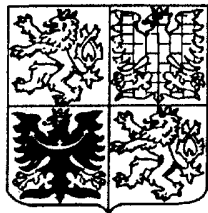


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 3297-95

(13) A3

6(51)

C 03 C 13/00

(22) 12.04.95

(32) 19.04.94, 30.12.94

(31) 94EP/9401215, 94/9426429

(33) WO, GB

(40) 12.06.96

(71) ROCKWOOL INTERNATIONAL A/S, Hedehusene, DK;

(72) Jensen Soren Lund, Holte, DK;
Christensen Vermund Rust, Roskilde, DK;

(54) Vata z umělých skelných vláken

(57) Minerální vlákna obsahují, v % hmotnostních 35 až 66 % oxidu křemičitého SiO_2 , až 10 % oxidu hlinitého Al_2O_3 , 10 až 45 % oxidu vápenatého CaO , 2 až 30 % oxidu hořečnatého MgO , až 10 % oxidu železnatého FeO až 7 % součtu oxidů sodného a draselného $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, až 10 % oxidu titaničitého TiO_2 a až 20 % součtu oxidů fosforečného a boritého $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3$.

Vata z umělých sklených vláken

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká skleněné vaty z chemicky vyrobených vláken (man-made vitreous fibre MMVF), která obsahuje železo a relativně vysoké množství kovů alkalických zemin a nízké množství alkalických kovů, která je běžně známá jako minerální, strusková nebo čedičová vlna.

Dosavadní stav techniky

Jsou známé různé typy MMV vláken.

Je známo, že při zpracování tradičních skleněných vláken, se s výhodou do skelné taveniny přidávají složky, které poskytují oxid boritý (borat). To zlepšuje vlastnosti skla a skelné taveniny. Nicméně suroviny, které obsahují borat, jsou drahé a běžně se, pokud je to možné, vůbec nepřidávají, zejména pokud produkt obsahuje železo a má nízký obsah alkalických kovů a kovů alkalických zemin, jako je tomu u běžných minerálních a struskových tavenin.

Produkty ze skleněné vaty obvykle mají relativně vysoký obsah alkalických kovů (často více než 13% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$). V této specifikaci jsou všechny analýzy vyjádřeny jako hmotnost z celkového prostředku, která je měřena jako oxidy. Skleněná vlákna a skleněná vlna obvykle neobsahují železo, ale často obsahují bór. Obvykle obsahují méně než 7% Al_2O_3 . Nicméně E-sklo je určeno pro vlákna nebo jiné produkty, které nejsou vatou, a může mít vysoký obsah hliníku a nízký nebo nulový obsah alkalických kovů. Například JP-A-50090719 popisuje E-sklo, které obsahuje 15 až 16% Al_2O_3 , 9.5 až 10.5% B_2O_3 a 5% P_2O_5 . Neobsahuje železo a sodík.

V EP-A-9418 jsou popsána skleněná vlákna, která mohou mít široké využití v optice a obsahují železo, bór a fosfor. Žádný z uvedených prostředků neobsahuje najednou bór a fosfor a všechny obsahují více než 13% oxidů alkalických kovů.

WO93/07741 popisuje vlákna, která obsahují 0 až 4% P_2O_5 , více než 13% Na_2O a do 8% Al_2O_3 , která se využívají v zahradnictví. B_2O_3 může být také přítomen, ale celkové množství nečistot (mezi, které se B_2O_3 řadí) nesmí být vyšší než 1%.

Skleněná vata popsaná v EP-A-412878 má vysoký obsah alkalických kovů (více než 13%) a obsahuje borat. Neobsahuje železo. Fosfor je nepovinná složka. Údajně se přidává, aby se zlepšila rozpustnost vláken.

Zajímali jsme se o zlepšení rozpustnosti vláken v takových vlnách, které se běžně označují jako minerální, struskové nebo čedičové a které obvykle obsahují železo, nízké množství hliníku (méně než 10%), nízké množství alkalických kovů (méně než 7%) a značné množství kovů alkalických zemin (více než 12%).

