

- (11) Patento numeris: **6722** (51) Int. Cl. (2020.01): **B32B 17/00**
C08L 101/00
E06B 5/00
- (21) Paraiškos numeris: **2018 018**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2018-06-06**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2019-12-10**
- (45) Patento paskelbimo data: **2020-04-10**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Vytautas MICKEVIČIUS, LT
- (73) Patento savininkas:
Uždaroji akcinė bendrovė "Intergela", Ukmergės g. 7, 55101 Jonava, LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
**Vilija VIEŠŪNAITĖ, Advokatų profesinė bendrija "TRINITI LT", Vilniaus g. 31,
LT-01402 Vilnius, LT**

- (54) Pavadinimas:
Ugniai atsparus stiklo gaminytis ir jo gamybos būdas

- (57) Referatas:

Išradimas skirtas ugniai atspariam stiklo gaminiui, susidedančiam iš dviejų skaidrių stiklo lakštų, įrengtų su tarpu vienas nuo kito, sandariai sujungtų per perimetrinį profilį, tarpas tarp kurių yra užpildytas šio išradimo hidrogeliu. Išradimas besiskiria tuo, kad hidrogelio sudėtyje yra: vandens 51,4 - 85,24 masės %, geriausiai 57,67 - 63,13 masės %; 2-akrilamido-2-metilpropansulfonrūgšties (AMPS) 4,0 - 20,0 masės %, geriausiai 9,0 - 10,0 masės %; natrio šarmo (NaOH) 0,5 - 5,0 masės %, geriausiai 1,25 - 1,48 masės %; natrio chlorido (NaCl) 5,0 - 20,0 masės %, geriausiai 9,0 - 10,0 masės %; magnio chlorido (MgCl₂) 5,0 - 20,0 masės %, geriausiai 17,0 - 20,0 masės %; N,N'-metilenbisakrilamido (Bis-AA) 0,05 - 0,5 masės %, geriausiai 0,1 - 0,13 masės %; trietanolamino (TEA) 0,01 - 0,1 masės %, geriausiai 0,02 masės %; kalcio chlorido (CaCl₂) 0,1 - 2,0 masės %, geriausiai 0,4 - 0,6 masės %; amonio bromido (NH₄Br) 0,1 - 1,0 masės %, geriausiai 0,1 masės %. Hidrogelio gamybos proceso metu, įvedant paetapiui jo sudėtinės medžiagas, sekama, kad vandenilio jonų koncentracijos lygis pH būtų ribose tarp 7,5 - 10,0. Ištirpinus visas įvestas medžiagas, tirpalas perfiltruojamas per 1 mikrono filtrą. Prieš pradedant stiklo paketo kameros pildymą hidrogeliu, jis sumaišomas su polimerizacijos iniciatoriumi natrio persulfatu bei adhezijos gerintoju silanu.

IŠRADIMO SRITIS

Išradimas skirtas ugniai atspariam stiklo gaminiui, susidedančiam iš dviejų skaidrių stiklo lakštų, įrengtų su tarpu vienas nuo kito, sandariai sujungtų per perimetrinį profilį, tarpas tarp kurių yra užpildytas šio išradimo hidrogeliu. Hidrogelis, veikiamas aukštos temperatūros, virsta kietos fazės kūnu, išskiria vandenį, taip aušindamas galutinį produktą ir išlaikydamas jo vientisumą.

TECHNIKOS LYGIS

Ugniai atsparios stiklo konstrukcijos yra naudojamos ugnies plitimo į pastato vidų gaisro metu sustabdymui. Ugniai atsparų stiklo gaminį sudaro du stiklo lakštai, sujungti tarpusavyje per perimetrinį profilį, kur tarpas tarp stiklo lakštų yra užpildytas ugniai atsparia medžiaga.

Tinkama priešgaisrinė medžiaga, užpildanti tarpą tarp stiklo lakštų, turi pasižymėti aukštomis priešgaisrinėmis ir geromis vizualinėmis savybėmis. Įprastai kaip tinkama ugniai atspari medžiaga stiklo gaminiuose naudojamas hidrogelis. Hidrogelis naudingas tuo, kad turi daug vandens, kuris sudaro 40 – 90 % viso hidrogelio kiekio. Hidrogelio atsparumas ugniai priklauso nuo vandens, esančio jo sudėtyje, garavimo greičio ir hidrogelio gebos suformuoti priešgaisrinį izoliacinį sluoksnį, kuomet jis veikiamas aukštos temperatūros. Todėl, kad būtų pasiektas reikalingas priešgaisrinis lygis, hidrogelis stiklo pakete turi turėti daug vandens ir gebėti išsaugoti izoliacinį sluoksnį, susidariusį gaisro metu. Taip pat jis turi pasižymėti geromis adhezijos su stiklu savybėmis ir būti pralaidus dienos šviesai, neturėti pašalinio atspalvio.

