



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 163230

(51) Int. Cl.⁴ C 08 G 14/08, C 03 C 25/02,
C 09 J 161/34

(21) Patentsøknad nr. 844742
(22) Inngivelsesdag 28.11.84
(24) Løpedag 28.11.84
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **ISOVER SAINT-GOBAIN,**
"Les Miroirs", 18 Avenue d'Alsace,
F-92400 Courbevoie,
FR.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 30.05.85
(44) Utlegningsdag 15.01.90
(72) Oppfinner **ROGER FUGIER, Rantigny, FR.**
CHARLES DE GOYS DE MEZERAC,
Gives Sur Yvette, FR.
JACKY JOACHIM, Berwyn, PA, US.
MICHEL DECAGNY, Clermont, FR.

(74) Fullmektig Siv.ing. Jan E. Helgerud,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 29.11.83, FR, nr.8319017.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FENOL-, FORMALDEHYD- OG UREAKONDENSAT**
SAMT FREMSTILLING OG ANVENDELSE DERAU.

(57) Sammendrag Et kondensasjonsprodukt, oppnådd i nærvær av en basisk katalysator, av fenol, formaldehyd og urea, foreligger i flytende form med et innhold av fri fenol på under 0,5%, et innhold av fri formaldehyd på under 3%, alt uttrykt på vektbasis av væsken, og en fortynnbarhet målt ved 20°C på minst lik 1000 %.

Kondensasjonsproduktet fremstilles ved at fenol og formaldehyd omsettes i nærvær av en basisk katalysator ved en temperatur mellom 60 og 75°C ved et molforhold mellom formaldehyd og fenol på mellom 3 og 6 inntil fenolomdanningsgraden er over 98°C, avkjøling av reaksjonsblanding og tilførsel av urea.

Kondensasjonsproduktet finner anvendelse i limblandinger som benyttes for belegning og binding av mineralfibre, særlig for fremstilling av isolasjonsprodukter.

(56) Anførte publikasjoner Fransk (FR) off.skrift nr. 2.251.585,
USA (US) patent nr. 3.956.204,
Chemical Abstracts, Vol 90, (1979), nr. 55.722a.

Foreliggende oppfinnelse angår et fenol-, formaldehyd- og ureakondensat, fremstilt ved bruk av en basisk katalysator, for bruk i limingspreparater for mineralfibre.

5 Oppfinnelsen angår også en fremgangsmåte for fremstilling av et slikt kondensat. Oppfinnelsen angår også anvendelsen av et slikt kondensat i en fremgangsmåte for liming og impregnering av glassfibre.

10 Uttrykket "harpiks" slik det her benyttes er ment å bety det produkt som oppstår ved kondensasjon av reaktivt utgangsmateriale i nærvær av katalysator før herding skjer i en ovn.

15 Egenskapene til det ønskede limpreparat avhenger i stor grad av basisharpiksens karakteristika. Et godt limpreparat bør fremfor alt lett kunne sprøytes på og være i stand til å dekke og binde fibre og samtidig bør det forårsake lite forurensning.

20 For dette formål bør basisharpiksen ha en god langtidsstabilitet og en høy grad av fortynnbarhet med vann. Fordi fortynnbarhetskonseptet er spesielt viktig skal dette defineres for oppfinnelsens formål som følger: vannfortynnbarheten for en harpiksoppløsning er det volum deionisert vann som kan tilsettes ved en gitt temperatur til en
25 volumenheter av oppløsningen uten at det oppstår permanente forstyrrelser.

30 Det er også nødvendig at basisharpiksen er så fri som mulig for ikke-omdannede utgangsstoffer. Risikoen for atmosfærisk forurensning skyldes hovedsakelig nærværet av flyktige monomerer. Disse består for eksempel av de utgangsstoffer som er nødvendige for å danne harpiksen, for eksempel formaldehyd og fenol, som er blitt tilbake uomdannet ved reaksjonen eller
35 regenerert under liming av fibre eller senere.

163230

2

For at det derved skal kunne oppnås lim så frie som mulig fra substanser som forårsaker forurensning, spesielt fri fenol og fritt formaldehyd, bør basisharpiksen inneholde så lite som mulig av rester av utgangsstoffer mens man samtidig bibeholder de brukbare egenskaper.

