

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **038983**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2021.11.18**

(21) Номер заявки  
**201892163**

(22) Дата подачи заявки  
**2017.03.17**

(51) Int. Cl. **C03C 17/34** (2006.01)  
**B32B 17/06** (2006.01)  
**B32B 17/10** (2006.01)

---

(54) **ОГНЕСТОЙКОЕ ОСТЕКЛЕНИЕ**

---

(31) **16162657.7**

(32) **2016.03.29**

(33) **EP**

(43) **2019.02.28**

(86) **PCT/EP2017/056396**

(87) **WO 2017/167588 2017.10.05**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**АГК ГЛАСС ЮРОП (BE)**

(72) Изобретатель:  
**Леколле Франсуа (BE)**

(74) Представитель:  
**Квашнин В.П. (RU)**

(56) **WO-A1-2011120909**

(57) Настоящее изобретение относится к способу изготовления огнестойкого остекления, содержащего по меньшей мере два листа стекла, между которыми располагают вспучивающийся материал на основе гидросиликата щелочного металла, в котором последовательно наносят несколько слоев, состоящих из растворов силиката щелочного металла, причем первый слой наносят непосредственно на один из листов стекла, указанный слой высушивают, по меньшей мере один второй слой наносят на первый слой, указанный второй слой также высушивают, причем способ повторяют столько раз, сколько необходимо для получения желаемой окончательной толщины, причем состав последовательных слоев выбирают таким образом, чтобы ограничить перемещение воды из одного слоя в слой, который высушили ранее.

**B1**

**038983**

**038983**

**B1**

Настоящее изобретение относится к огнестойким остеклениям, содержащим вспучивающийся материал на основе гидросиликатов щелочных металлов между листами стекла. Более конкретно, настоящее изобретение относится к остеклениям, в которых вспучивающийся материал получают путем высушивания раствора этих силикатов, нанесенных в виде покрытия на основу, в частности на лист стекла, входящий в состав остекления.

Изготовление слоев вспучивающихся материалов путем высушивания покрытия из раствора силиката является наиболее распространенным способом изготовления, применяемым для изготовления огнестойких остеклений. Этот способ изготовления предлагает изделия, свойства которых наилучшим образом соответствуют требованиям в данной области, в частности, по их техническим характеристикам при испытании на огнестойкость, а также по их оптическим характеристикам и стабильности последних с течением времени. Наконец, эти изделия также соответствуют механическим требованиям, обеспечивая их безопасность при использовании.

Тем не менее, остекления, полученные таким способом, связаны с хорошо известными трудностями. Сушка покрытий из раствора накладывает многочисленные ограничения. Операция сушки осуществляется по партиям в камерах, в которых регулируется температура и влажность атмосферы. Сушка представляет собой операцию, которую необходимо осуществлять очень постепенно для того, чтобы предотвратить образование различных возможных дефектов, таких как пузырьки, неровности или трещины на поверхности и т.п. Таким образом, эта сушка занимает много времени и может занимать еще больше, поскольку время высыхания более чем пропорционально толщине исходного покрытия из раствора.

Вероятно, благодаря механизмам, участвующим в этой операции сушки, скорость осушения будет уменьшаться с течением времени. Предполагаемая причина заключается в том, что сушка, которая осуществляется путем обменного взаимодействия на границе покрытия с атмосферой камеры, уменьшает содержание воды в части, наиболее приближенной к этой границе. Повторное уравнивание водосодержания в толщине покрытия обусловлено перепадом этого содержания, которое устанавливается как фактический результат прогресса сушки, но повторное уравнивание в толщине замедляется по мере того, как материал становится более вязким и, наконец, более "твердым".

Выбор исходных растворов, водосодержание которых является как можно меньшим, что могло бы стать способом ограничения масштаба сушки и, следовательно, ее продолжительности, не решает проблему. Огнеупорные свойства вспучивающихся материалов дают в результате предпочтительные изделия, обладающие высокими жаропрочными характеристиками, даже если при этом изменяются механические характеристики. Эти изделия обладают относительно высоким молярным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ , например, порядка 3-7, где М - щелочной металл. Чем выше молярное соотношение, тем менее растворимый силикат, который находится в воде. Другими словами, для высоких молярных соотношений необходимо начинать с силикатных растворов, обладающих высоким водосодержанием, что приводит к увеличению продолжительности сушки, в то время как целью является ее сокращение.

По вышеуказанным причинам на практике высушивают покрытия из растворов, толщина которых ограничена, для уменьшения времени, необходимого для получения готового изделия. Этот процесс имеет определенные последствия. Огнеупорные свойства также зависят от толщины применяемого вспучивающегося материала. При воздействии огня этот материал образует пену, изоляционные свойства которой повышаются при увеличении ее толщины. Следовательно, когда толщина высушенного материала ограничена 1 или 2 мм, для того, чтобы получить остекления с очень длительным периодом сохранения изолирующих и огнеупорных свойств, например, 120 мин, необходимо увеличить количество слоев этих материалов и, следовательно, листов стекла, на которых они расположены. В этом случае остекления становятся чрезвычайно тяжелыми и громоздкими.

Кроме этого, попытки получить высушенные материалы, обладающие сравнительно высокими значениями толщины, например, более 3 или 4 мм, помимо проблемы продолжительности сушки и возможных эффектов ползучести, также приводят к трудностям, связанным с качеством. Не имея полного объяснения причины некоторых из этих трудностей, авторы настоящего изобретения предположили, что расхождение между техническими характеристиками вызвано материалами, которые не обладают хорошей однородностью своей толщины. В частности, толстые изделия будут иметь отличительный признак, заключающийся в наличии перепада их водосодержания, причем поверхностные слои, находящиеся в контакте с потоком осушающего воздуха, демонстрируют наименьшее водосодержание, и это содержание будет увеличиваться при удалении от поверхности.

