

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202193031** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.02.14

(22) Дата подачи заявки
2020.05.04

(51) Int. Cl. **B32B 5/02** (2006.01)
B32B 5/06 (2006.01)
B32B 5/26 (2006.01)
D06N 5/00 (2006.01)
E04D 5/02 (2006.01)

(54) ОГНЕСТОЙКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ БИТУМИНОЗНЫХ МЕМБРАН

(31) **19172741.1**

(32) **2019.05.06**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2020/062295**

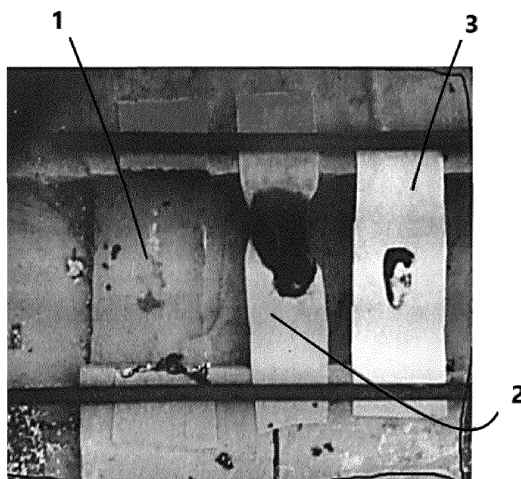
(87) **WO 2020/225200 2020.11.12**

(71) Заявитель:
**ПОЛИТЕКС С.А.С. ДИ
ФРОЙДЕНБЕРГ ПОЛИТЕКС С.Р.Л.
(IT)**

(72) Изобретатель:
Роккетта Луиджи (IT)

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

(57) Предметом настоящего изобретения является пористая композитная подложка для производства битуминозных мембран, содержащая первый слой нетканого материала и второй слой нетканого материала, которые содержат полиэфирные волокна, а также промежуточный слой нетканого материала, содержащий органические огнестойкие волокна, причем эта композитная подложка является механически уплотненной. Предметом настоящего изобретения также являются способы производства битуминозных мембран, содержащих такие композитные подложки, и использование огнестойких волокон.



202193031
A1

202193031

A1

**ОГНЕСТОЙКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ БИТУМИНОЗНЫХ
МЕМБРАН**

Настоящее изобретение относится к пористой композитной подложке для производства битуминозных мембран, содержащей первый слой нетканого материала и второй слой нетканого материала, которые содержат полиэфирные волокна, а также промежуточный слой нетканого материала, содержащий органические огнестойкие волокна. Предметом настоящего изобретения также являются способы производства битуминозных мембран, содержащих такие композитные подложки, и использование огнестойких волокон.

Предшествующий уровень техники

Битуминозные мембраны широко используются в качестве защитных и гидроизоляционных средств в строительстве, особенно в кровельных приложениях. Они обычно обеспечиваются в форме сворачиваемых листов. Битуминозные мембраны обычно производятся из текстильных подложек, которые могут быть связаны связующим веществом, и которые пропитываются большим количеством битума.

Текстильные подложки для изготовления битумных мембран должны обладать высокой стабильностью и специфическими механическими свойствами. Они должны быть подходящими для обращения с ними, механической обработки и пропитки битумом при температуре в диапазоне 160°C - 220°C. Они должны придавать стабильность битуминозным мембранам во время строительных работ, когда они подвергаются воздействию тепла, холода, влаги и напряжения в течение чрезвычайно длительных периодов времени. Текстильная подложка должна быть механически устойчивой, чтобы избежать повреждений под действием механических сил при типичных условиях обработки при нормальной и повышенной температуре. В то же самое время подложка должна быть гибкой, сворачиваемой и очень устойчивой при высокой температуре, такова, чтобы ее можно было пропитывать расплавленным битумом в стандартных устройствах для обработки. Кроме того, битуминозная мембрана и подложка должны быть гибкими, а также механически устойчивыми, чтобы их можно было наносить на сооружение или кровлю, когда битуминозная мембрана раскатывается, размягчается горячим пламенем, и часто также сгибается и разрывается, чтобы покрыть неровные поверхности. Кроме того, подложка должна придавать битуминозной мембране стабильность в течение многих лет при использовании в строительстве в условиях чрезмерной жары, холода, влажности и внешних механических нагрузок. В целом чрезвычайно важно, чтобы текстильные подложки не имели трещин, проколов или других повреждений во всех этих процедурах и применениях, которые могут привести к потере требуемого герметизирующего эффекта.

Обычные подложки для битуминозных мембран часто обеспечиваются в форме нетканых листов из органических полимерных волокон, особенно полиэфирных волокон,

которые могут быть армированы стекловолокном. Например, такие композитные подложки описываются в патенте EP 1 200 257 B1.

Во многих приложениях желательно, чтобы битуминозные мембраны дополнительно функционировали как противопожарные барьеры. Свойства противопожарного барьера обычно придаются композитным подложкам за счет включения огнезащитных добавок или функциональных частей.

Чтобы иметь свойство противопожарного барьера, некоторые имеющиеся в продаже нетканые материалы носителя кровли снабжаются металлической фольгой, такой как медная или алюминиевая фольга. Однако такая металлическая фольга обладает низким сродством к битуму и к полиэфирным волокнам. Поэтому производство таких композитов является трудным, а сами композиты имеют тенденцию расслаиваться. Кроме того, содержащие металлическую фольгу композиты имеют нежелательную высокую жесткость, а сама металлическая фольга легко повреждается. Кроме того, тонкая металлическая фольга является относительно дорогой. Таким образом, такие композиты имеют различные недостатки и все еще могут быть улучшены.

Другими обычными композитными подложками со свойствами противопожарного барьера являются нетканые материалы из органического волокна, которые содержат слой нетканого материала из стекловолокна. Стекловолокно является неорганическим и негорючим, и придает огнестойкость такому композиту. Однако нетканые материалы из стекловолокна являются чрезмерно жесткими. Таким образом, битуминозные мембраны, содержащие такие композитные подложки, не являются достаточно гибкими для стандартных приложений и трудны в обращении с ними. Кроме того, механическая стабильность таких композитных подложек может быть относительно низкой. Нетканые материалы из стекловолокна и соответствующие композиты имеют относительно низкую прочность при растяжении и низкое относительное удлинение при разрыве. Таким образом, они могут быть повреждены в процессе производства и во время использования, что может нарушить эффект герметизации и противопожарного барьера. Кроме того, высок риск раздражения кожи нетканым материалом из стекловолокна. Использование стеклянных штапельных волокон в строительных приложениях также может быть нежелательным по причинам охраны здоровья и экологии. Некоторые имеющиеся в продаже композитные подложки для битуминозных мембран объединяют два полимерных нетканых материала волокна с промежуточным слоем нетканого материала из стекловолокна. Однако такие композиты также имеют несоответствующие механические свойства в плане жесткости, прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, а также создают высокий риск раздражения кожи. Они также являются дорогими, потому что процесс их производства требует множества стадий и является относительно сложным. Следовательно, обычные материалы, содержащие огнезащитные слои из стекловолокна, имеют различные недостатки и все еще могут быть улучшены.

Другие коммерческие композитные подложки со свойствами противопожарного барьера содержат нетканые слои, произведенные из смеси органических полимерных

волокон и стеклянных штапельных волокон, которые связываются вместе связующим веществом. Однако механические свойства таких композитных материалов также могут быть несоответствующими, потому что стекловолокно придает жесткость и низкую гибкость таким композитам по тем же причинам, которые изложены выше. Также в таких смешанных нетканых материалах стеклянные штапельные волокна создают высокий риск раздражения кожи и являются нежелательными по медицинским и экологическим причинам. Следовательно, такие продукты не решают проблем, описанных выше для нетканых материалов из органических волокон с огнестойкими стеклянными волокнами.

Для того, чтобы преодолеть недостатки противопожарных композитных подложек, описанные выше, было предложено включать в композитные подложки органические огнезащитные добавки.

Патентный документ US 2015/0259919 A1 предлагает материал для различных кровельных приложений, который содержит подложку из волокон на основе углерода и атмосферостойкое или влагостойкое покрытие, нанесенное или прикрепленное к упомянутой подложке. Обычно такие подложки с толстым покрытием не обладают преимуществами механических свойств текстильных нетканых материалов. В этом документе также ничего не говорится о конкретных механических свойствах, эффекте огнестойкости и применении таких материалов.

Патентный документ WO 01/68341 A1 относится к модифицированному пламенем войлоку из смеси волокон, таких как волокна окисленного полиакрилонитрила и волокна носителя. Этот войлок связывается связующим веществом и может применяться в самых разных областях применения. Приложения для битуминозных мембран не предлагаются. В этом документе ничего не говорится о конкретных механических свойствах таких войлочных изделий.

Патентный документ EP 1 134 479 A2 относится к устойчивым к прожиганию нетканым матам на основе огнестойких волокон для использования в самолетах. Этот документ не имеет отношения к применению в строительстве или в битуминозных мембранах, и ничего не говорит о конкретных механических свойствах таких нетканых матов.

Патентный документ WO2013/064859A1 раскрывает жесткий композит, который получается горячим прессованием (термоформованием). В процессе термоформования волокнистый ламинат пропитывается термореактивной смолой в форме и подвергается воздействию давления и тепла. Таким образом получается жесткая формованная деталь, которую можно использовать в качестве конструктивного элемента для автомобилей, например, приборной панели или дверных панелей. Поскольку применяется давление, продукт не является пористым. Он не может быть пропитан с битумом и не подходит в качестве подложки для производства битуминозных мембран.