De første harpikser som ble foreslått ble oppnådd fra fenol og formaldehyd med et molforhold F:P på under 2,5, der urea så ble tilsatt kun sammen med de andre limingsadditiver etter dannelsen og lagring av harpiksen for å binde fritt formaldehyd. På grunn av det lave molforhold formaldehyd:fenol, F:P, er det ikke mulig å oppnå et innhold av fri fenol under 1,5% for den totale vekt av harpiksoppløsningen, og innholdet av fritt formaldehyd utgjør også minst 6%. I tillegg kommer at selv innføring av en stor mengde urea i limet for å redusere innholdet av fritt formaldehyd ikke gjør det mulig å kontrollere dette innhold.

Forskjellige metoder for å redusere innholdet av flyktige fri monomerer i et limpreparat basert på en fenoplastharpiks har vært foreslått. Hovedprinsippet ved de foreslåtte metoder er basert på den idé at man øker det initiale molforhold formaldehyd:fenol for å redusere innholdet av ikke-bundet og som en konsekvens fri fenol samtidig som man binder fritt formaldehyd som er til stede i overskudd ved hjelp av nitrogenforbindelser, spesielt urea.

Forskjellige formuleringer av basisharpikser oppnådd fra et molforhold formaldehyd:fenol innen området 2,7 til 4,2 i nærvær av en basisk katalysator er videre foreslått.

I US-PS 3 616 179 er det for eksempel foreslått et kondensasjonsprodukt av fenol, formaldehyd og urea. Produktet som oppnås har en tilfredsstillende kapasitet for fortynning men, på grunn av den benyttede fremstillingsmåte, er det ikke mulig å oppnå meget lavt innhold av ikke-bundet fri fenol under samtidig bibeholdelse av de tilfredsstillende fortyn-

ningskapasiteter. Urea innføres i reaktoren der reaksjonen mellom fenol og formaldehyd skjer ved en temperatur egnet for denne reaksjon, nemlig i størrelsesorden 70°C. For å unngå for hurtig polymerisering, noe som ville medføre risiko for for tidlig geldannelse, noe som igjen ville forhindre utsprøyting av limet, blokkeres reaksjonen mellom fenol og formaldehyd før mesteparten av fenolen er omsatt.

I US-PS 3 684 467 og 4 014 726 er det foreslått å fremstille et kondensasjonsprodukt av fenol, formaldehyd, dekstrin eller dicyandiamid og urea. For å oppnå dette produkt blir en første type formaldehydbindingsmiddel (dekstrin eller dicyandiamid) innført og omsatt ved en temperatur som tilsvarer reaksjonstemperaturen mellom fenol og formaldehyd, og urea innføres og omsettes så snart reaksjonsmediets avkjøling har startet.

Bortsett fra de mangler som allerede er nevnt ovenfor når det gjelder ufullstendig omdanning av fenol, krever denne oppløsning nærvær av to formaldehydbindingsmidler. I tillegg er temperaturcyklene meget lange og krever et tidsrom som tilsvarer mer enn et skift.

Ingen av de foreslåtte løsninger har gitt noen harpiks som kun inneholder en liten andel fri fenol og fritt formaldehyd for å begrense forurensningsproblemet under samtidig opprettholdelse av de karakteristiske egenskaper for en harpiks som er i stand til å gå inn i et limpreparat og spesielt et med en høy fortynningskapasitet og høy stabilitet.

Foreliggende oppfinnelse har til hensikt å avhjelpe disse mangler og tilveiebringe en ny harpiks egnet for innarbeiding i et limpreparat.

I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse et kondensat av den innledningsvis nevnte art, og dette

163230

4

karakteriseres ved at det er oppnådd ved en fremgangsmåte der fenol og formaldehyd kondenseres ved

a) oppvarming av en preliminær blanding av fenol og formaldehyd ved en temperatur på ca. 45°C med et molforhold F:P på 3:6;

b) å heve temperaturen til 60-75°C for derved å omsette fenol og formaldehyd etter tilsetning av en basisk katalysator i en mengde på 8,5-18,9 mol hydroksylekvivalenter/100 mol opprinnelig fenol, og å holde denne temperatur inntil fenolomdanningsgraden er over 98 %;

c) å avkjøle reaksjonsmediet og å innføre urea til blandingsmediet med et molforhold U:P, der P betyr opprinnelig fenol, på mellom :

$$\frac{F:P - 2,55}{2,6}$$

og

$$\frac{F:P - 2,55}{0,7}$$

idet kondensatet oppnås som en væske med et fri-fenolinnhold på under 0,5 %, et fri-formaldehyd innhold på under 3 %, uttrykt på vekten basert på den totale mengde væske, en vann-fortynnbarhet ved 20°C minst lik 1000 %, en lagringsstabilitet på minst 15 dager og et tørr-ekstraktinnhold på minst 40 %.