Одна цель настоящего изобретения заключается в получении остеклений, содержащих вспучивающиеся материалы на основе силикатов щелочных металлов, при этом материалы получают путем сушки растворов согласно способу, в котором эти растворы наносят в виде покрытий, которые подвергают сушке, в результате чего получают материалы, обладающие большей однородностью, в частности применительно к водосодержанию в их толщине.

Еще одна цель настоящего изобретения заключается в предоставлении рассматриваемым остеклениям оптических свойств, которые являются более устойчивыми к старению.

Еще одна цель настоящего изобретения также заключается в улучшении реакции на огонь вспучивающихся материалов этих остеклений по сравнению с предыдущими аналогичными материалами.

Дополнительная цель настоящего изобретения заключается в изготовлении этих вспучивающихся материалов с уменьшенными периодами сушки.

Для достижения этих целей авторы настоящего изобретения предусматривают формирование вспучивающихся материалов с помощью последовательности операций сушки, применяемых к составу, нанесенному в форме наложенных друг на друга покрытий, каждое из которых соответствует доле всего материала, входящего в состав готового вспучивающегося слоя. Каждая операция сушки в этой последовательности соответствует слою, толщина которого составляет лишь часть общей толщины. Согласно настоящему изобретению последовательные операции сушки осуществляют после того, как предыдущая операция сушки привела к водосодержанию, по существу, равному желаемому водосодержанию для готового материала, и составы последовательных покрытий выбирают таким образом, чтобы ограничить перемещение воды из одного слоя в следующий во время операции.

Реализация сушки согласно настоящему изобретению аналогична реализации в предыдущих технологиях сушки. Вкратце, приготовленный силикатный раствор наносят в качестве первого покрытия на горизонтальную основу, такую как лист стекла. Чаще всего, это покрытие и его основу помещают в камеру, через которую проходит поток газа при регулируемой температуре и контролируемой влажности. Сушку продолжают согласно тепловому циклу, включающему повышение температуры, фазу неизменной температуры, последующее уменьшение температуры, до тех пор, пока не будет получено желаемое водосодержание, причем это водосодержание, по существу, является водосодержанием, которым должно обладать готовое вспучивающееся изделие.

Второй силикатный раствор наносят на этот первый высушенный слой и высушивают, и способ повторяют столько раз, сколько необходимо для получения желаемой окончательной толщины.

Альтернатива этой сушке в регулируемой атмосфере заключается в подвергании слоя воздействию инфракрасного излучения. Подобным образом, в этих операциях, осуществляемых по партиям, можно заменить непрерывно осуществляемую операцию сушки.

В публикации WO 2011/120909 компания-заявитель представляет остекления, состоящие из сочетания двух слоев вспучивающихся материалов с разными свойствами, в частности с разными молярными соотношениями. В этой публикации для изготовления этих слоев материалов предусмотрено отдельное изготовление этих слоев вплоть до того состояния, которое они будут иметь в готовом изделии. Другими словами, каждый слой высушивают, и два слоя впоследствии соединяют друг с другом, причем после этого соединения не осуществляется сушка или изменение состава.

В цитируемой публикации также указано, что наложение друг на друга покрытий из силикатного состава с последующими операциями сушки этих разных нанесенных покрытий не приводит к сокращению общего времени сушки. Это наблюдение необходимо пояснить. В этой публикации один и тот же состав наносят несколько раз. Это происходит потому, что в этом случае оказывается, что жидкий состав, который нанесен на ранее высушенный слой такого же состава, приводит к повторному выравниванию между жидким составом, с одной стороны, и заранее высушенным составом, с другой стороны. Тот факт, что исходные составы являются одинаковыми, способствует этим перемещениям воды из жидкого состава в высушенную часть. Этому перемещению дополнительно способствует тот факт, что рассматриваемые слои являются не очень толстыми, и легче достигается некоторое равновесие. Кроме этого, время контакта между заранее высушенным слоем и покрытием из раствора, нанесенным на него, до высыхания также и второго слоя является достаточно длительным для способствования операциям выравнивания, которые осуществляются путем перемещения воды из одного слоя в другой. Кроме того, этому механизму способствует то, что процедуры осуществляют с составами, имеющими низкое молярное соотношение, причем в этом случае растворы имеют низкую вязкость.

Так или иначе, хотя наложение друг на друга идентичных слоев не делает возможной или делает практически невозможной экономию времени при общей сушке, это наблюдение справедливо лишь для идентичных составов. Авторы изобретения показали, что явление перемещений, указанное выше, можно существенно уменьшить, даже сделать практически несуществующим, при решении наложить на покрытие из традиционного состава покрытие, образующее препятствие для диффузии воды, присутствующей в этих составах.

Для сохранения наибольшего возможного количества общих свойств известных вспучивающихся слоев слои, образующие препятствие для диффузии воды, также представляют собой слои силикатов щелочных металлов, но их состав или состав, по меньшей мере, каждого второго выбирают таким образом, чтобы способствовать уменьшенной проницаемости для диффузии воды из одного покрытия в следующее.

Выбор составов, применяемых на практике для образования вспучивающихся материалов огнестойких остеклений, частично регулируется стоимостью этих материалов. Наименее дорогими являются растворы силикатов щелочных металлов, доступные на рынке. Последние изготавливают путем сплавления карбоната натрия и песка при высокой температуре, и полученные кристаллы растворяют в воде. Эти коммерческие растворы в дальнейшем описаны как "натуральные" или "коммерческие", в отличие от растворов, полученных базовым взаимодействием коллоидного диоксида кремния, описанных как синтетические. Поскольку последние являются более дорогими, внимание уделяется как можно большему ис-

пользованию коммерческих растворов, но, как указано ниже, есть определенные ограничения этого использования.

