



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 68638
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10 10 1985
Patent meddelat

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 08 J 5/14, B 24 D 3/28
// C 08 L 61/10

(21) Patentihakemus — Patentansökning	793869
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	11.12.79
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	11.12.79
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	14.06.80
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.06.85

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 13.12.78

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2853761.3

(71) Hoechst Aktiengesellschaft, Postfach 80 03 20, 6230 Frankfurt/Main 80,
Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(72) Eckart Teschner, Hünstetten, Richard Sattelmeyer, Schlangebade,
Wolfgang Hesse, Wiesbaden, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä hioma-aineiden valmistamiseksi -
Förfarande för framställning av slipmedel

Keksinnön kohteena on menetelmä suuritehoisten hioma-aineiden valmistamiseksi taipuisalle alustalle pikakuivaamalla laakarakuivurissa ja sen jälkeen kovettamalla rullalle hioma-aine lämpökammiossa.

Hioma-aineiden valmistamiseksi taipuisalle alustalle päällystetään kantoaine juoksevan sideaineen ohuella kalvolla, ns. perussideaineella. Tämä voi mahdollisesti sisältää lisänä täyteaineita. Tähän sideainekalvoon sirotellaan hiomarakeita, useimmiten sähköstaattista tietä, jolloin tapahtuu rakeiden pituusakselin toivottu suorakulmainen suuntautuminen kantoaineen pintaa vastaan. Rakeiden levittämisen jälkeen kulkee esivalmiste lämpökanavan kautta, jossa sideaine kuivataan tai kovetetaan. Yleensä täytyy sideaineen tämän jälkeen olla niin paljon jähmettynyt, että hiomarakeet eivät jatkokäsittelyssä enää voi siirtyä, kääntyä tai murtua irti. Tämä prosessi kestää raekoosta riippuen, jonka mukaan sideaineen päällystyspaksuus määräytyy, useimmiten 0,5-3 tuntia, jona aikana lämpö-

tila määrätyin porrastuksin nostetaan 20°C:sta 110-120°C:seen. Senjälkeen levitetään toinen, useimmiten kalsiumkarbonaatti-täyteinen lujempi sideainekerros, ns. pintasideaine, jota sitten samoin käsitellään lämpökanavassa 3-6 tuntia lämpötilassa 20°C:sta lähtien 120-130°C:seen kovettumiseen asti.

Tällaisten pitkien pidätysaikojen hallitsemiseksi samanaikaisesti suurta tuotantoa ylläpitäen täytyy lämpökanavat rakentaa pakkotoimiseksi - kiertävällä kuumalla ilmalla kuumennettaviksi - riippukanaviksi, kuten riippukuivureiksi ja ripustelaskoskuivureiksi, joiden pituudet sittenkin vielä ovat 100 m:iin asti perussideaineelle (esikuivaus- tai väliripustus) ja useampaan sataan metriin pintasideainetta varten (pääripustus).

Tämä valmistusmenetelmä vaatii sentähden suuria investointikustannuksia ja vaikeuttaa tuotteiden muuttumattoman laadun ylläpitämistä sentähden, että ripustuskanavien mitoituksella minkäänlainen tasainen lämpötilan jakautuminen ei ole mahdollinen, kuumennusilmaa ei voida mielivaltaisen suurella nopeudella johtaa riippuville aineradoille, hioma-aineradan pystysuoran järjestelyn johdosta liian voimakkaalla kuivauslämpötilan nousulla tekohartsisideaine voi nesteytyä valuvaksi ja että myös enemmän tai vähemmän terävät taitokset sauvaharjoilla tai alemmilla mutkaosuuksilla muodostavat piileviä vika- tai murtokohtia aineeseen. Tavallisena seurauksena välttämättömästi esiintyvistä lämpöputouksista ovat erilaiset kovettumisasteet kapealla alueella ja osaksi myös rakulaiset rakenteet tai muuten epätaloudellisen pitkät kuivaus- ja kovetusajat.

Saksalaisessa hakemusjulkaisussa DE-OS 21 46 369 on tosin mainittu mahdollisuus valmistaa hioma-aineita käyttäen laakaratakuivureita; menetelmätunnusmerkkejä, jotka tekevät tämän suoritustuoton mahdolliseksi, ei siinä kuitenkaan ole mainittu. Tämän takia on käytännön ammattiväki epäillyt käytännöllisen toteuttamisen mahdollisuutta.

Myös saksalaisessa hakemusjulkaisussa DE-OS 26 44 552 on jo ehdotettu laakaratakuivureita, jotka muilla teollisuuden haaroilla ovat tavallisia, muunnettaviksi hioma-aineteollisuuteen sopivalla tavalla ja käytettäviksi hioma-aineen valmistukseen. Tällöin oli kuitenkin välttämätöntä käyttää sideainena vähintään yhden

resolin ja yhden polyvinyylialkoholien vesipitoista seosta, mahdollisesti yhdessä muiden tavallisten lisäaineiden kanssa. Tällöin perussideainekerros kuivattiin pintaliimauslujuuteen ja pintasideainekerros rullauslujuuteen kummatkin 100-140°C:n lämpötilassa käyttäen vaakasuoraa lämpökanavaa, joka on varustettu suuttimilla ilman johtamiseksi, jolloin jokaisen kuivausvaiheen jälkeen seuraa ilmavirralla, jonka lämpötila on korkeintaan 40°C, edullisesti 10-25°C, jäähdyttämisen 20-40°C:seen, edullisesti 25-30°C:seen, esim. vähemmässä kuin 3 minuutissa, edullisesti vähemmässä kuin 1 minuutissa.