Oppfinnelsen angår også som nevnt en fremgangsmåte for fremstilling av dette kondensat for bruk som limingsblanding for mineralfibre, der fenol og formaldehyd kondenseres i nærvær av en basisk katalysator hvorved molforholdet F:P er 3:6 og basisk katalysator foreligger i en mengde på 8,5-18,9 mol hydroksyd-ekvivalenter pr. 100 mol opprinnelig fenol, hvorved molforholdet U:P urea: opprinnelig fenol ligger mellom:

$$\frac{F:P - 2,55}{2,6}$$

og

$$\frac{F:P - 2,55}{0,7}$$

fortrinnsvis fra

$$\frac{F:P - 2,55}{1,8}$$

og

$$\frac{F:P - 2,55}{0,8}$$

idet kondensatet oppnås som en væske og med et fri-fenol-innhold på under 0,5 %, et fri-formaldehydinnhold på under 3 %, beregnet på vekten basert på den totale mengde av væsken, en vann-fortynnbarhet målt ved 20°C og minst lik 1000 %, en lagringsstabilitet på minst 15 dager og et tørrekstraktinnhold på minst lik 40 %, og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at den omfatter:

sammen i en preliminær blanding å oppvarme fenol og formaldehyd til en temperatur på ca. 45°C;

å heve temperaturen opp til mellom 60 og 75°C og derved omsette fenol og formaldehyd efter tilsetning av en basisk katalysator, og å holde denne temperatur inntil fenolomdanningsgraden er over 98 %;

avkjøling av reaksjonsmediet og innføring av urea i reaksjonsmediet.

Oppfinnelsen angår videre som nevnt anvendelse av kondensatet som beskrevet ovenfor ved liming og impregnering av glassfibre.

Mengden urea som er til stede i harpiksen avhenger i virkeligheten av motstriden krav. For å være sikker på å fikse en så stor mengde som mulig av fritt formaldehyd ville det være fordelaktig å innføre urea i stort overskudd i forhold til den støkiometriske mengde. Imidlertid tjener urea innført i for stor mengde over et visst nivå for molforholdet U:P ikke til å binde mer fritt formaldehyd.

I henhold til et karakteristikum ifølge oppfinnelsen omsettes som nevnt formaldehyd og fenol i nærvær av en mengde katalysator tilsvarende 8,5-18,9 mol hydroksylekvivalenter/100 mol opprinnelig fenol. Den store mengde katalysa-

163230

6

tor favoriserer reaksjonen mellom fenol og formaldehyd og reduserer også den tid som er nødvendig for å holde temperaturen uten å påvirke bruksegenskapene for sluttproduktet, spesielt fortynningskapasiteten. Mengden katalysator bør imidlertid ikke være for stor for ikke å fremtvinge en for heftig reaksjon eller dannelse av uønskede produkter, spesielt uoppløselige produkter.

Katalysatoren som benyttes kan være et hvilket som helst alkalimetall- eller jordalkalimetallhydroksyd. Kalk, bariumhydroksyd eller et hydrat derav kan nevnes som eksempler, men kalium- og natriumhydroksyd er foretrukket, spesielt natriumhydroksyd brukt i mengde på 5 til 8,5 vekt-% av den opprinnelige fenol.

I henhold til en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen innføres urea med en gang avkjølingen begynner.

For at urea og formaldehyd skal reagere under de best mulige betingelser er det fordelaktig å avkjøle reaksjonsblandingen i en hastighet i størrelsesorden 1°C pr. minutt inntil det er nådd en temperatur på ca. 35°C. Urea innføres i meget enhetlig hastighet under denne avkjølingsperiode, fortrinnsvis over et tidsrom som utgjør minst halvparten av den tid som er nødvendig for avkjøling av reaktoren og reaksjonsblandingen.

