

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143748 B

- (21) Ansøgning nr. 3412/71 (51) Int.Cl.³ C 04 B 25/06
(22) Indleveringsdag 9. jul. 1971 C 04 B 43/02
(24) Løbedag 9. jul. 1971 // C 09 J 3/16
(41) Alm. tilgængelig 11. jan. 1972 D 06 M 15/12
(44) Fremlagt 5. okt. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 10. jul. 1970, 33666/70, GB
- (71) Ansøger FIBREGLASS LIMITED, Liverpool, GB.
- (72) Opfinder Ronald James Ashall, GB: David Ronald Bartlett, GB.
- (74) Fuldmægtig Internationalt Patent-Bureau.

- (54) Fremgangsmåde til binding af mine=
raluldfibre og middel til udøvelse
af fremgangsmåden.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til binding af mineraluldfibre, f.eks. glasuldfibre, ved påsprøjtning af et bindemiddel omfattende en vandig opløsning af et formstof på basis af bl.a. formaldehyd og urinstof på mineraluldfibrene, som herefter hærdes til dannelse af de ønskede produkter.

Opfindelsen angår også et middel til udøvelse af fremgangsmåden.

Ved fremstilling af mineraluldprodukter, såsom glasuldprodukter, påsprøjtes ulden et bindemiddel, som hærdes på produktet, se f.eks. britisk patentskrift nr. 905.393 og tysk patentskrift nr. 1.226.926. De almindeligt anvendte bindemidler er baseret på phenol-formaldehydforbindelser, og de i de nævnte patentskrifter benyttede bindemidler omfatter phenol-formaldehyd-urinstof-materialer. Under polymerisationen og anvendelsen dannes giftig phenolholdig røg, og der må opstilles apparatur til så godt som muligt at forhindre udsendelsen af en sådan røg i atmosfæren.

UK 143748 B

Der er blevet gjort forsøg med erstatning af sådanne bindemidler med materialer, med hvilke der er mindre besvær med forhindring af røgudsendelsen, idet den fra disse materialer dannede røg enten er ikke toksisk eller lettere kontrollerbar. Samtidig er det naturligvis vigtigt at opnå et bindemiddel, der har omtrent samme brugsmæssige egenskaber, f.eks. med hensyn til styrke, som de hidtil anvendte bindemidler. Dette har hidtil ikke været muligt.

Det har nu ifølge opfindelsen vist sig, at det er muligt at fremstille et bindemiddel uden anvendelse af phenol som råmateriale, hvilket bindemiddel ved anvendelse af vægtmængder af samme størrelsesorden som de hidtil anvendte har brugsmæssige egenskaber, der er lige så gode som for de konventionelle bindemidler baseret på phenol-formaldehydharpiks og phenol-formaldehyd-urinstof-harpiks. Omkostningerne er i nogle tilfælde en smule større, men dette opvejes rigeligt af, at man kan undlade at benytte foranstaltninger til forhindring af røgudsendelse.

Det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte bindemiddel omfatter et furfurylalkohol-modificeret harpiksmateriale som bindemiddel og har en styrke af samme størrelsesorden som den styrke, der opnås med konventionelle phenol-formaldehyd- og phenol-formaldehyd-urinstof-bindemidler.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er således ejendommelig ved, at bindemidlet omfatter et materiale, som dannes ved fortynding af en copolymer harpiksopløsning, der er blevet fremstillet ved reaktion mellem urinstof og formaldehyd i et vandigt medium ved et alkalisk pH i nærværelse af en amin som katalysator i mindst 30 minutter, acidificering af den opnåede reaktionsblanding og påfølgende tilsætning af furfurylalkohol til fuldendelse af dannelsen af den copolymere harpiks ved en temperatur på mindst 60°C, og endelig neutralisering af det fremkomne reaktionsprodukt til dannelse af den ønskede copolymere harpiksopløsning, samt eventuelle hjælpestoffer.

