

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036715**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.12.10

(21) Номер заявки
201890905

(22) Дата подачи заявки
2016.10.06

(51) Int. Cl. **C03C 13/06** (2006.01)
C03B 37/04 (2006.01)
C03B 5/235 (2006.01)
D04H 1/4218 (2012.01)
D01D 1/04 (2006.01)

(54) МИНЕРАЛЬНЫЕ ВОЛОКНА

(31) 1559582

(32) 2015.10.08

(33) FR

(43) 2018.09.28

(86) PCT/FR2016/052582

(87) WO 2017/060637 2017.04.13

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СЭН-ГОБЭН ИЗОВЕР (FR)

(72) Изобретатель:
Эллисон Кристофер (FR)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) GB-A-2152026
US-A1-2007292303
US-A1-2014357469
DATABASE WPI Week 200610 19 January
2005 (2005-01-19) Thomson Scientific, London, GB;
AN 2006-090967, XP002759312, -& CN 1 566 005 A
(SHENZHEN TECH INNOVATION INT) 19 January
2005 (2005-01-19), abstract; claim 1, page 2, line 5
US-A-3929497

(57) Настоящее изобретение относится к минеральным волокнам, имеющим химический состав, мас. %: SiO₂ - от 30 до 50; Al₂O₃ - от 10 до 20; CaO+MgO - от 20 до 35; Na₂O+K₂O - от 1 до 10, отличающимся тем, что упомянутые минеральные волокна имеют полное содержание железа, выраженного как Fe₂O₃, от 5 до 15%, и их окислительно-восстановительный коэффициент, который соответствует массовому отношению содержания закисного железа, выраженного как Fe₂O₃, и полного содержания железа, выраженного как Fe₂O₃, составляет меньше чем 0,6, предпочтительно меньше чем 0,5 и более предпочтительно меньше чем 0,4.

B1

036715

036715

B1

Настоящее изобретение относится к области искусственных минеральных волокон. Более конкретно, оно нацелено на минеральные волокна, предназначенные для производства теплоизоляционных и/или звукоизолирующих материалов. Более конкретно, оно относится к стекловидным минеральным волокнам.

Для некоторых приложений изоляции минеральные волокна могут оставаться видимыми. Это имеет место, например, для распыляемой ваты, наносимой в форме смеси минеральных волокон и одного или более связующих веществ, используемой, в частности, для тепло- и звукоизоляции нижних этажей в неотапливаемых помещениях, таких как подземные автомобильные парковки. Для таких приложений общепринято, чтобы минеральные волокна имели слабое и однородное окрашивание для того, чтобы гарантировать эстетические качества распыляемой ваты.

Минеральные волокна шлаковаты, как указывает их название, получают из сырья, по большей части формируемого из шлаков доменных печей. Следовательно, они содержат мало железа, обычно меньше чем 1%, и большое количество извести. Этот высокий процент шлаков позволяет получать очень слабо окрашенные волокна. Поэтому шлаковата широко используется для приложений, в которых минеральные волокна могут оставаться видимыми, таких как распыляемая вата. Тем не менее, использование большого количества шлаков приводит к увеличению уноса золы и выбросу SO_x во время стадии плавления сырья. Этот унос золы нужно предотвращать для того, чтобы гарантировать санитарную и/или экологическую безопасность промышленных выбросов, что приводит к дополнительным производственным затратам.

Кроме того, биорастворимая природа, как и для всех искусственных минеральных волокон, является важным критерием для выбора минеральных волокон, используемых для распыляемой ваты. Минеральные волокна должны быть способны быстро растворяться в физиологической среде для того, чтобы предотвратить любой потенциальный патогенный риск, связанный с возможным накоплением мельчайших волокон в теле посредством вдыхания.

Улучшение свойств огнестойкости также является важным критерием в контексте тепло- и/или звукоизоляции сооружений, к которой предъявляются все более строгие требования. Известно использование увеличения содержания железа в составах минеральных волокон для улучшения их огнестойкости. Однако при увеличении содержания железа минеральные волокна становятся окрашенными, что нежелательно, в частности, для таких приложений, в которых минеральные волокна остаются видимыми.