Fremstillingen av harpiksen gjennomføres i en temperaturcyklus som faller i tre faser: en oppvarmingsfase, en fase under hvilken temperaturen opprettholdes, og en avkjølingsfase. På grunn av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er cyklusen meget hurtig, noe som er fordelaktig både ut fra et økonomisk og et teknologisk synspunkt sammenlignet med de cykler som beskrives i den kjente teknikk. Spesielt overskrider ikke den totale varighet av cyklusen fra charging av reaktoren til det punkt der harpiksen oppnås, 7 timer når den utføres i industriell målestokk, det tidsrom under

hvilket temperaturen holdes konstant begrenses til kun ca. 90 minutter.

Ifølge en variasjon av oppfinnelsens fremgangsmåte kan et
5 nøytraliseringstrinn til en pH-verdi på 7 til 7,5 tilføyes.

Limadditiver som i dag benyttes er silan- og mineraloljer, ammoniakk og ammoniumsulfat.

10 I henhold til et karakteristikum ved limpreparatet som oppnås ved anvendelse ifølge oppfinnelsen er andelene av kondensasjonsproduktet, målt i deler tørrstoff, og av ytterligere urea, mellom 65 deler kondensasjonsprodukt til 35 deler
15 ytterligere urea og 90 deler kondensasjonsprodukt til 10 deler ytterligere urea, fortrinnsvis 80 deler til 20 deler.

Andre trekk og fordeler ved oppfinnelsen vil fremgå av den detaljerte beskrivelse av en utførelsesform av oppfinnelsen slik denne gis nedenfor med eksempler. Noen av eksemplene er
20 ifølge oppfinnelsen, andre gis for sammenligningens skyld.

Alle eksemplene som beskrives angår den samme driftsmåte, detaljer vil gis nedenfor.

25 Hvis ikke annet er antydnet, er prosentandelene på vektbasis uttrykt enten i forhold til vekten fenol som innføres eller i forhold til den totale vekt av væske som er til stede i reaksjonsmediet.

30 Resultatene som oppnås for de forskjellige eksempler sammenlignes med henblikk på de følgende trekk hva angår harpiksen:

utseende: klar, melkeaktig;

fortynnbarhet: sluttinnhold av fritt formaldehyd i forhold
35 til den totale væskevekt (F1f);

sluttinnhold av fri fenol i forhold til den totale vekt av væsken (P1f);

163230

8

tørrekstraktinnhold: for å bestemme dette eksponeres 2 g harpiks i 10 cm³ vann inneholdt i en 50 mm skål med høyde 20 mm i 2 timer til 150°C i en ventilert ovn (tørrekstrakt %);

5 fenolomdanningshastighet: dette er prosentandelen fenol som har deltatt i kondensasjonsreaksjonen basert på 200% av den opprinnelige fenol (Pc);

formaldehydomdanningshastighet: dette er prosentandelen formaldehyd som har deltatt i reaksjonen med fenol og urea, basert på 100% av det opprinnelige formaldehyd (Fc);
10 pH-verdi.

Harpiksen oppnås som følger: formaldehyd og fenol innføres i en reaktor. Blandingen blir så enten oppvarmet eller avkjølt
15 under mekanisk omrøring inntil man når en temperatur noe over fenolens smeltepunkt. Mekanisk omrøring fortsettes under hele reaksjonscyklusen. Katalysatoren innføres med jevn hastighet og, umiddelbart etter at all katalysator er tilsatt, heves temperaturen i blandingen til et nivå egnet for optimal kondensasjon og dannelsen av en fortynnbar harpiks. Denne
20 temperatur holdes inntil omdanningsgraden for fenol er over 98%.

Avkjøling av reaktoren og reaksjonsmediet påbegynnes så og urea innføres. For lagring blir harpiksen fordelaktig holdt
25 under betingelser med mild omrøring ved en temperatur av ca. 16°C. Harpiksen kan lagres i minst 15 dager.

For å oppnå limpreparatet blir ytterligere urea og de vanlige
30 additiver som benyttes i en limformulering tilsatt.