Det foretrækkes, at der neutraliseres med en amin, såsom triethanolamin, og at acidificeringen udføres med myresyre, men også andre syrer, såsom svovlsyre, kan anvendes.

En polyethylenglycol, såsom et af de materialer, der kendes under handelsnavnet "Carbowax", kan sættes til den acidificerede blanding til formindskelse af støvudviklingen fra det færdige produkt. Bindemidlets hærningstid kan også påvirkes ved denne tilsætning. De molære mængder "Carbowax", der anvendes pr. mol urinstof, kan ligge i området 0,0025 til 0,006 mol, idet mængder mindre end 0,0025 har ringe virkning, medens mængder større end 0,006 kun giver en lille forbedring for den forøgede mængde anvendt materiale.

Den alkaliske pH-værdi, der anvendes under begyndelsestrinet ligger fortrinsvis i området 8,2 til 8,5, og reaktionstiden kan ligge i området 30 til 75 minutter, f.eks. ca. 1 time. pH-Værdi og reaktionstid for andet trin, hvor reaktionen med furfurylalkohol foregår, er fortrinsvis ca. pH = 5 og tid = 2 1/2 time. Ved et

lavere pH er kortere reaktionstid mulig, og ved et højere pH er længere reaktionstid nødvendig. Reaktionstiden ligger hensigtsmæssigt i området fra 2 til 5 timer. Den valgte reaktionstid afhænger som forklaret af den valgte pH-værdi. Det er vigtigt at undgå, at faste stoffer udskilles fra den dannede opløsning ved fortynding med vand, og det er vigtigt, at opløsningen ved 150°C bruger mere end 150 sekunder til at gelere.

Forholdet mellem reaktanter vælges fortrinsvis således, at man benytter 1 mol urinstof pr. 2,5 mol formaldehyd og 1 mol urinstof pr. 0,6 til 1,2 mol furfurylalkohol. Mængden af anvendt formaldehyd kan forøges over et molforhold på 1:2,5 for urinstof til formaldehyd. Den øvre grænse er fastlagt ved processens økonomi og den mængde fri formaldehyd, som kan tolereres. Hvis mængden af formaldehyd reduceres til under et molforhold på 1:2,5 mellem urinstof og formaldehyd har den endelige harpiks tendens til at blive ustabil. En passende sammensætning er 1 mol urinstof, 1 mol furfurylalkohol, 2,5 mol formaldehyd, 0,003 mol trietanolamin og 0,005 mol polyethylenglycol, men furfurylalkoholmængden kan dog med godt resultat varieres mellem 0,6 og 1,2 mol.

Temperaturen for reaktionens første trin holdes normalt ved ca. 65°C, men kan varieres ca. 2°C til hver side af denne temperatur uden skadelige virkninger, det vil især sige med hensyn til kvaliteten af det endelige produkt, som er fremstillet ved hjælp af det med harpiksen dannede bindemiddel. Temperaturen for andet trin vælges til ca. 80°C, men kan varieres mellem 75°C og 85°C uden virkninger for det opnåede produkt.

Bindemidlet fremstilles ved fortynding af den på den i det foregående skitserede måde fremstillede harpiksoløsning med vand og eventuelt tilsætning af forskellige bestanddele, som kan hjælpe til indstilling af geleringstiden og påvirkning af bindemidlets effektivitet. Det foretrækkes som bindemiddel at anvende en 16 vægt-% bindemiddelopløsning med hensyn til fast stof, og at indstille geleringstiden

til ca. 150 sekunder ved 150°C. Tilsætning af urinstof, fortrinsvis på pulverform, forøger geleringstiden og forbedrer styrken af den endelige binding. 15-20% (beregnet på faststofindholdet i bindemidlet) af opløst urinstofpulver har vist sig at give gode resultater. Bindemidlets totaleffektivitet forbedres ved tilsætning af andre bindemiddelforbedringsmidler, såsom salte af lignosulfonater, f.eks. 5 til 10% træderivater med stor molekylvægt, såsom det materiale, der kendes under handelsnavnet "Dresinol 48" (Hercules Powder Co.) eller mindst 5% af et ammoniumlignosulfonat, såsom det materiale, der kendes som "Totatin". Disse materialer muliggør, at geleringstiden kan indstilles efter tilsætning af urinstof.