Патентный документ CN106042572A относится к ткани сиденья поезда, содержащей огнестойкие полиэфирные волокна. Эти волокна прядутся из смесей фосфорилированного полиэфирного сырья и большого количества добавок, таких как

антипирены, смазки, наполнители и смеси солей металлов. Ламинат имеет сложную структуру, и производство включает в себя множество технологических этапов. Огнестойкий полиэстер имеет относительно низкий LOI в диапазоне от 20 до 21% и температуру горения 480°C. Таким образом, огнестойкие свойства ткани сиденья все еще могут быть улучшены. Кроме того, этот продукт имеет большую толщину, по меньшей мере 10-40 см, и таким образом не подходит в качестве носителя для формирования битуминозных мембран.

Патентный документ WO2012/065903A1 раскрывает армированную текстильную основу, в частности для битуминозных мембран, которая содержит нетканые полотна из синтетических волокон и армирующих нитей на основе целлюлозы. Этот документ не касается огнестойких композитов и их производства.

В целом, предшествующий уровень техники, касающийся огнестойких нетканых материалов на основе огнестойких волокон, не относится конкретно к битумным мембранам для применения в строительстве. Эти документы также не содержат информации о конкретных механических или других соответствующих свойствах, которые могли бы сделать их пригодными для производства и использования битуминозных мембран. В частности, они не относятся к определенным свойствам при низких и высоких температурах, которые требуются для производства и использования битуминозных мембран.

Проблема, решаемая настоящим изобретением

Проблема, лежащая в основе настоящего изобретения, заключается в обеспечении огнестойких подложек для битуминозных мембран, которые преодолевали бы вышеупомянутые проблемы. Эти подложки должны быть весьма огнестойкими. Предпочтительно, чтобы они проходили стандартные испытания строительных материалов на воздействие внешнего огня, такие как EN 1187.

Эти подложки должны обладать механическими свойствами, которые необходимы и выгодны для производства и использования битуминозных мембран. В частности, они должны сочетать гибкость с высокой механической прочностью. Эти материалы должны иметь выгодные свойства при комнатной температуре и при высокой температуре. Более предпочтительно, чтобы они имели низкую деформацию, высокий модуль Юнга и высокую прочность на разрыв при высокой температуре. Эти подложки должны быть сворачиваемыми и пригодными для обработки в стандартном оборудовании при нормальной температуре, а также при высокой температуре.

Кроме того, эти подложки должны преодолевать проблемы обычных композитных подложек, такие как расслаивание, низкая совместимость с битумом, чрезмерная жесткость, низкая механическая прочность, раздражение кожи и проблемы со здоровьем и окружающей средой.

Еще одна проблема, лежащая в основе настоящего изобретения, состоит в том, чтобы предложить выгодные способы производства таких подложек, а также соответствующие битуминозные мембраны и их использование. Еще одной задачей

настоящего изобретения является предложить материалы, которые можно было бы получать относительно простыми способами с небольшим количеством стадий процесса.

Раскрытие изобретения

Неожиданно было обнаружено, что проблема, лежащая в основе настоящего изобретения, решается с помощью композитных подложек, битуминозных мембран, использования и способов в соответствии с формулой изобретения. Дополнительные варианты осуществления настоящего изобретения кратко изложены в описании.

Предметом настоящего изобретения является пористая композитная подложка для производства битуминозных мембран, содержащая

первый слой нетканого материала и второй слой нетканого материала, которые содержат полиэфирные волокна, и

промежуточный слой нетканого материала, содержащий органические огнестойкие волокна, в котором температура горения органических огнестойких волокон составляет по меньшей мере 500°C, и/или предельный кислородный индекс (LOI) органических огнестойких волокон составляет по меньшей мере 25%,

при этом композитная подложка механически уплотнена.

Подложка является композитной, поскольку первый и второй слой нетканого материала содержат волокна, отличные от промежуточного слоя нетканого материала.

Эта подложка применима для производства битуминозных мембран, потому что она может быть пропитана расплавленным битумом при температуре приблизительно 180°C. В основном она является механически стабильной и не теряет своей целостности при такой высокой температуре. Эта композитная подложка также пригодна для пропитки битумом. Она является пористой, и таким образом не формирует закрытую пленку.

Композитная подложка содержит по меньшей мере три различных нетканых слоя, которые уложены друг на друга. Первый и второй нетканые слои содержат полиэфирные волокна. Хотя полиэфирные волокна обладают относительно высокой термостойкостью, они не являются «органическими огнестойкими волокнами», присутствующими в промежуточном слое.

Промежуточный слой нетканого материала, содержащий органические огнестойкие волокна, располагается между первым и вторым неткаными слоями. Промежуточный слой содержит органические огнестойкие волокна. В соответствии с настоящим раскрытием «огнестойкий» относится к материалу, с помощью которого пламя и горение замедляются, прекращаются или предотвращаются. Огнестойкость может быть неотъемлемым свойством волокон или может быть придана волокнам специальной обработкой, например, пропиткой поверхности волокна огнестойким агентом. Предпочтительно, чтобы волокна были изначально огнестойкими, потому что такое неотъемлемое свойство обычно является более постоянным. Это является выгодным для применений в строительстве, в которых битуминозные мембраны обычно используются в течение очень длительных периодов времени, в диапазоне многих лет.

Первый, второй и промежуточный слои в композитной подложке представляют

собой нетканые слои. В соответствии с общим определением в технической области ISO 9092 нетканый материал представляет собой лист из волокон или непрерывных волокон, который был сформирован в полотно любым образом и связан вместе любым способом за исключением переплетения или вязания. Предпочтительно, чтобы волокна, формирующие нетканый материал, ориентировались случайным образом. Предпочтительно, они связываются трением, когезией и/или адгезией. Предпочтительно, количество волокон в нетканом материале составляет по меньшей мере 60 мас.%, более предпочтительно - по меньшей мере 80 мас.%. Нетканый материал не является бумагой. В частности, он не содержит больших количеств целлюлозы, таких как более 10 или более 50 мас.%.

В целом композитная подложка представляет собой листовой ламинат. На ее поперечном сечении промежуточный слой располагается между первым и вторым слоями. Композитная подложка может содержать дополнительные слои. Предпочтительно, но не обязательно, чтобы промежуточный слой нетканого материала находился в непосредственном контакте с первым слоем нетканого материала и/или вторым слоем нетканого материала.

Композитная подложка может быть изготовлена из различных слоев нетканого материала, которые объединяются и связываются друг с другом. Альтернативно предшественники полотен и/или предварительно сформированные нетканые материалы могут быть объединены и связаны друг с другом. Нет необходимости в том, чтобы разные слои нетканого материала в композитной подложке имели дискретные границы. Вместо этого слои могут содержать области, в которых волокнистые материалы из соседних слоев проникают друг в друга. Фактически, такая структура может быть предпочтительной для плотного соединения соседних слоев, предотвращая тем самым расслаивание. Тем не менее, первый, второй и промежуточный слои представляют собой разные слои, которые можно четко различить на поперечном сечении.

Промежуточный слой содержит огнестойкие волокна и придает композитной подложке свойства противопожарного барьера. Таким образом, композитная подложка в целом, а также битуминозная мембрана, содержащая такую композитную подложку, могут действовать как противопожарный барьер. В технической области строительных материалов это является выгодным, поскольку позволяет избежать распространения огня. Противопожарный барьер может предотвращать или замедлять дальнейшее развитие возгорания. Функция противопожарного барьера является особенно выгодной в битуминозной мембране, потому что горячий битум может плавиться в присутствии огня и течь или капать внутрь здания, вызывая тем самым распространение огня. Для создания эффективного и надежного противопожарного барьера важно, чтобы такой материал был механически устойчивым и не образовывал дыр или трещин. В случае пожара с внешней стороны мембраны с отверстиями или другими повреждениями могут не предотвратить попадание горячего битума внутрь здания. Таким образом, важно, чтобы такие кровельные материалы не только обеспечивали эффективный противопожарный барьер, но также были механически очень устойчивыми при низких и высоких температурах.

Стойкость кровельных материалов к внешнему воздействию огня может быть определена с помощью стандартизированных тестов, например, EN 1187.

Для обеспечения сильного противопожарного барьера предпочтительно, чтобы доля органических огнестойких волокон в промежуточном слое нетканого материала была относительно высокой. Предпочтительно, чтобы все волокна в промежуточном слое были органическими огнестойкими волокнами. В других вариантах осуществления по меньшей мере 70%, по меньшей мере 80% или по меньшей мере 90% по массе всех волокон в промежуточном слое представляют собой органические огнестойкие волокна. Предпочтительно, чтобы в промежуточном слое не присутствовали неорганические огнестойкие волокна. В дополнение к этому, промежуточный слой может содержать связующее вещество или другие неволоконистые добавки. В другом варианте осуществления промежуточный слой состоит из органических огнестойких волокон.

Органические огнестойкие волокна в промежуточном слое являются основанными на углероде. Они не являются неорганическими, такими как стеклянные или кремнеземные волокна. Предпочтительно, чтобы они были по своей природе огнестойкими, т.е. благодаря их волоконистому полимерному материалу, а не только благодаря огнестойкому покрытию или добавкам. Предпочтительно, органические огнестойкие волокна частично карбонизированы, так что они имеют относительно высокое содержание углерода.

Волокна, изготовленные из органических огнестойких полимеров, обладают относительно хорошими огнестойкими свойствами, так что они применимы для производства огнезащитных тканей. Однако они также могут иметь более высокую эластичность и/или меньшую жесткость, чем неорганические волокна. Соответственно, они могут способствовать эластичности и гибкости композитной подложки. В отличие от этого, неорганические волокна, такие как стеклянные волокна, не являются эластичными, и изготовленные из них противопожарные барьеры придают композитной подложке нежелательную высокую жесткость.