Alle data og resultater fra eksemplene som beskrives er oppsummert i de vedlagte tabeller 1 og 2. De angår de respektive andeler av de forskjellige reaktanter ved
35 forskjellige trinn i prosessen og forskjellige trekk ved prosessen, tabell 1, og karakteristika for de oppnådde harpikser, tabell 2.

Data som angår de respektive andeler av de forskjellige reaktanter er molforholdene: mellom formaldehyd og fenol, F:P; mellom urea og opprinnelig fenol, U:P; mellom urea og fritt formaldehyd på øyeblikket for innføring av urea, U:F1 ved tU.

De andre data som oppgis er prosentandelen katalysator i forhold til opprinnelig fenol, katalysatorprosent; hydroksylione-ekvivalenten, prosent OH^- :P; øyeblikket for innføring av urea, tU; innhold av fritt formaldehyd i forhold til reaksjonsvæsken på øyeblikket for innføring av urea, F1 ved tU.

Eksempelene 1 til 6 er ifølge oppfinnelsen; eksempelene 7 til 11 beskrives som sammenligning og utgjør ingen del av oppfinnelsen.

Eksempel 1

282,3 g eller 3 mol fenol tilsettes til 852 g eller 10,5 mol av en 37 %-ig vandig formaldehydoppløsning i en 2-liters reaktor utstyrt med røreverk, kondensator, termometer og reaktantinnløp. Temperaturen reguleres ved hjelp av et vannbad utstyrt med oppvarmings-resistorer og kontrolleres manuelt eller ved hjelp av et kontakttermometer og et avkjølingssystem.

Den preliminnære blanding bringes til en temperatur av 45°C under omrøring hvorefter 33,88 g av en 50 %-ig vandig natriumhydroksydoppløsning tilsvarende 0,4235 mol og 6 vekt-% opprinnelig fenol, tilføres i jevn hastighet over et tidsrom på 30 minutter mens temperaturen holdes ved 45°C.

Temperaturen heves så med jevn hastighet fra 45 til 70°C i et tidsrom på 30 minutter og holdes så ved 70°C.

Avkjølingen påbegynnes så og urea innføres i granulær form

163230

10

etter at temperaturen har vært holdt ved 70°C i ca. 71 minutter. Innhold av fritt formaldehyd er så 8,4%.

5 Temperaturen reduseres jevnt fra 70 til 50°C i løpet av 20 minutter mens 211,8 g tilsvarende 3,528 mol urea i granulær form tilføres meget jevnt i en gjennomsnittlig mengde av 10,59 g urea pr. minutt. Avkjølingen fortsettes med samme hastighet ned til 35°C.

10 Oppløsningen av harpiks som oppnås har et klart, blekt gult utseende. Mengden fenol som omdannes er 98,1%, mengden formaldehyd som omdannes er 98,5%. Tørrekstrakten er 44,3% og fortynnbarheten for harpiksen er uendelig.

15 Eksempel 2

Man benytter den samme apparatur som beskrevet i eksempel 1. 254,6 g tilsvarende 2,7 mol fenol tilsettes til 881,3 g tilsvarende 10,8 mol 37 %-ig formaldehyd. 30,49 g 50 %ig vandig natriumhydroksydoppløsning, utgjørende 0,381 mol og 6 vekt-% av den opprinnelige fenol tilsettes. Prosedyren gjennomføres så som i eksempel 1, denne gang blir dog temperaturen holdt ved 70°C i 90 minutter. Temperaturen i reaksjonsmediet reduseres så til 60°C i 8 minutter slik at det oppnås et innhold av fritt formaldehyd på 10,5%. En reduksjon av temperaturen fortsettes så med jevn hastighet fra 60 til 35°C i løpet av 20 minutter, mens 270,6 g granulær urea innføres med jevn hastighet.

Eksempel 3

30 Betingelsen er analoge de i eksempel 1, men mengden katalysator modifiseres, den økes til 8% av natriumhydroksydet eller 18,9 ekvivalentprosent når det gjelder hydroksyl-ioner.

Eksempel 4

35 U:P-forholdet er forskjellig fra det som benyttes i eksempel 1, men fremdeles innenfor oppfinnelsens ramme. På grunn av

det reduserte U:P-forhold er sluttinnholdet av fritt formaldehyd noe hevet.