Свойства растворов силикатов зависят от разных параметров: концентрации, молярного соотношения (MR) Si/щелочного металла и от природы щелочного металла. Все эти параметры влияют на вязкость и особенно на стабильность с течением времени. Если раствор очень концентрированный и/или имеет высокое молярное соотношение, эти силикаты по своей природе стремятся образовать гель. Этот механизм, применяемый для формирования слоев путем сушки, необходимо особенно хорошо освоить. Именно эти свойства также определяют состав коммерческих растворов, которые для сохранения стабильности особенно ограничены концентрацией сухого вещества.

Собственно свойства геля также зависят от этих параметров. Высокое MR образует длинные полимерные цепи и, таким образом, твердый гель, способствующий огнеупорным свойствам, но также, как показали авторы настоящего изобретения, имеет склонность ограничивать диффузию воды между слоями.

Поскольку компоненты слоев образуют препятствие для диффузии воды, можно использовать природные силикаты с более высокими значениями MR, чем обычно применяемые, и, таким образом, соответствующие более длинным полимерам. В коммерческих изделиях эти силикаты, обладающие более высокими молярными соотношениями (по сравнению с традиционно используемыми), обладают недостатком, заключающимся также в более высоком водосодержании, по вышеуказанной причине, которая заключается в поддержании их стабильности с течением времени. Начиная с растворов с более высоким водосодержанием, длительность сушки необходимо увеличивать.

В общем, время сушки согласно настоящему изобретению не обязательно уменьшается. Тем не менее, способы производства, предусмотренные согласно настоящему изобретению, также дают другие преимущества. Это касается, в частности, улучшения устойчивости к старению или же степеней устойчивости к огню, как указано позже применительно к тестовым примерам.

Согласно настоящему изобретению в качестве слоя, образующего препятствие для диффузии воды, преимущественно выбирать слой, по меньшей мере, частично, образованный из синтетического силиката или из коммерческого силикатного раствора, модифицированного путем добавления коллоидного диоксида кремния с целью увеличения молярного соотношения. Как указано выше, эти синтетические силикаты, по меньшей мере, частично, образованы взаимодействием гидроксида щелочного металла и коллоидного диоксида кремния. Эти слои сочетают в себе все изложенные преимущества, включая обеспечение возможности уменьшения общего времени сушки благодаря их способу приготовления. Это происходит потому, что они приготовлены непосредственно перед применением, и для относительно высокого MR водосодержание может быть меньше, чем у соответствующих коммерческих растворов, в такой мере, что проблема их стабильности с течением времени ограничена относительно короткими периодами.

Если, как указано выше, наносимый второй силикатный раствор может обладать такими же характеристиками, что и первый (натуральный, модифицированный натуральный или синтетический), или же обладать другими характеристиками, наносимое количество также может быть эквивалентным или отличающимся, и продолжительность сушки может варьироваться в зависимости от первой операции. Конец каждой отдельной операции сушки предпочтительно выбран таким образом, что водосодержание является приблизительно одинаковым для каждого отдельного слоя.

Хотя способ сушки остается практически идентичным традиционным способам, факт ограничения толщины каждого отдельного слоя позволяет, в частности, ограничить перепад водосодержания в толщине при каждой операции и позволяет готовому изделию обладать в целом лучшей однородностью водосодержания в своей толщине.

В высушенных материалах согласно настоящему изобретению изменения водосодержания в толщине не превышают в абсолютных величинах 2% и предпочтительно не превышают 1%. Каждый отдельный слой обладает своим собственным перепадом, который более ограничен, поскольку толщина также меньше. Эти отдельные перепады обладают общей характерной чертой, которая заключается в развитии в одном и том же направлении большего водосодержания у основания слоя, в то время как часть слоя, которая находится в контакте с атмосферой в ходе операции сушки, систематически демонстрирует меньшее водосодержание.

В результате операций повторного выравнивания, которые неизбежно происходят в месте контакта высушенного слоя и жидкого состава, расположенного поверх него, тем не менее, слегка уменьшаются разницы водосодержания с двух сторон границ контакта.

Благодаря уменьшению величины перепадов водосодержания, наблюдается существенное улучшение устойчивости к старению. На практике предыдущее наблюдение авторов настоящего изобретения показало, что появление помутнения остекления при испытании в течение заданного промежутка времени было более заметно, поскольку вспучивающийся материал обладал более высоким водосодержанием, при этом все другие характеристики оставались неизменными. При этих условиях более высокие перепады обязательно выражены областью, обладающей более высоким содержанием, чем заданное среднее содержание. Как указано выше, единственная операция сушки применительно ко всему раствору, составляющему толстый слой, способствует образованию этих больших перепадов. На практике при таких

условиях водосодержание является максимальным на той стороне, которая противоположна стороне, подвергающейся воздействию высушивающей атмосферы, и этот максимум повышается при увеличении толщины.

Реализация настоящего изобретения, которое ограничивает перепады концентрации воды, дает возможность также уменьшать риски появления дефектов, связанных с высокими концентрациями.

Среди факторов, обеспечивающих возможность уменьшения перемещений воды или этой смешиваемости последовательных покрытий, подвергаемых сушке, авторы настоящего изобретения идентифицировали, в частности, разницы молярных соотношений. Разделение слоев получается лучше, когда молярные соотношения демонстрируют большее отклонения от одного слоя к следующему. Согласно настоящему изобретению для улучшения несмешиваемости во время сушки отклонение  $\Delta MR$ , составляющее по меньшей мере 0,5, является преимущественным, и предпочтительно это отклонение составляет по меньшей мере 0,8.

Молярные соотношения предпочтительных силикатных составов преимущественно составляют от 2,5 до 7, и преимущественно от 2,8 до 6, и, в частности, от 3,2 до 5,5.

Молярное соотношение является не единственным элементом, способствующим этой несмешиваемости. На это также влияет способ приготовления состава, и он может необязательно сочетаться с этим отклонением молярного соотношения.

Как указано выше, два основных способа приготовления приводят к известному образу формирования жидких составов силикатов щелочных металлов: способ, результатом которого являются коммерческие растворы и растворы, приготовление которых включает использование коллоидного диоксида кремния. Рассматриваемый диоксид кремния либо добавляют к промышленному силикатному раствору с целью увеличения его молярного соотношения, либо он вступает в реакцию с гидроксидом щелочного металла, или же используется сочетание этих двух способов введения коллоидного диоксида кремния.