JAV patente Nr. US4264681 aprašytas ugniai atsparus langas, kur tarpas tarp stiklo lakštų užpildytas hidrogeliu, prie stiklo paviršiaus prikabinu papildomo silanų gruntavimo pagalba. Tai stipriai apsunkina galutinio produkto gamybos procesą. Reikalingi ne tik papildomi įrengimai stiklo gruntavimui silanais, bet ir gaištamas papildomas laikas. Šiame išradime hidrogelio polimerizacija inicijuojama katalizatoriaus – natrio persulfato – pagalba. Šio išradimo hidrogelyje naudojamos $MgCl_2$ bei NaCl druskos.

Kitas panašus išradimas aprašytas tarptautinėje patente paraiškoje Nr. WO201615992, tačiau jame taikoma hidrogelio polimerizacijos schema yra kitokia. Polimerizacijai iššaukti naudojama UV spektro šviesa. Iš vienos pusės tai leidžia

lengviau planuoti gamybos procesus, nes polimerizacijos laikas gali būti reguliuojamas. Iš kitos pusės, reikalinga žymiai sudėtingesnė gamybinė bazė. Šio išradimo hidrogelyje naudojamos $MgCl_2$ bei $NaCl$ druskos.

Dar kitas hidrogelio gamybos būdas aprašytas JAV patente Nr. US9957397. Pagrindinė minėtame patente nagrinėjamo hidrogelio savybė – plėtimasis, veikiant gelį ugnimi. Šio hidrogelio sudėtyje vietoje $MgCl_2$ ir $NaCl$ druskų naudojamas $MgSO_4$, kuris, veikiamas didelės temperatūros, virsta kieta pluta, saugančia stiklą nuo ugnies poveikio. Kaip ir aukščiau minėtuose išradimuose, silanų padengimas vykdomas ant vidinių stiklo lakštų paviršių, prieš užpildant kamerą hidrogeliu. Taipogi, naudojant minėtus junginius, iššaukiamas plėtimasis gali neigiamai paveikti visą priešgaisrinės konstrukcijos konstrukciją, dėl ko atsiranda šalutiniai reiškiniai, galintys neigiamai paveikti priešgaisrinės konstrukcijos atsparumo ugniai savybes.

Todėl yra poreikis sukurti gaisrui atsparią medžiagą, turinčią puikias fizikines-chemines savybes, tokias kaip patvarumas ir ilgaamžiškumas, o taip pat pasižyminčią tokiomis savybėmis, kurios suteiktų galutiniam stiklo produktui ilgalaikį skaidrumą, atsparumą ugniai ir šilumos izoliaciją.

TRUMPAS IŠRADIMO ESMĖS APRAŠYMAS

Šio išradimo tikslas buvo sukurti stiklo gaminį, kuriame kaip ugniai atspari medžiaga panaudotas naujos sudėties hidrogelis, neturintis aukščiau išvardintų trūkumų.

Kaip minėta anksčiau, hidrogelis savo sudėtyje turi 40 – 90 % vandens. Vandens kokybė bei jo paruošimo būdas yra vienas iš pagrindinių veiksnių, nulemiančių galutinio produkto kokybę. Gamyboje naudojamas vanduo gali būti paruošiamas tiesioginio distiliavimo būdu, demineralizavimo būdu arba osmosinėmis vandens ruošimo sistemomis.

Hidrogelio kokybei labai didelę įtaką turi komponentų sumaišymo seka. Labiausiai pasiteisinęs eiliškumas, kuomet procesas pradedamas nuo vandens dozavimo, dozuoto monomero kiekio tirpinimo vandenyje, jo neutralizavimo bazės pagalba bei druskų įvedimu į sistemą. Dozavimas atliekamas skaitiklių, kontroliuojančių dozavimo vožtuvus, pagalba skystos fazės medžiagoms dozuoti. Sausos medžiagos, fasuotos nomenklatūriniais kiekiais, dozuojamos pakuotėmis. Visos kitos medžiagos yra sveriamos. Sklandžiai proceso eigai užtikrinti būtinas

efektyvus tirpalo agitavimas. Hidrogeliui paruošti naudojamos pramoninės kokybės žaliavos.

