



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT** 57776

C (45) Patentti myönnetty 10.10.1980  
Patent geddelt  
(51) Kv.lk./Int.Cl. C 09 J 3/16, C 03 C 25/02

**SUOMI—FINLAND**

**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus — Patentansöknin 163/72  
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 21.01.72  
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag 21.01.72  
(41) Tulot julkaistiin — Blivit offentlig 14.01.73  
(44) Nähtävöksiäminen ja kuul.julkaisu pvm. —  
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.06.80  
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 13.07.71  
Englanti-England(GB) 32877/71

- (71) Fibreglass Limited, 201-211 Martins Building, Water Street, Liverpool L 23 RS, Lancashire, Englanti-England(GB)  
(72) Ronald James Ashall, Wigan, Lancashire, Englanti-England(GB)  
(74) Oy Kolster Ab  
(54) Lasivillatuotteissa käytettävä sideainevalmiste - Bindemedelskomposition för användning i glasullsprodukter.

Tämän keksinnön kohteena on lasivillatuotteissa käytettävä sideainevalmiste, joka koostuu sideainehartsista, jona on fenoli-formaldehydikondensaatti, ureasta ja sideainetta kovettavasta modifiointiaineesta, jona on lignosulfonaatti, sekä mahdollisesti muista lisäaineista, jossa valmisteessa lignosulfonaatin suhde hartsin ja urean yhteismäärään on välillä 0,15 ja 0,26. Lasikuitutuotteiden, kuten eristystarkoituksiin käytettyjen tuotteiden, valmistuksessa on yleisenä käytäntönä sitoa lasikuidut sideaineella niiden tuotteeksi muodostamisen aikana. Eräässä tiypillisessä prosessissa lasikuiduille ruiskutetaan sideainetta niiden valuessakanavan läpi liikkuvalla hihnalla, jolle ne muodostavat maton. Tällaisessa prosessissa sideaineen kovettumisaika on tärkeä tekijä. Jos kovettumisaika on liian lyhyt, sideaine voi kovettua osittain, ennenkuin se on puristunut lopulliseen tiheyteensä. Jos kovettumisaika toisaalta on liian pitkä, matolla on taipumus sisältää "vihreitä pilkkuja", so. pilkkuja, joissa sideaine ei ole tyydyttävästi kovettunut.

Eräs käytetty sideainemuoto perustuu fenoli-formaldehydihartsiin, joka on tavallisesti sekoitettu sopivaan täyteaineeseen, jonka tulisi mieluummin auttaa parantamaan valmisteen sidontaominaisuuksia. Nyt on havaittu, että sopivalla sideaineen muodostavien komponenttien valinnalla voidaan säätää sideaineen geeliytymistä tai kovettumisaikaa. Lisäksi keksinnön sideainevalmisteella havaitaan olevan suuremman hyötysuhteen, ts. lasikuituihin vulkanoitumisen jälkeen jääneen sideaineen prosentuaalinen määrä kasvaa. Tämän uskotaan johtuvan molekyyli-painoltaan alhaisen aineen häviöiden pienenemisestä sideaineen levityksen ja vulkanoinnin aikana. On havaittu, että virtsa-ainetta voidaan käyttää sideaineen kovettumisaajan pidentämiseen ja että natriumlignosulfonaattina tunnettu aine pyrkii lyhentämään kovettumisaikaa. Virtsa-aineen lisäämistä lasikuitujen sideainevalmisteisiin on kuvattu aikaisemmin, mutta virtsa-aineen ja natriumlignosulfonaatin yhdistelmällä aikaansaadaan geeliytymisaajan säätö, joka oli ennen saavuttamattomissa. Näiden suhteellisen halpojen täyteaineiden käyttö ei tee mahdolliseksi ainoastaan kovettumisaajan säätöä, vaan alentaa sideaineen hintaa ja vähentää sideaineessa tarvittavan fenolin määrää. Fenolimäärän pieneneminen tekee mahdolliseksi käyttää sideainetta, joka helpottaa laitoksen poistovirrassa olevan fenolin poistoon liittyvän ongelman minimoimista. Aikaisemmin on pidetty vähemmän toivottavana, että natriumia on mukana lasikuituihin käytetyissä sideaineissa, sillä tiedetään, että natriumin läsnäololla on haitallinen vaikutus säänkestoisuusominaisuuksiin tuotteessa, joka muodostetaan ruiskuttamalla lasivillaan sideainetta. On havaittu, että edellyttäen, että natriumin pitoisuus natriumlignosulfonaattiaineessa on tiettyä arvoa pienempi, sillä ei ole mitään haitallista vaikutusta säänkestoisuusominaisuuksiin johtuen todennäköisesti käytetyn natriumlignosulfonaatin luonteesta ja määrästä. Natriumlignosulfonaattia on saatavissa käsitellyn sulfiittijäteliemen muodossa ja se voi olla esimerkiksi n. 53 % kiinteää ainetta sisältävän väkevöidyn liemen tai 7-15 % kiinteää ainetta sisältävän laimemman liemen muodossa. Myös spray-kuivattu kiinteä tuote on saatavissa.