Опыт показывает, что для одного и того же химического состава - с одинаковым содержанием диоксида кремния и щелочного металла, одинаковым содержанием сухого вещества - полученные материалы демонстрируют разные характеристики, и эти различия могут изменяться с течением времени после приготовления синтетических составов в зависимости от типа "созревания". Причина этих различий полностью не установлена. По-видимому, эти материалы отличаются своей структурой. Эти структуры образуют сложные комплексы. В составах, по меньшей мере, частично, образованных из коллоидного диоксида кремния, эти комплексы будут иметь меньший размер, чем в составах, полученных из коммерческих силикатов. Введение этих частиц диоксида кремния может способствовать образованию большего числа активных центров, которое впоследствии приводит к формированию комплексов меньшего размера.

Происхождение составов, подвергаемых сушке, является средством минимизации смешиваемости покрытий. Таким образом, согласно настоящему изобретению для последовательных операций сушки возможно поочередно использовать покрытия из промышленных силикатов и из силикатов, полученных путем использования состава, в котором часть, по меньшей мере, присутствующего диоксида кремния происходит от коллоидного диоксида кремния. Для того чтобы обеспечить существенную разницу характеристик, состав этих силикатов преимущественно содержит по меньшей мере 10 % и предпочтительно 15% диоксида кремния, происходящего от коллоидного диоксида кремния. Пропорция используемого коллоидного диоксида кремния также является средством регулировки желаемого молярного соотношения.

Составы из разных силикатов щелочных металлов, и в частности силикатов натрия и калия, также образуют слои, которые при высыхании не обладают большой смешиваемостью. Также можно использовать "смешанные" силикаты натрия и калия для того, чтобы как можно лучше отрегулировать свойства, включая реологические свойства, составов и слоев, полученных из этих составов.

Сушка нескольких последовательно нанесенных составов, будь то с целью минимизации изменений водосодержания и/или с целью уменьшения времени сушки, является особенно преимущественной для вспучивающихся изделий, обладающих определенной толщиной.

Преимущественно общая толщина готового вспучивающегося изделия составляет по меньшей мере 1,5 мм и предпочтительно по меньшей мере 2 мм.

Количество отдельных слоев, полученных в результате последовательных операций сушки, в готовом продукте технически не ограничено. Тем не менее, по очевидным причинам увеличение количества слоев для predeterminedенной окончательной толщины приводит к увеличению производственных затрат. Таким образом, предпочтительно ограничивать это количество, учитывая общую толщину изделия.

Для значений общей толщины, не превышающих 3 мм, максимальное количество слоев преимущественно равно 5. Это количество преимущественно может быть увеличено для больших значений общей толщины. Таким образом, 5 или 7 слоев могут быть предусмотрены для значений толщины, превышающих 4 мм. Как и ранее, это количество ограничено лишь практическими и экономическими соображениями.

Каждый отдельный слой по отдельности преимущественно имеет толщину по меньшей мере 0,25 мм в высушенном состоянии. Для экономичного использования преимуществ, связанных с изделиями,

полученными согласно настоящему изобретению, предпочтительно ограничивать толщину каждого из высушенных отдельных слоев. Эта толщина составляет предпочтительно менее 2 мм, и предпочтительно менее 1,5 мм, и особенно предпочтительно менее 1 мм.

Реализация настоящего изобретения, как указано выше, является особенно преимущественной, когда высушенные изделия должны обладать относительно ограниченным общим водосодержанием. Предпочтительно это общее водосодержание не превышает 33% и особенно предпочтительно не превышает 28% по весу.

Полезный эффект высушенных материалов согласно настоящему изобретению не должен быть получен в ущерб огнеупорным свойствам. По этой причине общее водосодержание предпочтительно подерживают на величине более 18% и предпочтительно более 21% по весу высушенного материала.

Помимо вышеуказанных гидросиликатов щелочных металлов, высушенные составы могут содержать различные добавки, известные благодаря своим свойствам и описанные в уровне техники, в частности, в документах EP 1 960 317, EP 1 855 878 и EP 2 010 382.

Среди этих добавок целесообразно отдельно упомянуть те, которые способствуют созданию некоторой степени пластичности вспучивающихся материалов, причем эта пластичность в частности улучшает некоторые механические свойства. В частности, это глицерин или этиленгликоль. Эти добавки могут частично заменять водосодержание состава силикатов до высушивания. Эти полиолы традиционно вводят в пропорции, составляющей по меньшей мере 5% и предпочтительно по меньшей мере 6% по весу силикатного раствора, который должен быть высушен. Это содержание предпочтительно составляет менее 20% и особенно предпочтительно менее 15%. В слоях высушенного материала эта относительная пропорция увеличивается в результате удаления части воды.

В общем, силикатные составы до высушивания согласно настоящему изобретению преимущественно обладают содержанием воды и полиолов, составляющим не менее 42% по весу и предпочтительно не менее 45%. Тем не менее, исходным растворам можно вернуть меньшие значения водосодержания посредством промежуточного этапа частичного осушения, например вернуть значение водосодержания состава, предпочтительно составляющее менее 40%, и которое может составлять всего лишь приблизительно 35%. Этот тип осушения может быть осуществлен образом, описанным в публикации WO 2011/036 154.

Другие добавки также традиционно применяются в ограниченном количестве для улучшения огнеупорных свойств. Например, они представляют собой аминовые продукты, такие как гидрохлорид тетраметиламмония (ТМАН).