"Pintaliimauslujuudella" tarkoitetaan kuivausastetta, joka puolivalmisteen jäähdyttämisen jälkeen noin 25°C:seen ei enää salli hiomarakeen kääntymistä, liikkumista tai irtimurtumista. "Rullauslujalla" tarkoitetaan esikuivattua pintakerrosta silloin, kun se jäähdyttämisen jälkeen noin 25°C:seen ei enää jätä jälkeensä sideaineen painantajälkiä, kun siihen sormella painaen puristetaan valkoinen kirjoituspaperi.

Kuivatulla pintasideainekerroksella varustetun hioma-aineen löyhän rullauksen jälkeen suoritetaan kovettaminen hioma-aine-teollisuudessa tavallisen menetelmän mukaisesti rullassa, esim. kuumentamalla vähitellen 100-140°C:seen kuumennetussa kammiossa, jossa kiertää ilmaa, ja jäähdyttämällä tuote alle 50-60°C:n. Tällöin johdetaan kuumennus- ja jäähdytysilma niin, että ne vallitsevasti aksiaalisessa suunnassa kulkevat rullatun aineksen läpi. Kovettaminen lämpökammiossa tapahtuu lämpötila/aika-käyrän mukaisesti, jolla lämpötila 2-15 tunnin, edullisesti 5-10 tunnin aikana vähitellen nousee 20°C:sta 100-140°C:seen, edullisesti 105-120°C:seen ja senjälkeen 5-20, edullisesti 7-16 tunnin aikana putoaa korkeintaan 60°C:seen, edullisesti korkeintaan 50°C:seen. Senjälkeen suoritetaan tuotteen uudelleenilmastointi, jonka kesto aika riippuu tuotteesta ja on yleensä 2-48 tuntia. Kovettaminen ja uudelleenilmastointi voidaan suorittaa samassa tai erityisessä erillisessä kammiossa.

Tällaisten lämpökammioiden käytölle on ominaista verrattuna tähänasti käytettyihin riippukuivureihin erinomaisen suuri taloudellisuus, niin että tähänastiset suuret laitekustannukset jäävät pois ja lisäksi laitoksen tilantarve vähenee suuresti.

Tämän viimeksimainitun hioma-aineiden valmistustavan mukaisesti vaakasuorassa kuivurissa on tähän asti voitu käyttää vain fenolihartsien yhdistelmiä polyvinyylialkoholin kanssa, koska fyysikaalisesti kuivamaan alkava polyvinyylialkoholi sai aikaan vaadittavan nopean kuivumisen pintaliimauslujuuteen tai rullauslujuuteen. Polyvinyylialkoholin mukaansekoittaminen on mahdollista vain lisäämällä tätä laimennetun, esim. 10-40-%:sen vesipitoisen liuoksen muodossa tai kiinteässä muodossa yhdessä veden kanssa. Tällä tavalla tuodaan sideainesysteemiin huomattava määrä vettä, jonka haihduttaminen kuivausvaiheen aikana ensinnäkin vaatii ylimääräisen energian kulutuksen ja toiseksi erityisen varovaisen käsittelyn rakkuloiden muodostumisen ja muiden häiriöiden välttämiseksi.

Sentähden on toivottavaa, että käytettävissä on menetelmä hioma-aineiden pikakuivaamiseksi vaakasuorassa kuivureissa, joka menetelmä voidaan toteuttaa käyttämättä mukana polyvinyylialkoholia ja joka antaa laadullisesti moitteettomia, suuria rasituksia kestäviä hioma-aineita. Tämä tulee keksinnön avulla mahdolliseksi.

Keksinnön kohteena on menetelmä hioma-aineiden valmistamiseksi, jotka sisältävät vähintään kaksi sideainekerrosta, käyttäen vähintään yhtä vesipitoista, yksiarvoisesta fenolista valmistettua resolia I) jossa fenolin moolisuhde formaldehydiin on väliltä 1:1,1-1:2,5, joko muiden tavallisten lisäaineiden kanssa tai ilman niitä, jolloin ensimmäinen sideainekerros levitetään tasomaiselle taipuisalle kantoaineelle ja tämä päällystyskerros hiomaraakkeiden sirottelun jälkeen vaakasuoraa kuivuria käyttäen kuivataan pintaliimauslujuuteen ja senjälkeen jäähdytetään ilmavirran avulla, minkä jälkeen levitetään toinen sideainekerros samaa tai jotakin muuta sideainetta ja kuivataan ensimmäisessä vaiheessa esitetyllä tavalla rullauslujuuteen ja jäähdytetään senjälkeen, jolloin kuumentaminen ja jäähdyttäminen kulloinkin suoritetaan hioma-aineraadan kulkusuunnan poikki järjestetyillä rakosuuttimilla ja loppukovettaminen suoritetaan löyhän rullauksen jälkeen tavallisen menetelmän mukaisesti rullassa. Menetelmälle on tunnusomaista, että levitetään vähintään yksi eri fenolihartsien vesipitoisesta seoksesta koostuva seos, joka käsittää ainakin yhden resolin I, jolla edullisesti on vallitsevasti orto-rakenne, ja vähintään yhden kondensaatiotuotteen II, jossa on 100-10 mooli-% moniarvoista fenolia ja 0-90 mooli-% yksiarvoista fenolia, sekä formaldehydiä, jolloin

formaldehydin ja fenolien summan moolisuhde on (0,6-1,5):1, ja jolloin päällystetty kantoaine yli 5m/min nopeuksilla viedään tarkasti rajattuja ja erikseen säädettäviä kuumennus- ja jäähdytysvyöhykkeitä käsittävän kuivauslaitoksen läpi ja sitä vastaan tällöin puhalletaan ilmavirta nopeudella 5-200 m/s rakosuuttimen läpi, jolloin ilman ulostulolämpötilat ovat väliltä 20-300°C lämpötilavyöhykkeestä riippuen ja ilma viereisten imusuulakkeiden kautta imeetään pois. Tämä menetelmä tekee mahdolliseksi myös pikakuivaamisen vaakasuorassa tehokuivurissa.