Viso gamybos proceso metu, naudojant standartinį pH-metrą su zondų, panardinant jį į ruošiamo hidrogelio tirpalą, sekamas vandenilio jonų koncentracijos lygis (pH). Po monomero neutralizavimo, pH turi būti ribose tarp 7,5 - 10,0. Į sistemą įvedant druskas, pH lygis kinta (krenta), tad vėliau, naudojant bazinį/rūgštinį tirpalą, yra reguliuojamas, kol pasiekiamas galutinio hidrogelio pH 7,5 - 10,0. Dėl $MgCl_2$ įvedimo, reguliuojant tirpalo pH, hidrogelyje esant aukštesniam pH, galimas sunkiai tirpių $Mg(OH)_2$ ar $Ca(OH)_2$ mikrodalelių atsiradimas, dėl ko būtinas efektyvus galutinio hidrogelio tirpalo filtravimas. Bandymų būdu išsiaiškinta, jog tam geriausiai tinka PENTEK firmos 1 mikrono filtrai. Prastai filtruotas gelis po stiklo kameros užpildymo ar eksploatacijos metu gali įgauti nepageidaujamą balkšvą atspalvį.

IŠSAMUS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Kuriant išradimą, apimantį stiklo paketą, kur tarpas tarp visų užsandarintų gaminio perimetru stiklo lakštų užpildytas priešgaisriniu hidrogeliu, buvo bandoma serija skirtingų hidrogelio kompozicijų, keičiant hidrogelio sudėtį, keičiant naudojamas medžiagas, keičiant gamybos seką. Buvo vertinama keletas aspektų:

1) vizualus hidrogelio vaizdas po polimerizacijos;

2) terminis gelio atsparumas, veikiant temperatūra stiklo gaminį, užpildytą šio išradimo formuluotės hidrogeliu;

3) gelio ilgalaikės savybės, veikiant jį UV spektro šviesa.

Kaip vienas iš tinkamiausių išradimo realizavimo variantų, buvo naudojama sekanti hidrogelio formuluotė:

1. Vanduo: 51,4 - 85,24 masės %, geriausiai 57,67 - 63,13 masės %;

2. 2-Akrilamido-2-metilpropansulfonrūgštis (AMPS) – 4,0 - 20,0 masės %, geriausiai 9,0 - 10,0 masės %;

3. Natrio hidroksidas (NaOH) – 0,5 - 5,0 masės %, geriausiai 1,25 - 1,48 masės %;

4. Natrio chloridas (NaCl) – 5,0 - 20,0 masės %, geriausiai 9,0 - 10,0 masės %;

5. Magnio chloridas (MgCl_2) – 5,0 - 20,0 masės %, geriausiai 17,0 - 20,0 masės %;

6. N,N'-Metilenbisakrilamidas (Bis-AA) – 0,05 - 0,5 masės %, geriausiai 0,1 - 0,13 masės %;

7. Trietanolaminas (TEA) – 0,01 - 0,1 masės %, geriausiai 0,02 masės %;

8. Kalcio chloridas (CaCl_2) – 0,1 - 2,0 masės %, geriausiai 0,4 - 0,6 masės %;

9. Amonio bromidas (NH_4Br) – 0,1 - 1,0 masės %, geriausiai 0,1 masės %.

Hidrogelis pradedamas maišyti nuo reikalingo vandens kiekio dozavimo. Maišymai atliekami nedideliais 1 kg kiekiais.

Pirmajame etape pasveriamas pusė viso demineralizuoto vandens kiekio, kurio pH – 7,0. Atsveriamas reikalingas monomero AMPS kiekis ir pilamas tolygiai į vandenį. Magnetinės maišyklės pagalba tirpalas maišomas, kol visiškai ištirpsta AMPS. Į likusį vandens kiekį (pusė viso kiekio) pilamas visas NaOH kiekis, magnetinės maišyklės pagalba maišoma, kol ištirpsta visas NaOH. Sekančiame etape NaOH tirpalas iš lėto pilamas į AMPS tirpalą, sekant jo temperatūrą. Temperatūra gali kilti iki 35 °C. Viršijus šią ribą, galima staigi monomero polimerizacija. Sumaišius šiuos du – NaOH ir AMPS – tirpalus, pH turėtų svyruoti tarp 7,5 - 10,0.

Antrajame etape pasveriamos druskos NaCl, MgCl_2 , CaCl_2 . Atlikti bandymai rodo, kad jų įvedimo į sistemą seka neturi įtakos galutinėms hidrogelio savybėms. Supylus visas druskas, stebimas pH kritimas. Esant pH žemesniam nei 8,0, reikalingas papildomas pH kėlimas. Teisingai atlikus visus aukščiau aprašytus veiksmus, pH turėtų stabilizuotis ties 7,5 - 10,0. Esant žemesniam pH, reikalingas papildomas pH redagavimas su baziniu NaOH tirpalu. Pabrėžtina, kad, esant pH didesniam nei 10,0, pastebimas $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ išsiskyrimas. Šie hidroksidai pasižymi mažu tirpumu, todėl, norint juos ištirpinti, reikalingas pH pažeminimas, o vėliau tolygus kėlimas iki reikalingos pH normos 7,5 - 10,0.