Настоящее изобретение предлагает улучшить огнестойкость минеральных волокон, которые могут использоваться для формирования продуктов из минеральной ваты, в частности, но не ограничиваясь этим, в приложениях распыляемой ваты, одновременно ограничивая их окрашивание. Заявитель обнаружил, что можно достичь этого компромисса за счет управления степенью окисления-восстановления минеральных волокон. Другой задачей настоящего изобретения является предложить минеральные волокна, имеющие хорошие свойства биорастворимости. Другой задачей настоящего изобретения является минимизация выбросов SO_x во время производства минеральных волокон.

Таким образом, настоящее изобретение относится к минеральным волокнам, имеющим химический состав, содержащий следующие компоненты, мас. %:

SiO_2 - от 30 до 50

Al_2O_3 - от 10 до 20

$\text{CaO}+\text{MgO}$ - от 20 до 35

$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ - от 1 до 10,

отличающимся тем, что упомянутые минеральные волокна имеют полное содержание железа, выраженного как Fe_2O_3 , от 5 до 15% и их окислительно-восстановительный коэффициент, который соответствует массовому отношению содержания закисного железа, выраженного как Fe_2O_3 , и полного содержания железа, выраженного как Fe_2O_3 , составляет меньше чем 0,6, предпочтительно меньше чем 0,5 и более предпочтительно меньше чем 0,4.

В настоящем документе содержание выражается в массовых процентах.

Содержание кремнезема (SiO_2) предпочтительно находится внутри диапазона от 35 до 45%, более конкретно от 38 до 44%.

Содержание глинозема (Al_2O_3) предпочтительно находится внутри диапазона от 13 до 17%.

Содержание извести (CaO) предпочтительно находится внутри диапазона от 5, или даже 10, 12, или 15 до 25, или даже 20, или 18%, в частности от 10 до 20% или от 12 до 18%. Содержание оксида магния (MgO) предпочтительно находится внутри диапазона от 5, или даже 7, 7,5 или 8% до 25, или даже 20, 15 или 13%, в частности от 5 до 15%, от 7,5 до 15% или от 8 до 13%. Сумма содержаний извести и оксида магния предпочтительно находится внутри диапазона от 25, или даже 25,5 или 27,5% до 33, или даже 32 или 31%, в частности от 25,5 до 32% или от 27,5 до 31%.

Предпочтительно содержание оксида бария (BaO) составляет самое большее 1%, в частности 0,5, или даже 0,1%. Содержание оксида марганца (MnO) составляет самое большее 1%, в частности оно находится внутри диапазона от 0,05 до 0,5% или даже от 0,1 до 0,3%. Содержание оксида стронция (SrO) предпочтительно составляет самое большее 1, или даже 0,5, и даже 0,1% или ноль.

Полное содержание оксидов щелочного металла ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) предпочтительно находится внутри

диапазона от 2 или даже 3,5% до 6 или даже 5%. Содержание Na_2O предпочтительно составляет самое большее 6%, в частности оно находится внутри диапазона от 0,1 или даже 1% до 5 или даже 4%. Содержание K_2O предпочтительно составляет самое большее 6%, в частности оно находится внутри диапазона от 0,1 или даже 0,5% до 5 или даже 3%. Минеральная вата предпочтительно не содержит оксидов щелочных металлов, отличающихся от Na_2O и K_2O . Она может тем не менее содержать небольшие количества Li_2O , иногда присутствующие как примеси в некоторых полевых шпатах.

Оксид титана (TiO_2) обеспечивает очень заметное влияние на высоко- и низкотемпературное зародышеобразование шпинелей в стекловидной матрице. Содержание TiO_2 предпочтительно находится внутри диапазона от 0,1 до 3%, более конкретно от 0,5 до 2,5%.

Оксид железа (Fe_2O_3) оказывает положительное влияние на огнестойкость минеральных волокон. Его полное содержание (выраженное в форме Fe_2O_3 независимо от того, находится ли железо в трехвалентной или двухвалентной форме) предпочтительно составляет по меньшей мере 7, или даже 8, и/или самое большее 13 или 12%. Окислительно-восстановительный коэффициент, который соответствует массовому соотношению между содержанием двухвалентного железа (Fe^{2+}), выраженного как Fe_2O_3 , и полным содержанием железа, выраженного как Fe_2O_3 , предпочтительно находится внутри диапазона от 0,1 до 0,5. Массовое отношение содержания трехвалентного железа (Fe^{3+}), выраженного как Fe_2O_3 , к полному содержанию железа, выраженного как Fe_2O_3 , предпочтительно составляет больше чем 0,4, в частности больше чем 0,5 или даже больше чем 0,6. Одно из дополнительных преимуществ низкого значения окислительно-восстановительного коэффициента заключается в том, что оно позволяет избежать образования чугуна в варочном резервуаре, что позволяет улучшить условия безопасности и эффективность процесса. Операции по очистке варочного резервуара, необходимые в случае образования чугуна, фактически являются опасными и требуют остановки производства.