Настоящее изобретение подробно описано далее со ссылкой на приложенные фигуры, на которых:

на фиг. 1 представлено схематическое представление в перспективе огнестойкого остекления, содержащего вспучивающийся слой;

на фиг. 2 представлена схема, иллюстрирующая влияние толщины на время сушки силикатного состава;

на фиг. 3 показана разница характера диффузии воды в структурах, содержащих три идентичных слоя или согласно настоящему изобретению;

на фиг. 4 представлена схема, на которой представлено изменение оптического помутнения с течением времени в зависимости от выбранной структуры;

на фиг. 5a и 5b показаны соответствующие величины содержания силиката и воды в сборке из 5 наложенных друг на друга слоев согласно настоящему изобретению, определенных по спектрам Рамана;

на фиг. 6 показано изменение температуры поверхности листа стекла, не подверженного воздействиям во время испытаний на огнеупорность;

на фиг. 7 представлено измерение излучения на стороне, не подверженной воздействиям огня во время тех же испытаний;

на фиг. 8 представлен схематический вид в перспективе огнестойкого остекления, содержащего два вспучивающихся слоя и три листа стекла;

фиг. 9 аналогична фиг. 6, и на ней изображен результат испытания на огнеупорность для остекления, содержащего 3 листа стекла и два вспучивающихся слоя.

Тип остекления, к которому относится настоящее изобретение, схематически проиллюстрирован на фиг. 1. Остекление содержит два листа 1, 2 стекла, соединенных с помощью слоя гидросиликата 3 щелочного металла. Слой 3 обладает высокой светопрозрачностью по сравнению со светопрозрачностью листов стекла и не содержит дефектов, в частности пузырьков или помутнения, ухудшающих светопрозрачность. На практике допускается остаточное помутнение, но во всех случаях оно не должно превышать 3% (отношение рассеянного пропускания к падающему свету), предпочтительно не должно превышать 2% и особенно предпочтительно не должно превышать 1%.

На фиг. 1 изображена простейшая структура, содержащая лишь один вспучивающийся слой между двумя листами стекла. Также существуют более сложные структуры, в частности, содержащие несколько вспучивающихся слоев, чередующихся с листами стекла, например два вспучивающихся слоя с тремя листами стекла. Также известны остекления, в которых листы стекла состоят из многослойных сборок, образованных из двух листов стекла, соединенных посредством межслойного листа термопластичного

материала, такого как поливинилбутираль (PVB). Замена монолитного листа стекла многослойной сборкой используется по традиционным причинам, таким как улучшенные механические характеристики и защита от ультрафиолетовых лучей.

Во всех испытаниях, указанных ниже, протокол приготовления вспучивающегося слоя представляет собой описанный далее в настоящем документе протокол, причем следует понимать, что возможны другие способы, в частности, сушка инфракрасным излучением, а также методики, в которых сушка осуществляется в приспособлении, обеспечивающем возможность осуществления непрерывных операций. В последнем случае, составы размещают на расстоянии друг от друга на основе конвейерного типа, которая поступательно движется в туннельную печь.

Натуральные или синтетические растворы силикатов щелочных металлов наливают на лист стекла в горизонтальном положении. Раствор поддерживается полосой, непроницаемой для раствора, расположенной по периферии листа. Сборку помещают в камеру, через которую движется поток горячего воздуха с регулируемой влажностью. Водосодержание слоя определяют путем взвешивания по завершении сушки.

На фиг. 2 проиллюстрировано время, необходимое для сушки, начиная с эталонного раствора на основе коммерческого силиката, обладающего MR, составляющим 3,46. Раствор, образованный после различных добавок, обладает исходным содержанием по весу, составляющим 65,1% воды, 7,1% глицерина и 1,9% ТМАН. Во всех случаях сушка продолжается до остаточного водосодержания, составляющего 23% по весу.

На фиг. 2 показана важность толщины применительно ко времени, необходимому для сушки. Время существенно увеличивается в размере квадрата толщины исходного покрытия. Это наблюдение приводит к необходимости осуществления сушки относительно тонких покрытий для того, чтобы попытаться уменьшить время сушки.

Как указано в предварительных испытаниях, авторы настоящего изобретения перешли к формированию вспучивающегося слоя путем наложения отдельных слоев друг на друга. В эксперименте, проиллюстрированном на фиг. 3, три силикатных раствора последовательно нанесены на лист стекла, для первого, и затем на ранее высушенный слой, для следующего. Количество раствора, подвергающегося сушке, имеет, по существу, идентичную толщину в жидком состоянии для каждого покрытия.

В этом испытании время сушки для каждого отдельного слоя составляет приблизительно 8 ч. Роль играет не приготовление фактического вспучивающегося слоя, а наблюдение за поведением слоев в этом конкретном варианте, содержащем несколько последовательно расположенных слоев.

Для того чтобы различать слои, их окрасили путем добавления двух водорастворимых красителей, которые не влияют на процесс сушки. Эти красители образуют отметку диффузии воды между наложенными друг на друга слоями.

На фиг. 3А показано наложение друг на друга трех покрытий того же раствора, который был показан на фиг. 2.

В этом случае можно увидеть, что граница между разными слоями размыта. Краситель второго слоя диффузировал в два смежных слоя, демонстрируя то, что значительные пропорции воды проходят из одного слоя в соседние слои. Это, по меньшей мере, частично, объясняет, почему сушка тонких слоев в ходе нескольких этапов не предоставляет возможность в достаточной мере уменьшить общее время, необходимое для окончательного вспучивающегося слоя.

Фиг. 3В соответствует секции, аналогичной предыдущей. В этой секции нижний и верхний слои имеют состав, идентичный составу по фиг. 3А.

Второй слой образован из синтетического раствора, приготовленного из суспензии коллоидного диоксида кремния, содержащей 50% по весу диоксида кремния, и реакции с раствором гидроксида калия, обладающим содержанием сухого вещества, равным 50% по весу. Раствор также содержит 6% по весу глицерина и 2% по весу ТМАН. Этот состав имеет MR, составляющее 5,2, и водосодержание до высушивания, составляющее 48,4%.

