

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4298159号
(P4298159)

(45) 発行日 平成21年7月15日(2009.7.15)

(24) 登録日 平成21年4月24日(2009.4.24)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 61/34 (2006.01)

C O 8 L 61/34

C O 8 G 14/08 (2006.01)

C O 8 G 14/08

C O 3 C 25/10 (2006.01)

C O 3 C 25/02

Q

D O 6 M 15/41 (2006.01)

D O 6 M 15/41

C O 8 G 8/00 (2006.01)

C O 8 G 8/00

F

請求項の数 25 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2000-503127 (P2000-503127)
 (86) (22) 出願日 平成10年7月9日(1998.7.9)
 (65) 公表番号 特表2001-510215 (P2001-510215A)
 (43) 公表日 平成13年7月31日(2001.7.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR1998/001484
 (87) 国際公開番号 WO1999/003906
 (87) 国際公開日 平成11年1月28日(1999.1.28)
 審査請求日 平成17年7月6日(2005.7.6)
 (31) 優先権主張番号 97/08936
 (32) 優先日 平成9年7月15日(1997.7.15)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 501085706
 サン・ゴバン・イソペール
 フランス国、エフ・92400 クールベ
 ボワ、アブニュ・ダルザス 18
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人 100084618
 弁理士 村松 貞男
 (74) 代理人 100092196
 弁理士 橋本 良郎
 (74) 代理人 100095441
 弁理士 白根 俊郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サイジング組成物のためのフェノール樹脂、調製方法およびそれを含むサイジング組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 から 5 のホルムアルデヒド/フェノールの比を有し、(組成物の全重量に対する重量で) 3 % 以下の遊離ホルムアルデヒド含有量、0 . 5 % 以下の遊離フェノール含有量、少なくとも 1 0 0 0 % の 2 0 の温度において測定される水希釈性を示す、尿素で修飾されたフェノール - ホルムアルデヒドのレゾールをベースとする樹脂組成物であって、フェノールの転換率が 9 8 % 以上であり、並びに生成物が p H 9 で 2 0 0 0 % 以下の 2 0 の温度における水希釈性、および硫酸での中和後には 5 0 0 % 未満の 2 0 の温度における水希釈性を有するまで塩基性媒質中でフェノール、ホルムアルデヒド、および任意選択的に尿素を縮合することにより得られる過縮合したレゾールのホウ酸または等価なホウ酸塩により、スルファミン酸または等価なスルファミン酸塩により、または酸と乳化剤を含む系により中和された形態にある中和生成物を含むことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】

2 0 における希釈性が、1 2 での 3 週間の保管後に少なくとも 1 0 0 0 % のままであることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

過縮合したレゾールが、生成物が p H 9、2 0 の温度において 1 5 0 0 % 以下の水希釈性を有するまで、フェノール、ホルムアルデヒド、および任意選択的に尿素を縮合することにより得られることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の組成物。

【請求項 4】

前記過縮合レゾールのpH9における20の温度での水希釈性が1000%以下であることを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項5】

0.2%以下の遊離フェノール含有量を有することを特徴とする請求項1ないし4いずれか1項記載の組成物。

【請求項6】

前記遊離フェノール含有量が0.1%以下であることを特徴とする請求項5記載の組成物。

【請求項7】

過縮合したレゾールがホウ酸または等価なホウ酸塩により中和される場合に7~10のpHを有することを特徴とする請求項1ないし6いずれか1項記載の組成物。

10

【請求項8】

過縮合したレゾールが、スルファミン酸または等価なスルファミン酸塩により中和される場合に7~8のpHを有することを特徴とする請求項1ないし6いずれか1項記載の組成物。

【請求項9】

2から5のホルムアルデヒド/フェノールの比を有し、(組成物の全重量に対する重量で)3%以下の遊離ホルムアルデヒド含有量、0.5%以下の遊離フェノール含有量、少なくとも1000%の20の温度において測定される水希釈性を示す、尿素で修飾されたフェノール-ホルムアルデヒドのレゾールをベースとする樹脂組成物であって、フェノールの転換率が98%以上であり、並びに生成物がpH9で2000%以下の20の温度における水希釈性、および硫酸での中和後には500%未満の20の温度における水希釈性を有するまで塩基性媒質中でフェノール、ホルムアルデヒド、および任意選択的に尿素を縮合することにより得られる中和されていない過縮合したレゾール、および遅れて作用する中和反応物質として硫酸アンモニウムを含むことを特徴とする樹脂組成物。