Eksempel 5

5 Dette er ytterligere en variant av oppfinnelsen der U:P-forholdet igjen er modifisert.

Eksempel 6

10 F:P-forholdet og katalysatormengden økes. Så å si 100% omdanning av fenol og et meget lavt innhold av fri fenol er resultatet. Etter at reaksjonsmediet er avkjølt til 35°C blir den nøytralisert i ca. 90 minutter til en pH-verdi på 7,3 ved hjelp av en 15 %-ig oppløsning av svovelsyre. Denne nøytralisering krever ca. 120 g syre.

15 Alle harpiksene som oppnås ifølge eksemplene 1 til 6 er stabile i 15 dager.

SAMMENLIGNINGSEKSEMPLER

Eksempel 7

20 Formaldehyd og fenol innføres i samme F:P-forhold på 3,5 som i eksempel 1 med den samme mengde katalysator, dog innføres ikke urea i reaktoren. Innholdet av fritt formaldehyd i sluttharpiksen heves til et nivå for høyt til å muliggjøre at harpiksen kan benyttes som et limpreparat.

Eksempel 8

30 F:P-forholdet reduseres til en verdi under 3 og man innfører ikke urea. Harpiksene som oppnås har ingen av de ønskede karakteristika, spesielt er sluttinnholdet av fri fenol 3,5% og sluttinnholdet av fritt formaldehyd 3,2%.

Eksempel 9

35 F:P-forholdet heves til over det i eksempel 1 til en verdi på 6 og en urea innføres ikke. Andelen omdannet formaldehyd finnes å være utilstrekkelig og som en konsekvens er innholdet av fritt formaldehyd for stort.

163230

12

Eksempel 10

Man benyttet betingelser analoge de i eksempel 7, natriumhydroksyd ble erstattet med bariumhydroksyd innført i en mengde tilsvarende 16 vekt-% av fenolen, det vil si 9,2 ekvivalentprosent hydroksyl-ioner. Denne katalysator gir harpiksen et melkeaktig utseende, heller fjernt fra de andre utilfredsstillende egenskaper i eksempel 7.

Eksempel 11

De samme betingelser benyttes som i eksempel 1. Tilførselen av urea begynnes når temperaturnivået på 70°C som er nødvendig for omsetning av fenol med formaldehyd har vært holdt i 78 minutter, og denne temperatur holdes så i omtrent ytterligere 10 minutter. Reaksjonsblandingen avkjøles så til 35°C, mens urea fortsatt tilføres i 10 minutter under avkjøling. Omdanningsgraden for fenol er vesentlig redusert og man oppnår et meget høyt nivå på 0,8% fri fenol til slutt.

Efter at fenolen er fremstilt og så lagret som ønsket blir limet fremstilt ved tilsetning av ytterligere urea og limadditiver til harpiksen. Den ytterligere urea som tilføres til limet tjener til å binde formaldehyd som har en tendens til å danne seg ved sprøyting av limet på fibre eller når bindemidlet herdes ved høy temperatur for å avbinde fibre.

Et typisk limpreparat inkluderer følgende additiver:

- 1 til 3 deler ammoniumsulfat som tjener som katalysator under efterfølgende herding av limet efter påsprøyting på fibre;
- 0,1 til 1 del silan;
- 1 til 15 deler mineraloljer;
- 6 til 12 deler ammoniakk i form av en 20 %-ig oppløsning som benyttes for å forsinke for tidlig geldannelse av limet og således bevarer fortynnbarheten.

Resultatene som oppnås med eksempler på lim fremstilt fra harpikser ifølge oppfinnelsen og med andre eksempler

fremstilt fra harpikser som ikke ligger innenfor oppfinnelsens ramme, er oppsummert i tabell 3.

Eksemlene 12 til 14 oppnås fra harpikser som beskrevet i eksemplene 1, 4 og 5 ovenfor. Eksemlene 15 og 16 tilsvarer harpikser beskrevet i eksemplene 7 og 10 ovenfor og som ikke ligger innenfor oppfinnelsens ramme.

Alle de oppnådde eksempler inneholder de samme mengder mineralolje, 20% ammoniakkoppløsning, silan og ammoniumsulfat, det vil si 0,1% silan, 9,5% mineralolje, 6% ammoniakk og 3% ammoniumsulfat. Prosentandelene som gis er beregnet på 100 deler av den totale mengde av harpiks og ytterligere urea.