Yksiarvoisesta fenolista valmistetussa resolissa I moolisuhde fenoli:formaldehydi on edullisesti 1:1,3-1:2,2.

Vaakasuorina tehokuivureina tulevat kysymykseen sellaiset, joiden läpi hioma-aine viedään vaakasuorassa tai lähes vaakasuorasti, esim. tasopohjakuivuri ja vaakasuorat lämpökanavat, jotka on muodostettu seuraavassa kuvatulla tavalla.

Vaakasuora kuivausaggregaatti, jonka läpi vaakasuoraksi ojennettu tai heikosti kuperaksi tehty hioma-ainerata viedään esimerkiksi rullilla, teloilla, kuljetushihnoilla tai ilmatyynyllä, on vastakohtana tavallisille laakaratakuivureille ja erityisesti riippukuivureille varustettu suuttimin kaasumaista kuumennusväliainetta, esim. kuumailmaa varten, hyvin pienellä, tasaisella etäisyydellä hioma-aineradasta. Tämä takaa suuret kierrätystehot ja suuret kuumennusväliaineen puhallusnopeudet, jotka ovat noin 5-200, edullisesti 20-100 m/s, ja samanaikaisesti pienen tilavuuden tässä kuivausaggregaatissa.

Pieneen tilavuuteen päästään kuivurin sisätilan pienellä korkeudella, joka on yleensä 10-60 cm, edullisesti 15-40 cm. Rakomaisiksi muotoillut puhallussuuttimet ulottuvat hioma-aineradan kulkusuunnan poikki yli koko rataleveyden. Ne vuorottelevat samoin rakomaisten imuaukkojen kanssa. Jokaista puhallussuutinta varten täytyy olla ainakin yksi yhdensuuntaisesti järjestetty suutin. Päällystetylle kantoaineelle voidaan päällysteen kuumentamisen ja/tai jäähdyttämisen aikana päällystämättömälle puolelle saattaa virtaamaan jäähdytysilmaa, jolloin jäähdytysilman johtaminen pelkästään päällystämättömälle puolelle on eduksi erityisesti pintakerroksen käsittelylle. Suuttimet on sijoitettu esim. 2-50 cm:n, edullisesti 3-20 cm:n etäisyydelle päällysteestä tai, kun jääh-

dytysilma puhalletaan päällystämättömälle puolelle, kantoaineesta. Lyhyet välimatkat suuttimien ja päällysteen välillä sekä suuri puhallusnopeus tuovat kuumennusväliaineen pyörteen sideaineen pinnalle asti ja takaavat siten erinomaisen suuren lämmönsiirron.

Kuvatulla järjestetyllä ja työskentelytavalla estetään lämpöputoukset kulkusuunnan poikki, niin että sideaineita jokaisessa kuivausvaiheessa voidaan käsitellä suurimmalla sallitulla lämpö määrällä ja lämpötilalla, mitä rajoittaa sideaineeseen jääneiden rakuloiden esiintyminen, ja siten voidaan lyhyimmässä mahdollisessa ajassa kuivata ja myös kovettaa. Tällä järjestelyllä tulee suurten lämpö määrien tuominen sideainekerrokseen ja siten suuri kuivausnopeus ensimmäisessä vaiheessa mahdolliseksi, ilman että syntyy nopean lämpötilan noston vaikutuksesta voimakkaasti nesteytyneen fenolihartsin poisjuoksemisen vaaraa.

Kun esim. pintasideaineen riippukuivauksessa energian tuonti tavattomasti estyy sideaineen juoksurajan takia, ei vaakasuorassa kuivauksessa tarvitse ottaa huomioon sideaineen nesteytymistä; energian tuonti ajetaan sensijaan tietoisesti suureksi sideaineen voimakkaaseen kiehumiseen asti. Tästä on ensinnäkin seurauksena kuivumisaikojen lyhentyminen 30-60 minuutista 2-5 minuuttiin, ts. lyhentyminen noin kymmenenteen osaan, ja toiseksi sideaineen verrattoman hyvä laskeutuminen ja siten aikaansaatu hiomarakeen optimaalinen kiinnittyminen. Ratkaisevaa on tässä kuivausprosessin jyrkkä keskeytyminen kriittisessä vaiheessa, jossa energian tuonti muuttuu vesihöyryentalpiasta reaktionentalpiaksi, siis vaiheessa, jossa tuotu energia ei enää ole käytettävissä "liuotusveden" haihduttamiseen vaan kondensaation edistämiseen. Tämä tulee mahdolliseksi ainoastaan vaakasuoran tehokuivurin kuvatuilla rakennustunnusmerkeillä ja kylmäilman vaikutuksen esitetyllä tavalla. Jos energian tuontia jatkettaisiin kriittisen vaiheen yli, eivät kondensaatiotuotteista, vedestä ja formaldehydistä itsestään syntyvät huomattavat höyrymäärät enää voisi poistua sillävälin sitkeän pehmeäksi tulleesta hartsista; syntyisi rakkulaisesta vaahtoiseen, ts. heikentynyt sidosrakenne. Lämpövaikutukselle sideainekerrokseen on se lämpöenergia ratkaiseva, joka kuumennusväliaineen kautta tulee sideaineen pinnalle. Tämä lämpö määräytyy puhalletun kuumennusväliaineen lämpötilasta ja läpäisyvyydestä, jolloin läpäisyvyys puolestaan riippuu nopeudesta ja suuttimen poikkileikkauksesta.