Предельный кислородный индекс (LOI) органических огнестойких волокон составляет по меньшей мере 25%, предпочтительно - по меньшей мере 27% или даже по меньшей мере 28%. Предпочтительно, значение LOI находится в диапазоне 25-45%, и особенно предпочтительно - 28-35%. LOI представляет собой минимальную концентрацию кислорода, выраженную как процент, которая поддерживает горение полимера. Он измеряется путем пропускания смеси кислорода и азота над горящим образцом и снижения уровня кислорода до достижения критического уровня. Значения LOI обычно указываются в об.% и могут быть определены с помощью стандартизированных тестов, таких как ISO 4589. Высокие значения LOI характерны для высокоэффективных огнестойких волокон, таких как модакриловые волокна, которые имеют LOI приблизительно 29-30%.

Предпочтительно, температура горения органических огнестойких волокон составляет по меньшей мере 500°C, более предпочтительно - по меньшей мере 600°C.

Например, температура горения может быть определена в соответствии со стандартом ASTM D 3814. Высокие температуры горения характерны для высокоэффективных огнестойких волокон. Предпочтительно, температура горения органических огнестойких волокон составляет по меньшей мере 600°C , а предельный кислородный индекс (LOI) - по меньшей мере 28%.

Предпочтительно, органические огнестойкие волокна имеют относительно высокую температуру плавления (T_M), составляющую по меньшей мере 200°C , более предпочтительно - по меньшей мере 220°C . Это является выгодным, потому что органические огнестойкие волокна не плавятся при использовании в композитной подложке для изготовления битумных мембран при температуре вплоть до 200°C .

Предпочтительно, органические огнестойкие волокна не плавятся перед пиролизом. Такие волокна известны как обугливающиеся волокна. Предпочтительно, температура плавления T_M равна, больше или незначительно ниже температуры пиролиза T_P . Предпочтительно, разница $T_P - T_M$ составляет менее 50°C , более предпочтительно менее 30°C . Предпочтительно, T_M и/или T_P определяются в соответствии со стандартами ASTM D276-00a или ISO/TR 11827:2012(E). Такие огнестойкие волокна пиролизуются в случае пожара и сохраняют свою основную волокнистую структуру. В случае пожара пиролизованные огнестойкие волокна могут стабилизировать мембрану, когда битум плавится около 180°C . Оставшиеся волокнистые структуры обеспечивают барьер и препятствуют тому, чтобы расплавленный битум тек и капал в здание. В этом отношении использование модакриловых волокон является весьма предпочтительным, поскольку они представляют собой обугливающиеся волокна, имеющие $T_M > 240^{\circ}\text{C}$ и $T_P 273^{\circ}\text{C}$.

С другой стороны, если огнезащитные волокна в битумной мембране расплавятся, вся структура разрушится. В этом случае не будет остаточного барьера против распространения огня, и горячий или горящий расплавленный состав может попасть в здание. Поэтому нежелательно, чтобы температура плавления или разложения была значительно ниже температуры пиролиза. Предпочтительно, чтобы разница $T_P - T_M$ не превышала 100°C . Например, огнестойкий полиэстер, который производится путем включения в волокна антипиреновых добавок, имеет температуру плавления приблизительно 255°C и значительно более высокую температуру пиролиза, составляющую приблизительно $420-488^{\circ}\text{C}$. Такие волокна обычно плавятся в случае пожара, так что битумная мембрана полностью разрушается.

Предпочтительно, чтобы огнестойкие волокна обладали относительно высокой гибкостью и/или эластичностью. Таким образом, они предпочтительно не являются жесткими. Это является выгодным для приложений битуминозных мембран. Относительно тонкие мембраны должны быть достаточно гибкими, чтобы их можно было сворачивать или раскатывать. Кроме того, битуминозные мембраны обычно адаптируются к конструкциям или строительным площадкам, которые имеют края и неровные поверхности. Определенная степень гибкости также является выгодной в процессе пропитки битумом, в котором композитные подложки проходят через производственную

линию, которая включает в себя ванну с горячим битумом, со стандартным оборудованием под действием сил напряжения и деформации. Если композитная подложка является жесткой, вероятность того, что она будет повреждена в таком процессе, возрастает. По этим причинам трудно обрабатывать огнестойкие стекловолокна, которые являются жесткими и неэластичными, в таких композитных подложках и битуминозных мембранах.

Предпочтительно, удлинение при разрыве огнезащитных волокон, измеренное при 25°C, составляет по меньшей мере 10%, более предпочтительно - по меньшей мере 20%. Предпочтительно, удлинение при разрыве составляет от 10% до 60%, особенно предпочтительно от 20% до 50%. Волокна, имеющие удлинение при разрыве ниже 10%, являются относительно жесткими, и поэтому менее желательны. Предпочтительно, начальный модуль упругости волокон составляет 5-15 Н/текс. Волокна, имеющие начальный модуль упругости выше 15 Н/текс, требуют относительно высокого усилия для растяжения, что менее желательно. Волокна, имеющие очень низкий начальный модуль упругости, имеют относительно низкую структурную стабильность, и также менее желательны. Например, модакриловые волокна имеют удлинение при разрыве около 34% и начальный модуль упругости 8,8 Н/текс, и являются таким образом весьма подходящими. Свойства при растяжении, такие как удлинение при разрыве и начальный модуль упругости, могут быть определены с помощью стандартных методов испытаний, предпочтительно - DIN ISO EN 5079:1996-02 или ASTM D3822/D3822M-14(2020).

Предпочтительно, температура размягчения T_G (температура стеклования) огнестойких волокон составляет менее 150°C, более предпочтительно - менее 100°C, и предпочтительно определяется методом DSC, например, в соответствии с ASTM E 1356 или 11357. Это является выгодным, потому что обычно низкая T_G коррелирует с гибкостью. В отличие от этого, волокна, имеющие высокую T_G , имеют тенденцию быть относительно жесткими.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения огнестойкие волокна не являются арамидными волокнами, такими как метаарамидные, параарамидные и кевларовые волокна. Арамидные волокна имеют температуру размягчения приблизительно 275°C (метаарамид) или 340°C (параарамид). Соответственно, они являются относительно жесткими при комнатной температуре и даже при 180°C, при которой битуминозные мембраны производятся и используются. Таким образом, механические свойства композитных подложек, содержащих арамидные волокна, не являются оптимальными для производства битуминозных мембран. Также относительно сложно сформировать нетканый материал из относительно жестких волокон арамида стандартными методами, такими как прочесывание, иглопробивание и резка.

Органические огнестойкие волокна могут содержать органические волокнистые полимеры, выбираемые из модакрила, полиакрилонитрила (PAN), полифениленбензобисоксазола (PBO), полибензимидазола (PBI) и/или меламина. Эти волокнистые исходные материалы могут, как правило, обеспечивать текстильные изделия

с хорошими противопожарными свойствами. Кроме того, они характеризуются относительно высокой температурой горения и LOI.

В одном конкретном варианте осуществления волокна представляют собой модакриловые волокна и/или полиакрилонитриловые волокна. Такие негорючие волокна имеют превосходные огнестойкие свойства и могут обеспечивать эффективные противопожарные барьеры. Они особенно выгодны, потому что они пиролизуются и не плавятся в случае пожара.

В наиболее предпочтительном варианте осуществления волокна представляют собой модакриловые волокна. Модакрил представляет собой модифицированный акриловый волокнистый сополимер, который состоит из мономера акрилонитрила в количестве менее 85%, но по меньшей мере 35 мас.%. Типичными сомономерами являются галогенированные виниловые или винилиденовые мономеры, особенно винилхлорид, винилиденхлорид или винилбромид. Модакриловые волокна являются коммерчески доступными, например, от компании Kaneka, Япония или Fushon Rayva Fiber Ltd., Китай. Предпочтительно, модакриловые волокна могут быть охарактеризованы, как описано в стандарте ASTM D276-00a. Модакриловые волокна являются особенно подходящими, потому что они обычно пиролизуются (карбонизируются), но не плавятся в присутствии огня. Например, стандарт ASTM D276-00a указывает, что модакриловые волокна не плавятся. В соответствии с настоящим изобретением было обнаружено, что они придают композитной подложке не только высокую огнестойкость, но также благоприятные механические свойства при низких и высоких температурах. Композитная подложка, содержащая такой волокнистый слой, может быть гибкой, но в то же время иметь высокую механическую стабильность при низких и высоких температурах.

В одном предпочтительном варианте осуществления органические огнестойкие волокна карбонизируются (пиролизуются) в присутствии огня, например, при температуре выше 200°C, или выше 250°C, или даже при более высокой температуре. Такие волокна отличаются тем, что они еще не плавятся при такой температуре, но вместо этого карбонизируются в твердом состоянии. Таким образом, они могут сохранять свою основную структуру и обеспечивать противопожарный барьер в битуминозной мембране.

В одном конкретном варианте осуществления органические огнестойкие волокна были частично карбонизированы (предварительно карбонизированы) перед изготовлением композитной подложки. В таком способе массовая доля углерода увеличивается, тогда как доля других элементов уменьшается. В этом варианте осуществления волокна-предшественники предпочтительно представляют собой полиакрилонитрил или вискозу. Такие частично карбонизированные волокна являются органическими волокнами, поскольку они не состоят на 100% из углерода и не являются углеродными волокнами. Такие предварительно карбонизированные волокна могут иметь относительно высокие температуры плавления или вообще не плавиться в присутствии огня. В определенной степени такие предварительно карбонизированные волокна могут сохранять механические свойства полимерных прекурсоров, таких как гибкость,

эластичность и стойкость к механическим воздействиям.

Однако в предпочтительном варианте осуществления органические огнестойкие волокна не подвергались частичной карбонизации (предварительной карбонизации) перед изготовлением композитной подложки. Это может быть выгодно, поскольку огнестойкие волокна могут стать менее гибкими и эластичными во время предварительной карбонизации, что может быть нежелательно для приложений битуминозных мембран.

Первый и второй нетканые слои содержат полиэфирные волокна. Сложные полиэфиры являются применимыми, потому что они могут быть очень устойчивыми при температурах приблизительно 200°C. В дополнение к этому, первый и второй нетканые слои не должны содержать волокна, которые плавятся или размягчаются при 200°C или ниже. Однако первый и/или второй слой может содержать другие волокна, которые являются относительно устойчивыми при высокой температуре, например полиамидные волокна или натуральные волокна.