Bylo by bylo žádoucí poskytnout takové vlny, jejichž MMV vlákna jsou rozpustná ve fyziologickém médiu, zejména v plicní tekutině.

Je známo, že složení vláken může značně ovlivnit jejich rozpustnost. Například ve WO87/05007 je ilustrováno, že vlákna, která mají nízký obsah hliníku, zejména taková, u kterých je tento obsah nižší než 10% hmotnostních prostředku, mají zlepšenou rozpustnost ve fyziologickém prostředí. Je také známo, že zahrnutí fosforu může zlepšit rozpustnost ve fyziologickém médiu. To lze ilustrovat na příkladu vláken minerální vlny z EP-A-459,897. Jedná se o vlákna minerální vlny, která obsahují 1 až 10% fosforu ve formě P_2O_5 . Tato složka údajně zlepšuje rozpustnost ve fyziologickém médiu. Lze tedy prohlásit, že zvýšení množství fosforu v tomto rozsahu vede ke zvýšení rozpustnosti.

V průběhu zpracování MMVF vaty se složky, které tvoří vlákna roztaví v peci, jako je elektrická, šachtová, tavící vanová pec nebo kuplovna. Tak vznikne tavenina, která se dá zvláknit. Tavenina má obvykle teplotu tání 1400 až 1600°C, tak se pec vyhřívá nad tuto teplotu. Bylo zjištěno, že zahrnutí značného množství fosforu do taveniny může vést k určitým problémům. Například fosfor se v peci může vypařovat, což vede k potížím při kontrole složení. Zejména, může zvýšení množství fosforu vést k nepříznivému ovlivnění viskozity a celkových vlastností. Zvyšuje se riziko tání (pokud je vysoký obsah železa a malý nebo žádný

obsah alkalického kovu a nízký obsah hliníku) při fázi separace a krystalizace. To vede k tvorbě a akumulaci pevného nebo struskovitého materiálu v nebo na zařízení, které se používá k tvorbě taveniny a přeměně taveniny na vlákna, a způsobuje zvýšení množství tvorby zrn během tvorby vláken, snižuje materiálovou účinnost a vede k vyšší ceně.

Proto je žádoucí vytvořit MMVF vatu, jejíž charakteristiky rozpouštění jsou takové, jaké lze očekávat u vat, které mají vysoký obsah fosforu, ale při zpracování nedochází k problémům spojeným s relativně vysokým obsahem fosforu.

Uvedené problémy se prohlubují tak, jak roste obsah fosfatu v tavenině. Například problémy se objeví jakmile se obsah fosfatu zvýší nad 5%. V některých pecích je možné použít do 10% fosfatu, ale obecně není pro účely zpracování vhodné používat vyšší obsah.

Ale, dokonce i při nízkém obsahu hliníku a zejména pokud není možné vyrobit taveninu, která obsahuje velmi malá množství hliníku, rychlosti rozpouštění vláken nejsou tak vysoké, jak by bylo žádoucí při těchto množstvích fosfatu.

Proto je žádoucí zlepšit rozpustnost MMV vláken ve fyziologickém médiu aniž by bylo třeba zvyšovat obsah fosfatu, což vede k problémům při zpracování.

Vlákna, která obsahují fosfor a bór jsou popsána ve WO94/23801, od kterého předkládaný vynález nárokuje prioritu.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález poskytuje MMVF vatu, která je tvořena z vláken tvořených prostředkem, který obsahuje, v hmotnosti oxidů (s železem vyjádřeným jako FeO):

SiO ₂	35 až 66%
Al ₂ O ₃	do 10%
CaO	10 až 45%
MgO	2 až 30%
FeO	do 10%
Na ₂ O + K ₂ O	0 až 7%
TiO ₂	0 až 10%
P ₂ O ₅ + B ₂ O ₃ a další prvky	do 20%

a která zahrnují jak P₂O₅ tak B₂O₃.

