmezí 140 °F – 500 °F (60 – 260 °C), s výhodou v rozmezí 250 °F až

375 °F (121 – 190 °C), například umístěním žáruvzdorného materiálu do pece nebo jiného vhodného zařízení pro ohřev.

K zahřáté žáruvzdorné směsi se dodá pryskyřičný materiál a intenzivně se promíchá tak, aby se rovnoměrně rozptýlil, a aby se přitom natavila pryskyřice, jež vytvoří povlak na povrchu žáruvzdorného materiálu. Množství pryskyřice mezi 1 a 15 váhovými procenty, s výhodou 5-15 váhových %, na základě hmotnosti směsi, zpravidla postačí k povlečení žáruvzdorné směsi. Do jisté míry bude množství pryskyřice záviset na ploše povrchu směsi, jež je nepřímo úměrná velikosti zrn. Předchozí váhové procentuální údaje jsou založeny na hmotnosti tuhých látek, tj. pryskyřice v práškové formě. Pokud by se použilo roztoku pryskyřice, bude se váhové procento týkat hmotnosti tuhých pryskyřic použitých pro roztok.

Po povlečení lze směsi balit nebo dopravovat hromadně k místu použití, anebo přímo využít k formování žáruvzdorných kusů, cihel nebo jiných tvarovek, pro které se běžně používá žáruvzdorných hmot.

Tvarování se může uskutečnit ve formách nebo proti povrchům. Žáruvzdorná směs může být tryskána proti vnitřním plochám zařízení, jako jsou lžíce nebo peci, lze ji pěchovat, lisovat nebo jinak zhutňovat a při lisování zastudena bude vykazovat vysokou syrovou sílu. Při tváření nebudou z výsledné žáruvzdorné hmoty unikat nebezpečné páry rozpustidla, čímž se sníží riziko ohně nebo exploze, a také se sníží znečištění životního prostředí a zdravotní riziko pracovníků.

Jako vhodné pryskyřičné materiály může být použita kategorie syntetických pryskyřic známých jako fenoly, zejména pryskyřice typu novolac, což jsou termoplastické pryskyřice založené na produktu reakce fenolaldehydového systému.

Fenolové pryskyřice se zpravidla považují za materiály obsahující termosetové pryskyřice nebo "resoly" a termoplastické pryskyřice nebo "novolaky". Různé vlastnosti, jež lze získat z těchto pryskyřičných systémů, lze řídit relativním poměrem složek fenolového systému.

Například resoly vznikají reakcí fenolu a molárního přebytku aldehydu reagujícího na fenol, typicky za přítomnosti zásady nebo alkalické sloučeniny kovu se zeminou jako kondenzačním katalyzátorem. Mohou být rovněž připraveny s využitím kvaternárního hydroxidu amonného bez přítomnosti kovu nebo s organickými aminy ve funkci katalyzátoru.

Na druhé straně, k získání pryskyřice s vlastnostmi, jaké má novolac, tj. k získání produktu, u kterého po zahřátí nenastane reakce termosetu, je nutné zajistit reakci fenolu a aldehydu v molárním poměru méně než jeden mol aldehydu na každý mol fenolu.

Pryskyřici novolac lze připravit s využitím vhodných kyselých katalyzátorů, které obsahují silné minerální kyseliny jako jsou kyselina sírová, fosforečná nebo chlorovodíková a organické kyseliny, jako jsou kyseliny oxalové a salicylová nebo anhydridy, jako je anhydrid jablečný.

Jak je uvedeno shora, zajišťuje se reakce fenolu a aldehydu v molárním poměru méně než jeden mol aldehydu na každý mol fenolu. Obecně se nepoužívá aldehydu v molárním poměru k fenolu menším než 0,2 : 1. Je výhodné, aby použitý aldehyd byl formaldehyd, a to přednostního typu: s fenolovým molárním poměrem asi od 0,4 : 1 až do 0,85 : 1. Formaldehyd může být nahrazen benzaldehydem, acetaldehydem, abutylaldehydem a jinými aldehydy, jež jsou známy odborníkům v oboru, a fenol může být částečně nahrazen kresoly, sylenoly, naftoly nebo bisfenoly-A, případně jinými materiály známými odborníkům v oboru.

Metody přípravy novolacových pryskyřic jsou dobře známy a popsány, např. v publikaci *Phenolic Resin*, autoři Andrew Knop a Louis A. Plato, Springer Verlag, Berlin, Německo, 1985.

Jiné materiály, jež se přidávají k pryskyřicím typu novolac, obsahují rozpustidla. Rozpustidla typicky v množstvích 30 – 50 váhových procent snižují viskozitu pryskyřice a dovolují jí mnohem volněji téci, a proto se jich používá k povlakování žáruvzdorných směsí.

Avšak přítomnost takových objemů rozpustidel vyúsťuje v nebezpečnou emisi par rozpustidel při manipulaci a při tváření výsledné žáruvzdorné hmoty s pojivem.

Zjistili jsme, že lze obsah rozpustidla podstatně omezit nebo vyloučit, a přesto zachovat schopnost povlékat žáruvzdornou směs fenolovou pryskyřicí v procesu zahřátí žáruvzdorné směsi před vsazením pryskyřice.

Organické exhaláty, vyjádřené jako LOI (lost on ignition, ztráta žíháním) ve výši přibližně 2 – 15 váhových procent pro kombinaci pryskyřice, plastifikátorů a vody byly konstatovány tehdy, když činil obsah rozpustidla 2 – 3 váhová procenta (založeno na hmotnosti jiných komponentů včetně směsi). Systémy bez rozpustidel vyúsťí dokonce v nižší exhaláty (nižší než LOI), než jak je uvedeno shora.

