

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

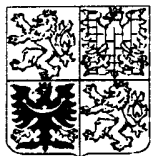
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3200-96

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27. 02. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **06.03.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19507787**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 05. 97**
(Věstník č. 5/97)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/00788**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/27562**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 03 C25/02
C 03 B37/00

(71) Přihlášovatel:

ISOVER SAINT-GOBAIN, Courbevoie, FR;

(72) Původce:

Joachim Jacky, Gouvieux, FR;

Lerique Bernard, Rantigny, FR;

(74) Zástupce:

Smola Josef Ing., Mendlovo nám. 1a, Brno,
60300;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob zdokonalení mechanických
vlastností rohože ze skleněných vláken**

(57) Anotace:

Při výrobě rohože ze skleněných vláken se na rohoži aplikuje pojivo na bázi fenolové kondenzované pryskyřice a pro zmenšení vlivu stárnutí se na rohož obsahující pojivo před vytvrzením pojiva působí slabou kyselinou, například kyselinou boritou nebo karboxylovou kyselinou.

CZ 3200-96 A3

PRŮM. S. OVĚHO VLASTNICTVÍ PŘÍL.	URAD	01 XI 96	Došlo	079892	320-96 č.j.
--	------	----------	-------	--------	----------------

Způsob zdokonalení mechanických vlastností rohože ze skleněných vláken

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zdokonalení mechanických vlastností rohože ze skleněných vláken získané aplikováním pojiva obsahujícího vodnou fenolovou kondenzovanou pryskyřici na rohož a vytvrzením pojiva.

Dosavadní stav techniky

Rohože ze skleněných vláken jsou používány hlavně jako tepelně izolační materiál. Pojivo má vázat vlákna pevně k sobě, aby se získala soudržná struktura. Pojivo by současně mělo zajistit dostatečnou pružnost izolačního materiálu a vysokou schopnost zotavení po stlačení, aby mohl být izolační materiál skladován, dopravován a deformován pro použití na místě uplatnění.

US-A 4 663 419 popisuje pro rohož ze skleněných vláken použití pojiva obsahujícího kondenzační produkt z fenolu, formaldehydu a močoviny, kondenzovaný za přítomnosti bazických katalyzátorů, a přídatné močoviny a dalších aditiv, zejména silanu, minerálního oleje, amoniaku a síranu amonného. Pojivo se rozpráší jako vodný roztok na surovou rohož, která se pak stlačí a uvede do požadovaného tvaru pro izolační materiál, například do tvaru tabule nebo trubky, načež se vede do vytvrzovací pece, kde se pojivo vytvrdí.

US-A 4 176 105 popisuje pojivo pro rohož ze skleněných

vláken, které se získává reakcí fenolformaldehydové močoviny nové kondenzované pryskyřice s kyselinou boritou a močovinou. Na 100 hmotnostních dílů fenolformaldehydové močoviny nové kondenzované pryskyřice se přidává 12 až 16 hmotnostních dílů kyseliny borité. Když je pryskyřice vytvrzena, vytvoří se komplex kyseliny borité. To je zamýšleno pro zvýšení odolnosti pojiva vůči rozkladu při vysokých teplotách.

Známa pojiva však nesplňují všechny požadavky na mechanickou pevnost rohože ze skleněných vláken, zejména na pevnost v tahu a schopnost zotavení po stlačení rohože, zejména poté, co byla nějaký čas skladována.

Vynález tedy vychází z problému zdokonalení mechanických vlastností rohože ze skleněných vláken.

Podstata vynálezu

Zdokonalení mechanických vlastností rohože se získá podle vynálezu přidáním slabé kyseliny s hodnotou pK větší než 4, zejména větší než 5, k rohoži ze skleněných vláken před vytvrzením pojiva.

Hodnota pK je definována jako záporný dekadický logaritmus disociační konstanty kyseliny při 25°C.

Slabá kyselina se s výhodou přidává v množství 0,5 až 10 hmotnostních procent, výhodně 1 až 5 hmotnostních procent, z hmotnosti pevné fáze fenolové kondenzované pryskyřice pojiva. Když se kyselina přidá v množství menším než 0,5 hmotnostních procent, není znát žádné zlepšení mechanických vlastností. Na druhou stranu nedochází k žádnému dalšímu

zlepšení, ale vlastně k poklesu mechanických vlastností, když množství slabé kyseliny přesáhne 10 hmotnostních procent.

Množství pojiva včetně aditiv a slabé kyseliny je po vytvrzení 3 až 7, s výhodou 4 až 6, hmotnostních procent z celkové hmotnosti rohože. Množství slabé kyseliny po vytvrzení pojiva je 0,05 až 1, s výhodou 0,08 až 0,6, hmotnostních procent z celkové hmotnosti rohože.