Bindemiddelopløsningen kan også være tilsat en silan til forbedring af bindemidlets vedhængning på glasoverflader. Ammoniumsulfat kan også tilsættes til forbedring af bindingsegenskaberne. Et farvestof kan tilsættes til frembringelse af

et pænt udseende eller en ønsket farve i slutproduktet.

Bindemiddelopløsningen kan med fordel anvendes til sammenbinding af glasfibre til dannelse af et glasuldprodukt, og ved en udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen sprøjtes glasfibrene med bindemidlet, medens de falder gennem en skærm ned på et kørende transportbånd, og hærdes til dannelse af et sammenbundet glasuldprodukt.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen forklares nærmere ved hjælp af følgende eksempel.

Eksempel

Et bindemiddel til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen blev fremstillet, ved at man først dannede en harpiks, hvor de anvendte reaktanter var urinstof, formaldehyd og furfurylalkohol, og molforholdende mellem disse reaktanter var 1:2, 5:1. Det første trin ved dannelsen af harpiksen var sammenblanding i en omrørt reaktorbeholder af 51,7 kg urinstof og 159 l formaldehyd (37%'s koncentration). Blandingen blev indstillet på pH 8,2 ved tilsætning af 4,1 kg triethanolamin og opvarmet 1 time til 65°C. pH blev så indstillet på 5 ved tilsætning af 1,13 kg myresyre (98%'s koncentration, specifik massefylde 1,22) og 75 l (84 kg) furfurylalkohol blev tilsat efterfulgt af 2,6 kg polyethylenglycol til forøgelse af den endelige afbindingstid og til formindskelse af støvmængden i slutproduktet. Blandingen blev så opvarmet 2 1/2 time til 80°C, og ved slutningen af dette tidsrum blev tilsat 2,3 kg triethanolamin til neutralisering og dannelse af et pH på 7,2. Den endelige harpiksopløsning kan fortyndes med vand, uden at fast stof udskilles, og har en viskositet i området 35 til 50 cps (målt med et Brookfield Viscometer Spindle No. 1, hastighed 100 omdrejninger i minuttet).

Denne harpiksopløsning blev anvendt til dannelse af et bindemiddel. Mængderne af anvendt materiale var som følger:

Harpiksopløsning	205 l
Ammoniak specifik mf. 0,880	14 l
Ammoniumsulfatopløsning (ca. 20%)	3,4 l
N-β-(amino-ethyl)-γ-amino- propyl-trimethoxysilan	142 g
Urinstofpulver	26,3 kg
Emulgeret mineralolie 40% vægt/vægt (Sp. mf. 0,9)	32 l
Vand	509 l

Bindemidlet indeholder 16% faste bindemiddelstoffer, af hvilke 50% er urinstof.

Bindemidlet blev sprøjtet på glasuld, medens glasulden faldt ned på et transportbånd, og hærdningstemperaturen var ca. 232°C .

Det opnåede materiale havde en smule lavere begyndelsesbindingsstyrke end lignende produkter fremstillet ved anvendelse af et bindemiddel indeholdende phenol, men styrken faldt ikke så meget, således at den endelige styrke er omtrent den samme, og den er i hvert tilfælde over den krævede minimumsbindingsstyrke.

