



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004105270/03, 24.07.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.07.2002

(30) Конвенционный приоритет:
25.07.2001 FR 0109902

(43) Дата публикации заявки: 27.03.2005

(45) Опубликовано: 20.12.2008 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 1044935 A1, 18.10.2000. RU 98118686
A, 10.09.2000. WO 94/05597 A1, 17.03.1994. JP
10323568 A, 08.12.1998. JP 2001039740 A,
31.07.2000.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
25.02.2004

(86) Заявка РСТ:
FR 02/02644 (24.07.2002)

(87) Публикация РСТ:
WO 03/010106 (06.02.2003)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр. 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

МАКЭН Бертран (FR),
ЖАКИО Катрин (FR),
ЛЕФЕВР Дидье (FR),
МАРШАЛЬ Арно (FR),
ЛАРЛЮ Оливье (FR),
ФОС Анн-Катрин (FR),
ВАЛЬЧЕВ Валентин П. (FR),
ПАТАРЭН Жозель (FR)

(73) Патентообладатель(и):

СЭН-ГОБЭН КВАРЦ (FR),
СЭН-ГОБЭН ВЕТРОТЕКС ФРАНС С.А. (FR)

(54) МИНЕРАЛЬНОЕ ВОЛОКНО С МИКРОПОРИСТЫМ ИЛИ МЕЗОПОРИСТЫМ ПОКРЫТИЕМ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение касается минерального волокна с микропористым или мезопористым минеральным покрытием, а также продукта, имеющего удельную поверхность, по меньшей мере равную $10 \text{ м}^2/\text{г}$, и содержащего такие волокна и возможно органический компонент, такой как связующее. Способ получения волокна с таким покрытием осуществляют путем приведения в контакт волокна без покрытия с композицией, содержащей связующие органические группы, и по меньшей мере один предшественник вещества, входящего в состав указанного покрытия,

осуществления полимеризации предшественника вокруг связующих органических групп с последующим устранением связующих органических групп. Волокна с покрытием применяют при катализе, фотокатализе, фильтрации и обработке газов и жидкостей, а также при высоких температурах, например, 900°C или выше, благодаря его замечательной устойчивости в таких условиях. Технический результат изобретения - получение волокна с высокими механическими свойствами и повышенной удельной поверхностью. 2 н. и 12 з.п. ф-лы, 5 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004105270/03, 24.07.2002**(24) Effective date for property rights: **24.07.2002**(30) Priority:
25.07.2001 FR 0109902(43) Application published: **27.03.2005**(45) Date of publication: **20.12.2008 Bull. 35**(85) Commencement of national phase: **25.02.2004**(86) PCT application:
FR 02/02644 (24.07.2002)(87) PCT publication:
WO 03/010106 (06.02.2003)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str. 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**MAKEhN Bertran (FR),
ZhAKIO Katrin (FR),
LEFEVR Did'e (FR),
MARShAL' Arno (FR),
LARLJu Oliv'e (FR),
FOS Ann-Katrin (FR),
VAL'ChEV Valentin P. (FR),
PATAREhN Zhoehl' (FR)**

(73) Proprietor(s):

**SEhN-GOBEhN KVARTs (FR),
SEhN-GOBEhN VETROTEKS FRANS S.A. (FR)**

(54) **MINERAL FIBRE WITH MICROPOROUS OR MESOPOROUS COATING**

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: present invention pertains to mineral fibre with microporous or mesoporous mineral coating, as well as an article with specific surface area which is at least equal to 10 m²/g and containing such fibre and possibly an organic component, such as a binding substance. The method of obtaining fibre with such coating involves bringing the fibre without coating into contact with a composition, containing binding organic groups, and at least one precursor

substance, which is part of the coating, and polymerisation of the precursor substance around the binding organic groups with subsequent removal of the binding organic groups. The fibre with coating is used during catalysis, photocatalysis, filtration and treatment of gases and liquids, as well as at high temperatures, for example 900°C or higher, due to its remarkable stability under such conditions.

EFFECT: obtaining fibre with good mechanical properties and large specific surface area.

14 cl, 4 ex, 5 tbl

Настоящее изобретение относится к нанесению на минеральные волокна минеральных покрытий, имеющих поры заданного размера в диапазоне от 0,2 до 50 нм; в дальнейшем описании термин "микропористый" относится к размерам пор от 0,2 до 2 нм, а термин "мезопористый" - к размерам пор от 2 до 50 нм. Таким образом, эти волокна имеют

увеличенную удельную поверхность и могут служить прекрасными носителями катализаторов или адсорбентами, в частности в области обработки или фильтрации жидких или газообразных отходов.