Благодаря использованию этого состава, эксперимент показал, что наложенные друг на друга слои в этот раз обозначены заметно лучше. Другими словами, слои не приводят к существенному обмену водой между ними. Как следствие, последовательные операции сушки осуществляются без наличия заранее высушенных слоев, влияющих на последующий прогресс сушки.

В этом случае реализация сушки может быть существенно сокращена для одного и того же водосодержания и одной и той же окончательной толщины. Таким образом, для окончательной толщины, равной 1,5 мм, и среднего остаточного водосодержания, равного 24%, традиционный слой, полученный из вышеуказанного натурального состава, требует сушки в традиционных условиях на протяжении 30 ч. Приготовление в виде нескольких отдельных слоев для сборки, состоящей из пяти слоев, каждый толщиной приблизительно 0,3 мм, где три натуральных слоя и два синтетических слоя чередуются, как указано выше, обеспечивает возможность уменьшения общего времени сушки до 12,5 ч. Разумеется, это уменьшение времени сушки требует дополнительных операций, которые уменьшают экономию, полученную в результате этого способа приготовления. Тем не менее, это является в общем положительным эффектом на промышленном уровне.

Факт уменьшения времени сушки является лишь одним аспектом настоящего изобретения. Также желательно, как указано выше, подтвердить, что этот способ приготовления не приводит к ухудшению других характеристик остеклений, в частности, их оптических характеристик и устойчивости последних к старению.

В испытании, связанном с фиг. 4, изготовили вспучивающийся слой толщиной 1,5 мм с разными структурами. Первая структура образована из одинарного слоя натурального состава, указанного выше (1С). Вторая структура соответствует наложению друг на друга трех отдельных слоев (3С) согласно сборке, описанной применительно к фиг. 3, а именно натурального слоя, синтетического слоя и натурального слоя, каждый из которых после сушки имеет толщину приблизительно 0,5 мм. Третья структура содержит сборку из пяти отдельных слоев (5С), каждый из которых имеет толщину приблизительно 0,3 мм, при этом три натуральных слоя и два синтетических слоя чередуются, как указано выше.

Приготовленные вспучивающиеся слои собраны в виде остеклений, содержащих два листа стекла, каждый из которых имеет толщину 3 мм. Образцы подвергли испытанию на тепловое старение, в условиях, имитирующих естественное старение на 10 лет. Образцы подвергали воздействию температуры, составляющей 80°C, в течение 21 дня.

На графике, изображенном на фиг. 4, показано изменение рассеивания в зависимости от времени даже вне диапазона в 21 день.

Через 21 день все образцы имели помутнение в пределах требуемого диапазона, не превышающее 3%. Тем не менее, свойства демонстрируют существенные различия, в частности, за пределами 21 дня. Первый образец демонстрирует помутнение, которое существенно увеличивается, в то время как образцы согласно настоящему изобретению имеют помутнение, которое никогда не превышает 3%.

Образование твердых микрочастиц, являющихся причиной этого рассеивания, может, по меньшей мере, частично, объясняться дефектами локальной однородности водосодержания в силикатном слое. Таким образом, способ сушки согласно настоящему изобретению обеспечивает возможность создания однородности, которой не способствует сушка в виде единственного слоя.

Анализ, проиллюстрированный на фиг. 5a и 5b, подкрепляет этот вывод. В этом анализе образцы, имеющие 5 вышеописанных слоев, отслеживаются в спектре Рамана. Учитываются поглощения при выбранных длинах волн в зависимости от составляющих. Длина волны составляет 3440 см<sup>-1</sup> для воды и 3500 см<sup>-1</sup> для диоксида кремния. Для анализа использован лазерный луч с длиной волны 514,532 нм и мощностью 100 мВт.

Измерение осуществляли в толще вспучивающихся слоев, размещенных на листе стекла. Слой не покрыт листом стекла. Измерение откорректировано для того, чтобы учитывать впитывание материала в зависимости от глубины.

Согласно осуществленным измерениям разброс величин водосодержания оценен в пределах менее 1% в толщине, за исключением точки, измеренной на поверхности, которая является более сухой из-за своего специфического положения и из-за того факта, что слой не защищен от окружающей атмосферы листом стекла.

Характеристики испытания на огнеупорность также определены путем сравнения традиционных однослойных остеклений с остеклениями согласно настоящему изобретению, вспучивающийся слой которых состоит из трех отдельных слоев, как описано выше.

Испытания на огнестойкость проводят над остеклениями, каждый из двух листов стекла которых имеет толщину 3 мм, и вспучивающийся материал которых имеет толщину 1,5 мм. Размеры остекления составляют 120×120 см.

Условия испытания соответствуют протоколу стандарта EN 1363.

Два образца, расположенных бок о бок, обрабатывали одновременно для сравнения их качества при строго идентичных условиях. Осуществляли измерение огнестойкости, и изоляции (EI), и ограничения излучений (EW). Оно должно оставаться меньше 15 кВт/м на расстоянии 1 м от остекления. Измерение определяет время, на протяжении которого остекление сохраняет устойчивость к воздействию пламени и температура стекла, не подверженного прямому воздействию пламени, превышает окружающую температуру на величину не более 140°.

Традиционный образец уступает раньше образца согласно настоящему изобретению. Время устойчивости составляет 9,4 мин для традиционного образца и 12,6 мин для образца согласно настоящему изобретению. На фиг. 6 показаны измерения температуры в зависимости от времени воздействия в двух испытаниях. Измерения традиционного изделия отмечены как I, и измерения изделия согласно настоящему изобретению отмечены как II.

Измерение огнестойкости также является измерением передачи энергии во время испытания (EW). На фиг. 7 показано это измерение, которое также определяет качество остекления. Это измерение показывает, что два типа образцов обладают, согласно стандарту, величиной EW, составляющей 45 мин, но характеристики образцов согласно настоящему изобретению также улучшены приблизительно на 25%.