Plastifikátory lze doplnit v množství přibližně 1,0 až 2,0 váhových % (na základě hmotnosti směsi). Mohou výt rovněž použity plastifikátory, jako jsou estery, polyoly a jiné materiály známé odborníkům v oboru.

Vynález bude dále pochopitelný s odkazem na následující příklady.

Příklad 1

Jsou odváženy tyto komponenty:

(A) Hořčík (-18 mesh)	1000 g
(B) Tuha	30 g
(C) Pryskyřice typu novolac (BR-660 A vločky)	90 g

31.01.02

(D) HEXA	9,5
(E) Voda	14,5
(F) Plastifikátor	15

Složka (A) se předeřeje na 325 °F v peci, potom se vsadí (B) a 1 minutu míchá; vsadí se složka (C) a spustí se časovací zařízení. Po 3 minutách se vsadí předem smíchané složky (D) a (E) při nízké rychlosti míchání, při 3,5 minutách se doplní (F) a velmi intenzivně se míchá, dokud neuplyne 9 minut od počátku měření času. Kontroluje se teplota, aby se zajistilo roztavení a rozptýlení. Výsledné směsi jsou při vyprazdňování mixeru volně tekoucí.

"HEXA", jak použito shora, označuje hexametylentetramin a působí jako zesíťovací agens pro novolac.

Jiná aditiva, která lze doplnit, jsou antioxidanty, minerály, modifikátory tečení, netečné doplňovače objemu, plnidla, voda a další faktory, podobně jako jiné modifikátory známé odborníkům v oboru, jež se mohou začlenit do konečného produktu.

Tudíž je zřejmé, že odborníci v oboru mohou vynález doplnit nebo modifikovat, aniž se odchýlí od jeho podstaty.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Směs s povlakem pryskyřice utvořená postupem
 - (A) předehřátí směsi na teplotu nad bodem měknutí pryskyřice, jež má být přidána do směsí;
 - (B) přidání pryskyřice do agregátu zahřátého v kroku (A);
 - (C) smísení pryskyřice a zahřáté směsi za takových podmínek, aby se na směsi vytvořil pryskyřičný povlak; a
 - (D) získání volně tekoucí směsi s povlakem pryskyřice.
2. Směs podle nároku 1, v níž směsí je žáruvzdorná směs a pryskyřice obsahuje fenolovou pryskyřici zvolenou ze skupiny tvořené rezoly a pryskyřicemi novolac.
3. Směs podle nároku 1, kde pryskyřice je pryskyřicí novolac, jež dále obsahuje zesítovací agens a alespoň jedno rozpustidlo zvolené ze skupiny tvořené plastifikátory, antioxidanty, modifikátory toku, vody a netečnými doplňovadly.
4. Směs podle nároku 3, kde pryskyřice dále obsahuje maximálně cca 2 váhová procenta rozpustidla, počítáno podle hmotnosti pryskyřice.
5. Směs podle nároku 3, v níž není přítomno žádné rozpustidlo.
6. Směs podle nároku 1 vytvarovaná do žáruvzdorného tvaru.
7. Směs podle nároku 1, kde směs je žáruvzdorný materiál zvolený ze skupiny tvořené oxidem hlinitým nebo hořečnatým, dolomitem, tuhou, uhlíkem, oxidem křemičitým, oxidem zirkonu, karbidem křemíku a jejich kombinacemi.
8. Postup tvoření žáruvzdorných tvarovek z žáruvzdorné směsi obsahující:
 - (A) předehřátí žáruvzdorné směsi na teplotu nad bodem měknutí pryskyřice, jež má být přidána ke směsi;
 - (B) zajištění kontaktu pryskyřice se směsí zahřátou na stupni (A);
 - (C) smísení pryskyřice a zahřáté směsi za takových podmínek, aby se na směsi vytvořil pryskyřičný povlak; a
 - (D) vytvarování povlečené směsi na žáruvzdornou tvarovku.

9. Postup podle nároku 8, kde teplota je nad cca 140 °F.
10. Postup podle nároku 8, kde pryskyřice je novolac.
11. Postup podle nároku 6, kde pryskyřice dále obsahuje maximálně cca 2 váhová procenta rozpustidla, počítáno podle hmotnosti pryskyřice.
12. Postup podle nároku 8, kde kroky (A) – (D) se uskutečňují za nepřítomnosti rozpustidla.
13. Postup podle nároku 10, kde pryskyřice dále obsahuje zesíťovací agens.
14. Postup podle nároku 8, kde žáruvzdorná směs je směsí alespoň dvou různých typů žáruvzdorných materiálů.
15. Postup podle nároku 8, dále obsahující příměs zesíťovacího agens po skončení kroku (B).
16. Postup tvarování žáruvzdorných tvarovek z žáruvzdorné směsi obsahující:
 - (A) předehřátí žáruvzdorné směsi na teplotu postačující pro konverzi pryskyřice typu termosetu na stadium B;
 - (B) zajištění kontaktu pryskyřice tvořené resolovou pryskyřicí se směsí zahřátou v rámci kroku (A);
 - (C) promíchání pryskyřice a směsi zahřáté tak, aby povlékla směs pryskyřičným povlakem; a
 - (D) tvarování povlečené směsi na žáruvzdorné tvarovky.
17. Postup podle nároku 16, kde se žáruvzdorná tvarovka dále zahřívá, aby byla vytvrzena pryskyřice na stadium (B).
18. Postup podle nároku 16, v němž kroky (A) až (D) se uskutečňují za nepřítomnosti rozpustidla.
19. Postup podle nároku 16 včetně regenerace volně tekoucích povlečených směsí mezi kroky (C) a (D).
20. Postup podle nároku 8 včetně regenerace volně tekoucích povlečených směsí mezi kroky (C) a (D).