Источником каталитической или фотокаталитической активности минеральных волокон могут быть различные модифицированные формы мезопористого диоксида кремния (кремнезема): введение переходных элементов в их кремнеземную структуру позволяет использовать их для окисления олефинов, введение алюминия позволяет использовать их в кислотном катализе при крекинге углеводородов, например, введение металлических кластеров Ni, Mo, Pd, Ag, Cu или Fe или их оксидов, TiO_2 позволяет осуществить фотокатализ.

В области фильтрации тяжелых металлов функционализация участков поверхности минеральных волокон тиольными группами позволяет получить очень хорошие результаты. Эти волокна могут также применяться для обеззараживания отходов, содержащих такие соединения как арсенаты.

В качестве примеров применения можно также упомянуть реакции катализа для снижения содержания несгоревших газов (CO), а также содержания NO_x и SO_x при сгорании пропана, улавливание более или менее мелкой пыли, содержащейся в газе, реакции катализа, происходящие при температурах выше $600-900^\circ\text{C}$, в частности в области обработки горячих промышленных газов, дезодорирование вентиляционных, отопительных систем, санитарных комнат, салонов транспортных средств.

С другой стороны, уже известны порошкообразные или гранулированные материалы, выпускаемые фирмой Mobil под названием M41S, имеющие поры размером более 1,5 нм (максимальный размер пор в цеолитах). Такие материалы очень востребованы в области катализа. Их очень большая удельная поверхность, монодисперсность размеров пор и небольшая извилистость их пористой структуры действительно гарантируют соответственно высокую активность, высокую селективность и быструю диффузию веществ внутри пор. Относительно большой размер их пор делают их особенно пригодными для катализа с использованием соединений, имеющих крупные молекулы.

В заявке EP-1 044 935 A1 описано образование пор непосредственно на стекловолкне вытравливающим методом, например травлением кислотой; в документе WO-99/37705 A1 упоминается прядение композиций в целях получения пористого по массе волокна. Эти два вида волокон, которые являются относительно хрупкими и ломкими, имеют неудовлетворительное сцепление и ограниченные механические свойства.

В патенте US-5, 834, 114 описан способ покрытия стекловолкна фенольной смолой с последующим отверждением последней и образованием пор в покрытии, состоящем из смолы, путем его карбонизации. В этом документе не уточнено, каким образом контроль параметров процесса карбонизации позволяет в большей или меньшей степени регулировать размер полученных пор. Кроме того, исходя из природы пористого покрытия и способа его получения, следует ожидать, что его механическая прочность, в частности износостойкость, недостаточны для применения, при котором, например, волокна наиболее подвержены трению.

Таким образом, изобретение касается волокон с мезопористой поверхностью, из которых формируют изделия с высокой механической прочностью, такие как мат, сетка, ткани, войлок или иные изделия, в которых волокна в случае необходимости соединены со связующим. Более конкретно, задача изобретения заключается в создании таких изделий, полученных в результате трансформации волокон, удельная поверхность которых увеличена в соответствии с требованиями, предъявляемыми для указанных выше применений, и которые сохраняют в течение длительного времени свою высокую механическую устойчивость, а также мезопористость, даже в условиях применения,

связанных с механическими воздействиями, абразивным износом, высокими температурами, коррозией, различными химическими воздействиями, и которые являются инертными по отношению к активным агентам, катализаторам или иным веществам, которые могут вводиться в поры и даже прививаться в них.

5 Для решения этой задачи объектом изобретения является минеральное волокно с мезопористым покрытием, главным образом минеральным. Таким образом, происходит сочетание высоких механических свойств, присущих минеральным волокнам, с механической и химической устойчивостью главным образом минерального пористого
10 покрытия, причем тот факт, что и волокно и его покрытие оба являются минеральными, способствует, кроме того, сцеплению второго с первым. Совершенно понятно, что эти качества идеально подходят для применения, при котором газообразный или жидкий поток, возможно несущий твердые частицы, имеющие различную массу, контактирует с волокнистым материалом в условиях относительно высокого давления.

В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления волокна согласно
15 изобретению состоят из стекла или диоксида кремния.

Микропористое или мезопористое покрытие преимущественно выполнено на основе по меньшей мере одного соединения по меньшей мере одного из элементов: Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, B, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In, Fe и Mo, возможно имеющего ковалентную связь с такими элементами, как O, S, N, C или подобными.