I tillegg til mengdene av fritt formaldehyd, F1%, og fri fenol, P1% uttrykt som tørrstoffinnhold i limet, antyder tabell 3 mengdene av disse elementer uttrykt i mg/normal m³ som finnes i de evakuerte gasser. Tyske standarder spesielt krever at den totale mengde forurensende stoffer er under 20 mg/normal m³. Det er klart at eksemplene ifølge oppfinnelsen oppfyller disse standardkrav. Fortynnbarheten målt etter 3 dagers lagring av limet er også tilfredsstillende. Mengden av bindemiddel som fikseres på glassfibrene, for eksempel ved sprøyting med et limpreparat ifølge oppfinnelsen, er funnet å øke på grunn av reduksjonen av innholdet av fri fenol og formaldehyd.

163230

14

T A B E L L 1: DATA

Eks.	F:P	Katalysator	OH	Omdanningsgrad. Formaldehyd før urea	tU: Tidspunkt og temperatur ved start av ureatilførselen	Fl v/tU	U:Fl v/tU	U:P
	Mol/ mol		Mol OH /100 Mol P	%		Mol/ Mol	Mol/ Mol	Mol/ Mol
1	3,5	NaOH	14,1	69	Ved slutten av tidsperioden for temperaturen 70°C i 71min.	8,4	1,08	1,18
2	4	NaOH	14,1	52	I løpet av avkjøling etter 90 min. v/70°C og 8 min. avkjøling (70 til 60°C)	10,4	0,71	1,06
3	3,5	NaOH	18,9	70	Ved slutten av tidsperioden for temperaturen 70°C i 70min.	8,0	1,08	1,18
4	3,5	NaOH	14,1	69	Ved slutten av tidsperioden for temperaturen 70°C i 71min.	8,3	0,725	0,78
5	3,5	NaOH	14,6	69	Ved slutten av tidsperioden for temperaturen 70°C i 71min.	8,3	0,363	0,39
6	5	NaOH	18,9	44	Ved slutten av tidsperioden for temperaturen 70°C i 62min.	13,8	0,725	1,22
7	3,5	NaOH	14,5	69	---	-	-	0
8	2,3	NaOH	8,5	79	---	-	-	0
9	6	NaOH	14,1	43	---	-	-	0
10	3,2	Ba(OH) ₂	9,2	73	---	-	-	0
11	3,2	Ba(OH) ₂	9,2	71	Ved slutten av tidsperioden for temperaturen 70°C i 78min.	7,6	0,921	0,86

T A B E L L 2: RESULTATER

Eks. nr.	Flf %	Plf %	Tørrestrakt %	Utseende	Fortynnbarhet %	Pc %	Fc %	pH
1	0,28	0,4	44,3	klar	2000	98,1	98,5	
2	1,28	0,18	46,4	klar	2000	98,9	94	
3	0,28	0,18	44,7	klar	2000	98,5	98,5	
4	1,12	0,5	43	klar	2000	98	97	
5	2,9	0,5	40	klar	2000	98	90	
6	0,6	0,06	43,5	klar	2000	99,6	97	7,1 - 7,3
7	7,35	0,41	34	klar	2000	98	70	
8	3,2	3,5	41	klar	1000	88	85	
9	16,2	0,13	35	melkehvit	2000	99,4	43	
10	6,6	1	37,6	melkehvit	2000	95,8	73	
11	0,35	0,8	46	melkehvit	2000	95,8	97,6	

163230

16

TABELL 3

Eks.	Eksempler med tilsvarende harpiks	Deler av harpiks	Deler av tilsatt urea	Fl %	Pl %	Forgiftning mg/Mn ³			Fortynning ved 20°C, %
						Pl	Fl	Total	
12	1	80	20	1,6	0,4	6,8	5,6	12,4	1200
13	4	80	20	1,15	0,6	7,6	5,5	13,1	700
14	5	80	20	3,7	0,5	5,8	7,4	13,2	300
15	7	55	45	11	0,25	6,1	14,2	20,3	600
16	10	55	45	10,4	1,7	23	13	36	0

P a t e n t k r a v

1.