Kuumennusväliaineen lämpötila tehokuivausvyöhykkeissä on suutinaukolla vähintään 100°C , edullisesti $120-300^{\circ}\text{C}$ ja erittäin edullisesti $150-250^{\circ}\text{C}$. Kuumennusväliaine vieään 50-95 %:sesti, edullisesti 70-90 %:sesti kiertoon. Kuumennusväliaineen kuumentaminen voi tapahtua tavalliseen tapaan, esim. lämmönvaihtimilla, joita käytetään tulistetulla höyryllä, korkealla kiehuvilla nesteillä tai muilla väliaineilla; edullisesti se kuitenkin tapahtuu suoraan savukaasuilla, jolloin osa kuivurista imetystä savukaasusta palautetaan polttovyöhykkeeseen ja siellä palamisen ylläpitämiseksi sekoitetaan 5-50 %:n, edullisesti 10-30 %:n kanssa tuoreilmaa ja johdetaan sieltä uudelleen kuivauskanavaan jne. Polttotila on muodostettu esim. tehokkaaksi pyörrekammiksi, niin että fenolihartista erittyvät jäljelläolevat haitta-aineet kulkiessaan kuumennusliekin läpi lähes täydellisesti muuttuvat CO_2 :ksi ja H_2O :ksi. Kun lisäksi vielä käytetään edullisia hartsisysteemejä, päästään edelleen huomattavaan haitta-aineiden, kuten fenoli-osien, formaldehydin jne. osuuksien vähenemiseen, niin että poistoilma tuskin enää sisältää haitta-aineita.

Verrattuna riippukuivuriin tekee keksinnön mukaisesti käytetty vaakasuora tehokuivuri mahdolliseksi myös olennaisen energian säästön, joka saadaan kuivailman viemisen ohella vallitsevasti kiertoon ennenkaikkea sen suppealla rakenteella - sen pinta-ala on vain 3-10 % samantehoisen riippukuivurin pinta-alasta - ja tähän liittyvällä paremmalla eristettävyydellä.

Vielä eräs olennainen keksinnön mukaisen vaakasuoran tehokuivauksen etu verrattuna riippukuivaukseen on kantoaineiden varoväksittely, jotka, olipa sitten kysymyksessä puuvillakudos, paperi tai vulkaanikuitu, koostuvat selluloosakuiduista, jotka pitkäaikaisesti käsittelemällä lämpimällä, kuivalla ilmalla reagoivat menettäen voimakkaasti joustavuus- ja repäisylujuusominaisuuksiaan. Keksinnön mukaisesti käytetyssä vaakasuorassa tehokuivauksessa vaikuttaa - korkeakin - lämpötila vain lyhytaikaisesti päällysteeseen kantoaineen jäädessä miltei koskemattomaksi. Lisäksi voidaan alapuolta vielä vahingoittamatta kuivausprosessia jäähdyttää ilmalla.

On myös mahdollista saada tavoiteltu yksittäisten kerroksien kovettuminen aikaan keksinnön mukaisissa olosuhteissa vaahdon- ja rakkuloiden muodostus ja muut rakenneviat sideainekerroksessa pois-

sulkien niin, että kovetetun tekohartsin sideaineen termomekaaniset ominaisuudet pysyvät ennallaan tai paranevat, niin että saadaan parempia tuotteita.

Komponentiksi I) sopivat edullisesti sellaiset fenolihartsit, jotka valmistetaan formaldehydin additiolla ja/tai kondensatiolla yksiarvoisten fenolien kanssa alkalien tai maa-alkalien läsnäollessa katalyytteinä. Katalyytit voivat jäädä hartsiin tai ne voidaan osittain tai kokonaan poistaa tai neutraloida. On myös mahdollista sisällyttää osa formaldehydistä ei-reaktiivisessa muodossa, esim. metyleeni-siltojen muodossa, hartsirakenteeseen. Tähän tarkoitukseen voidaan korotetuissa lämpötiloissa käyttää samoja edellä mainittuja katalyyttejä tai happoja. Komponenttina II), jolla on suuri potentiaalinen kondensoitumisnopeus formaldehydin kanssa, käytetään yksiarvoisten fenolien, formaldehydin ja moniarvoisten fenolien, esim. resorsinolin, pyrikatekolin tai pyrogallolin sekakondensaatteja, tai ainakin yhden moniarvoisen fenolin kondensattia formaldehydin kanssa. Valmistettaessa sekakondensaatteja on pidettävä huoli siitä, että moniarvoisen fenolin, esim. resorsinolin, tunnetusti nopea reaktiokyky pääasiallisesti säilyy.

Yksiarvoisten fenolien ryhmästä, joita voidaan käyttää komponenttien I) ja II) valmistukseen, mainittakoot m-kresoli, 3,5-ksylenoli ja edullisesti fenoli, C_6H_5OH . Voidaan kuitenkin käyttää myös alkyyllifenoleja, joissa on 1-9 C-atomia alkyyliähteessä, sekoitettuna fenolin kanssa, esim. o-kresolia, alkyyllifenoleja, joilla on 1-9 C-atomia, alkyyliähteessä, erityisesti niitä, joissa alkyyli on p-asemassa, kuten p-kresolia, p-butyyl- tai p-oktyylifenolia. Fenolin osuus on vähintään 50 mooli-%.