В одном предпочтительном варианте осуществления первый и/или второй слой нетканого материала, предпочтительно - оба слоя, содержат только волокна из полиэстера. Альтернативно они могут содержать некоторую долю других волокон, например менее 50%, менее 20% или менее 10 мас.% от всех волокон в соответствующем слое. Как и промежуточный слой, первый и второй нетканые слои могут содержать добавки и могут быть пропитаны связующим веществом.

В одном предпочтительном варианте осуществления волокнистым материалом первого и/или второго слоя нетканого материала, и более предпочтительно - обоих слоев, является только полиэстер. Полиэстеры могут быть выбраны из полиэтилентерефталата, полибутилентерефталата и сополимеров полиэстера. Однако очень предпочтительно, чтобы полиэстер был полиэтилентерефталатом (PET). Этот волокнистый полимер особенно подходит для битуминозных мембран и строительных материалов, поскольку он обладает высокой термостойкостью и механической стабильностью. В соответствии с настоящим изобретением было обнаружено, что комбинация первого и второго слоев нетканого полиэтилентерефталата с промежуточным слоем огнестойкого волокна обеспечивает композитные подложки для битуминозных мембран с превосходными свойствами в стандартных применениях.

Волокна в нетканом композитном материале могут быть волокнами, полученными методом фильерного прядения, прядением из расплава или штапельными волокнами. В одном предпочтительном варианте осуществления полимерные волокна и/или огнестойкие волокна представляют собой штапельные волокна. Композитная подложка из штапельных волокон может быть легко получена и имеет выгодные свойства. Штапельные волокна могут быть обработаны и уложены в нетканый материал обычными средствами, такими как прочесывание, и уплотнены. Предпочтительно, длина штапельных волокон составляет 20-200 мм, более предпочтительно - 60-100 мм.

Первый, второй и промежуточный слои могут быть предварительно объединены или объединены перед их укладкой друг на друга, чтобы сформировать композитную

подложку или прекурсор ламината. Предпочтительно, нетканые слои предварительно уплотняются перед формированием композита, предпочтительно - механическим способом, более предпочтительно - путем предварительного иглопробивания или гидросплетения. В одном предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один из слоев нетканого материала, особенно первый и второй нетканые слои, обеспечивается в форме изготовленных по технологии спанбонд нетканых материалов из непрерывных спряденных нитей, которые также могут быть предварительно механически уплотнены, особенно посредством предварительного иглопробивания.

Нетканые слои, опционально в комбинации с дополнительными слоями или компонентами, укладываются друг на друга с образованием ламината. Затем ламинат уплотняется механически и, опционально, также другими средствами. Предпочтительно, ламинат уплотняется механически посредством иглопробивания или гидросплетения.

Предпочтительно, композитная подложка подвергается термическому уплотнению, предпочтительно - при температуре, при которой по меньшей мере некоторые из волокон размягчаются и таким образом связываются когезионно.

Пористая композитная подложка является подходящей для производства битуминозных мембран. Благодаря ее пористости, она является подходящей для пропитки расплавленным битумом. Термин «пористая» означает, что жидкость, такая как расплавленный битум, может проникать в поры композитной подложки. Жидкость может проходить через пористую композитную подложку от одной плоской поверхности к другой плоской поверхности. Соответственно, битум может заполнять поры композитной подложки, что приводит к плотному соединению после затвердевания. Пористость или доля пустот представляет собой меру пустого пространства в материале, то есть доля объема пустот от общего объема в процентах от 0% до 100%. Предпочтительно, доля пустот в нетканом носителе и/или нетканом материале перед пропиткой связующим составляет 60-95%, более предпочтительно - 75-93%, и наиболее предпочтительно - 80-90%. Пористость может быть вычислена по весу и плотности продукта и известным плотностям компонентов. Предпочтительно, средний диаметр пор составляет 50-300 мкм, более предпочтительно - 80-200 мкм, как определено в стандарте DIN ISO 9073-5:2008.

В отличие от этого, композитная подложка не является закрытой пленкой, то есть твердой частью без пор. Твердая часть без пор, например, термоформованная (прессованная) часть, описанная в патентном документе WO2013/064859, не подходит для пропитки битумом и формирования битуминозных мембран. На нее можно только нанести покрытие, но в этом случае не будет тесной связи битума с композитной подложкой, описанной выше. Композитная подложка в соответствии с настоящим изобретением не подвергается термоформованию. Когда связующее вещество добавляется к композитной подложке по настоящему изобретению, его количество настолько мало, что объединенная связующим веществом композитная подложка остается пористой.

В одном предпочтительном варианте осуществления основной вес первого и/или второго слоя нетканого материала составляет от 20 до 200 г/м², более предпочтительно -

от 30 до 120 г/м², и особенно предпочтительно - от 50 до 100 г/м², и/или основной вес промежуточного слоя составляет от 5 до 100 г/м², более предпочтительно - от 10 до 50 г/м², и особенно предпочтительно - от 15 до 40 г/м².

Предпочтительно, линейная плотность волокон первого и второго слоя нетканого материала и/или промежуточного слоя нетканого материала составляет от 0,5 до 20 децтекс, более предпочтительно - от 1 до 10 децтекс, и особенно предпочтительно - 2-6 децтекс. Было обнаружено, что нетканые материалы из волокон в этих диапазонах диаметров обеспечивают соответствующую прочность и гибкость подложкам и битуминозным мембранам. Кроме того, было обнаружено, что огнестойкие волокна с такими диаметрами волокон придают превосходные огнестойкие свойства композитным подложкам.

В соответствии с настоящим изобретением было обнаружено, что может быть получена композитная подложка с очень выгодными свойствами, которая состоит из первого и второго слоев нетканого материала, промежуточного слоя нетканого материала и опционально неорганических армирующих волокон. Было обнаружено, что этих слоев и волокон по существу достаточно для обеспечения подложки для битуминозной мембраны, имеющей превосходную огнестойкость, а также хорошие механические свойства. Поэтому предпочтительно, чтобы композитная подложка не содержала дополнительных слоев, особенно других слоев нетканого материала или других слоев, которые не являются слоями нетканого материала.

В технологии формования нетканых материалов слой желаемой толщины может быть получен путем многократной укладки волокон друг на друга, опционально с последующим промежуточным предварительным уплотнением. Слой нетканого материала композитной подложки в соответствии с настоящим изобретением может быть сформирован с помощью таких методик, и тем не менее считается единственным слоем нетканого материала. Кроме того, каждый слой нетканого материала композитной подложки может содержать градиент или другие пространственные вариации состава.

Композитная подложка может содержать по меньшей мере один дополнительный слой, например один, два или три дополнительных слоя. Дополнительный слой может располагаться между первым и вторым неткаными слоями или на другой стороне первого и/или второго слоев нетканого материала. Такие дополнительные слои могут придавать композиту желаемые свойства, такие как более высокая прочность или желаемая функциональность. Однако предпочтительно, чтобы первый и второй нетканые слои представляли собой наружные поверхности композитной подложки, то есть листового материала. Это выгодно, поскольку первый и второй нетканые полиэфирные материалы можно эффективно пропитать битумом.

В одном предпочтительном варианте осуществления композитная подложка содержит неорганические армирующие волокна. В одном предпочтительном варианте осуществления неорганические армирующие волокна представляют собой стекловолокно. Однако они также могут состоять из других неорганических материалов, таких как

кремнезем или минеральные волокна. Стекловолокно является особенно предпочтительным, поскольку оно легкодоступно и широко используется в области техники битуминозных мембран для увеличения механической прочности.

Неорганические армирующие волокна могут находиться в любом месте композитной подложки, что увеличивает общую механическую стабильность. Например, они могут быть включены в первый и/или второй слой нетканого материала. Кроме того, неорганические армирующие волокна могут быть частью промежуточного слоя. В этих вариантах осуществления количество неорганических армирующих волокон в первом, втором или промежуточном слое должно быть относительно низким, чтобы можно было сохранить другие основные свойства этих слоев. Соответственно, доля неорганических армирующих волокон в нетканом слое должна быть не более 20 мас.%, предпочтительно - менее 10 мас.%, например от 1 до 20 мас.%. В одном предпочтительном варианте осуществления нетканые слои композитной подложки не содержат неорганических армирующих волокон.

В другом предпочтительном варианте осуществления композитная подложка содержит неорганические армирующие волокна, которые формируют отдельный слой, или которые включаются в отдельный слой, который не является первым, вторым или промежуточным слоем. В одном предпочтительном варианте осуществления композитная подложка содержит добавочный слой неорганических армирующих волокон. Добавочный слой неорганических армирующих волокон может быть нетканым материалом, тканым материалом, сеткой или грубым холстом, или слоем волокон и/или нитей, которые не связаны друг с другом.

В одном предпочтительном варианте осуществления неорганические армирующие волокна не имеют такой формы, чтобы они покрывали всю площадь подложки. Например, сетки, грубые холсты или выровненные нити содержат области, в которых они не покрывают подложку, в противоположность нетканым материалам из минерального волокна. Необязательно, чтобы такие неорганические волокна покрывали всю площадь, потому что функцию противопожарного барьера обеспечивает промежуточный слой.

В наиболее предпочтительном варианте осуществления неорганические армирующие волокна присутствуют в форме нитей, особенно нитей из стекловолокна. Предпочтительно, эти нити выровнены друг с другом, предпочтительно - параллельно. Выравнивание означает, что нити укладываются или располагаются случайным образом. Это является выгодным, потому что механическая прочность композитной подложки может быть сильно увеличена с помощью таких нитей, особенно когда они включаются в направленной, случайной компоновке. Кроме того, нити не выделяют мелких частиц, что позволяет избежать раздражения кожи, проблем со здоровьем и экологических проблем, присущих стеклянным штапельным волокнам и нетканым материалам.