Der er således tilvejebragt et bindemiddel til udøvelse af fremgangsmåden ifølge krav 1, hvilket middel er ejendommeligt ved at det omfatter et materiale dannet ved en fortynding af en copolymerharpiksopløsning, der er fremstillet ved reaktion mellem urinstof og formaldehyd i et alkalisk vandigt medium i nærværelse af en amin som katalysator i mindst 30 minutter, hvorefter den opnåede reaktionsblanding er acidificeret og furfurylalkohol tilsættes til fuldendelse af dannelsen af den copolymere harpiks ved en temperatur på mindst 60°C , og endelig neutralisering af det fremkomne reaktionsprodukt til dannelse af den ønskede copolymere harpiksopløsning, samt eventuelle hjælpestoffer.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til binding af mineraluldfibre ved påsprøjtning af et bindemiddel omfattende en vandig opløsning af et formstof på basis af bl.a. formaldehyd og urinstof på mineraluldfibrene, som herefter hærdes til dannelse af de ønskede produkter, *k e n d e t e g n e t* ved, at bindemidlet omfatter et materiale, som dannes ved fortynding af en copolymer harpiksopløsning, der er blevet fremstillet ved reaktion mellem urinstof og formaldehyd i et vandigt medium ved et alkalisk pH i nærværelse af en amin som katalysator i mindst 30 minutter, acidificering af den opnåede reaktionsblanding og påfølgende tilsætning af furfurylalkohol til fuldendelse af dannelsen af den copolymere harpiks ved en temperatur på mindst 60°C , og endelig neutralisering af det fremkomne reaktionsprodukt til dannelse af den ønskede copolymere harpiksopløsning, samt eventuelle hjælpestoffer.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, *k e n d e t e g n e t* ved, at reaktionsblandingen acidificeres med myresyre, og at det fremkomne reaktionsprodukt neutraliseres med triethanolamin.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, *k e n d e t e g n e t* ved, at reaktionstiden for reaktionen ved alkalisk pH ligger i området 30 til 75 minutter, at pH under reaktionen ligger i området 8,2 til 8,5, og at reaktionstemperaturen er ca. 65°C .

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, 2 eller 3, *k e n d e t e g n e t* ved, at reaktionstiden for reaktionen med furfurylalkohol ligger i området 2 til 5 timer, at pH-værdien under denne reaktion er ca. 5 og temperaturen i området 75° til 85°C .

5. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, *k e n d e t e g n e t* ved, at forholdet mellem reaktanterne vælges således, at man benytter 1 mol urinstof pr. 2,5 mol formaldehyd og mellem 0,6 og 1,2 mol furfurylalkohol.

6. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, k e n d e-
t e g n e t ved, at bindemidlet dannes ved fortynding af den copolymere opløsning
til dannelse af en bindemiddelopløsning med 16 % faststof.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at bindemidlet
indeholder bindingshjælpemidler, såsom urinstof eller salte af lignosulfonater.

8. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, k e n d e-
t e g n e t ved, at der til formindskelse af støvudvikling til den sure reaktions-
blanding er sat 0,0025 til 0,006 mol polyethylenglycol pr. mol urinstof.

9. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, k e n d e-
t e g n e t ved, at fortyndingen udføres således, at faste stoffer ikke udskilles
fra opløsningen, og at opløsningen ved 150°C bruger mere end 150 sekunder til gele-
ring.

10. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, k e n d e-
t e g n e t ved, at materialet er tilsat en silan.

11. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, k e n d e-
t e g n e t ved, at materialet er tilsat ammoniumsulfat.

12. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, k e n d e-
t e g n e t ved, at materialet er tilsat et farvestof.

13. Middel til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge krav 1, k e n d e t e g-
n e t ved, at det omfatter et materiale, som dannes ved fortynding af en copoly-
mer harpiksopløsning, der er blevet fremstillet ved reaktion mellem urinstof og
formaldehyd i et vandigt medium ved et alkalisk pH i nærværelse af en amin som
katalysator i mindst 30 minutter, acidificering af den opnåede reaktionsblanding
og påfølgende tilsætning af furfurylalkohol til fuldendelse af dannelsen af den
copolymere harpiks ved en temperatur på mindst 60°C, og endelig neutralisering af
det fremkomne reaktionsprodukt til dannelse af den ønskede copolymere harpiksop-
løsning, samt eventuelle hjælpestoffer.

Fremdragne publikationer:

Britisk patent nr. 905393

Norsk fremlæggeskrift nr. 115074

Tysk patent nr. 1226926.