Hartsikomponentin I) valmistus tapahtuu tavalliseen tapaan; esimerkiksi yksiarvoinen fenoli saatetaan reagoimaan polymeerisen formaldehydin ja/tai formaldehydin vesiliuosten kanssa yleensä lämpötiloissa väliltä 30-100°C, edullisesti välillä 30-80°C, kunnes vaadittava kondensatioaste on saavutettu. Kondensatioastetta luonnehditaan viskositeetin määrityksellä ja se on yleensä väliltä 200-2000, edullisesti väliltä 300-1000 mPa.s/20°C. Katalyytteinä käytetään esim. natrium- tai kaliumhydroksidia, magnesiumoksidia, kalsiumhydroksidia tai bariumhydroksidia. Niitä käytetään yleensä määrissä väliltä 0,01-0,9 moolia, edullisesti 0,05-0,7 moolia.

lia, laskettuna fenoli-hydroksyylinä. Vesipitoisten liuosten hartsi-pitoisuus on yleensä väliltä 50-90 %, edullisesti välillä 60-80 %. Se voidaan säätää joko tislaamalla tai määrätä etukäteen reaktio-osapuolien pitoisuuden valinnalla. Valmistuksessa saatuja fenoli-hartsiliuoksia voidaan käyttää sellaisinaan. Varastointikestävyyden parantamiseksi on usein tarkoituksenmukaista neutraloida käytetty katalyytti. Vesiliuokoisuuksien parantamiseksi ja varastointikestävyyden edelleen parantamiseksi voidaan käyttää myös vesiliuokoisia alkoholeja, kuten metanolia, etanolia, propanolia jne., moniarvoisia alkoholeja, kuten glykoleja tai glyserolia määrissä väliltä 1-20, edullisesti 2-10 paino-%, laskettuna sideaineen kokonaismäärästä.

Komponenttina II) voidaan käyttää fenoli-formaldehydihartseja, jotka on valmistettu tavalliseen tapaan yhdestä moolista moniarvoista fenolia vähemmän kuin 1 moolin kanssa, edullisesti 0,5-0,8 moolin kanssa formaldehydiä 0,05-0,9, edullisesti 0,1-0,6 moolin alkalihydroksidia, esim. kalium- tai natriumhydroksidia läsnäollessa. Edullisesti käsittää komponentti II kuitenkin yksiarvoisen fenolin, formaldehydin ja moniarvoisten fenolien, edullisesti kaksiarvoisten fenolien, esim. resorsinolin, sekakondensaatteja. Näitä voidaan valmistaa valmistamalla ensin fenoliresoli ja saattamalla tämä senjälkeen reagoimaan esim. resorsinolin kanssa. Tätä varten saatetaan 1 mooli yksiarvoista fenolia, yleensä 0,1-0,9, edullisesti 0,2-0,6 moolin alkali- tai maa-alkali-, edullisesti natriumhydroksidia läsnäollessa, reagoimaan yleensä 1,1-1,9, edullisesti 1,3-1,8 moolin kanssa formaldehydiä lämpötiloissa väliltä 30-100°C, edullisesti välillä 40-80°C, kunnes formaldehydi on käytetty loppuun. Sitten tähän reaktioseokseen yleensä lisätään 0,11-2,0, edullisesti 0,2-1,5 moolia moniarvoista fenolia ja saatetaan reagoimaan samoissa olosuhteissa kunnes viskositeettimittauksin luonnehdittu kondensatioaste on saavutettu. Näin on asia yleensä, kun viskositeetti on väliltä 100-2000, edullisesti 200-1000 mPa.s/20°C. Käytettyjen formaldehydi-määrien moolisuhde fenolin ja moniarvoisten fenolien summaan saa olla korkeintaan 1,5:1 ja edullisesti se on väliltä 0,7-1,3:1. Ei kuitenkaan ole tarkoituksenmukaista käyttää vähemmän formaldehydiä kuin 0,6 moolia. Nämä hartsit voidaan samoin kuin edellä kuvattu komponentti I) sekoittaa edellä mainittujen alkoholien kanssa mainituissa määrissä.

Näin valmistetut hartsikomponentit ovat yleensä sinänsä hyvin varastointia kestäviä. Myös eri fenoliresolien I) ja sekakondensaattien II) seoksia keskenään voidaan käyttää seoskomponentteina.

Komponentteja I) ja II) sekoitetaan yleensä sekoitussuhteessa 95:5-60:40, edullisesti 90:10-70:30 sideaineliemeksi, joka mahdollisesti sisältää tavallisia täyteaineita, kuten kalsiumkarbonaattia, kipsiä, kaoliinia, kryoliittia jne. tavallisissa määrissä. Näitä lisäaineita ei yleensä lisätä perussideaineeseen, vaan pintasideaineeseen. Näille seoksille on ominaista, että ne vielä sisältävät pieniä määriä vapaata formaldehydiä ja että myös kuumennettaessa korkeampiin lämpötiloihin, jopa sellaisiin, jotka ovat käsittelylämpötilan yläpuolella, fenolia ja erityisesti formaldehydiä pääsee oleellisesti pienemmät määrät ympäristöön.

Erityisen suuren reaktiivisuutensa ansiosta, joita komponentit I) ja II) yksinään eivät saavuta, sopivat mainitut hartsiyhdistelmät erityisen hyvin keksinnön mukaiseen pikakuivausmenetelmään. Tässä menetelmässä edullisesti käytettäville fenolihartsiyhdistelmille on verrattuna fenolihartsien ja polyvinyylialkoholin yhdistelmien käyttöön lisäksi ominaista pienempi viskositeetti ja sentähden suurempi kuiva-aineosuus päällystysaineessa ja suurempi hiomateho.

Keksinnön mukaisella menetelmällä tulee mahdolliseksi alen-
taa laiteinvestointeja hioma-aineiden valmistusta varten, lyhentää kuivausaikoja ja pienentää energian kulutusta, vähentää ympäristöä rasittavien aineiden erittymistä ja nostaa sen mukaisesti valmistettujen hioma-aineiden laatua.

Alustoina hioma-aineiden valmistusta varten tulevat yleensä kysymykseen taipuisat aineet, kuten paperi, kangas, vulkaanikuitu, kuitumatto, kalvot jne. Hiomarakeiksi sopivat kaikki tavallisesti käytetyt aineet, kuten hiekka, smirgeli, piikarbidi, rakeinen aluminiumoksidi jne.