В одном предпочтительном варианте осуществления дополнительный слой содержит параллельные нити из неорганических армирующих волокон. Предпочтительно,

эти нити являются по существу прямыми. Предпочтительно, эти параллельные нити выровнены в машинном направлении. Это является выгодным, поскольку такие нити обеспечивают высокую прочность для композитной подложки в машинном направлении, тогда как они могут подаваться в композит из фильер в процессе производства с использованием стандартного оборудования. Такой процесс производства более удобен, чем введение целых стеклянных слоев, таких как нетканые материалы или грубые холсты, обращение с которыми затруднительно из-за их жесткости. Хотя параллельные нити обычно не выравниваются друг с другом, множество таких выровненных нитей или нитей, выровненных в другой форме, можно считать слоем в соответствии с этим описанием. Такие выровненные нити также могут быть включены в первый или второй слой или в промежуточный слой.

В одном предпочтительном варианте осуществления композитная подложка содержит ровно четыре слоя, а именно первый и второй слой, промежуточный слой и дополнительный слой неорганических армирующих волокон, особенно в виде выровненных нитей. Предпочтительно, неорганические армирующие волокна помещаются между промежуточным слоем и первым слоем нетканого материала и/или между промежуточным слоем и вторым слоем нетканого материала. В другом предпочтительном варианте осуществления имеется два, три или больше слоев неорганических армирующих волокон.

В одном предпочтительном варианте осуществления композитная подложка, которая опционально содержит неорганические армирующие волокна, механически уплотняется, по меньшей мере частично посредством иглопробивания. Иглопробивание представляет собой процесс уплотнения нетканых материалов, в котором предварительно сформированное волокнистое полотно механически запутывается многократным проникновением зазубренных иглол. Этот процесс выполняется на плоскоткацком станке. В другом предпочтительном варианте осуществления композитная подложка механически уплотняется с помощью гидропереплетения. При этом предварительно сформованное волокнистое полотно подвергается воздействию водяных струй под высоким давлением. Кроме того, предпочтительно, чтобы механическое уплотнение обеспечивалось путем термосвязывания, например, с помощью каландровых валков. При этом волокнистое полотно пропускается через пару нагреваемых валков, прижатых друг к другу.

В одном предпочтительном варианте осуществления композитная подложка связывается связующим веществом. Связующее вещество представляет собой клейкое вещество, которое связывает вместе волокна в нетканых материалах. Связующее вещество может быть термопластом, отверждаемым связующим веществом и/или термореактивным связующим веществом. Связующее вещество может быть латексным связующим веществом или расплавленным клейким веществом. Связующее вещество может быть обычным связующим веществом для данной области техники, таким как акриловое, стирол-бутадиеновое, стиролакриловое, меламиновое, полиуретановое или силиконовое

связующее вещество; термореактивной смолой, такой как эпоксидная смола, полиэстер, мочевиноформальдегид, меламиновая или алкидная смола, или натуральным связующим веществом, таким как крахмал, натуральный каучук или белковое связующее вещество. Предпочтительно, чтобы связующее вещество было сшитым, потому что такие связующие обычно имеют более высокую стабильность при высокой температуре. Предпочтительно, связующее является отверждаемым и консолидируется после пропитки на стадии отверждения, которая может осуществляться под действием тепла, излучения или других средств. В одном предпочтительном варианте осуществления связующее вещество выбирается из акриловых связующих веществ, таких как стиролакриловое связующее, и меламиновых связующих веществ, таких как меламиноформальдегид.

Предпочтительно, загрузка связующего вещества (масса в сухом состоянии) на композитной подложке (без связующего вещества) составляет от 1 до 30%, более предпочтительно - от 5 до 25%, и наиболее предпочтительно - от 5 до 15 мас.%. Загрузка предпочтительно может быть определена путем сравнения веса подложки без связующего вещества с весом после пропитки связующим веществом, отверждения и сушки.

В одном предпочтительном варианте осуществления композитная подложка содержит

(А) первый слой нетканого материала из полиэстерного волокна,

(В) промежуточный слой нетканого материала, содержащий органические огнестойкие волокна, предпочтительно - модакриловые и/или полиакрилонитриловые волокна, которые могут быть частично карбонизированными,

(С) второй слой нетканого материала из полиэстерного волокна, и

(D) дополнительный слой, содержащий неорганические армирующие волокна в форме параллельных нитей, который предпочтительно помещается между промежуточным слоем и первым и/или вторым слоем нетканого материала,

причем композитная подложка механически уплотняется, предпочтительно - посредством иглопробивания, связывается связующим веществом и имеет основной вес 100-600 г/м².

Неожиданно было обнаружено, что композитная подложка по настоящему изобретению обеспечивает новую и уникальную комбинацию полезных свойств. С одной стороны, слой нетканого материала из органических огнестойких волокон придает композитной подложке превосходные огнестойкие свойства. Композитный материал также имеет полезные механические свойства при комнатной температуре, такие как высокая стабильность и гибкость, что делает его пригодным для стандартных применений и обработки. Механические свойства при комнатной температуре могут быть приблизительно сопоставимыми с композитной подложкой, в которой органические огнестойкие волокна заменены дополнительным полиэстером.

Однако, к удивлению авторов настоящего изобретения, было обнаружено, что эта композитная подложка имеет не только сопоставимые, но и превосходящие механические свойства при высокой температуре. В частности, было обнаружено, что композитная

подложка имеет превосходную механическую стабильность при температуре приблизительно 180°C по сравнению с соответствующей композитной подложкой без органических огнестойких волокон. Например, повышается деформация при горячем растяжении и максимальная прочность на разрыв при высокой температуре. Это было неожиданным, поскольку огнестойкие волокна обычно включают в такие композитные подложки для придания материалу огнестойкости, но не для улучшения других свойств при высокой температуре. Высокая механическая прочность при высокой температуре чрезвычайно важна для производства битуминозных мембран, поскольку для обработки таких нетканых материалов в ванне с расплавленным битумом при температуре около 180°C требуются высокая целостность и стабильность. В этом процессе тонкие нетканые подложки разматываются и перемещаются через ванну с горячим битумом с последующей сушкой и прокаткой. Композитные подложки должны выдерживать такие суровые температурные условия в сочетании с механическими напряжениями так, чтобы не было повреждений. Благодаря высокой стабильности при высоких температурах, этот композит может применяться для создания однородных, неповрежденных и стабильных битуминозных мембран с помощью стандартного оборудования в стандартных условиях.

Композитная подложка по настоящему изобретению обеспечивает эффективный противопожарный барьер. Предпочтительно, композитная подложка проходит стандартные испытания строительных и кровельных материалов на функцию противопожарного барьера. В одном предпочтительном варианте осуществления композитная подложка проходит испытание кровли на воздействие внешнего огня в соответствии со стандартом EN 1187 (тест 1 и/или 2).

Предпочтительно, основной вес промежуточного слоя составляет от 5 до 100 г/м², более предпочтительно - от 10 до 50 г/м², и особенно предпочтительно - от 15 до 40 г/м². Было обнаружено, что эффективный противопожарный барьер может быть обеспечен таким относительно легким промежуточным слоем из нетканого материала.

В одном предпочтительном варианте осуществления композитная подложка имеет основной вес 80-800 г/м², более предпочтительно - 100-500 г/м², и особенно предпочтительно - 120-300 г/м². Было обнаружено, что такие композитные подложки могут обеспечивать битуминозным мембранам свойства эффективного противопожарного барьера в сочетании с выгодными механическими свойствами.

Предпочтительно, толщина композитной подложки составляет 0,25-6 мм, более предпочтительно 0,5-4 мм, и особенно предпочтительно - 0,8-2 мм, что определяется в соответствии со стандартом DIN EN ISO 9073-2, 1997, раздел 5.1, обычные нетканые материалы.

В одном предпочтительном варианте осуществления композитная подложка имеет деформацию при горячем растяжении при 180°C и 80 Н менее 5%, более предпочтительно менее 3% или менее 2%. Предпочтительно, деформация при горячем растяжении определяется с композитной подложкой, которая имеет основной вес 100-600 г/м², более предпочтительно - 150-450 г/м² или 150-250 г/м². Деформация при горячем растяжении

является индикатором механической стабильности. Неожиданно было обнаружено, что деформация композитной подложки при горячем растяжении является очень низкой. В частности, начальный модуль (модуль Юнга) при высокой температуре увеличивается, что является показателем жесткости материала. Таким образом, его можно выгодно использовать для производства битуминозных мембран с помощью стандартного оборудования в расплавленном битуме при высоких температурах. Кроме того, композитная подложка имеет высокую стабильность и целостность, когда она наносится на крышу стандартным способом, при котором битум размягчается горячим пламенем. Кроме того, высокая стабильность при высоких температурах указывает на то, что битуминозные мембраны остаются стабильными в течение длительных периодов времени при использовании в строительных и кровельных приложениях. Даже в умеренном климате температура крыши легко повышается до 100°C, например, когда солнце светит непосредственно на крышу. В жарких географических регионах и для особых применений, таких как металлические или черные крыши, температура может стать еще выше. Следовательно, высокая стабильность при высоких температурах также очень важна для строительных и кровельных приложений.

В одном предпочтительном варианте осуществления композитная подложка имеет максимальную прочность при растяжении при 180°C по меньшей мере 75 Н, предпочтительно - по меньшей мере 80 Н. Максимальная прочность при растяжении при высоких температурах также является важным показателем механической стабильности при высоких температурах. Высокая прочность на разрыв в горячем состоянии является выгодной, потому что композитные подложки и битуминозные мембраны могут подвергаться высокому напряжению во время процесса производства и во время использования в строительных и кровельных приложениях. Например, такие материалы могут быть согнуты для покрытия нерегулярных частей здания, приколачиваться гвоздями, зажиматься между другими частями или подвергаться нагрузкам и деформациям от внешних источников. Таким образом, важно, чтобы материал был очень устойчивым для того, чтобы избежать проколов, разрывов и т.п. Таким образом, высокая максимальная прочность при растяжении при высоких температурах указывает на то, что композитная подложка имеет выгодные свойства для строительных и кровельных приложений.