Překvapivě jsme zjistili, že použitím taveniny, která obsahuje borat a fosfat, můžeme získat vlákna s vhodnou fyziologickou rozpustností z taveniny, která se dobře zpracovává a má dobré viskozitní a teplotní charakteristiky, zejména pokud je obsah Al₂O₃ nízký.

Zjistili jsme, že horní limit množství fosfatu 10%, pomůže při snížení problémů při zpracování, zejména ve fázi separace. Obsah je s výhodou 6% nebo méně a obvykle je nižší než 5%. Zjistili jsme, že zahrnutí boratu zvýší rozpustnost vláken ve fyziologickém prostředí bez potřeby použít vysoká množství fosfatu a umožňuje použít fosfat v množství nižším než je 5% při zachování odpovídající fyziologické rozpustnosti. Také jsme zjistili, že borat má další výhodu, a to takovou, že zlepšuje fyzikální vlastnosti taveniny, zejména pomáhá snížit teplotu tání tak, že se sníží riziko oddělení fází.

Také jsme zjistili, že použití bóru do vláken, která obsahují fosfor, vede ke zlepšení vlastností vláken. Například se zlepší pevnost v tahu, modul pružnosti a poměr délky k průměru. Mez pevnosti v tahu je >700 MPa. Modul pružnosti vláken je <150 GPa. Poměr délky k průměru je >700, zejména pokud se vlákna vyrobily v kaskádovém dopřádacím stroji.

Viskozita taveniny prostředku při 1400°C je s výhodou 10 až 70 poise a ještě výhodněji 15 až 30 poise.

Vlákna mají, s výhodou, při pH 7.5 rozpouštěcí rychlost přinejmenším 30 nm/den, s výhodou přinejmenším 50 nebo přinejmenším 60 nm/den, při měření stacionárním způsobem popsáním v Environmental Health Perspectives, 102, dodatek 5, říjen 1994, strany 83-86.

Vata podle předkládaného vynálezu se může vyrobit jakýmkoliv známým způsobem. Předkládaný vynález také poskytuje způsob výroby MMVF vaty, která je tvořena vlákny, která mají složení uvedené výše, a tento způsob sestává z

přípravení surovin na prostředek,
přípravení pece,
umístění surovin do pece a jejich zahřívání na teplotu 1400 až 1600°C tak, aby vznikla tavenina,
zvláknění taveniny a
odebrání vláken v podobě vaty.

V tomto způsobu jsme využili všech výhod zpracování, které jsou uvedeny výše. S výhodou se vata podle předkládaného vynálezu vyrábí způsobem podle předkládaného vynálezu.

Při způsobu podle předkládaného vynálezu jsou suroviny, které se použijí k výrobě taveniny, jakékoliv známé suroviny, které se používají k tvorbě prostředku. Suroviny, které se mohou použít, například zahrnují diabas, cement, hlinku, olivínový písek, křemičitý písek, odpadní slévárenský písek, rasorit, kolemanit a další materiály, které obsahují bór, úpravňovou strusku, vysokopecní strusku, strusku z elektrické obloukové pece, oxidy železa, odpadní minerální vlnu, odpadní azbest, vápno, uhličitan sodný, odpadní sklo, dolomitová hmota, bauxit, křemičitan železnatý, kaolín, fosforečnan vápenatý, křemenný písek a další známé tavitelné složky.

Roztavený prostředek a následně i prostředek, z kterého se vyrábí vlákna, s výhodou, sestává z přinejmenším 45%, často přinejmenším 47 nebo 48% SiO₂. Množství je obvykle nižší než 64 nebo 65%, s výhodou, nižší než 60%. Často je množství SiO₂ 53.5 až 64%.

Prostředek má s výhodou nízký obsah hliníku, obecně nižší než 6% a s výhodou nižší než 4%. Obecně je velmi drahé získat suroviny, které neobsahují vůbec žádný hliník, takže Al_2O_3 je v určitém množství přítomen, obvykle v množství přinejmenším 0.5%, ačkoliv množství hliníku se obecně udržuje tak nízké jak je možné, s výhodou, méně než 3 nebo 2%. Množství 1 až 4% jsou často přiměřená.