Kuumennus- ja jäähdytysilma rullassa kovetettaessa tuodaan keksinnön mukaisessa menetelmässä edullisesti akselin suunnassa, mutta tämä suunta ei kuitenkaan ole pakollinen. On tarkoituksenmukaista pakottaa ilma virtaamaan, ts. löyhästi kelatun rullan ympäri tiiviisti asetetulla joustavalla mansetilla, aksiaalisesti rullan läpi, siis hioma-aine ratojen välistä.

Seuraavissa esimerkeissä tarkoittavat T paino-osia ja % paino-prosenttia.

EsimerkkejäResolikomponentin I) valmistus1.) Fenoliharts A:

Sekoittimella ja lämpömittarilla varustetussa reaktioastias-
sa sulatetaan 940 paino-osaa (T) fenolia ja sekoitetaan 186 T kans-
sa 37-%:sta vesipitoista formaldehydiliuosta. 50°C:ssa lisätään sit-
ten 38 T 33-%:sta natriumhydroksidia, jolloin lämpötila nousee 60°C:
seen. Senjälkeen lisätään eksotermisen reaktion mukaan annoksittain
420 T paraformaldehydiä (91-%:sta) ja sekoitetaan panosta kunnes
hartsin viskositeetti on 600 mPa.s/20°C. Senjälkeen kun on lisätty
80 T metanolia, jäähdytetään ja säädetään laimennetulla rikkihapolla
pH-arvo välille 4,8-5,3. Valmiin hartsin saanto on kvantitatiivinen,
jäännös: 68 % (jäännöksen määrittäminen tapahtuu kuumentamalla 2 g:n näy-
tettä yksi tunti 135°C:ssa), viskositeetti: 350 mPa.s/20°C, joka 6
viikon varastoinnin jälkeen huoneen lämpötilassa nousee arvoon 407
mPa.s/20°C.

2.) Fenoliharts B:

Esimerkki 1 toistetaan, jolloin kuitenkin metanolin ja
rikkihapon lisääminen jätetään pois. Hartsin viskositeetti on
650 mPa.s/20°C ja jäännös (2 g, 1 h, 135°C) 72 %.

3.)-5.)

Valmistetaan hartsin A ja hartsin B seoksia kulloinkin seu-
raavan fenolihartsin C kanssa.

Fenoliharts C):

940 T fenolia ja 200 T 37-%:sta vesipitoista formaldehydi-
liuosta kuumennetaan sekoittaen 40°C:seen ja lisätään 600 T 33-%:sta
natriumhydroksidia. Lämpötila ei tällöin saa nousta yli 60°C:n. Senjäl-
keen lisätään eksotermisen reaktion kulun mukaan 60°C:ssa vielä
610 T vesipitoista 37-%:sta formaldehydiliuosta sekä 198 T para-
formaldehydiä (91-%:sta) ja pidetään panosta tässä lämpötilassa
kunnes vapaata formaldehydiä ei enää ole läsnä. Sitten lisätään
440 T resorsinolia, sekoitetaan panosta 60°C:ssa kunnes saavutetaan
viskositeetti 300 mPa.s/20°C ja jäähdytetään. Hartsijäännös: 62 %,
saanto: kvantitatiivinen. Viskositeetti nousi 6 viikon varastoinnin
jälkeen huoneen lämpötilassa ainoastaan 333:een mPa.s/20°C.

6.) Hartsin A seos seuraavan resorsinolinovolakan D kanssa:

660 T resorsinolia ja 75 T vettä sulatetaan ja lisätään 3 T 12,5-%:sta rikkihappoa. 110°C:seen kuumennettuun sulatteeseen lisätään tiputtaen 390 T vesipitoista 30-%:sta formaldehydiliuosta ja annetaan seistä ko. lämpötilassa kunnes formaldehydipitoisuus on 0 %. Hartsi jäädytetään 80°C:seen ja sekoitetaan 432 T:n kanssa 33-%:sta natriumhydroksidia. Jäännös: 65 %; saanto; kvantitatiivinen; viskositeetti: 2640 mPa.s/20°C.

7.) Resorsinolinovolakan E1 sekoittaminen fenoliresolin E2 kanssa
Resorsinolinovolakka E1:

440 T resorsinolia ja 50 T vettä sulatetaan ja sekoitetaan 2 T:n kanssa 12,5-%:sta rikkihappoa. 115°C:seen kuumennettuun sulatteeseen lisätään tiputtaen 211 T vesipitoista, 37-%:sta formaldehydiliuosta ja annetaan seistä tässä lämpötilassa kunnes formaldehydipitoisuus on 0 %.

Fenolihartsi E2:

940 T fenolia sulatetaan ja sekoitetaan 720 T:n kanssa natriumhydroksidia (33-%:sta) ja kuumennetaan 60°C:seen. Tässä lämpötilassa lisätään 614 T 37-%:sta formaldehydiliuosta sekä 205 T paraformaldehydiä (91-%:sta) eksotermisen reaktion kulun mukaan ja annetaan panoksen seistä tässä lämpötilassa kunnes formaldehydipitoisuus on 0 %. Tähän panokseen lisätään kohdassa E1) kuvatus hartsin koko jäädytetty määrä ja kuumennetaan 70°C:ssa kunnes viskositeetti on 145 mPa.s/20°C. Jäännös: 57,5 %, saanto: kvantitatiivinen.