Предпочтительно, деформация при горячем растяжении и/или максимальная прочность при горячем растяжении определяются с помощью динамометра при 180°C с использованием по меньшей мере 5, предпочтительно - 10 или 20 тестовых образцов размером 50 мм (CD) x 180 мм (MD) каждый, при длине зажима 80 мм и скорости 100 мм/мин.

Предпочтительно, композитная подложка имеет высокую механическую стабильность при комнатной температуре (25°C). Предпочтительно, максимальная прочность при растяжении составляет по меньшей мере 300 Н/5 см, более предпочтительно - по меньшей мере 350 Н/5 см. Предпочтительно, пиковая удельная

прочность составляет по меньшей мере 0,15, более предпочтительно - по меньшей мере 0,2 декаН/5 см/г/м². Предпочтительно, относительное удлинение при разрыве составляет по меньшей мере 15%, более предпочтительно - по меньшей мере 30%, и предпочтительно находится в диапазоне 15-60%.

Если не указано иное, вышеупомянутые параметры, касающиеся механической стабильности, предпочтительно определяются в машинном направлении, более предпочтительно - в машинном направлении и поперечном направлении. Предпочтительно, такие свойства наблюдаются, когда композитная подложка имеет основной вес в диапазоне 100-600 г/м², более предпочтительно - 150-450 г/м², и наиболее предпочтительно - 150-250 г/м².

Как отмечалось выше, неожиданно было обнаружено, что композитная подложка в соответствии с настоящим изобретением обеспечивает не только противопожарный барьер, но также и выгодные механические свойства, которые являются благоприятными для производства и использования битуминозных мембран. В одном предпочтительном варианте осуществления максимальная прочность при растяжении при 180°C в машинном направлении и/или деформация при горячем растяжении композитной подложки при 180°C и 80 Н в машинном направлении является по меньшей мере такой же высокой, как и для сравнительной композитной подложки, в которой органические огнестойкие волокна заменены полиэфирными волокнами. Предпочтительно, максимальная прочность при растяжении и/или деформация при горячем растяжении при 180°C является по меньшей мере такой же высокой и, предпочтительно, по меньшей мере на 10% выше, чем для сравнительной композитной подложки. Эта сравнительная композитная подложка является идентичной композитной подложке в соответствии с настоящим изобретением, за исключением промежуточного слоя с органическими огнестойкими волокнами. Органические огнестойкие волокна заменяются полиэфирными волокнами, присутствующими в первом и втором нетканых слоях, так что композитная подложка в целом имеет тот же самый основной вес и структуру. Таким образом, различия механических свойств образца могут быть приписаны огнестойким волокнам.

Предметом настоящего изобретения также является битуминозная мембрана, содержащая композитную подложку в соответствии по меньшей мере с одним из предшествующих пунктов, пропитанную битумом. Битуминозная мембрана получается в ходе обычного процесса, в котором композитная подложка по настоящему изобретению, которая предпочтительно связана связующим веществом, пропитывается расплавленным битумом в ванне. Как правило, композитная подложка обеспечивается в форме рулона, раскатывается и пропускается через ванну с горячим битумом с последующим охлаждением и отверждением битума, приставшего к подложке. После отверждения битуминозную мембрану снова скручивают, чтобы ее можно было хранить, отправлять и доставлять на строительные площадки в рулонной форме. Битуминозные мембраны могут использоваться для строительных и кровельных приложений обычными способами. Как правило, битуминозные мембраны обеспечиваются в форме рулона, раскатываются,

подвергаются временному нагреванию пламенем для размягчения по меньшей мере битуминозной поверхности, укладываются на место нанесения, и в случае необходимости адаптируются к нерегулярным структурам места нанесения. Затем поверх битуминозных мембран укладывают дополнительные слои, такие как изоляционные слои или плитки. Способы применения битуминозных мембран в строительных приложениях стандартизированы в DIN V 20000-201.

Предметом настоящего изобретения также является здание или крыша, содержащие битуминозные мембраны в соответствии с настоящим изобретением. Битуминозные мембраны, здания и крыши по настоящему изобретению содержат раскрытые выше композитные подложки.

Предметом настоящего изобретения также является использование органических огнестойких волокон для улучшения механической прочности и/или стабильности размеров (предпочтительно - в машинном направлении) композитной подложки, которая содержит огнестойкие волокна, при температуре 150°C - 250°C.

Предпочтительно, настоящее изобретение относится к использованию композитной подложки, которая содержит огнестойкие волокна, для улучшения механической прочности и/или стабильности размеров (предпочтительно в машинном направлении) битуминозной мембраны при температуре 150°C - 250°C. Предпочтительно, использовать в композитной подложке промежуточный слой нетканого материала, который содержит органические огнестойкие волокна. Предметом настоящего изобретения также является использование композитной подложки в соответствии с настоящим изобретением для улучшения механической прочности битуминозной мембраны, особенно деформации при горячем растяжении при 180°C и 80 Н и/или максимальной прочности при растяжении при 180°C.

Предметом настоящего изобретения также является способ производства композитной подложки или битуминозной мембраны по любому из предшествующих пунктов, содержащий стадии

(а) обеспечения первого и второго слоев нетканого материала, или прекурсорного полотна и/или предварительно уплотненного слоя нетканого материала для формирования первого и/или второго слоев нетканого материала,

(b) обеспечения промежуточного слоя нетканого материала, или прекурсорного полотна и/или предварительно уплотненного нетканого материала для формирования промежуточного слоя,

(с) объединения слоев для получения ламината, и

(d) механического уплотнения ламината для получения композитной подложки.

Стадии (а) и (b) могут выполняться в любом порядке. В одном предпочтительном варианте осуществления все слои композитной подложки непрерывно подаются в одну производственную линию и объединяются на стадии (с) для получения ламината. Предпочтительно, чтобы все слои объединялись одновременно. Например, нетканые слои могут быть обеспечиваться в форме листов из размотанных рулонов. Альтернативно по

меньшей мере один из слоев может быть сформирован на другом слое путем осаждения волокон, таких как штапельные волокна или спряденные нити, в процессе скрепления прядением.

Однако предпочтительно обеспечивать слои в форме предварительно уплотненных нетканых материалов. В одном предпочтительном варианте осуществления промежуточный слой обеспечивается в предварительно иглопробитой форме. Было обнаружено, что такая предварительная обработка может обеспечить композитной подложке улучшенную стабильность и эффективные свойства противопожарного барьера.

Предпочтительно, способ представляет собой непрерывный процесс. Предпочтительно, чтобы все слои непрерывно подавались и объединялись на одной производственной линии. Если включаются неорганические армирующие волокна, предпочтительно, чтобы они также вводились и непрерывно подавались на той же самой производственной линии. Тем самым получается ламинат, который включает в себя неорганическое армирование. Например, армирующие волокна могут вводиться в форме параллельных нитей. Весьма предпочтительно, чтобы вся композитная подложка могла быть получена на одной производственной линии путем непрерывной подачи всех компонентов и их объединения, предпочтительно - одновременно, чтобы получить ламинат для последующего уплотнения. Ламинат может быть механически уплотнен на той же самой производственной линии. Предпочтительно, на той же производственной линии могут быть предусмотрены дополнительные средства уплотнения, такие как средства для пропитки связующим веществом или термического уплотнения, такие как каландровый блок. Соответственно, композитная подложка может быть получена в виде листового материала желаемой длины в форме рулона.

Промежуточный слой нетканого материала с органическими огнестойкими волокнами придает огнестойкость композитной подложке по настоящему изобретению. Следовательно, нет необходимости включать дополнительные огнестойкие добавки. В одном предпочтительном варианте осуществления композитная подложка не содержит дополнительных огнестойких добавок, таких как компоненты отделки волокон, неорганические наполнители или другие огнестойкие наполнители, дополнительных огнестойких слоев, таких как металлическая фольга, огнестойкие пленки или другие огнестойкие нетканые материалы, или огнестойких матричных полимеров, или огнестойких связующих добавок. В другом варианте осуществления настоящего изобретения огнестойкие свойства композитной подложки могут быть улучшены путем включения одной или нескольких таких добавок или дополнительного слоя.

Композитная подложка, битуминозные мембраны, использование и способы по настоящему изобретению решают проблему, лежащую в основе настоящего изобретения. Настоящее изобретение предлагает новую композитную подложку для битуминозных мембран, которая имеет высокую механическую стабильность при комнатной температуре и даже увеличенную механическую стабильность при высокой температуре. В то же самое время композитная подложка имеет превосходные свойства

противопожарного барьера. Композитный продукт может быть произведен с помощью относительно простого и эффективного процесса. Общая композитная структура не является склонной к расслаиванию. Композитная подложка имеет различные преимущества по сравнению с обычными композитными подложками, огнестойкость которых обеспечивается стекловолокном. Прежде всего, ее механические свойства намного лучше, потому что стекловолокно придает нежелательную жесткость материалу. Кроме того, можно избежать типичных известных проблем стекловолокна, таких как раздражение кожи, проблемы со здоровьем и высокие производственные затраты.

Особенно выгодно то, что деформация растяжения композитной подложки при высокой температуре является низкой, так что модуль Юнга имеет высокое значение. Таким образом, композитная подложка может быть обработана без проблем и повреждений при высокой температуре, и дополнительно может придать стабильность битуминозным мембранам в строительных и кровельных приложениях. Высокая механическая стабильность композитных подложек при высоких температурах обеспечивает возможность их обработки в стандартном оборудовании для производства битуминозных мембран, а также долговременную стабильность и целостность при использовании.