Keksinnön mukaiselle valmisteelle on tunnusomaista, että sideainevalmiste sisältää 5-20 paino-% natriumlignosulfonaattia.

Urea toimii hartsin kovettumisaikaa pidentävästi ja natriumlignosulfonaatti sitä lyhentävästi.

Käytetyn urean määrä on mieluummin välillä 5-45 % ja lignosulfonaatin määrä mieluummin välillä 5-20 %.

On havaittu sopivaksi ilmoittaa urean ja natriumlignosulfonaatin välisen riippuvuuden suhteen muodossa, joka on natriumlignosulfonaatista peräisin olevan kiinteän aineen suhde mahdollisessa lisäureassa käytetystä hartsista peräisin olevaan kiinteään aineeseen.

Tämän suhteen arvo on mieluummin välillä 0,15 ja 0,26 ja tähän viitataan seuraavassa sanonnalla kiinteiden sideainepitoisuuksien suhde.

Tämä suhteen vaihtelu tekee mahdolliseksi vaihdella sideaineen fenolipitoisuutta. Havaitaan esimerkiksi, että kun suhteen arvo on 0,19, läsnäolevan fenolin määrä on 34 paino-% ja arvolla 0,157 fenolin määrä on 47 paino-%. Kiinteiden sideainepitoisuuksien suhteen arvo 0,157 voidaan saavuttaa esim. käyttäen 77 paino-% hartsia ja 10 paino-% ureaa ja 13 paino-% lignosulfonaattia. Niinkin korkea kiinteiden sideainepitoisuuksien suhde kuin 0,260 voidaan saada käyttäen ko. hartsia sekä 15 paino-% ureaa ja 20 paino-% lignosulfonaattia. On mainittu pH-arvot liuoksista, jotka sisältävät kiinteänä aineena 10 paino-% eri natriumsulfonaatteja, joita voidaan käyttää sideaineen täyteaineina, ja on saatu tulokseksi seuraavaa:

Natriumlignosulfonaatti (saatu 53 paino-% kiinteää ainetta sisältävästä liemestä) pH 4,3

Natriumlignosulfonaatti (8 paino-% kiinteää ainetta sisältävä liemi) 7,5.

Oli yllättävää, että natriumioneja sisältävä aine osoittautui käyttöön sopivaksi, koska natriumionien läsnäolon odottaisi huonontavan saatujen sidottujen lasivillatuotteiden säänkestoisuusominaisuuksia. Olemme havainneet, että natriumionin väkevyyden ollessa alle 20 paino-% (laskettuna kuiva-aineesta) natriumlignosulfonaatissa natriumionilla on vain vähän tai ei lainkaan vaikutusta säänkestoisuusominaisuuksiin johtuen käytetyn lignosulfonaatin luonteesta ja määrästä. Suosittelemme vältettäväksi sellaisen aineen käyttöä, jonka pH on lähellä neutraalia tai neutraalin alkaalisella puolella, koska säänkestoisuusominaisuudet pyrkivät tulemaan epätydyttäväksi tällaisilla aineilla. Tätä osoittavat tulokset, jotka saatiin käytettäessä kuitukimpun adheesiokokeessa sideainetta, joka sisälsi sitovia kiinteitä aineita seuraavasti: Hartsia 74 paino-%, ureaa 10 paino-%, lignosulfonaattia 16 paino-%.

Tämä koe suoritettiin seuraavasti:

Sideaineen tarttuminen lasiin

Ensin valmistetaan 12-% sideaineseos. Tämä on standardiseos hartseja arvoista.