Hioma-aineiden valmistus - Vertailukokeita vaakasuoran tehokuivurin ja riippukuivurin välillä

Erityisesti hioma-aineteollisuutta varten valmistettu vulkaanikuitumatto, jonka paksuus on 0,8 mm ja pintayksikön paino noin 1000 g/m², päällystetään perussideaineella märkäkalvon paksuudella 75 µm ja siihen sirotellaan normaalikorundia (sähkökorundia), jonka raekoko on 80, määrässä 400 g/m². Perussideaineina käytetään seuraavassa taulukossa esitettyjä koeseoksia. Sen jälkeen taulukon näytteitä käsitellään seuraavasti:

Vaakasuora tehokuivuri:

120°C:ssa esikuivataan kulloinkin taulukossa esitetty aika ja jäädytetään sen jälkeen 20 s kylmäilmavirralla 30°C:seen.

Riippukuivuri:

Lämpötila nostetaan tasaisesti 40:stä 90°C:seen taulukossa esitettyssä ajassa.

Sitten levitetään pintasideainetta niin, että märän kalvon määräksi tulee 200 g/m^2 . Pintasideaineena käytetään kulloinkin esitettyä fenolihartsiseosta sekoitettuna saman määrän kanssa kalkkikivijauhoa (keskimääräinen raekoko $10 \text{ } \mu\text{m}$). Pintasideainekerros kuivataan sitten seuraavasti:

Vaakasuora tehokuivuri:

Esikuivataan 150°C :ssa taulukossa kulloinkin annettu aika ja jäähdytetään senjälkeen 20 s:ssa kylmäilmavirralla 30°C :seen.

Riippukuivuri:

Lämpötila nostetaan tasaisesti 40°C :stä 110°C :seen taulukossa esitettyssä ajassa.

Kaikki näytteet kovetetaan rullatussa tilassa, jolloin lämpötila 12 tunnissa nostetaan tasaisesti 20°C :sta 110°C :seen ja sitten jälleen alennetaan suljetussa uunissa 10 tunnissa tasaisesti 110°C :sta alle 40°C :seen ja kuumennus- tai jäähdytysilma johdetaan akselin suunnassa rullan läpi. Näytteitä uudelleenilmastoidaan senjälkeen 24 tuntia 25°C :ssa ja noin 90 %:n suhteellisessa ilman kosteudessa. Päällystetystä vulkaanikuitumatosta meistetään pyöreitä kiekkoja, joiden ulkoläpimitta on 178 mm ja sisäläpimitta 22 mm ja sideainekerros tehdään tavalliseen tapaan taipuisaksi.

Hiomatesti:

Kiekot saatetaan hiomatestiin, joka perustuu "reunahionta"-periaatteelle. Tällöin ne puristetaan pyörähdystasonsa asetuskulmalla 25° 80 N:n puristusvoimalla 3 mm:n paksuisen krominikkeliteräsläpyn reunaa vastaan. Kierrosluku on 3200 r/min ja hioma-aika on 9 min. Hiomakiekkojen painohäviö V ja poishiotun teräksen paino A mitataan ja niistä lasketaan hiomaindeksi $I = A/V$. Vaakasuoralla tehokuivurilla ja riippukuivurilla käsitellyillä näytteillä saadaan käytännöllisesti sama hiomaindeksi.

Tulosten arviointi

Kuten edellä esitetyn taulukon sarakkeet 6 ja 7 osoittavat, on ajan kulutus työskenneltäessä riippukuivurilla vähintään kuusi kertaa niin suuri kuin keksinnön mukaisella menetelmällä käyttäen vaakasuoraa tehokuivuria.

Lisäksi havaitaan taulukosta, että käytettäessä eri fenoli-hartseista koostuvaa sideainetta (ks. näytteet 3-7) vähenee formaldehydin ja fenolin erittyminen huomattavasti verrattuna näytteisiin 1 ja 2, joissa on vain fenolihartsia (vrt. sarakkeet 8 ja 9). Tästä huolimatta osoittavat myös näytteet 1 ja 2 teknistä edistymistä verrattuna kulutettuun aikaan riippukuivurilla yksinkertaisempaan ja nopeampaan valmistustapaan. Taulukon viimeisestä sarakkeesta käy ilmi, että vaihtelemalla fenoliharts-yhdistelmää voidaan hiomaindeksiä ohjata ja siten pienillä erityisarvoilla ja nopealla valmistustavalla saavuttaa erityisen edullisia hiomaindeksin arvoja.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hioma-aineiden valmistamiseksi, jotka sisältävät vähintään kaksi sideainekerrosta, käyttäen vähintään yhtä vesipitoista, yksiarvoisesta fenolista valmistettua resolia I, jossa fenolin moolisuhde formaldehydiin on väliltä 1:1,1-1:2,5, joko muiden tavallisten lisäaineiden kanssa tai ilman niitä, jolloin ensimmäinen sideainekerros levitetään tasomaiselle taipuisalle kantoaineelle ja tämä päällystyskerros hiomaraakeiden sirottelyn jälkeen vaakasuoraa kuivuria käyttäen kuivataan pintaliimauslujuuteen ja senjälkeen jäähdytetään ilmavirran avulla, minkä jälkeen levitetään toinen sideainekerros samaa tai jotakin muuta sideainetta ja kuivataan ensimmäisessä vaiheessa esitetyllä tavalla rullauslujuuteen ja jäähdytetään senjälkeen, jolloin kuumentaminen ja jäähdyttäminen kulloinkin suoritetaan hioma-aineradan kulkusuunnan poikki järjestetyillä rakosuuttimilla ja loppukovettaminen suoritetaan löyhän rullauksen jälkeen tavallisen menetelmän mukaisesti rullassa, t u n n e t t u siitä, että levitetään vähintään yksi eri fenolihartsien vesipitoisesta seoksesta koostuva seos, joka käsittää ainakin yhden resolin I, jolla edullisesti on vallitsevasti orto-rakenne, ja vähintään yhden kondensaatiotuotteen II, jossa on 100-10 mooli-% moniarvoista fenolia ja 0-90 mooli-% yksiarvoista fenolia, sekä formaldehydiä, jolloin formaldehydin ja fenolien summan moolisuhde on (0,6-1,5):1, ja jolloin päällystetty kantoaine yli 5 m/min nopeuksilla viedään tarkasti rajattuja ja erikseen säädettäviä kuumennus- ja jäähdytysvyöhykkeitä käsittävän kuivauslaitoksen läpi ja sitä vastaan tällöin puhalletaan ilmavirta nopeudella 5-200 m/s rakosuuttimen läpi, jolloin ilman ulostulo-lämpötilat ovat väliltä 20-300°C lämpötilavyöhykkeestä riippuen ja ilma viereisten imusuulakkeiden kautta imetään pois.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että levitetään ainakin yksi sideainekerros, jossa resoli I koostuu fenolista ja formaldehydistä moolisuhteessa 1:1,3 -1:2,2.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että levitetään sideainekerros, jossa kondensaatiotuote II yhtä moolia kohti yksiarvoista fenolia sisältää 1,2-1,8