20

【請求項10】

2から5のホルムアルデヒド/フェノールの比を有し、(組成物の全重量に対する重量で)3%以下の遊離ホルムアルデヒド含有量、0.5%以下の遊離フェノール含有量を示す、尿素で修飾されたフェノール-ホルムアルデヒドのレゾールをベースとする樹脂組成物であって、8.5~10のpHを有することを特徴とし、またフェノールの転換率が98%以上であり、並びに生成物がpH9で2000%以下の20の温度における水希釈性、および硫酸での中和後には500%未満の20の温度における水希釈性を有するまで塩基性媒質中でフェノール、ホルムアルデヒド、および任意選択的に尿素を縮合することにより得られる中和されていない過縮合したレゾールを、ホウ酸または等価なホウ酸塩、スルファミン酸または等価なスルファミン酸塩、および酸と乳化剤を含む系から選択される中和反応物質との即座の混合のために含むことを特徴とする樹脂組成物。

30

【請求項11】

請求項1ないし8いずれか1項記載の樹脂組成物を製造する方法であって、フェノール、ホルムアルデヒドおよび任意選択的に尿素を、塩基性媒質中、50~80の温度で、フェノールの転換率が98%以上であり、並びに生成物がpH9で2000%以下の20の温度における水希釈性、および硫酸での中和後には500%未満の20の温度における水希釈性を有するまで反応させる過縮合工程、それに続くホウ酸または等価なホウ酸塩による、スルファミン酸または等価なスルファミン酸塩による、または酸と乳化剤を含む系による中和工程、過縮合後、中和工程の前または後に行う尿素による修飾工程を含むことを特徴とする方法。

40

【請求項12】

塩基性媒質中で得られるレゾールの初期pHが8.5から10であることを特徴とする請求項11記載の方法。

【請求項13】

過縮合工程において、フェノールおよびホルムアルデヒドを塩基性触媒の存在下におい

50

て 2 . 5 から 4 のホルムアルデヒド / フェノールのモル比で反応させることを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 記載の方法。

【請求項 1 4】

過縮合を、99%以上であるフェノールの転換率が得られるまで行うことを特徴とする請求項 1 1 ないし 1 3 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 5】

前記フェノールの転換率が、少なくとも 99 . 3 ~ 99 . 5 %であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

フェノールおよびホルムアルデヒドを塩基性重合触媒と 20 と 60 との間の温度で接触させ、前記反応温度で所望の転換率まで反応させることを特徴とする請求項 1 1 ないし 1 5 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 7】

反応の期間が、100分から200分であることを特徴とする請求項 1 6 記載の方法。

【請求項 1 8】

フェノールおよびホルムアルデヒドを塩基性重合触媒と 20 と 60 との間の温度で接触させ、第 1 の反応温度に導いた後、混合物の温度を、所望の転換率になるまで、70 と 90 との間の第 2 の反応温度に上げること特徴とする請求項 1 1 ないし 1 7 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 9】

第 1 の温度での反応期間が 50 分から 80 分であり、第 2 の温度での反応期間が 30 分から 60 分であることを特徴とする請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 0】

中和工程において、酸を、pH を 7 から 8 の値に下げするのに十分な量で加えることを特徴とする請求項 1 1 ないし 1 9 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 1】

酸を、塩基性触媒によって導入される 1 モルの OH⁻ ヒドロキシル当量あたり、0 . 8 8 モルから 0 . 9 2 モルの割合で導入することを特徴とする請求項 1 1 ないし 2 0 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 2】

中和工程は、ホウ酸もしくは等価なホウ酸塩またはスルファミン酸もしくは等価なスルファミン酸塩の水溶液（これに対して塩基が任意選択的に添加される）を使用することを特徴とする請求項 1 1 ないし 2 1 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 3】

中和工程において、酸の前に、乳化剤を加えることを特徴とする請求項 1 1 ないし 2 2 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 4】