Состав минеральной ваты в соответствии с настоящим изобретением может также содержать P_2O_5 , в частности, в диапазоне от 0 до 3% или даже от 0 до 1,2%, чтобы увеличить биорастворимость при нейтральном значении pH.

Само собой разумеется, что описанные выше различные предпочтительные диапазоны могут свободно комбинироваться друг с другом, и поэтому не все различные комбинации указываются для краткости.

Несколько предпочтительных комбинаций описывается ниже.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления минеральные волокна в соответствии с настоящим изобретением имеют химический состав, содержащий следующие компоненты, мас. %:

SiO_2 - от 35 до 45

Al_2O_3 - от 13 до 20

$\text{CaO}+\text{MgO}$ - от 25 до 33, предпочтительно от 25,5 до 33

$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ - от 1 до 6, предпочтительно от 3,5 до 6

TiO_2 - от 0,1 до 3,

и отличаются тем, что упомянутые минеральные волокна имеют полное содержание железа, выраженного как Fe_2O_3 , от 7 до 13% и значение окислительно-восстановительного коэффициента меньше чем 0,6, предпочтительно меньше чем 0,5, более предпочтительно меньше чем 0,4.

Этот диапазон является особенно предпочтительным, поскольку он охватывает биорастворимые композиции в соответствии с европейской директивой 97/67/ЕС.

В соответствии с одним особенно предпочтительным вариантом осуществления минеральные волокна в соответствии с настоящим изобретением имеют химический состав, содержащий следующие компоненты, мас. %:

SiO_2 - от 38 до 44

Al_2O_3 - от 13 до 17

$\text{CaO}+\text{MgO}$ - от 25 до 31, предпочтительно от 25,5 до 31

$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ - от 2 до 6, предпочтительно от 3,5 до 6

TiO_2 - от 0,5 до 2,5,

и отличаются тем, что упомянутые минеральные волокна имеют полное содержание железа, выраженного как Fe_2O_3 , от 8 до 12% и значение окислительно-восстановительного коэффициента меньше чем 0,6, предпочтительно меньше чем 0,5, более предпочтительно меньше чем 0,4.

Другим предметом настоящего изобретения является способ изготовления минеральных волокон в соответствии с настоящим изобретением, содержащий стадию плавления загруженной смеси, имеющей по существу тот же самый химический состав, что и упомянутые минеральные волокна; а затем стадию получения волокон, в частности, с помощью внешнего процесса центрифугирования.

Стадия плавления позволяет получать расплавленную ванну из загруженной смеси, содержащей большую часть горной породы, например больше чем 60%, в частности больше чем 70%, или даже больше чем 80%, или больше чем 90%. Горная порода может быть выбрана, например, из базальта, полевого шпата, диабазы, перидотита, пироксенита, апатита, боксита, железных руд, известняка, рутила, магнезита, магнетита и брусита в зависимости от желаемого состава.

Загружаемая смесь может содержать меньшую часть шлаков, например меньше чем 40%, в частности меньше чем 30%, или даже меньше чем 20 или меньше чем 10%. Предпочтительно не использовать шлак для того, чтобы избежать выброса нежелательных остаточных газов во время плавления загруженного материала.

Плавление сырья на основе горной породы, используемого для изготовления минеральных волокон, традиционно выполняется в купольных печах, работающих на коксе. Эти условия плавления создают восстановительную среду. Заявитель наблюдал, что, напротив, плавление загруженных смесей на основе горных пород в окислительных условиях (то есть так, чтобы окислительно-восстановительный коэффициент расплавленной ванны был меньше чем 0,6) позволяет получать минеральные волокна, которые являются не сильно окрашенными, несмотря на присутствие относительно большого количества железа в смеси.