Prostředky obvykle obsahují přinejmenším 5%, obecně přinejmenším 10% a ještě výhodněji přinejmenším 15% oxidů kovů alkalických zemin (CaO a MgO). Obecně tato množství nejsou vyšší než 50%. CaO je s výhodou obsažen v množství 10 až 35%. V některých prostředcích je preferováno množství 10 až 20%, ale v jiných je preferováno množství 15 až 30%. MgO je obvykle obsažen v množství přinejmenším 1%, často 5 až 20%, s výhodou 7 až 20%. Například může být v rozmezí 5 až 15%.

Prostředek obsahuje železo a jeho množství je do 10% hmotnostních celkového prostředku, měřeno jako FeO . S výhodou je železo přítomno v množství přinejmenším 0.5 až 1%. Množství do 4% jsou často přiměřená, ale množství mohou být až do 9 nebo 10%, např. v rozmezí 6.5 až 9%.

Prostředek může obsahovat alkalické kovy (Na_2O a K_2O) v množství 0% až 6 nebo 7%. Obecně je Na_2O přítomen v množství 0% až 4% a K_2O je přítomen v množství do 2%. Obvykle je každý přítomen v množství přinejmenším 0.1%, ale oba jsou nepovinné a mohou se vynechat.

Fosfat je v prostředku obecně přítomen v množství 0.5 až 10%, měřeno jako P_2O_5 a často v rozmezí 3 až 6%. Pro účely zpracování je žádoucí, aby množství fosfatu bylo tak nízké, jak je jen možné při zachování dostatečného množství, aby se udržel žádaný rozpouštěcí efekt. S výhodou je množství fosfatu přinejmenším 0.5, ale méně než 5% (např. do 4.5%), ještě výhodněji méně než 4%. Obvykle je přinejmenším 2% nebo 3%.

Borat je zahrnut v množství do 10%, měřeno jako B_2O_3 . Množství je s výhodou vyšší než 0.5 nebo 1%.

Obecně, by ho mělo být přidáno dostatečné množství, aby se zvýšila rychlost rozpouštění ve fyziologickém prostředí, ale použití velkého množství boratu vede k nutnosti použít velmi drahé suroviny. Množství

boratu nižší než 5% (např. 4.5% a méně) může poskytnout dobré výsledky ohledně ceny, ale někdy jsou preferovaná množství 7 nebo 8%. Množství musí postačovat k tomu, aby se dosáhlo využitelného efektu, a tak je normálně vyšší než 0.5 nebo 1% a, s výhodou, je přinejmenším 3%. Množství B_2O_3 je z ekonomických důvodů obvykle nižší než množství P_2O_5 .

TiO_2 je nepovinný. Pokud je přítomen, je jeho množství obvykle 0.1 až 2%. Roztavený přípravek může navíc obsahovat 0 až 20% dalších složek, například BaO , ZnO , ZrO_2 , F_2 , MnO , Li_2O , SrO . Celkové množství ostatních složek obvykle není větší než 5% nebo nanejvýše 10%.

Tavenina a vlákna se s výhodou skládají z:

SiO_2	45 až 46%, s výhodou 46 až 70 nebo 48 až 60%
Al_2O_3	0.5 až 4%
CaO	10 až 35%
MgO	5 až 20%, s výhodou 5 až 15 nebo 7 až 15%
FeO	1 až 10%, s výhodou 1 až 9%
Na_2O	0 až 4%
K_2O	0 až 2%
TiO_2	0 až 2%
P_2O_5	přinejmenším 0.5%, ale s výhodou méně než 5%
B_2O_3	přinejmenším 0.5%, ale s výhodou méně než 5%
	další složky 0 až 5%

všechna procenta jsou hmotnostní procenta celkového prostředku a oxidy železa jsou měřeny jako FeO .