Kaavintasekoitus kytketään päälle ja rumpu pannaan pyörimään nopeudella 3 000 kier./min. Kaavintasekoituksen lämpötilan annetaan nousta siihen asti, että kuidun halkaisija on 0,1 mm (pitäen lasipinta kaavintasekoituksessa vakiona). Kuitu vedetään sitten rummun päällä olevan tukilevyn yli ja kutakin kuitukimppua (3 000 kuitua) ajetaan 1 minuutin ajan. Tukilevyä pidetään kosteana sivelemällä hartsiseosta sen pinnalle. Kutakin sideaineseosta kohti ajetaan 10 kuitukimppua. Kuitukimput otetaan pois rummusta, kastetaan sideaineseokseen ja jätetään sitten valumaan tunnin ajaksi. Kuitukimppuja vulkanoidaan sitten uunissa 220°C:ssa 5 min.

Ne jaetaan sitten kahteen ryhmään, toinen puoli taivutetaan vastakkain ja leikataan kahtia. Toinen puoli koestetaan kimppujen murtolujuuksien selville saamiseksi. Oteetaan 15 lukemaa ja keskiarvo huomioidaan. Toinen puoli kimpuista asetetaan kosteuskammioon 1 tunnin ajaksi. Kammion lämpötila on 50°C ja kammion pohjalla oleva lautanen sisältää kaliumsulfaatin kylläistä liuosta. Tämän jälkeen määrätään näiden kimppujen murtolujuus, otetaan jälleen 15 lukemaa ja keskiarvo huomioidaan. Näiden kahden murtolujuuden prosentuaalista eroa pidetään ilmaston aiheuttamana häviöprosenttina.

Vertailevat kuitukimppujen adheesiokokeet eri natriumlignosulfonaattijäteliemien muodoilla osoittivat, että väkevämpi materiaali oli paras lähde, mutta muilla lähteillä voitiin saada aikaan käyttökelpoista ainetta, mutta että 27 % Na-ionia (kiinteästä aineesta laskettuna) sisältävä aine oli teholtaan muita materiaaleja huonompi.

#### Lignosulfonaattien vertaileva tarkastelu

Sideaine, jossa 10 % ureaa ja 16 % lignosulfonaattia

| Lignosulfonaattityyppi                                        | Kuitukimppun adheesio      |                           | Häviö-% | Na-ioniväkevyy-<br>% kiinteästä aines-<br>ta |
|---------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|---------|----------------------------------------------|
|                                                               | Valmistuksen<br>jälkeen, g | Kostutuksen<br>jälkeen, g |         |                                              |
| Natriumlignosulfonaatti<br>(lähde A) 53 % kiinteää<br>ainetta | 411                        | 373                       | 9       | 9,4                                          |
| Natriumlignosulfonaatti<br>(lähde B) 8 % kiinteää<br>ainetta  | 431                        | 339                       | 21      | 27,0                                         |
| Natriumlignosulfonaatti<br>(lähde C) 7 % kiinteää<br>ainetta  | 427                        | 393                       | 8       | 12,8                                         |

Menetelmä alla olevissa esimerkeissä käytetyn geeliytymisajan määrittämiseksi.

Geeliytymisaika määrättiin käyttäen seuraavia välineitä:

1. Termostaatilla ohjattu kuumalevy, lämpötila 150°C.
2. Kirurgin käsiruisku, jolla pystytään annostelevaan 2 cm<sup>3</sup> sideainetta, jonka kuiva-ainepitoisuus on 15 %.
3. Puukahvainen spaatteli, joka kärjestä kapenee 6 mm:n levyiseksi.
4. Sekuntikello.

Ennen kokeiden suorittamista hartsien ja sideaineiden pH säädetään arvoon 6. Käsiruiskusta valutetaan 2 cm<sup>3</sup>:n näyte sideainetta kuuman levyn keskelle. Sekuntikello käynnistetään välittömästi, kun näyte koskettaa kuumaa levyä. Sideaine pidetään kuuman levyn keskellä käyttäen spaattelia. Kun pääosa laimennusvedestä on haihtunut, spaattelia pidetään ylhäältä alas suuntautuvassa liikkeessä käyttäen

spaattelin litteää kärkeä siten, että se koskettaa kuumennettua jäännöstä. Geeliytymisaika on silloin, kun jäännös alkaa muodostaa säikeitä. Ajat havaitaan sekuntikellolla ja kutakin hartsia kohti suoritetaan kolme koetta keskiarvon ollessa geeliytymisaika.