中和工程の前に、過縮合生成物を塩基性媒質中で保管する中間工程を含むことを特徴とする請求項 1 1 ないし 2 3 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 5】

請求項 1 ないし 1 1 いずれか 1 項記載の樹脂組成物、任意選択的に尿素および / またはサイジング添加物を含む、ミネラルウール系製品ののためのサイジング組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ミネラルウール、特にフェルトまたはシートの形態の絶縁製品をベースとする材料のためのサイジング組成物に特に用いられることが意図されているフェノール樹脂に関する。

【0002】

ミネラルウール系の製品の製造は、特に公知の遠心引き伸ばし技術によるウール自体を製造する第 1 工程（この工程では溶融した無機材料がフィラメントへ転換される）、および

10

20

30

40

50

ガス流により高速かつ高温でフィラメントを引き伸ばして受け部材へ吹き込んで、それらの上でマットを形成する成形工程を含む。マットの結合を確実にするためには、その受け部材への移動の間に、熱硬化性樹脂を含むいわゆるサイジング組成物をウール上にスプレーする。次に、こうして処理されたマットにオープン熱処理を施し、樹脂を重縮合（硬化）して、所望の特性たとえば寸法安定性、引張り強さ、圧縮後の厚み回復および均質な着色を示す生成物を得る。

【 0 0 0 3 】

サイジング組成物は、一般的に、ミネラルウール上にスプレーされ、水性組成物（溶液、分散液）の形態に調製される。この組成物は、一般的に、実際の製造現場において、有用な成分：硬化触媒たとえば硫酸アンモニウム、尿素および可能性のある助剤たとえば防塵剤としての潤滑性のミネラルオイル、アンモニア水、接着促進剤としてのシランおよび撥水剤としてのシリコーン、を添加することにより、スプレーの直前に調製される。

10

【 0 0 0 4 】

このような組成物のスプレー性は、水への樹脂の希釈性によって決定され、それは一般的に以下のように定義される：水性組成物の形態にある樹脂（レゾール）の水希釈性は、所定の温度で永久的な濁りを生じる前に単位体積の組成物に対して加えることができる脱イオン水の体積である。スプレー可能なサイジング組成物に用いるのに適した樹脂の水希釈性は、好適には 20 で少なくとも 1000 % のオーダーであり、いわば 10 ml の樹脂を、濁りになる混合物なしに、10 × 10 ml 以上の水で希釈できることである。

【 0 0 0 5 】

20

さらに、最終時点での使用を可能にするために、樹脂は保管中に安定であることが好ましい：したがって、希釈性はできるだけ長い間高いままでなければならない。好適には、樹脂は少なくとも 8 日間、20 で 1000 % 以上の水希釈性を有するであろう。

【 0 0 0 6 】

使用される熱硬化性樹脂は、一般的に、塩基性触媒の存在下において、フェノールおよびホルムアルデヒドまたはこれらの等価物の縮合により得られるフェノール系レゾールである。高い水希釈性という要求を満足するためには、希釈性を低下させる、長くてそれほど親水性でない分子鎖の生成を避けるために、モノマーの縮合度が制限される。

【 0 0 0 7 】

この点で、分子鎖がそれほど長くない進行度合の時点で、塩基性触媒を不活性化させる効果を有する強酸たとえば硫酸で反応混合物を 7 から 8 のオーダーの pH まで中和することにより、縮合反応を停止させるのが普通である。そのとき、レゾールはある割合の未反応の出発物質（フェノールおよびホルムアルデヒド）を含有している。

30

【 0 0 0 8 】

さらに、サイジング組成物の処理の間での大気汚染の危険を制限するために、使用される組成物は揮発性有機化合物たとえば転換されていない出発物質すなわちフェノールおよびホルムアルデヒド、またはモノマーの縮合の間に生成され得る他の材料ができるだけないこと、および高温でのフィラメント上へのスプレーの間および／またはオープン中を通過させるときに汚染副生物の生成ができるだけ少ないことが望ましい。モノマー特に遊離フェノール、およびとりわけ揮発性のフェノール系誘導体の含有量は、理論的には、樹脂の縮合の期間と程度を増加させることにより減少させることができるが、樹脂の希釈性の低下があるであろう。