Стадия плавления может быть выполнена различными известными способами, в частности путем плавления в печи, работающей на топливе, или с помощью электроплавки.

В электропечи загруженная смесь плавится за счет эффекта Джоуля с использованием электродов, погруженных в расплавленную ванну, без использования каких-либо других средств нагрева, таких как огонь. Электроды могут быть подвешенными так, чтобы они опускались в расплавленную ванну сверху, или могут устанавливаться в боковых стенках печи. Первый вариант обычно является предпочтительным для крупных печей, чтобы как можно лучше распределить нагрев стеклянной ванны. Электроды предпочтительно делаются из молибдена или даже опционально из оксида олова.

Топливные печи содержат по меньшей мере одну верхнюю или погружную горелку. В печи с верхними горелками пламя располагается над расплавленной ванной и нагревает ее посредством излучения. В печи с погружными горелками пламя создается непосредственно внутри расплавленной ванны, что обеспечивает более эффективный энергообмен. Каждая горелка снабжается смесью воздух/топливо или кислород/топливо, причем могут использоваться различные виды топлива, такие как природный газ или мазут.

Стадия плавления может также выполняться как пламенное плавление, так и электрическое плавление, например путем использования топливной печи, снабженной также электродами в боковых стенках стороны, используемыми для ускорения плавления загруженной смеси.

Упомянутые выше печи позволяют создавать более или менее окисляющие условия плавления. Однако в случае необходимости возможно регулировать окислительно-восстановительный коэффициент расплавленной ванны. Этот процесс включает в себя непрерывное плавление загруженной смеси, предпочтительно в печи с погружными горелками. Печи с погружными горелками, подходящие для настоящего изобретения, описаны, например, в патентных заявках WO 2013/186480, WO 2013/132184 и WO 2013/117851, включенных посредством ссылки в настоящую патентную заявку. Погружные горелки играют двойную роль - нагревания загруженных материалов и гомогенизации состава. Сырье может быть перемолото или измельчено перед тем, как попасть в печь. Однако благодаря эффективности погружных горелок печь может также питаться натуральным сырьем с относительно крупным размером частиц. Печь предпочтительно содержит голые металлические стенки, то есть стенки, которые не защищены огнеупорами, через которые проходит система внутренних каналов, в которых циркулирует хладагент, например вода. В печи этого типа, называемой печью с водяной рубашкой, твердый слой более или менее расстеклованного материала формируется на границе между жидкой ванной и охлаждаемыми стенками и защищает последние от износа и окисления. Эта печь предпочтительно содержит два последовательных резервуара. Первый резервуар, называемый варочным резервуаром, имеет водяную рубашку и входное отверстие для загружаемого материала, множество погружных горелок, которые позволяют нагревать загруженные материалы до тех пор, пока не будет получена жидкая ванна, а также выходное отверстие жидкой ванны. Входное отверстие первого резервуара предпочтительно снабжается загрузочным устройством, как описано в патентном документе WO 2013/132184. Второй резервуар, называемый нагревательным резервуаром, также имеет водяную рубашку и содержит по меньшей мере одну погружную горелку. Второй резервуар обеспечивает нагревание жидкой ванны при температурах, достаточных для выполнения операций по получению волокон.

Стадия получения волокон предпочтительно выполняется с помощью внешнего центрифугирования с использованием каскада вращающихся колес, снабжаемых расплавленным материалом с помощью дозирующего устройства, как описано, например, в патентных документах EP 0465310 или EP 0439385, включенных посредством ссылки в настоящую патентную заявку.

Полученные волокна могут быть упакованы свободно или в кипах для приложений выдуваемой ваты или распыляемой ваты. В последнем случае минеральные волокна объединяются со связующим веществом во время их применения. Полученные волокна могут также быть связаны вместе с использованием связующего соединения, распыляемого на их поверхность, перед их получением и формованием в различные продукты из минеральной ваты, такие как рулоны или панели.