#### Esimerkki 1

Tämä esimerkki kuvaa keksinnön mukaisen sideainevalmisteen lisäksi myös menetelmää, jota käytetään laskettaessa kiinteiden aineiden pitoisuuksien suhdetta. Tämän keksinnön mukainen, sideaineessa käytettävä polykondensaattihartsi valmistettiin seuraavasti käyttäen seuraavia reagenssien moolisuhteita: 1 mol fenolia:2,7 mol formaldehydiä:1 mol ureaa:0,005 mol; Carbowax 600-valmistetta (Union Carbide Co:n kauppanimi polyetyleeniglykolille):0,045 mol bariumhydroksidia.

Hartsierää valmistettaessa käytettiin seuraavia reagenssimääriä:

|                                       |         |
|---------------------------------------|---------|
| Fenolia                               | 1 046 l |
| Formaldehydiä, 37 til.-%              | 2 273 l |
| Ureaa                                 | 694 kg  |
| Polyetyleeniglykolia ("Carbowax 600") | 37 kg   |
| Bariumhydroksidin pentahydraattia     | 140 kg  |
| Rikkihappoa, tiheys 1,25              | 100 l   |

Reaktion kulku on seuraava:

Katalyytti lisätään fenolin ja formaldehydin seokseen. Reaktio jatkuu 46°C:ssa pH-arvolla 8,5-9 kaksi tuntia. Lämpötila nostetaan 63°C:een kahden tunnin ajaksi. Polyetyleeniglykoli lisätään. Lämpötila nostetaan 74°C:een ja pidetään siinä 1-1 1/4 tunnin ajan. Urea lisätään neljännestantun aikana ja sen annetaan reagoida 74°C:ssa vielä 30 min. Hartsi jäädytetään 38°C:een ja neutraloidaan pH-arvoon 7,2 rikkihapolla.

Tätä hartsia voidaan käyttää sideaineiden valmistamiseen silloin, kun kiinteiden aineiden pitoisuuksien suhde vaihtelee välillä 0,150-0,260. Sideaineliuos valmistettiin käyttäen seuraavia ainemääriä ja yllä kuvatulla tavalla valmistettua hartsimateriaalia.

|                                                                                                 | A       | B                       | C                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------|------------------|
|                                                                                                 |         | Kiinteää<br>ainetta, kg | Koko määrä<br>kg |
| Polykondensaattihartsia (valmistettu kuten yllä;<br>ominaispaino 1,19 ja 48 % kiinteää ainetta) | 204,6 l | 120                     | 240              |
| Ammoniakki-liuosta ominaispaino 0,88                                                            | 13,6 l  |                         | 12               |
| Ammoniumsulfaattiliuosta 16,7 til.-%                                                            | 4,5 l   | 0,75                    | 4,5              |
| "A 1120"-silaanilisäainetta                                                                     | 140 g   | 0,14                    | 0,14             |
| "Kiton"-oranssia                                                                                | 0,45 kg | 0,45                    | 0,45             |
| Natriumlignosulfaattiliuentä, 53 % kiinteää<br>ainetta                                          | 45 kg   | 24                      | 45               |
| Ureaa                                                                                           | 16 kg   | 16                      | 16               |
| Emulgoitua öljyä, ominaispaino 0,9 40 til.-%                                                    | 45 l    | 17                      | 40               |
| Valmistukseen tarvittavaa vettä                                                                 | 955 l   |                         |                  |

Sarake A esittää käytetyn aineen määrää, sarake B kiinteiden aineiden määrää (kg) ja sarake C aineen kokonaismäärää (kg). Sarakkeesta B saadaan tehokkaiden kiinteiden aineiden määräksi 175 kg (so. poislaskettuna ammoniumsulfaatti, silaani ja väriaine) ja sarakkeesta C 1 350 kg (vesi mukaanluettuna). Sitovien kiinteiden aineiden kokonaismäärä voidaan sitten laskea jättämällä huomioimatta emulgoidun öljyn määrä 17 kg (vähentämällä luvusta 175, koska se ei ota osaa sitomiseen).

$$\text{Sitovien kiinteiden aineiden kokonaismäärä, \%} = \frac{175-17}{1\ 350} \times 100 = 12 \%$$

$$\text{Ureatäyteaineen määrä, \%} = \frac{16}{175-17} \times 100 = 10 \%$$

$$\text{Natriumlignosulfonaatin määrä, \%} = \frac{24}{175-17} \times 100 = 15 \%$$