20 С другой стороны, объектом изобретения является продукт, содержащий описанные выше волокна и возможно органический компонент типа связующего, удельная поверхность которого по меньшей мере равна $10 \text{ м}^2/\text{г}$, в частности, по меньшей мере равна $30 \text{ м}^2/\text{г}$. Эти значения удельной поверхности получены при измерении изотерм адсорбции N_2 при температуре жидкого азота и вычислены по модели BET. Наиболее
25 целесообразным является выполнение этого продукта в виде мата, сетки, войлока, ваты, резаного волокна, непрерывной нити, например, в виде намотки, или ткани.

Другим объектом изобретения является способ получения мезопористого покрытия на волокнах в целях получения описанного выше продукта. Этот способ заключается в том, что:

- 30 - волокно приводят в контакт с композицией, состоящей из связывающих органических групп и по меньшей мере одного предшественника вещества, образующего мезопористое покрытие,
- осуществляют полимеризацию или осаждение и рост молекул предшественника вокруг связывающих органических групп, затем
- 35 - устраняют связывающие органические группы.

В соответствии с интересным вариантом осуществления изобретения, иллюстрированным ниже в примере 4, последовательно осуществляют сначала кристаллизацию при температуре зародышеобразования (зарождения центров кристаллизации) от 90 до 150°C , затем рост кристаллов при температуре роста кристаллов
40 от 150 до 190°C .

Другими объектами изобретения являются применение волокна с покрытием для катализа, фотокатализа, фильтрации и обработки газов или жидкостей, а также его использование в условиях высоких температур, т.е. по меньшей мере до 900°C , т.е. те применения и использование, о которых подробно говорилось во вводной части настоящей
45 заявки. В частности, следует подчеркнуть высокую устойчивость волокна согласно изобретению при высокой температуре.

В качестве иллюстрации к изобретению приведены следующие примеры его осуществления.

Пример 1

50 Сетку из стекловолокна обрабатывают как описано ниже. Сетку можно описать следующим образом: массовое содержание крахмала 3%, средний диаметр волокон 12 мкм , удельная поверхность менее $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$ и состав волокон, выраженный в массовых процентах, следующий:

SiO₂ :66,02Al₂O₃ :3,4

CaO :7

MgO :2,95

Na₂O :15,85K₂O :0,7B₂O₃ :4,5TiO₂ :0,17Fe₂O₃ :0,17SO₃ :0,25

Полосу сетки шириной 40 см покрывают раствором путем распыления или погружения в непрерывном режиме. Раствор содержит на 1 моль Si(OC₂H₅)₄ (тетраэтоксисилана), сокращенно TEOS, 10 моль воды с pH 2 (установленного с помощью HCl), 40 моль 96% этанола и x молей блоксополимера полиоксиэтилен-полиоксипропилена, выпускаемого под

После указанного распыления или погружения сетку помещают в сушильную камеру при температуре 200°C на 10 минут.

Затем сетку подвергают термической обработке, которая заключается в следующем:

- повышают температуру от комнатной до 175°C со скоростью 350°C/ч,
- выдерживают при равной температуре 175°C в течение 2 часов,
- повышают температуру от 175 до 400°C со скоростью 50°C/ч,
- выдерживают при 400°C в течение 12 часов.

Такая термическая обработка предназначена для того, чтобы устранить связывающие органические группы, входящие в блочный сополимер, вокруг которых происходила полимеризация предшественника диоксида кремния, обозначенного выше TEOS. После этого удаления остается пористая структура.

Другим результатом термической обработки является устранение крахмала, изначально присутствующего в составе сетки.

Определяют содержание в массовых процентах полученного покрытия по отношению к первоначальной массе сетки за минусом первоначальной массы крахмала, а также удельную поверхность сетки (по методу, описанному выше) после указанной обработки, и средний диаметр пор по методу изотерм десорбции по модели ВЈН. Результаты приведены ниже в таблице, где x обозначает число молей блочного сополимера, присутствующих в растворе для обработки, на 1 моль TEOS.

Таблица 1 (погружение)			
x	0,123	0,171	0,245
% покрытия	10,6	10,4	11,2
Удельная поверхность (м ² /г)	38	45	37
Диаметр пор (нм)	3,6	3,2	3,2

Таблица 2 (распыление)		
x	0,016	0,049
% покрытия	4,9	11,7
Удельная поверхность (м ² /г)	48	48
Диаметр пор (нм)	2	от 3 до 4

Пример 2

Образец кремнеземного войлока размером 2 м×0,4 м с удельной поверхностью менее 0,3 м²/г обрабатывают раствором, описанным в предыдущем примере, в котором x равно 0,082.