40

【 0 0 0 9 】

本発明の根底にある問題は、考えられるこれらの 2 つの相反する要求をともに満足することにある。

【 0 0 1 0 】

樹脂中の遊離フェノールの含有量を減少させるためには、一般的に、アルデヒド／フェノールのモル比が 1 より高い形態（このことはフェノールの消費を促進する）で、フェノールをホルムアルデヒドと反応させることにより、フェノール系レゾールを調製した後、尿素を添加し、過剰のホルムアルデヒドと反応させることが提案されている。こうして、ホ

50

ホルムアルデヒド／フェノールおよび尿素／ホルムアルデヒドの縮合物からなる樹脂が得られる。樹脂を尿素の添加前または後に中和してもよく、このことは尿素とホルムアルデヒドとの間の縮合生成物の生成へ向かう逆反応の平衡をシフトさせるさらなる効果がある。一般的には、樹脂を7に近いpHまで中和して、汚染をなす出発材料の放出を避けることが好ましい。

【0011】

文献EP-A-0 148 050は、少なくとも1000%の水希釈性を有し、かつ（液状樹脂の全重量に対する重量で）0.5%以下の遊離フェノール含有量、および（液状樹脂の全重量に対する重量で）3%以下の遊離ホルムアルデヒド含有量を有する、この技術による樹脂の調製を開示している。

10

【0012】

理想的な場合には、現場でのサイジング組成物の調製を簡単にするために、樹脂の製造の時点で全ての尿素をレゾールに加えるべきである。しかし、レゾールの尿素による修飾は、サイジングの部分的なプレキュアーと下流での取り扱いの困難をもたらすことがある。このことが、まだある割合のホルムアルデヒドを含んでいるレゾールを部分的にのみ修飾し、かつ再び尿素をサイジング組成物へ添加する理由である。にもかかわらず、保管期間が比較的制限されているため、これらのサイジング組成物は相当速やかに使用しなければならない。

【0013】

EP-A-0 512 908は、プレキュアーを減少させ、この種の修飾されたレゾールから調製されるサイジングの使用前の保管期間を増加させる手段を提供している。それは、中和されたレゾールを2つの窒素含有反応物、すなわちアンモニアおよび尿素と反応させることにある。

20

【0014】

サイジングの他の性質を改善することをねらった、他の樹脂の修飾も従来技術により知られている。

【0015】

たとえばUS-A-4 176 105は、通常ミネラルウール系の製品における着色欠陥の原因である、無炎発熱分解（「パンキング」としても知られている）を経ることなしに、熱硬化操作に耐えることができる、フェノール系レゾールをベースとするミネラルファイバーのためのバインダーの調製に関する。それは、実質的にポリヒドロキシメチルフェノールからなる低分子量のフェノール-ホルムアルデヒド縮合物を水溶性ホウ素化合物たとえばホウ酸と2のオーダーの酸性pHまで結合させ、次に塩基たとえば水酸化アンモニウムにより混合物のpHを7から9のオーダーまで調整し、そして最後に二官能性窒素化合物たとえば尿素を加える3つの工程で、低分子量の修飾されたフェノール系プレポリマーを調製することを提案している。

30

【0016】

US-A-5 032 431は、アルカリ媒質中で硬化されたフェノール樹脂系組成物（ガラスファイバー系暗色絶縁材料の製造に用いられる）の耐水性を改善するために水溶性ホウ酸塩を使用することを開示している。ホウ酸塩、たとえばメタホウ酸リチウム、ナトリウムまたはカリウムは単純に8.5より高いpHのアルカリ性フェノール系レゾールに添加してもよいし、またはホウ酸と組成物のpHを8.5より高いままにするのに十分な量の適当なアルカリ金属水酸化物との反応によりその場で製造してもよい。

40

【0017】

以上に記載された方法で調製された樹脂およびサイジング組成物は遊離のフェノールおよびホルムアルデヒドの含有量と希釈性との間で非常に満足な妥協を与えているけれども、この性能を改善することは常に望ましい。本発明の目的は、汚染をなす揮発性有機化合物（フェノールおよびホルムアルデヒドだけでなく、モノメチロールフェノールのような揮発性有機誘導体）の含有量が非常に低く、希釈性であり、好ましくは少なくとも現在知られている樹脂のそれと等しい期間の間の保管中に安定であり、さらに調製が容易な、サイ