Vhodnými slabými kyselinami jsou zejména kyselina boritá nebo karbonové kyseliny s hodnotou pK větší než 4, zejména větší než 5.

Karbonovou kyselinou může být monobazická nebo polybazická karbonová kyselina s hydroxylovými skupinami nebo bez nich, například kyselina citronová nebo mastná kyselina. Jsou vhodné mastné kyseliny s větším počtem atomů uhlíku než osm, jako je například kyselina laurová, kyselina palmitová, kyselina stearová nebo olejová, zejména mastné kyseliny s jednou nebo více dvojnými vazbami $C=C$, jako například kyselina olejová.

Fenolová kondenzovaná pryskyřice pojiva je s výhodou vodou rozpustný kondenzační produkt z fenolu a formaldehydu nebo z fenolu, formaldehydu a močoviny, přičemž se kondenzace provádí za přítomnosti bazických katalyzátorů, zejména hydroxidu alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, například hydroxidu sodného, draselného, vápenatého nebo barnatého. Fenolová kondenzovaná pryskyřice může být vyráběna například podle US-A 4 663 419.

Kromě kondenzované pryskyřice může pojivo obsahovat močovinu a aditiva, zejména silan, minerální olej, amoniak a/nebo síran amonný.

Pojivo může mít například následující složení:

55 až 70 hmotnostních dílů vodou rozpustné fenolové pryskyřice (počítá se pevná fáze)

45 až 30 hmotnostních dílů močoviny

0,1 až 0,5 hmotnostního dílu silanu

6 až 15 hmotnostních dílů minerálního oleje

1 až 5 hmotnostních dílů síranu amonného

2 až 10 hmotnostních dílů amoniaku (jako NH_3).

Použitý silan je s výhodou silan s aminovou skupinou, která může být zreagována s fenolovými skupinami kondenzované pryskyřice.

Z 6 až 15 hmotnostních dílů minerálního oleje zůstává však obecně v hotové rohoži jen 0,4 až 1,2 hmotnostních dílů. Amoniak se přidává jako vodný roztok, například asi 20% roztok.

Rohož se vyrábí spojitě, skleněná vlákna připravená spřádáním se ukládají jako rohož statisticky rozložená ve všech směrem na dopravní pás. Přitom, jak vlákna padají na dopravní pás, je na ně rozprašováno kapalné pojivo. Potom je rohož vedena do vytvrzovací pece, aby se pryskyřice vytvrdila.

Ke kapalnému pojivu se může přidat slabá kyselina, která se rozpráší na skleněná vlákna padající na dopravní pás

ve směsi s pojivem. Je však také možné rozprášit pojivo a slabou kyselinu na padající skleněná vlákna odděleně, tj. uplatnit oddělené rozprašovací trysky jednak pro kapalné pojivo, jednak pro roztok slabé kyseliny. Slabá kyselina se aplikuje odděleně zejména když není kompatibilní se složkami pojiva, například s mastnými kyselinami s více než osmi atomy uhlíku.

Způsob podle vynálezu zdokonaluje zejména pevnost v tahu a schopnost zotavení rohože po stlačení, zejména když byla rohož po nějakou dobu skladována.

Jak se ukázalo, způsob podle vynálezu zdokonaluje zejména pevnost v tahu a schopnost zotavení rohoží obsahujících skleněná vlákna, která mají obsah alkalických oxidů 8 až 25 molárních procent, zejména skleněná vlákna, která mají vysoký obsah oxidu sodného - více než 16 molárních procent, například skleněná vlákna obsahující 16,5 až 19 molárních procent oxidu sodného, 0,2 až 0,5 molárních procent oxidu draselného a 8 až 18 molárních procent oxidu boritý. Rohože vyrobené z těchto skleněných vláken vykazují mimořádně velkou redukci svých mechanických vlastností při stárnutí, tj. zejména po dlouhém období skladování, zvláště vzhledem ke schopnosti zotavení.

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady jsou určeny k dalšímu vysvětlení vynálezu. Příklady používají skleněných vláken ve složení uvedeném v tabulce I.