Fenol-, formaldehyd- og ureakondensat, fremstilt ved bruk av en basisk katalysator, for bruk i limingspreparater for mineralfibre, k a r a k t e r i s e r t v e d at det er oppnådd ved en fremgangsmåte der fenol og formaldehyd kondenseres ved

a) oppvarming av en preliminær blanding av fenol og formaldehyd ved en temperatur på ca. 45°C med et molforhold F:P på 3:6;

b) å heve temperaturen til 60-75°C for derved å omsette fenol og formaldehyd etter tilsetning av en basisk katalysator i en mengde på 8,5-18,9 mol hydroksylekvivalenter/100 mol opprinnelig fenol, og å holde denne temperatur inntil fenolomdanningsgraden er over 98 %;

c) å avkjøle reaksjonsmediet og å innføre urea til blandingsmediet med et molforhold U:P, der P betyr opprinnelig fenol, på mellom :

$$\frac{F:P - 2,55}{2,6}$$

og

$$\frac{F:P - 2,55}{0,7}$$

idet kondensatet oppnås som en væske med et fri-fenolinnhold på under 0,5 %, et fri-formaldehydinnhold på under 3 %, uttrykt på vekten basert på den totale mengde væske, en vann-fortynnbarhet ved 20°C minst lik 1000 %, en lagringsstabilitet på minst 15 dager og et tørr-ekstraktinnhold på minst 40 %.

2.

Kondensat ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den basiske katalysator foreligger i en mengde på ca. 14 mol hydroksylekvivalenter pr. 100 mol opprinnelig fenol.

163230

18

3.

Kondensat ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den basiske katalysator er natriumhydroksyd,
foreliggende i en mengde på 5-8,5 vekt-% opprinnelig fenol.

5

4.

Kondensat ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t
v e d at kondensatet har et fri-fenolinnhold på under
0,4%, et fri-formaldehydinnhold på under 0,3 % og en vann-
fortynnbarhet målt ved 20°C, på minst lik 2000 %.

10

5.

Fremgangsmåte for fremstilling av et fenol-, formaldehyd- og
ureakondensat for bruk som limingsblanding for mineralfibre,
der fenol og formaldehyd kondenseres i nærvær av en basisk
katalysator hvorved molforholdet F:P er 3:6 og basisk
katalysator foreligger i en mengde på 8,5-18,9 mol hydroksyd-
ekvivalenter pr. 100 mol opprinnelig fenol, hvorved mol-
forholdet U:P urea: opprinnelig fenol ligger mellom:

20

$$\frac{F:P - 2,55}{2,6}$$

og

$$\frac{F:P - 2,55}{0,7}$$

fortrinnsvis fra

25

$$\frac{F:P - 2,55}{1,8}$$

og

$$\frac{F:P - 2,55}{0,8}$$

idet kondensatet oppnås som en væske og med et fri-fenol-
innhold på under 0,5 %, et fri-formaldehydinnhold på under 3
%, beregnet på vekten basert på den totale mengde av væsken,
en vann-fortynnbarhet målt ved 20°C og minst lik 1000 %, en
lagringsstabilitet på minst 15 dager og et tørrekstrakt-
innhold på minst lik 40 %, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den omfatter:

35

sammen i en preliminær blanding å oppvarme fenol og formal-
dehyd til en temperatur på ca. 45°C;

å heve temperaturen opp til mellom 60 og 75°C og derved omsette fenol og formaldehyd efter tilsetning av en basisk katalysator, og å holde denne temperatur inntil fenol-omdanningsgraden er over 98 %;

5 avkjøling av reaksjonsmediet og innføring av urea i reaksjonsmediet.

6.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 5, karakterisert ved at nevnte urea innføres i reaksjonsblandingen så snart avkjølingen påbegynnes.

7.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 6, karakterisert ved at reaksjonsmediet avkjøles til ca. 35°C i en hastighet på 1°C/minutt.

8.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 6, karakterisert ved at urea innføres i reaksjonsmediet under en periode lik i det minste halve den tid som er nødvendig for å avkjøle reaksjonsmediet.

9.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 5, karakterisert ved at varigheten av den temperaturopprettholdende fase ikke overskrider 90 minutter.

10.

30 Anvendelse av et kondensat ifølge krav 1 i en fremgangsmåte for liming og impregnering av glassfibre.