Иллюстративные варианты осуществления настоящего изобретения и его аспекты показаны на чертежах.

На Фиг. 1 и 2 представлены фотографии, на которых показаны характеристики композитных подложек по настоящему изобретению и сравнительных композитных подложек в огневом тесте кровли по EN 1187, как описано в рабочих примерах.

Примеры

Методы испытаний

Механические свойства при 180°C определялись путем испытания на растяжение, как описано в патентном документе US2008/0214716, при модифицированных условиях. Устойчивость к тепловой деформации нетканых материалов из PET характеризуется экспериментами по растягивающим напряжениям с разрывной машиной (динамометром) со встроенной термостатированной камерой при T=180°C. Для каждого измерения готовится 5 тестовых образцов размером 50 мм (CD) x 180 мм (MD) каждый. Зажимная длина составляет 80 мм, а скорость - 100 мм/мин. Удлинение нетканого материала определяется при 180°C с увеличением растягивающего усилия. Удлинение, определенное для этих 5 тестовых образцов, указывается для определенных растягивающих усилий. Динамометр измерял деформацию при горячем растяжении в MD при различных нагрузках: 10 Н, 30 Н, 50 Н и 80 Н, и максимальную прочность на растяжение для каждого образца.

Производство композитных подложек

Были произведены композитные подложки в соответствии с настоящим изобретением. Были исследованы их свойства по сравнению с обычными композитными подложками для битуминозных мембран. В примерах 1 и 2 были произведены

композитные подложки с четырьмя слоями, которые содержали один первый и один второй внешний слой нетканого материала из полиэстера, один промежуточный слой из органического огнестойкого волокна и один армирующий слой из стекловолокна в форме параллельных нитей. Волокнистые материалы и связующее вещество показаны в таблице 1. Композитная подложка была подготовлена с помощью способа, стадии и условия процесса которого показаны в нижеприведенной таблице 2. Нетканые слои были предварительно уплотнены, как показано в таблице 2. Эти слои были объединены в холстоукладчике, который является обычным устройством для производства нетканых ламинатов из прекурсорных материалов. Параллельные армирующие стеклянные нити вводились из средств подачи, в частности направляющих сопел, через которые направлялись разматываемые с бобин нити. Полученный ламинат уплотнялся иглопробиванием и термообработкой, а затем пропитывался акриловым связующим веществом и отверждался. Некоторые свойства композитных подложек и слоев показаны в таблице 3.

Таблица 1: Волокнистые материалы и связующие

	Компонент	химическое название	тонина	торговая марка, производитель
1	первый слой из волокон PET	переработанный PET	4,4 децитекс	R-PET, Freudenberg (Германия)
2	Промежуточный слой из огнестойких волокон	модакрил	3,3 децитекс	Семь модакриловых волокон Fushun Rayva Fiber Ltd. (Китай)
3	армирующие волокна	стеклянная нить	68 текс	Vetrotex, Saint Gobain (Франция)
4	второй слой волокон из PET	переработанный PET	4,4 децитекс	R-PET, Freudenberg (Германия)
5	Связующее для пропитки композита	стирол-акрил + меламинформальдегид		BASF (Германия)

Таблица 2: Стадии и условия процесса

предварительная обработка волокон и слоев				
1	Первый слой	прочесывание	холстоукладчик	предварительное иглопробивание
2	Промежуточный слой	прочесывание	холстоукладчик	предварительное иглопробивание вместе со слоем 1
3	армирующие волокна	стеклянные нити	расстояние между нитями 8 мм	
4	Второй слой	прочесывание	холстоукладчик	предварительное иглопробивание
обработка ламината				
	механическое уплотнение	иглопробивание	полная плотность 80 пробиваний/см ²	RB 38*

	термическое уплотнение	термообработка	термоотверждение	210°C
5	пропитка	Связующее	Акриловая смола	сухая добавка 16%
	отверждение смолы	Связующее	Акриловая смола	200°C

* обычные зазубренные иголки, расстояние 6,3 мм, размер 38

Таблица 3: Свойства композитных подложек и слоев

	Компонент	основной вес [г/м ²]	
		Пример 1	Пример 2
1	первый слой из волокон PET	61,2	79,5
2	Промежуточный слой из огнестойких волокон	21,6	28,0
3	армирующие волокна	8	8
4	второй слой из волокон PET	61,2	79,5
	связующее для пропитки композита (сухая добавка)	29	37
	композитная подложка (в целом)	181	232
		Пример 1	Пример 2
	пористость (доля пустот) [%]	84,9	84,9
	насыпная плотность [кг/м ³]	201,1	193,3
	Толщина [мм]	0,9	1,1

Механические свойства композитных подложек

Механические свойства композитных подложек примеров 1 и 2 были определены стандартными методами. Одновременно с этим были определены механические свойства обычных нетканых материалов с сопоставимой структурой и основным весом (сравнительные примеры 3 и 4). Образцы примеров 3 и 4 представляют собой нетканые материалы из полиэстера, армированные стекловолокном, которые коммерчески доступны под торговой маркой Texbond R от компании Freudenberg, Германия, и являются применимыми для изготовления битуминозных мембран. Сравнительные композитные подложки примеров 3 и 4 имеют полный основной вес 182 г/м² и 230 г/м² (см. таблицу 5), и имеют ту же самую структуру и состав, включая количество и тип связующего вещества и армирования, что и композитные подложки примеров 1 и 2, за исключением того, что огнестойкие волокна были заменены соответствующим количеством (21,6/28,0 г/м²) волокон PET, и были обработаны аналогичным способом производства. Свойства всех образцов были исследованы при комнатной температуре (25°C) и при 180°C. Способы, условия и результаты показаны в таблицах 4 и 5.

Таблица 4: Свойства нетканых материалов примера 1 и примера 3 (сравнительного)

	°C	Направление	Единица измерения	Пример 1	Пример 3 (сравн.)
масса на единицу площади	25	MD	г/м ²	181	182
	25	CD	г/м ²	178	182
максимальная прочность при растяжении	25	MD	Н/5 см	419	410
	25	CD	Н/5 см	359	357
пик прочности	25	MD	декаН/5 см/г/м ²	0,23	0,22
	25	CD	декаН/5 см/г/м ²	0,20	0,20
Удлинение при разрыве	25	MD	%	18	19
	25	CD	%	42	39
деформация при горячем растяжении при 10 Н	180	MD	%	0,25	0,25
деформация при горячем растяжении при 30 Н	180	MD		0,61	0,66
деформация при горячем растяжении при 50 Н	180	MD		0,99	1,26
деформация при горячем растяжении при 80 Н	180	MD		1,81	11,86
максимальная прочность при растяжении	180		Н	87	67

Таблица 5: Свойства нетканых материалов примера 2 и примера 4 (сравнительного)

	°C	Направление	Единица измерения	Пример 2	Пример 4 сравн.
масса на единицу площади	25	MD	г/м ²	225	230
	25	CD	г/м ²	220	230
максимальная прочность при растяжении	25	MD	Н/5 см	505	587
	25	CD	Н/5 см	495	486
пик прочности	25	MD	декаН/5 см/г/м ²	0,22	0,26
	25	CD	декаН/5 см/г/м ²	0,23	0,21
Удлинение при разрыве	25	MD	%	28	32
	25	CD	%	42	48
деформация при горячем растяжении при 10 Н	180	MD	%	0,19	0,19
деформация при горячем растяжении при 30 Н	180	MD		0,51	0,51
деформация при горячем растяжении при 50 Н	180	MD		0,85	0,86
деформация при горячем растяжении при 80 Н	180	MD		1,58	7,84
максимальная прочность при растяжении	180		Н	86	65

Эти результаты показывают, что механические свойства композитных подложек в соответствии с настоящим изобретением примеров 1 и 2 при комнатной температуре сопоставимы со сравнительными композитными подложками примеров 3 и 4. Все композитные подложки представляли собой гибкие листы, которые можно было легко сворачивать, раскатывать и перемещать. Свойства механической стабильности при комнатной температуре примерно одинаковы. Это демонстрирует, что введение

промежуточного слоя нетканого материала из органических огнестойких волокон не ухудшает стабильности при комнатной температуре. Неожиданно эти результаты также демонстрируют, что механическая стабильность при высокой температуре композитных подложек в соответствии с настоящим изобретением является значительно более высокой, чем у сравнительных композитных подложек. Как показано в таблицах 4 и 5, деформация при горячем растяжении образца в соответствии с настоящим изобретением является значительно более низкой при 180°C. В частности, увеличивается начальный модуль (модуль Юнга) при высокой температуре. Кроме того, максимальная прочность при растяжении является значительно более высокой при 180°C. Эти параметры являются важными показателями механической стабильности при высоких температурах. Низкая деформация при высоких температурах, особенно при высокой нагрузке, дает значительные преимущества в процессе пропитки битумом. В основном это означает, что материал в соответствии с настоящим изобретением сохраняет свою форму. Таким образом, его можно обрабатывать более легко и удобно, он имеет улучшенную обрабатываемость в стандартном оборудовании и может более равномерно пропитываться битумом. Все это приводит к выгодным свойствам битуминозных мембран, которые содержат такую термостойкую композитную подложку. Кроме того, эти битуминозные мембраны на стройплощадке или крыше являются более стабильными в размерах при высокой температуре. Кроме того, более высокая максимальная прочность при горячем растяжении показывает, что композитная подложка и битуминозная мембрана являются более стойкими к повреждениям в процессе производства и при использовании.