50

ジング組成物のための樹脂を提供することにある。

【 0 0 1 8 】

本発明は、高度に縮合したフェノール系レゾール（その塩基性媒質中での希釈性は比較的低いことがあり、一般的に硫酸媒質中では沈殿する）から希釈可能で安定な樹脂組成物を調製することができるという、予期しない発見に基づいている。したがって、本発明は、縮合反応を高分子量の生成物へと押し進めるルートにより、製造現場で樹脂を処理する問題を解決しながら、高度の汚染をなすことがないフェノール樹脂を調製することを可能にする。

【 0 0 1 9 】

この点で、本発明の第 1 の主題は、2 から 5 のオーダーのホルムアルデヒド/フェノールのモル比を有し、（組成物の総重量に対する重量で）3 % 以下の遊離ホルムアルデヒド含有量、0 . 5 % 以下の遊離フェノール含有量、および少なくとも 1 0 0 0 % の 2 0 で測定される希釈性を示す、尿素で修飾されたフェノール - ホルムアルデヒドのレゾールをベースとする樹脂組成物であって、生成物が pH 9 で 2 0 0 0 % 以下の水希釈性を有するまで塩基性媒質中でフェノール、ホルムアルデヒド、および任意選択的に尿素を縮合させることにより得られる過縮合されたレゾール、またはこのようなレゾールの中和生成物を含有することを特徴とする。

10

【 0 0 2 0 】

本発明は、1 2 での少なくとも 3 週間の保管の間、少なくとも 1 0 0 0 % の 2 0 で測定される希釈性を有する安定な樹脂組成物（それらが過縮合されたレゾールの中和生成物を含む場合でも）を提供することを可能にする。

20

【 0 0 2 1 】

本発明において、フェノール - ホルムアルデヒドのレゾールは、特に E P - A - 0 1 4 8 0 5 0 に記載されているように加熱による反応によるか、またはフェノール - ホルムアルデヒド縮合の生成物の室温での任意選択的な静置の期間の後の冷間での反応により、公知のように尿素で修飾されていてもよい。

【 0 0 2 2 】

本明細書において「過縮合されたレゾール」という用語は、フェノール、ホルムアルデヒドおよび任意選択的に尿素の縮合工程の終了時点で、少なくとも 3 つの核間縮合した核を含む比較的高い割合の大きなオリゴマーによって、および高い平均分子量（いかなる限定も含まないが、たとえば 5 0 0 以上）によって、特徴づけられる。このレゾールは、従来の樹脂と比較して、反応の期間および/または温度、したがって縮合度を増加させ、初期フェノールの実質的に定量的な転換を確実にし、単縮合の段階を越えてモノメチロールフェノールへと達することにより得られる。したがって、それは使用現場で大気を汚染する可能性がある遊離フェノールおよび揮発性フェノール系化合物を非常に低い割合で含有する。

30

【 0 0 2 3 】

レゾール中の高分子量の比較的水性のある種の割合が高いことは、樹脂の希釈性が低いことに反映される。

【 0 0 2 4 】

本発明に従って使用することができるレゾールの過縮合された性質は、固体含有量が特に重量で 4 0 % から 6 0 % のオーダーである反応混合物の場合には、フェノール、ホルムアルデヒドおよび任意選択的に尿素の間の反応の終了時点での（おおよそ 9 の pH での）塩基性混合物の希釈性によって表され、それは 2 0 0 0 % 以下である。

40

【 0 0 2 5 】

本発明は、好適には、1 5 0 0 % 以下、または 1 0 0 0 % 以下、特に 4 0 0 % から 9 0 0 % の希釈性を有する非常に高度に縮合されたレゾールを使用する。

【 0 0 2 6 】

本発明は、好適には、遊離フェノール含有量を 0 . 2 % 以下、さらに 0 . 1 % 以下に達するのを可能にする。

50

【 0 0 2 7 】

一般的に、過縮合されたレゾールは、硫酸で中和された場合には、特に 5 0 0 % 未満またはゼロのこともある非常に低い希釈性を有する。p H が 8 から 8 . 5 のオーダーの値に達するとすぐに沈殿が観察できる。