Tabulka I

Složky	A mol. %	B mol. %
SiO_2	57,5	56,5
Fe_2O_3	0,3	
Al_2O_3	0,5	1
CaO	8	8
MgO	3,5	3,5
Na_2O	17,7	17,5
K_2O	0,26	0,3
Ba_2O_3	12	13

Pro určení pevnosti v tahu, stárnutí pevnosti v tahu a schopnosti zotavení stlačené rohože se provádějí následující testy.

a) Určení pevnosti v tahu a stárnutí pevnosti v tahu

Dva stejně velké vzorky koblihovitého tvaru se vyříznou z konkrétní rohože a stanoví se jejich hmotnost. První koblihovitý vzorek se přetrhne a tržná síla v gramech na gram rohože (gf/g) indikuje pevnost v tahu (RT původní). Druhý koblihovitý vzorek se vloží do autoklávu s teplotou 105°C a vlhkosti 100% na 15 minut. Pak se určí pevnost v tahu (RT autokláv) v gf/g.

b) Určení schopnosti zotavení vzhledem k době skladování

Z rohože se vyřízne vzorek a stanoví se jeho tloušťka. Vzorek se lisem stlačí na jednu šestinu této tloušťky. Stlačený stav se udržuje jednu hodinu, 24 hodin, 12 dní a jeden

měsíc. Po každém období se lis otevře a změří se nárůst tloušťky odlehčené rohože. Stlačené rohože jsou uloženy při pokojové teplotě.

Zotavení (RE) se stanovuje takto:

$$\% \text{ zotavení} = \frac{\text{naměřená tloušťka}}{\text{nominální tloušťka}} \times 100$$

Pro stanovení stárnutí zotavení se opakuje shora uvedený test s tou odlišností, že rohož se udržuje ve stlačeném stavu ve vlhké místnosti při 35°C a vlhkosti vzduchu 95% po dobu jednoho dne. Zbylý stlačený vzorek je uložen při pokojové teplotě po stejnou dobu. Stlačení obou vzorků se pak uvolní a nárůst tloušťky odlehčené rohože se změří po 7 dnech.

Zotavení po urychleném stárnutí (RE stárnutí) se stanoví ztrátou tloušťky mezi zbylým vzorkem a zestárlým vzorkem.

Příklad 1

Vyrobí se pojivo o následujícím složení:

- 55 hmotnostních dílů fenolformaldehydové kondenzované pryskyřice (počítá se pevná fáze)
- 45 hmotnostních dílů močoviny
- 9,5 hmotnostních dílů minerálního oleje
- 0,3 hmotnostního dílu silanu
- 20 hmotnostních dílů hydroxidu amonného (jako 20% roztok)
- 3 hmotnostní díly kyseliny borité

Pojivo zředěné vodou se rozpráší na skleněná vlákna A padající na dopravní pás. Rohož s pojivem zformovaná na dopravním pásu se pak vytvrzuje ve vytvrzovací peci. Množství rozprášeného pojiva je 5,0 hmotnostních % (po vytvrzení) z hmotnosti skleněných vláken. Množství kyseliny borité je 0,17 hmotnostních % z hmotnosti skleněných vláken.

Srovnávací příklad 1

Příklad 1 se opakuje s tím rozdílem, že na skleněná vlákna se rozprašuje pojivo následujícího složení:

55 hmotnostních dílů fenolformaldehydové kondenzované pryskyřice (počítá se pevná fáze)
45 hmotnostních dílů močoviny
9,5 hmotnostních dílů minerálního oleje
0,3 hmotnostního dílu silanu
3 hmotnostní díly síranu amonného
6 hmotnostních dílů hydroxidu amonného (jako asi 20% roztok)

Příklad 2

Opakuje se příklad 1 s tím rozdílem, že kyselina boritá je rozprašována odděleně od pojiva.

Příklad 3

Opakuje se příklad 1 s tím rozdílem, že se použítí skleněná vlákna B namísto skleněných vláken A.

Se získanými rohožemi byly provedeny testy a), b). Výsledky jsou shrnuty v tabulce II.

Tabulka II

srovnávací

příklad 1 příklad 1 příklad 2 příklad 3

a) Pevnost v tahu

RT původní

gf/g	250	250	229	219
------	-----	-----	-----	-----

RT autokláv

gf/g	144	193	174	164
------	-----	-----	-----	-----

ztráta	42	23	24	25
--------	----	----	----	----

b) Zotavení RE

RE 1 h	145	147	-	143
--------	-----	-----	---	-----

24 h	139	140	-	138
------	-----	-----	---	-----

12 dní	128	132	-	128
--------	-----	-----	---	-----

1 měsíc	129	126	-	126
---------	-----	-----	---	-----

RE stárnutí	39	24	21	29
-------------	----	----	----	----

Příklady 4 a 5 a srovnávací příklad 2

Test a) pro stanovení pevnosti v tahu byl proveden se dvěma dalšími rohožemi vyrobenými v podstatě podle příkladů 1 a 2 a s další rohoží vyrobenou v podstatě podle srovnávacího příkladu 1, přičemž byl test upraven tak, že třetí koblihovitý vzorek byl uložen v autoklávě při 105°C a 100% vlhkosti po dobu 45 minut. Výsledky jsou uvedeny v tabulce III.