Образец, перемещающийся на конвейерной ленте со скоростью 30 м/ч, последовательно подвергают погружению в раствор, отсасыванию через ленту путем вакуумирования воды в количестве 150 мм воды из первого образца, соответственно 220 мм воды из второго образца, а затем помещают в сушильную камеру при 230°C,

предназначенную для выпаривания растворителей.

Далее образец обжигают, осуществляя тот же термический цикл, который описан в примере 1, в целях устранения связывающих органических групп и формирования пористой структуры, как указано выше.

- 5 Измеряют схватывание образцов до и после обжига, результаты приведены ниже в таблице 3.

Таблица 3 (схватывание в %)		
	Первый образец	Второй образец
До обжига	13	16
После обжига	7	14

10

Удельную поверхность определяют тем же указанным выше методом: 86 м²/г для первого образца и, соответственно, 87 м²/г для второго образца. Средние радиусы пор первого образца равны 6,7 нм, второго - 6,8 нм. Распределение удельных поверхностей в зависимости от радиусов пор приведено ниже в таблице. Символ "А%" обозначает долю удельной поверхности, на которую приходится указанная область радиусов пор.

15

Таблица 4 (распределение удельных поверхностей в зависимости от радиусов пор)			
От (нм)	До (нм)	Первый образец А%	Второй образец А%
0	1,5	5,7	3,6
1,5	3	54,0	41,7
3	5	29,4	36,4
5	10	8,4	14,3
10	50	1,6	2,0

20

Пример 3

- 25 Обрабатывают сетку из текстильного стекловолокна диаметром 15 мкм следующего состава, выраженного в массовых процентах:

30

SiO₂ :55,8

Al₂O₃ :13

CaO :23

MgO :0,3

Na₂O :0,5

K₂O :0,3

B₂O₃ :6,2

TiO₂ : 0,11

35

Fe₂O₃ :0,12

SO₃ :0,57

Эта сетка характеризуется также удельной поверхностью менее 0,2 м²/г.

Готовят композицию, называемую гель Е, содержащую в молях:

40

5 ТРАОН (гидроксид тетра-н-пропиламмония);

25 SiO₂;

420 H₂O.

Для этого смешивают 10,015 г смеси, состоящей из 30% мас.диоксида кремния и 75% мас.воды, выпускаемой под маркой Ludox HS-30 фирмой Aldrich, и 10,169 г 20%-го по массе раствора ТРАОН в воде.

45

Затем сетку погружают в такое количество вышеописанного геля Е, что его масса в 6 раз превышает массу волокон, и выдерживают при 170°C в течение 6 час 30 мин.

Устранение связывающих органических групп, содержащихся в ТРАОН, в этом случае осуществляют путем флэш-обжига (calcination flash): сетку помещают в печь, предварительно нагретую до 480°C, и выдерживают в течение 2-х часов.

50

Удельную поверхность определяют описанным выше способом и получают значение, равное 140 м²/г. Практически все поры, образованные в диоксиде кремния, имеют размеры (диаметр) в пределах от 3 до 8, характерные для цеолита.

Из сетки берут волокно длиной по меньшей мере 2 см до и после формирования его пористого покрытия и измеряют его единую прочность при растяжении, т.е. приклеивают конец каждого волокна и измеряют силу растяжения, необходимую для его разрыва. Это позволяет определить по двум образцам волокон до и после обработки среднюю механическую остаточную деформацию, равную 25%, которая является показателем сохранения механических свойств.

Пример 4

Обрабатывают сетку из стекловолокна, имеющую ту же удельную поверхность и тот же состав, что и в предыдущем примере 3.

Готовят, как указано в примере 3 для геля Е, два раствора, имеющие следующий мольный состав:

гель Н (4 ТРАОН:25 SiO₂:420 H₂O) и

гель I (3 ТРАОН:25 SiO₂:420 H₂O).

Гель и волокна приводят в контакт при массовом отношении гель/волокна, равном 6, на первой стадии при относительно низкой температуре (130°C) зародышеобразования, т.е. зарождения кристаллов, затем на второй стадии при более высокой температуре (170°C), при которой происходит кристаллизация как таковая, т.е. рост кристаллов.