Образование отдельных мультислоев с увеличенным количеством границ, равным увеличенному количеству этих слоев, предоставляет возможность улучшения огнеупорных свойств. Положительная разница, наблюдаемая у изделий согласно настоящему изобретению, отчасти является результатом нали-



чия отдельных слоев, имеющих более высокое молярное соотношение, и известно, что они соответствуют более огнеупорным изделиям.

Испытанию на огнестойкость также подвергают остекление, содержащее три листа (1, 2, 5) стекла и два вспучивающихся слоя (3, 4), как схематически проиллюстрировано на фиг. 8. Листы стекла соответственно имеют толщину 3, 8 и 3 мм и размеры 120×120 см.

Вспучивающиеся слои имеют толщину 1,5 мм. Сравнимые слои идентичны слоям, описанным применительно к предыдущему испытанию на огнестойкость. Таким образом, имеется либо единственный слой для предыдущей традиционной формы, либо согласно настоящему изобретению для каждого окончательного слоя наложение друг на друга трех отдельных слоев.

Испытание на огнестойкость осуществляют вышеописанным образом. Измеряют температуру на поверхности листа стекла, которая не подвергается непосредственному воздействию огня. На фиг. 9 показано изменение температуры в зависимости от времени для образцов, которые подвергали одному и тому же испытанию.

Результат этого испытания показывает, что температура, которая на 140°C выше окружающей температуры, достигается традиционным остеклением, отмеченным как III, приблизительно через 30 мин, в то время как остекление согласно настоящему изобретению, IV, достигает этой температуры приблизительно только через 47 мин, т.е. увеличение составляет приблизительно 50%.

В заключение, остекления, образованные с использованием вспучивающихся слоев, приготовленных согласно способам настоящего изобретения, предоставляют возможность уменьшения времени сушки, с одной стороны, и, с другой стороны, обеспечивают создание более однородных изделий, обладающих улучшенными свойствами, в частности, применительно к испытаниям на старение и огнестойкость.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления огнестойкого остекления, содержащего по меньшей мере два листа стекла, между которыми располагают вспучивающийся материал на основе гидросиликата щелочного металла, в котором последовательно наносят несколько покрытий, состоящих из растворов силиката щелочного металла, причем

первое покрытие наносят непосредственно на один из листов стекла, это покрытие высушивают, по меньшей мере одно второе покрытие наносят на первое покрытие, это второе покрытие также высушивают,

причем нанесение покрытий повторяют столько раз, сколько необходимо для получения желаемой окончательной толщины, а состав последовательных покрытий выбирают таким образом, чтобы ограничить диффузию воды из одного покрытия в покрытие, которое высушили ранее, при этом молярное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ , где М представляет собой либо Na, либо K, силикатных составов составляет от 3,2 до 5,5, и растворы силиката щелочного металла двух последовательных покрытий, подвернутых сушке, имеют разницу в молярном соотношении  $\Delta\text{MR SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ , где М представляет собой либо Na, либо K, составляющую по меньшей мере 0,5.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что разница в молярном соотношении между составами двух последовательных покрытий составляет по меньшей мере 0,8.

3. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что два последовательных раствора силиката щелочного металла подвергают сушке, причем растворы представляют собой поочередно раствор силиката натрия и раствор силиката калия.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что в последовательности растворов, которые подвергли сушке, каждый второй представляет собой раствор, в котором часть присутствующего диоксида кремния, которая составляет не менее 10% и предпочтительно не менее 15%, образована из коллоидного диоксида кремния, введенного в состав раствора.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что количество нанесенного состава для каждого покрытия является таким, что каждый сформированный отдельный слой после высушивания имеет толщину, которая не превышает 2 мм, и предпочтительно не превышает 1,5 мм, и особенно предпочтительно не превышает 1 мм.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что каждый сформированный отдельный слой после высушивания имеет толщину не менее 0,25 мм.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что вспучивающийся материал, содержащий разные наложенные друг на друга отдельные слои, обладает общим водосодержанием, которое не превышает 33% по весу и предпочтительно не превышает 28% по весу высушенного материала.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что вспучивающийся материал, содержащий разные наложенные друг на друга отдельные слои, обладает общим водосодержанием, которое превышает 18% по весу и предпочтительно превышает 21% по весу высушенного материала.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что составы последовательно нанесенных растворов силикатов щелочных металлов до высушивания обладают водосодержанием, которое составляет не менее 35%.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что составы последовательно нанесенных растворов силикатов щелочных металлов до высушивания содержат глицерин или этиленгликоль в количестве, равном по меньшей мере 5% по весу раствора и предпочтительно по меньшей мере 6% по весу.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что содержание глицерина или этиленгликоля не превышает 18% по весу и предпочтительно не превышает 15% по весу.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что общая толщина вспучивающегося материала составляет не менее 1,5 мм и предпочтительно не менее 2 мм.

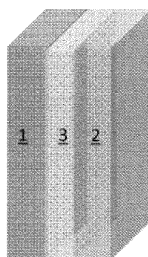
13. Огнестойкое остекление, полученное способом по пп.1-12, содержащее по меньшей мере один вспучивающийся материал на основе гидросиликата щелочного металла, в котором присутствуют несколько последовательно нанесенных покрытий, состоящих из растворов силиката щелочного металла, причем

первое покрытие нанесено непосредственно на один из листов стекла и высушено,

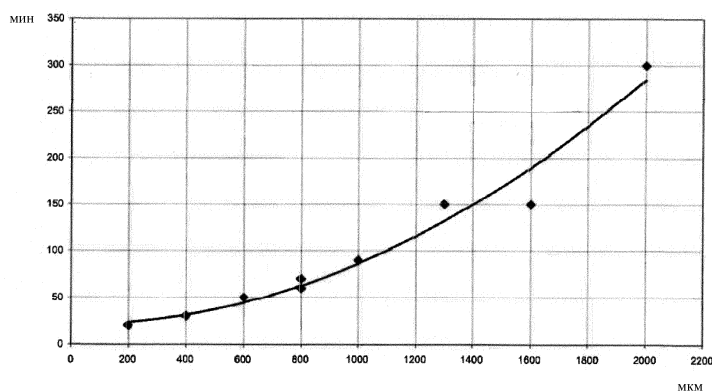
на первое покрытие нанесено по меньшей мере одно второе покрытие, и также высушено,