Другим предметом настоящего изобретения является термоизолирующий и/или изолирующий продукт, содержащий минеральные волокна в соответствии с настоящим изобретением. Такой продукт может, в частности, иметь форму готовых к использованию распыляемых смесей. Этот изолирующий про-

дукт может также иметь форму рулонов или панелей. Такой продукт является особенно подходящим, но не ограничиваясь этим, для таких приложений, в которых изолирующий продукт и, более конкретно, минеральные волокна, остается видимым. Он может использоваться, например, в сооружениях, в промышленности или в транспортных средствах, в частности на железнодорожном или морском транспорте. В более общем смысле, продукт в соответствии с настоящим изобретением может использоваться для термической или акустической изоляции любых типов сооружений, как для сферы услуг, так и для жилого сектора (многоквартирного или индивидуального). Он может использоваться, например, во внешних системах изоляции, для изоляции деревянных каркасных домов, в многослойных панелях, в вентиляционных каналах и т.д.

Минеральные волокна в соответствии с настоящим изобретением имеют улучшенную огнестойкость, в частности, по сравнению с минеральной ватой, традиционно используемой для приложений распыления, и при этом имеют слабое окрашивание. Кроме того, предпочтительные волокна в соответствии с настоящим изобретением имеют выгодную биорастворимость. И наконец, сокращение количества шлака или даже отсутствие шлака, используемого для изготовления волокон в соответствии с настоящим изобретением, позволяет значительно уменьшить выбросы SO_x при плавлении сырья, что одновременно уменьшает как медицинские и/или экологические риски, так и затраты, связанные с обработкой этих выбросов.

Следующие примеры иллюстрируют настоящее изобретение неограничивающим образом.

Загружаемая смесь на основе базальта, боксита, диабазы, доломита, и не содержащая шлака, плавилась в печи с погружными горелками. Расплавленная ванна использовалась для получения с помощью внешнего центрифугирования минеральных волокон, имеющих химический состав, содержащий следующие компоненты, мас. %:

SiO₂ - 39,7
Al₂O₃ - 15,3
CaO - 17,5
MgO - 10,6
Fe₂O₃ - 10,4
Na₂O - 3,05
K₂O - 0,92
TiO₂ - 1,69
P₂O₃ - 0,32
MnO - 0,15
SrO - 0,04

и имеющих окислительно-восстановительный коэффициент 0,38.

Получаемые волокна имеют слабое и однородное окрашивание, а также хорошую огнестойкость.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Минеральные волокна, имеющие химический состав, содержащий следующие компоненты, мас. %:

SiO₂ - от 30 до 50
Al₂O₃ - от 10 до 20
CaO+MgO - от 27,5 до 35
MgO - от 7 до 25
Na₂O+K₂O - от 1 до 10

отличающиеся тем, что упомянутые минеральные волокна имеют полное содержание железа, выраженного как Fe₂O₃, от 5 до 15% и их окислительно-восстановительный коэффициент, который соответствует массовому отношению между содержанием закисного железа, выраженного как Fe₂O₃, и полным содержанием железа, выраженного как Fe₂O₃, составляет от 0,1 до менее чем 0,6.

2. Минеральные волокна по п.1, отличающиеся тем, что они имеют окислительно-восстановительный коэффициент от 0,1 до менее чем 0,5.

3. Минеральные волокна по п.1 или 2, отличающиеся тем, что они имеют окислительно-восстановительный коэффициент от 0,1 до менее чем 0,4.

4. Минеральные волокна по любому из пп.1-3, отличающиеся тем, что они имеют полное содержание железа, выраженного как Fe₂O₃, от 7 до 13%, предпочтительно от 8 до 12%.

5. Минеральные волокна по любому из пп.1-4, отличающиеся тем, что они имеют содержание Al₂O₃ от 13 до 17%.

6. Минеральные волокна по любому из пп.1-5, отличающиеся тем, что они имеют содержание Na₂O не более 6%.

7. Минеральные волокна по любому из пп.1-6, отличающиеся тем, что они имеют содержание Na₂O+K₂O от 3,5 до 6%.

8. Минеральные волокна по любому из пп.1-7, отличающиеся тем, что они имеют содержание CaO

от 15 до 25%.

9. Минеральные волокна по любому из пп.1-8, отличающиеся тем, что они имеют содержание MgO от 7,5 до 13%.

10. Способ изготовления минеральных волокон по любому из пп.1-9, включающий стадию плавления загружаемой смеси, имеющей по существу тот же самый химический состав, что и упомянутые минеральные волокна; а затем стадию получения волокон.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что стадию плавления выполняют в печи с погружными горелками.

12. Продукт для термоизоляции и/или звукоизоляции, содержащий минеральные волокна по любому из пп.1-9.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