После осуществления этих стадий, как и в предыдущих примерах, осуществляют удаление связывающих органических групп, содержащихся в ТРАОН, путем следующей термической обработки: повышение температуры от комнатной до 200°C в течение 30 мин, выдерживание при ровной температуре 200°C в течение 1 часа, повышение температуры до 500°C в течение 2 часов и поддержание этой температуры в течение 3 часов, затем охлаждение до комнатной температуры естественным путем.

Удельную поверхность определяют, как указано выше, а массовое процентное содержание сформированного покрытия, определяют с помощью дифракции X-лучей эталонными образцами пористое покрытие/волокно, с одной стороны, и волокнами, обработанными, как описано в примере, с другой стороны, вычисление участка пиков осуществляют путем вычитания базовой линии. Результаты приведены ниже в следующей таблице.

Таблица 5					
гель	Н	I	I	I	I
Зародышеобразование	4 ч-130°C	4 ч-130°C	3 ч-130°C	4 ч-130°C	3 ч-130°C
Кристаллизация	3 ч-150°C	3 ч-150°C	1 ч-170°C	1 ч-170°C	2 ч-170°C
Толщина МЭВ	1,1 мкм	3 мкм	1 мкм	2,7 мкм	2,5 мкм
Удельная поверхность (м ² /г)	35	107	30	93	84
Состояние волокон	Оч. хор.	среднее	хорошее	среднее	среднее
% мас. покрытия	8,8-10	26,8-30,6	7,5-8,6	23,3-26,6	21-24

Практически все диаметры пор имеют размер от 3 до 8, как и в примере 3. Было отмечено, что использование температуры зародышеобразования и температуры кристаллизации, как было описано выше, позволяет сократить продолжительность образования покрытия и повысить степень сцепления покрытия и волокна. Получены более высокие показатели удельной поверхности.

Механическая остаточная деформация, как указано в примере 3, составляет по меньшей мере 25%, что дает возможность применения в качестве цеолита в условиях наиболее жесткого механического напряжения.

Формула изобретения

1. Минеральное волокно с, по существу, минеральным микропористым или мезопористым покрытием на основе по меньшей мере одного соединения по меньшей мере одного из элементов: Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, B, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In, Fe и Mo, полученное путем приведения в контакт волокна с композицией, состоящей из связывающих органических групп и по меньшей мере одного предшественника указанного соединения, полимеризации и последующей термообработки.

2. Волокно по п.1, состоящее из стекла или диоксида кремния.

3. Продукт, содержащий волокна по любому из пп.1 и 2 и возможно органический компонент, такой как связующее, удельная поверхность которого, по меньшей мере, равна $10 \text{ м}^2/\text{г}$, в частности по меньшей мере равна $30 \text{ м}^2/\text{г}$.

5 4. Продукт по п.3 в форме мата, сетки, войлока, ваты, резаных волокон, непрерывной нити, в частности в виде намотки, или ткани.

5. Способ получения микропористого или мезопористого покрытия на волокнах, заключающийся в том, что:

10 волокно приводят в контакт с композицией, состоящей из связывающих органических групп и по меньшей мере одного предшественника вещества, образующего микропористое или мезопористое покрытие,

осуществляют полимеризацию молекул предшественника вокруг связывающих органических групп, затем

устраняют связующие органические группы.

15 6. Применение волокна по п.1, в мезопористую или микропористую структуру которого введены переходные элементы для окисления олефинов.

7. Применение волокна по п.1, в мезопористую или микропористую структуру которого введен А1 для кислотного катализа, в частности для крекинга углеводородов.

20 8. Применение волокна по п.1, в мезопористую или микропористую структуру которого введены металлические кластеры Ni, Mo, Pd, Ag, Cu или Fe или их оксиды, TiO, для катализа или фотокатализа.

9. Применение волокна по п.1, участки поверхности которого функционализированы тиольными группами для фильтрации тяжелых металлов или обеззараживания отходов, содержащих арсенаты или подобные соединения.

25 10. Применение волокна по п.1 в реакциях катализа, предназначенных для снижения содержания несгоревших газов CO и/или содержания NO_x и SO_x, в частности, при сгорании пропана.

11. Применение волокна по п.1 для улавливания пыли, содержащейся в газе.

12. Применение волокна по п.1 для обработки горячих промышленных газов.

30 13. Применение волокна по п.1 для дезодорирования вентиляционных, отопительных систем, санитарных комнат, салонов транспортных средств и других закрытых пространств.

14. Волокно по п.1 для использования при повышенной температуре, в частности при температуре до 900°C.

Приоритет по пунктам:

35 25.07.2001 по пп.1-14.

40

45

50