причем покрытия нанесены столько раз, сколько необходимо для получения желаемой окончательной толщины, а состав последовательных покрытий выбран таким образом, чтобы ограничить диффузию воды из одного покрытия в покрытие, которое высушили ранее, при этом молярное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ , где М представляет собой либо Na, либо K, силикатных составов составляет от 3,2 до 5,5, и растворы силиката щелочного металла двух последовательных покрытий, подвергнутых сушке, имеют разницу в молярном соотношении  $\Delta\text{MR SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ , где М представляет собой либо Na, либо K, составляющую по меньшей мере 0,5.

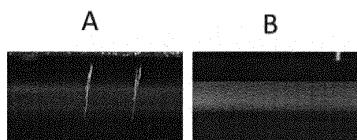
14. Остекление по п.13, в котором изменения водосодержания в толщине высушенного материала не превышают 2% и предпочтительно не превышают 1%.



Фиг. 1

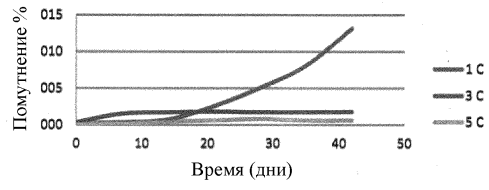


Фиг. 2

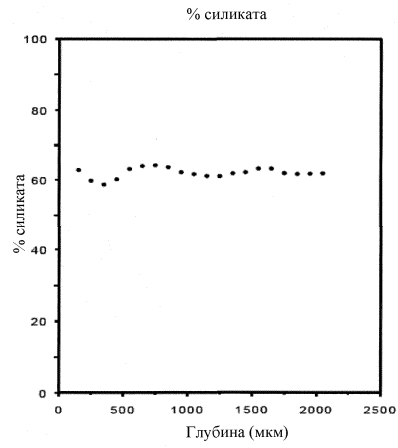


Фиг. 3

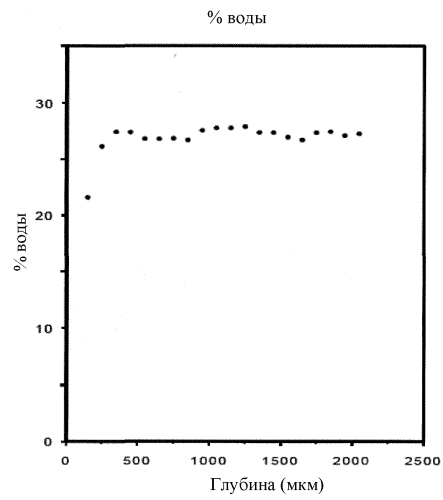
038983



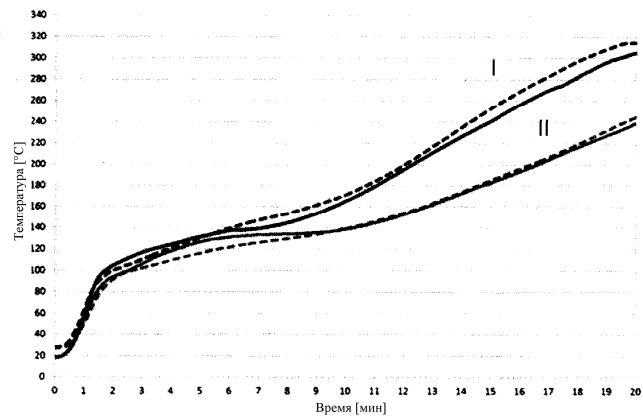
Фиг. 4



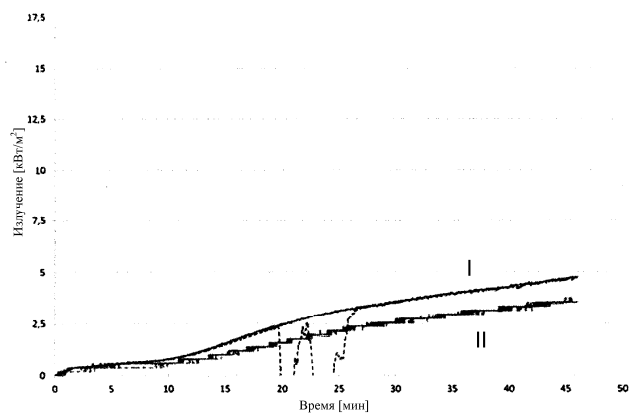
Фиг. 5а



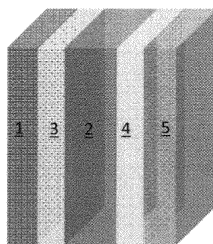
Фиг. 5b



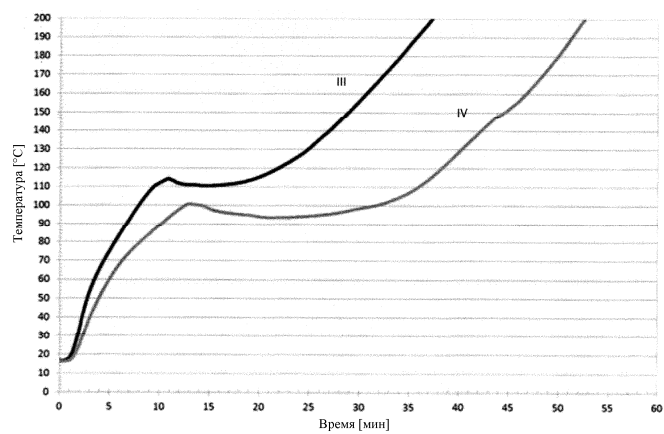
Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9