Свойства противопожарного барьера

Характеристики композитных подложек в соответствии с настоящим изобретением были исследованы в ходе стандартного испытания кровли 1 и 2 в соответствии с EN 1187. Это испытание предназначено для определения стойкости кровельного материала к внешнему воздействию огня. Тест 1 относится к воздействию горящих головешек, а тест 2 - к воздействию горящих головешек и ветра. Тест проводился с композитной подложкой по настоящему изобретению, сделанной из полиэстерных волокон и промежуточного слоя нетканого материала, содержащего органические огнестойкие модакриловые волокна, и сравнительными подложками с тем же самым основным весом, состоящими из 100% полиэстерных волокон или 100%-ых огнестойких волокон. Фиг. 1 и 2 показывают фотографии образца после тестов. На Фиг. 1 можно заметить, что сравнительный образец 1 из 100% полиэстерного волокна полностью разрушился в тесте, тогда как сравнительный образец 3, состоящий из огнестойкого волокна, сохранил свою целостность. Хотя образец 2 в соответствии с настоящим изобретением был слегка поврежден, на что указывает черное пятно, он также остался полностью закрытым. Таким образом, он обеспечивает эффективный противопожарный барьер, как и сравнительный огнестойкий образец 3.

Аналогичным образом в тесте 2 (Фиг. 2) было обнаружено, что образец 4 по настоящему изобретению обеспечивает эффективный противопожарный барьер на

подложке мембраны, как и сравнительный образец 5, состоящий из огнестойких волокон. В целом результаты свидетельствуют о том, что композитная подложка по настоящему изобретению обеспечивает эффективный противопожарный барьер при использовании в стандартном испытании кровельного материала.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Пористая композитная подложка для производства битуминозных мембран, содержащая

первый слой нетканого материала и второй слой нетканого материала, которые содержат полиэфирные волокна, и

промежуточный слой нетканого материала, содержащий органические огнестойкие волокна, в котором температура горения органических огнестойких волокон составляет по меньшей мере 500°C, и/или предельный кислородный индекс (LOI) органических огнестойких волокон составляет по меньшей мере 25%,

причем композитная подложка механически уплотнена.

2. Композитная подложка по п.1, в которой органические огнестойкие волокна содержат по меньшей мере один органический волокнистый полимер, выбираемый из модакрила, полиакрилонитрила (PAN), полифениленбензобисоксазола (PBO), полибензимидазола (PBI) и/или меламина, причем органический волокнистый полимер предпочтительно является модакрилом.

3. Композитная подложка по п.2, в которой органический волокнистый полимер является модакрилом.

4. Композитная подложка по меньшей мере по одному из предшествующих пунктов, в которой разность температура пиролиза (T_P) - температура плавления (T_M) составляет менее 50°C, более предпочтительно - менее 30°C.

5. Композитная подложка по меньшей мере по одному из предшествующих пунктов, которая содержит неорганические армирующие волокна.

6. Композитная подложка по п.5, которая содержит дополнительный слой неорганических армирующих волокон.

7. Композитная подложка по п.5 и/или 6, в которой неорганические армирующие волокна имеют форму нитей, предпочтительно - параллельных нитей.

8. Композитная подложка по меньшей мере по одному из предшествующих пунктов, которая механически уплотнена посредством иглопробивания.

9. Композитная подложка по меньшей мере по одному из предшествующих пунктов, которая связана связующим веществом.

10. Композитная подложка по меньшей мере по одному из предшествующих пунктов, содержащая

(A) первый слой нетканого материала из полиэстерного волокна,

(B) промежуточный слой нетканого материала, содержащий органические огнестойкие волокна, предпочтительно - модакриловые и/или полиакрилонитриловые волокна, которые могут быть частично карбонизированными,

(C) второй слой нетканого материала из полиэстерного волокна, и

(D) дополнительный слой, содержащий неорганические армирующие волокна в форме параллельных нитей, который предпочтительно помещается между промежуточным слоем и первым и/или вторым слоем нетканого материала,

причем композитная подложка механически уплотнена, предпочтительно - посредством иглопробивания, связана связующим веществом и имеет основной вес 100-500 г/м².

11. Композитная подложка по меньшей мере по одному из предшествующих пунктов, которая имеет по меньшей мере одно из следующих свойств:

- (i) основной вес 50-800 г/м²
- (ii) деформацию при горячем растяжении при 180°C и 80 Н менее 5%
- (iii) максимальную прочность при растяжении при 180°C по меньшей мере 75 Н
- (iv) прохождение кровельного теста 1 и/или 2 на воздействие внешнего огня по стандарту EN 1187.

12. Композитная подложка по меньшей мере по одному из предшествующих пунктов, в которой максимальная прочность при растяжении при 180°C в машинном направлении и/или деформация при горячем растяжении при 180°C и 80 Н в машинном направлении является по меньшей мере такой же высокой, как и для сравнительной композитной подложки, в которой органические огнестойкие волокна заменены полиэфирными волокнами.

13. Битуминозная мембрана, которая содержит композитную подложку по меньшей мере по одному из предшествующих пунктов, которая пропитана битумом.

14. Здание или крыша, содержащие битуминозную мембрану по п.13.

15. Способ производства композитной подложки или битуминозной мембраны по любому из предшествующих пунктов, содержащий стадии

(a) обеспечения первого и второго слоев нетканого материала, или прекурсорного полотна и/или предварительно уплотненного слоя нетканого материала для формирования первого и/или второго слоев нетканого материала,

(b) обеспечения промежуточного слоя нетканого материала, или прекурсорного полотна и/или предварительно уплотненного слоя нетканого материала для формирования промежуточного слоя нетканого материала,

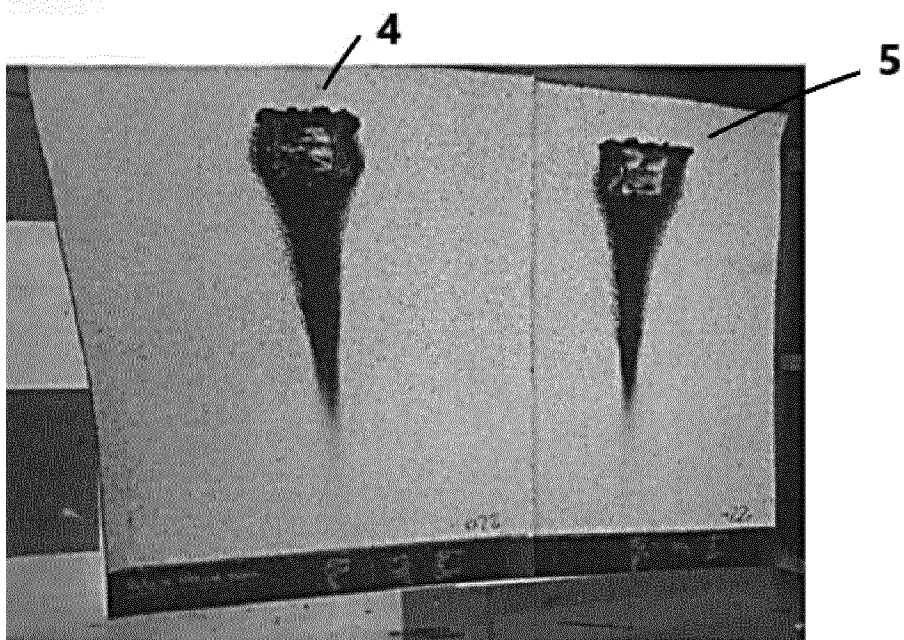
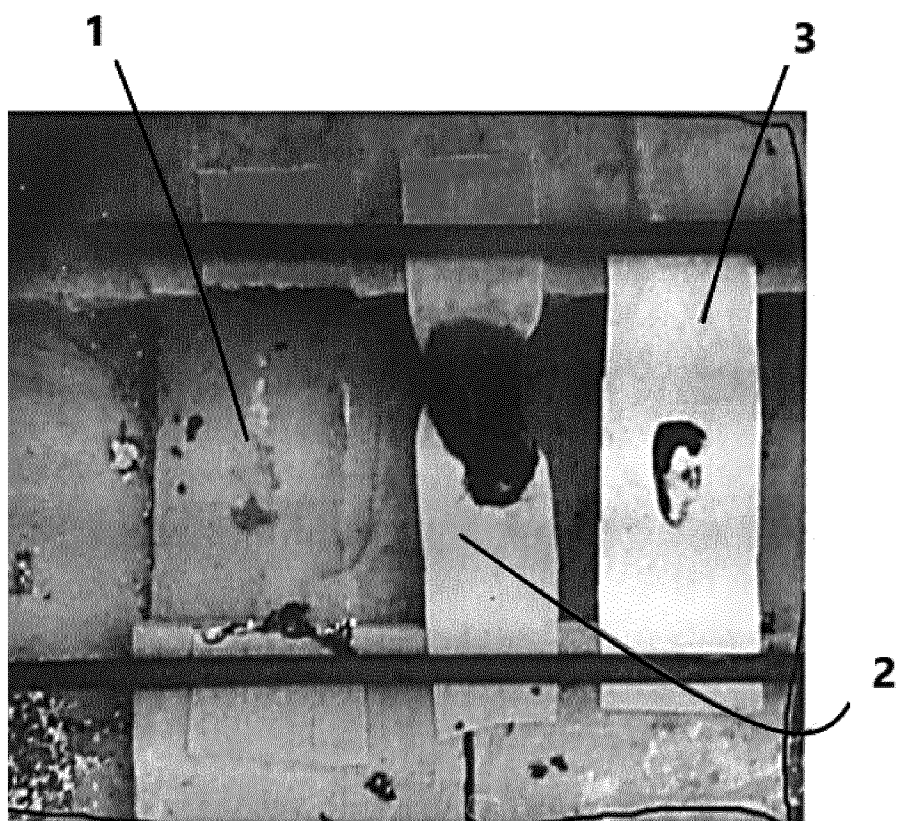
(c) объединения слоев для получения ламината, и

(d) механического уплотнения ламината для получения композитной подложки,

при этом предпочтительно все слои непрерывно подаются и объединяются на одной производственной линии.

По доверенности

ФИГ. 1



ФИГ. 2