Laskettaessa natriumlignosulfonaatin kiinteiden sideainepitoisuuksien suhdetta fenoliin, formaldehydiin ja ureaan jätetään katalyytistä muodostunut inertti aine huomioimatta, koska se ei osallistu sidontaan. Tässä esimerkissä 118 kg hartsia sisältää 6,8 kg bariumsulfaattia, joten kiinteiden sideainepitoisuuksien suhde määrätään seuraavalla tavalla:

$$\begin{aligned} \text{Kiinteiden sideainepitoisuuksien suhde} &= \frac{24 \text{ (natriumlignosulfonaatti)}}{118 \text{ (hartsi)} - 6,8 \text{ (katalyytti)} + 16 \text{ (urea)}} = \\ &= \frac{53}{280} = 0,19 \end{aligned}$$

Natriumlignosulfonaatin kiinteiden sideainepitoisuuksien suhde fenoliin, formaldehydiin ja ureaan on 0,19. Tällä sideaineella saatiin 167 sekunnin geelitysmisaika, joka mitattiin kuumalevykokeella, joka esitetään alla:

#### Esimerkki 2

Tutkittiin sideainevalmisteissa olevien urea- ja natriumlignosulfonaatti- (lähteenä 53 % kiinteää ainetta sisältävä liemi) määrien muutoksen vaikutusta geelitysmisaikaan sideaineen sisältäessä hartsikomponenttina kopolymeria, joka oli valmistettu kuten esimerkissä 1. Sideaine valmistettiin siten, että sen kiinteiden aineiden pitoisuus oli 15 %, ja kiinteiden sideainepitoisuuksien suhde vaihteli välillä 0,058-0,260, mutta suosittelemme toimittavaksi kiinteiden sideainepitoisuuksien suhteilla 0,15-0,260.

Saadut tulokset esitetään taulukossa 1 ja ne osoittavat, että urean lisäys pidentää sideaineen geelitymis- tai kovettumisaikaa ja natriumlignosulfonaatin lisäys lyhentää geelitymisaikaa. Näin ollen on mahdollista sekoittamalla ureaa ja natriumlignosulfonaattia eri suhteissa säätää geelitymisaika melko laajojen, mutta tarkkojen rajojen sisään. Taulukossa esitetyt ajat ovat sekunteja, prosentit esittävät painoprosentteja, jotka on laskettu sideaineen kiinteiden aineosien painosta, siis kun urean määrä on esim. 5 % ja lignosulfonaatin 20 %, sideaineen kiinteän osan hartsimäärä on 75 %.

Taulukko 1

| % Ligniiniä |     |     |     |     |     |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| % Ureaa     | 0   | 5   | 10  | 15  | 20  |
| 0           | 174 | 164 | 141 | 129 | 111 |
| 5           |     | 178 | 155 | 140 | 125 |
| 10          |     | 191 | 170 | 153 | 146 |
| 15          |     | 216 | 195 | 177 | 155 |

## Patenttivaatimukset:

1. Lasivillatuotteissa käytettävä sideainevalmiste, joka koostuu sideainehartsista, jona on fenoli-formaldehydikondensaatti, ureasta ja sideainetta kovettavasta modifiointiaineesta, jona on lignosulfonaatti, sekä mahdollisesti muista lisäaineista, jossa valmisteessa lignosulfonaatin suhde hartsin ja urean yhteismäärään on välillä 0,15 ja 0,26, t u n n e t t u siitä, että sideainevalmiste sisältää 5-20 paino-% natriumlignosulfonaattia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sideainevalmiste, t u n n e t t u siitä, että käytetty natriumlignosulfonaatti sisältää 20 % tai vähemmän natriumioneja laskettuna kiinteiden aineiden perusteella .

## Patentkrav:

1. Bindemedelkomposition för användning i glasullsprodukter, bestående av bindemedelsharts, vilket är ett fenol-formaldehydkondensat, och av karbamid och ett bindemedelhärdande modifierande medel, vilket är ett lignosulfonat, samt möjligen andra tillsatsmedel, i vilken komposition förhållandet mellan lignosulfonat och summan av harts- samt karbamidmängden är mellan 0,15 och 0,26, k ä n n e t e c k n a d därav, att bindemedelkompositionen innehåller 5-20 vikt-% natriumlignosulfonat.

2. Bindemedelkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att natriumlignosulfonatet som används innehåller 20 % eller mindre av natriumjoner baserat på fasta ämnen .

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 53 116 (C 03 C 25/02).