moolia mukaankondensoitunutta formaldehydiä ja 0,2-1,5 moolia moniarvoista fenolia ja jolloin formaldehydin ja fenolien summan moolisuhde on (0,7-1,3):1.

4. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuivaaminen suoritetaan alle 5 minuutin kuluessa, erityisesti alle 3 minuutin kuluessa.

5. Yhden tai useamman patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuivaaminen suoritetaan 110 - 160°C:n lämpötilassa.

6. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuumennus- ja jäähdytysilma rullassa kovetettaessa johdetaan akselin suunnassa rullatun tuotteen läpi.

7. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että päällystetty kantoaine kulkee kuumennus- ja jäähdytysvyöhykkeiden läpi nopeuksilla väliltä 10 - 200, edullisesti 20 - 100 m/min.

8. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että päällystettyä kantoainetta vastaan puhalletaan ilmapirta nopeudella 20 - 100 m/s, edullisesti 40 - 80 m/s yli koko rataleveyden, jolloin rakosuuttimien etäisyys päällysteestä on 2-50, edullisesti 3-20 cm.

9. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että päällystetyn kantoaineen päällystämättömälle puolelle päällysteen kuumentamisen ja/tai jäähdyttämisen aikana puhalletaan jäähdytysilmaa.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av slipmedel som innehåller minst två bindemedelsskikt, genom användning av minst en vattenhaltig, av minst en envärd fenol framställd resol I med ett målförhållande av fenol till formaldehyd av 1:1,1-1:2,5 med eller utan ytterligare vanliga tillsatser, varvid ett första bindemedelsskikt bredds på ett plant flexibelt bärarmaterial och detta beläggningsskikt efter överströende av slipkornen torkas genom användning av en horisontal torkningsanordning till ytlimningshållfasthet och därefter avkyls medelst en luftström, varefter ett andra bindemedelsskikt av samma eller ett annat bindemedel utbredds och på det i första steget angivna sättet torkas till upprullningshållfasthet och därefter avkyls, varvid upphettningen och avkylningen utförs medelst i varje fall tvärsöver löpriktningen av slipmedelbanan arrangerade slitsmunstycken och sluthärdningen utförs efter lösupprullning medelst ett vanligt förfarande i rullen, k ä n n e t e c k n a t därav, att man utbreder minst en av en vattenhaltig blandning av olika fenolharser bestående blandning, vilken består av minst en resol I, som företrädesvis övervägande har orto-struktur, och minst en kondensationsprodukt II av 100-10 mol-% flervärd fenol och 0-90 mol-% envärd fenol med formaldehyd, varvid molförhållandet av formaldehyd till summan av fenolerna är (0,6-1,5):1, och varvid det belagda bärarmaterialet förs med hastigheter över 5 m/min genom den noggrant begränsade och separat reglerbara upphettnings- och avkylningszoner uppvisande torkningsanordningen och därvid därmot blåses en luftström med en hastighet av 5-200 m/s genom ett slitsmunstycke, varvid utträdestemperaturer av luften är 20-300°C beroende på temperaturzonen och luften avsugs genom närliggande avsugningsmunstycken.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man utbreder minst ett bindemedelskikt, i vilket resolen I består av fenol och formaldehyd i ett molförhållande av 1:1,3-1:2,2.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att man utbreder ett bindemedelsskikt, i vil-

ket kondensationsprodukten II per mol envärd fenol innehåller 1,2-1,8 mol medkondenserad formaldehyd och 0,2-1,5 mol flervärd fenol och varvid molförhållandet av formaldehyd till summan av fenolerna är (0,7-1,3):1.

4. Förfarande enligt ett eller flera av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att torkningen genomförs i mindre än 5 minuter, speciellt i mindre än 3 minuter.

5. Förfarande enligt ett eller flera av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att torkningen genomförs vid en temperatur av 110-160°C.

6. Förfarande enligt ett eller flera av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att upphettnings- och avkylningsluften vid härdningen i rullen förs i axial riktning genom det upprullade materialet.

7. Förfarande enligt ett eller flera av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t därav, att det belagda bärarmaterialet genomlöper upphettnings- och avkylningszonerna med hastigheter av 10-200, företrädesvis 20-100 m/min.

8. Förfarande enligt ett eller flera av patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t därav, att mot det belagda bärarmaterialet blåses en luftström med en hastighet av 20-100 m/s, företrädesvis 40-80 m/s över hela banbredden, varvid avståndet av slitsmunstyckena från beläggningen är 2-50, företrädesvis 3-20 cm.

9. Förfarande enligt ett eller flera av patentkraven 1-8, k ä n n e t e c k n a t därav, att mot det belagda bärarmaterialet under upphettningen och/eller avkylningen av beläggningen på den obelagda sidan blåses kylluft.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 782571 (PL 2 § 2 mom.).
Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 425 090 (C 08 J 5/14).