Tabulka III

	srovnávací		
	příklad 2	příklad 4	příklad 5
Pevnost v tahu původní gf/g	225	249	234
Pevnost v tahu autokláv 15 min gf/g	135	161	164
Pevnost v tahu autokláv 45 min gf/g	118	167	155

Jak je patrné z tabulky III, pevnost v tahu rohože podle vzorků 4 a 5 klesá umělým stárnutím v autoklávě zřetelně pomaleji než rohož podle srovnávacího příkladu 2.

Příklady 6 až 9

Byl opakován příklad 1 při použití pojiva následujícího složení:

55 hmotnostních dílů fenolformaldehydové kondenzované pryskyřice (počítá se pevná fáze)
45 hmotnostních dílů močoviny
9,5 hmotnostních dílů minerálního oleje
3 hmotnostní díly síranu amonného
0,3 hmotnostního dílu silanu
6 hmotnostních dílů hydroxidu amonného (jako asi 20% vodný roztok)

Na skleněná vlákna byly odděleně od pojiva rozprášeny následující karbonové kyseliny:

kyselina citronová (příklad 6),
kyselina laurová (příklad 7), a
kyselina olejová (příklad 8).

Množství rozprášené karbonové kyseliny je asi 0,4 hmotnostních procent z hmotnosti skleněných vláken.

Shora popsané testy a) a b) byly provedeny s rohožemi podle příkladů 6 až 9. Výsledky testů jsou znázorněny v tabulce IV spolu s odpovídajícími výsledky textu pro srovnávací příklad 1.

Tabulka IV

srovnávací

příklad 1 příklad 6 příklad 7 příklad 8

a) Pevnost v tahu

RT původní				
gf/g	250	270	276	255
RT autokláv				
gf/g	144	168	167	189
ztráta	45	38	39	26

b) Zotavení RE

RE 1 h	145	148	148	148
24 h	139	142	142	144
12 dní	128	123	134	139
1 měsíc	129	127	127	134
RE stárnutí	39	37	34	27

P A T E N T O V É

č.j.	679892
DOŠLO	
01.XI.96	
URAD PRŮMYŠLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
Příl.	

3200-96

1. Způsob zdokonalení mechanických vlastností rohože ze skleněných vláken získané aplikováním pojiva obsahujícího vodnou fenolovou kondenzovanou pryskyřici na rohož a vytvrzením pojiva, vyznačující se tím, že před vytvrzováním pojiva se k rohoži přidává slabá kyselina s hodnotou pK větší než 4,0.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že slabá kyselina se přidává v množství 0,5 až 10 hmotnostních procent z hmotnosti pevné fáze fenolové kondenzované pryskyřice pojiva.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že slabá kyselina se aplikuje v množství 0,01 až 3 hmotnostní procenta z hmotnosti skleněných vláken v rohoži.

4. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že slabá kyselina je kyselina boritá nebo karbonová kyselina.

5. Způsob podle nároku 4, vyznačující se tím, že karbonová kyselina je mastná kyselina s větším počtem uhlíkových atomů než osm.

6. Způsob podle nároku 4, vyznačující se tím, že karbonová kyselina je nenasycená karbonová kyselina.

7. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že fenolová kondenzovaná pryskyřice je produktem reakce fenolu a formaldehydu nebo fenolu, formaldehydu a močoviny za přítomnosti bazického katalyzátoru.

8. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že pojivo obsahuje nejen fenolovou kondenzovanou pryskyřici, ale také močovinu, silan, minerální olej, amoniak a/nebo síran amonný.

9. Způsob podle nároku 8, vyznačující se tím, že silan má aminovou skupinu.

10. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že pojivo se aplikuje na rohož rozprašováním.

11. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že slabá kyselina se rozprašuje ve směsi s pojivem.

12. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že slabá kyselina se rozprašuje odděleně od pojiva.

13. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že rohož obsahuje skleněná vlákna, která

mají obsah alkalických oxidů 8 až 25 molárních procent.

14. Způsob podle nároku 13, vyznačující se tím, že skleněná vlákna obsahují 16,5 až 19 molárních procent oxidu sodného, 0,2 až 0,5 molárních procent oxidu draselného a 8 až 18 molárních procent oxidu boritého.

15. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že zdokonalené mechanické vlastnosti spočívají ve snížené degradaci pevnosti v tahu rohože vystavené stárnutí.

16. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že zdokonalené mechanické vlastnosti spočívají ve snížené degradaci schopnosti zotavení stlačené vrohože vystavené stárnutí.