Trečiajame etape dozuojamos (pasveriamos) likusios medžiagos: TEA, NH_4Br , Bis-AA. Magnetinės maišyklės pagalba tirpalas maišomas tol, kol ištirpsta visos įvestos medžiagos, tirpalas tampa visiškai homogeniškas. Tuomet bandomasis

hidrogelio tirpalas praleidžiamas per 1 mikrono filtrą. Pastebėta, jog galutinis hidrogelis, dėl sudėtyje esančios sieros junginių, gali turėti gelsvą-rusvą atspalvį. Šis atspalvis gali būti matomas, tik žiūrint į hidrogelį, esantį skaidrioje talpoje, pastatytoje baltame fone, ir dažnu atveju yra matomas tik žmogui, turinčiam patirties su hidrogelio gamyba. Bet koks tamsesnis, perteklinis atspalvis nėra normalus ir gali būti įtakotas prastos žaliavų kokybės.

Stiklo gaminy, t.y. stiklo paketas, sumontuotas aliuminio profilio sistemoje, buvo užpildytas šio išradimo hidrogeliu ir po 48 val. sudegintas specialioje ugnies atsparumo krosnyje. Visus standarto keliamus reikalavimus stiklo gaminy atlaikė 53 min.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Ugniai atsparus stiklo gaminys, susidedantis iš dviejų su tarpu vienas nuo kito įrengtų stiklo lakštų, užsandarintų visu perimetru, kuriame tarpas tarp stiklo lakštų yra užpildytas hidrogeliu, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad hidrogelio sudėtyje yra:

- vandens – 51,4 - 85,24 masės %, geriausiai 57,67 - 63,13 masės %;
- 2-akrilamido-2-metilpropansulfonrūgšties (AMPS) – 4,0 - 20,0 masės %, geriausiai 9,0 - 10,0 masės %;
- natrio šarmo (NaOH) – 0,5 - 5,0 masės %, geriausiai 1,25 - 1,48 masės %;
- natrio chlorido (NaCl) – 5,0 - 20,0 masės %, geriausiai 9,0 - 10,0 masės %;
- magnio chlorido ($MgCl_2$) – 5,0 - 20,0 masės %, geriausiai 17,0 - 20,0 masės %;
- N,N'-metilenbisakrilamido (Bis-AA) – 0,05 - 0,5 masės %, geriausiai 0,1 - 0,13 masės %;
- trietanolamino (TEA) – 0,01 - 0,1 masės %, geriausiai 0,02 masės %;
- kalcio chlorido ($CaCl_2$) – 0,1 - 2,0 masės %, geriausiai 0,4 - 0,6 masės %;
- amonio bromido (NH_4Br) – 0,1 - 1,0 masės %, geriausiai 0,1 masės %.

2. Ugniai atsparaus stiklo gaminio gamybos būdas, apimantis tarpo tarp dviejų stiklo lakštų, užsandarinto visu perimetru, užpildymą hidrogeliu, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad hidrogelio pagal šį išradimą gamyba apima šiuos etapus:

a) reikalingą AMPS kiekį tolygiai supila į pusę viso demineralizuoto vandens, kurio pH yra 7,0, kiekio, magnetinės maišyklės pagalba tirpalą maišo, kol visiškai ištirpsta AMPS;

b) į likusį vandens kiekį (pusę viso kiekio) supila visą NaOH kiekį, magnetinės maišyklės pagalba maišo, kol ištirpsta visas NaOH;

c) NaOH tirpalą iš lėto supila į AMPS tirpalą, sekant, kad temperatūra nepakiltų virš 35 °C, o sumaišyto tirpalo pH būtų ribose 7,5 - 10,0;

d) pasveria NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ ir supila į tirpalą, paruoštą c) etape, stebint, kad tirpalo pH būtų ribose 7,5 - 10,0;

e) pasveria likusias medžiagas TEA, NH_4Br , BIS-AA ir supila į tirpalą,

paruoštą d) etape, magnetinės maišyklės pagalba tirpalą maišo, kol ištirpsta visos įvestos medžiagos ir tirpalas tampa homogeniškas;

f) gautąjį tirpalą praleidžia per 1 mikrono filtrą, gaunant šio išradimo hidrogelį;

g) gautąjį hidrogelį sumaišo su polimerizacijos iniciatoriumi – natrio persulfato tirpalu bei adhezijos gerintoju – silanu ir, naudojant vakuuminę pompą, vakuumuoja;

h) gautuoju hidrogelio tirpalu užpildo stiklo paketo kamerą.