Suroviny se umístí do pece, kde se ohřejí na teplotu 1400 až 1600°C tak, aby vznikla tavenina. Obecně se suroviny ohřejí na přinejmenším 1450°C, s výhodou na teplotu 1450 až 1540°C, obecně na 1480 až 1520°C.

Pece, které se používají v předkládaném vynálezu pro tvorbu taveniny, která se zvlákní, zahrnují kuplovnu, olejem a/nebo plynem vytápěné šachtové pece nebo tavící vanová pece nebo elektrické pece. V těchto pecích je provedení vynálezu zejména výhodné, ačkoliv prostředek vykazuje uvedené výhody také při použití dalších známých typů pecí. Preferované pece jsou takové, do kterých se vhání vzduch. Tvorba strusky

a jakékoliv problémy s odpařováním jsou postupem podle předkládaného vynálezu minimalizovány.

Tavenina se zvláknuje jakýmkoliv známým způsobem. Zejména se může zvláknovat nalitím do rychle rotující nádoby, která je umístěna v horizontální poloze a má perforované postranní stěny skrz, které se protlačují vlákna nebo nalitím do jednoho nebo více metacích kol. Každé kolo je umístěno na zvláštní horizontální ose. Tavenina nalitá na obvod metacího kola se odmršťuje v podobě vláken. Ačkoliv lze použít jedno kolo, s výhodou se používá kaskádový systém, při kterém se tavenina nalije na horní rotor sady rotujících rotorů, kdy každý z nich je umístěn na jiné horizontální ose a nastaven tak, že tavenina stéká z horního rotoru na následující rotor nebo na každý následující rotor v sekvenci, tak že se minerální vlákna z každého rotoru shromažďují ve sběrné komůrce. K tvorbě vláken z minerální taveniny lze použít jakýkoliv známý aparát, který se používá k zvláknování minerálních tavenin, ale zejména je preferován aparát, který je popsán v naší patentové publikaci WO92/06047.

Vlákna se mohou skladovat jako tkanina nebo plst. Tkanina se může překrýt tak, že vznikne plst. Plst se může jakýmkoliv známým způsobem zpevňovat do podoby žádaného produktu z MMVF vaty.

V plsti se obvykle používají pojiva. Například se může nastříkat do vláken předtím než se shromáždí jako tkanina nebo plst.

Vata může být ve formě tvarované plsti nebo jiných prvků nebo může být ve formě chomáčů nebo granulátů vláken minerální vlny nebo ve formě částic, které jsou vyrobeny z takových chomáčů nebo granulátů.

MMVF vatu lze užít pro jakýkoliv způsob použití, pro který se MMVF vata používá, například v zahradnictví jako růstové médium, pro zvukovou nebo tepelnou izolaci a ochranu, pro ochranu proti ohni a jako plnivo nebo výztuž.

Příklady provedení vynálezu

Dále jsou uvedeny příklady vhodných prostředků (stanovené rentgenovou fluorescenční analýzou a změřené jako hmotnostní %) a

jejich rychlosti rozpouštění při pH 7.5 v nm za den. Každý prostředek se může roztavit v kuplovně a zvláknit postupem popsáním ve WO92/06047.

Prostředky 1, 2, 3 a 4 patří do rámce předkládaného vynálezu, zatímco 1A, 1B, 2A, 3A a 4A jsou pro srovnání a ukazují, že vynechání bóru snižuje rychlost rozpouštění. Srovnávací prostředky, bez obsahu bóru, mají tendenci tvořit strusku, zejména při vyšším obsahu fosforu.

prostředky	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	rychlost rozpouštění při pH 7,5
1	53,4	3,6	0,5	2,5	16,9	10,1	3	0,5	5,1	3,2	65,5
1A	56,4	3,5	0,5	1,8	19,7	10,7	4,3	0,5	0	2,8	40,3
1B	54,6	4,3	0,6	2,8	15,6	10,6	4,7	0,6	0	1,3	8,6
2	58,1	3,3	0,5	2,1	18,9	10,3	3,4	0,5	3,2	2,5	53,9
2A	56,4	3,5	0,5	1,8	19,7	10,7	4,3	0,5	0	2,8	40,3
3	47,8	1	0,1	1,1	33,2	8,3	0,1	0,1	2,2	4	54,8
3A	46,9	2,4	0,4	1,3	32	9,2	0,1	0,5	0	6	23,8
4	54,2	2,4	0,1	3,9	21,2	8,2	0,1	0,3	5,9	2,2	57,9
4A	53,2	3,2	0,1	7,3	23,4	5,3	0,1	0,3	0	3,6	16,7

Průmyslová využitelnost

Prostředky podle předkládaného vynálezu lze použít pro výrobu skleněné vaty, která se lépe vyrábí a rychleji rozpouští ve fyziologickém prostředí.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Minerální vlna tvořená MMV vlákny, vyznačující se tím, že má složení, vyjádřené v hmotnosti oxidů z celkového prostředku, které je

SiO ₂	35 až 66% hmotnostních
Al ₂ O ₃	do 10% hmotnostních
CaO	10 až 45% hmotnostních
MgO	2 až 30% hmotnostních
FeO	do 10% hmotnostních
Na ₂ O + K ₂ O	0 až 7% hmotnostních
TiO ₂	0 až 10% hmotnostních
P ₂ O ₅ + B ₂ O ₃ a další prvky	do 20% hmotnostních

a která zahrnují jak P₂O₅ tak B₂O₃.

2. Vlna podle nároku 1, vyznačující se tím, že obsah Al₂O₃ je do 4% a obsah P₂O₅ a B₂O₃ je do 10%.

3. Vlna podle nároku 1 nebo nároku 2, vyznačující se tím, že obsah SiO₂ je 53.5 až 65%, obsah CaO je 10 až 30%, obsah MgO je 5 až 20% a obsah FeO je do 9%.

4. Vlna podle nároku 1, vyznačující se tím, že prostředek obsahuje

SiO ₂	53.5 až 64% hmotnostních
Al ₂ O ₃	do 4% hmotnostních
CaO	10 až 20% hmotnostních
MgO	10 až 20% hmotnostních
FeO	6.5 až 9% hmotnostních
P ₂ O ₅ + B ₂ O ₃	do 20% hmotnostních a každý z nich do 10%.

5. Vlna podle nároku 1, vyznačující se tím, že prostředek obsahuje

SiO ₂	53.5 až 65% hmotnostních
Al ₂ O ₃	do 4% hmotnostních
CaO	15 až 30% hmotnostních
MgO	5 až 15% hmotnostních

FeO do 4% hmotnostních

$P_2O_5 + B_2O_3$ do 20% hmotnostních a každý z nich do 10%.

6. Vlna podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že prostředek obsahuje P_2O_5 a B_2O_3 a

SiO_2 45 až 60% hmotnostních

Al_2O_3 0.5 až 4% hmotnostních

CaO 10 až 35% hmotnostních

MgO 5 až 15% hmotnostních

FeO 1 až 10% hmotnostních

Na_2O 0 až 4% hmotnostních

K_2O 0 až 2% hmotnostních

TiO_2 0 až 2% hmotnostních

další prvky 0 až 5% hmotnostních

7. Vlna podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje P_2O_5 v množství 1 až 5% a B_2O_3 v množství 1 až 10%, s výhodou 1 až 5%.

8. Vlna podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje P_2O_5 v množství 0.5 až 4.5% a/nebo B_2O_3 v množství 0.5 až 4.5%.

9. Vlna podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že její rychlost rozpouštění při pH 7.5 je přinejmenším 30 nm/den.

10. Způsob výroby MMVF vaty, který je uveden v kterémkoliv z nároků 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestává z

přípravení surovin na prostředek,

přípravení pece,

umístění surovin do pece při teplotě 1400 až 1600°C tak, aby vznikla tavenina,

zvláknění taveniny a odebrání vláken v podobě vaty.

11. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že pec je kuplovna.