【 0 0 2 8 】

にもかかわらず、特に尿素 - ホルムアルデヒド縮合物が遊離のモノマーを放出するのを避けるために、樹脂組成物中で中和された形でレゾールを用いることが望ましいことがある。

【 0 0 2 9 】

第 1 の代替的な形態において、本発明は、レゾールをホウ酸または等価なホウ酸塩、たとえばホウ酸アンモニウム、メタホウ酸ナトリウム、テトラホウ酸ナトリウム、ポリホウ酸アミノアルコールで中和することを提案する。これは、本発明者らにより、驚くべきことに、過縮合されたフェノール系レゾールの中和剤として用いられるホウ酸は、レゾールを、その希釈性がこうして得られた中和された媒質中において、硫酸により得られる媒質中におけるよりも、高くなるように修飾することが見出されたためである。ホウ酸によるこのようなレゾールの中和生成物は、一般的に、2 0 で少なくとも 1 0 0 0 %、しばしば 2 0 0 0 % 以上のオーダーの希釈性を有する。

10

【 0 0 3 0 】

いかなる科学理論によっても拘束されることを望んではないが、フェノール - ホルムアルデヒド縮合物とともにホウ酸は分子鎖に強い親水性を与える極性のホウ酸塩錯体を生成して、水性媒質中への溶解性を促進すると思われる。

20

【 0 0 3 1 】

好適な実施形態において、ホウ酸により中和されたレゾールをベースとする樹脂組成物は、実質的に中性であり、7 から 8 のオーダーの p H を有する。

【 0 0 3 2 】

しかし、レゾールの中和がアルカリ性、特にアンモニアの溶液中でホウ酸により行われる場合には、それは塩基性で、たとえば 8 から 1 0、特に 8 . 5 から 1 0 のオーダーの p H を有していてもよい。驚くべきことに、ホウ酸により中和された高度に縮合されたレゾールは塩基性媒質中で安定であることがわかっている。

【 0 0 3 3 】

それらの p H に関係なく、ホウ酸による中和生成物を含むこれらの化合物は全て、1 2 での少なくとも 3 週間の保管の間に、2 0 で 1 0 0 0 % 以上の水希釈性を有する。

30

【 0 0 3 4 】

第 2 の代替的な形態において、本発明はレゾールをスルファミン酸または等価なスルファミン塩により中和することを提案する。これは、本発明者らにより、驚くべきことに、過縮合されたフェノール系レゾールのための中和剤として用いられるスルファミン酸は、レゾールを、その希釈性がこうして得られた中和された媒質中において、硫酸により得られた媒質中におけるよりも高くなるように、修飾することも見出されたためである。スルファミン酸によるこのようなレゾールの中和生成物は、一般的に、2 0 で少なくとも 1 0 0 0 %、しばしば 2 0 0 0 % 以上のオーダーの希釈性を有する。

40

【 0 0 3 5 】

スルファミン酸により中和されたレゾールをベースとする樹脂組成物は、実質的に中性であり、7 から 8 のオーダーの p H を有する。

【 0 0 3 6 】

それは、1 2 で少なくとも 3 週間の保管に間、2 0 で少なくとも 1 0 0 0 % の希釈性を有する。

【 0 0 3 7 】

他の代替的な形態において、樹脂組成物はあらゆる酸による中和生成物を含有するが、乳化剤たとえばゴムおよび/またはアニオン系界面活性剤、特にグアーおよびガッチゴム、または任意選択的にカゼインも含む。

50

【 0 0 3 8 】

好ましくは、普通の強酸を用いる場合には、レゾールの中和生成物は乳化剤の存在下で得られる。

【 0 0 3 9 】

使用される酸はそれ自体で知られているあらゆる強酸、たとえば硫酸、塩化水素酸だけでなく、ホウ酸もしくは等価なホウ酸塩、またはスルファミン酸もしくは等価なスルファミン酸塩から選択することができる。

【 0 0 4 0 】

この組成物は好適には7から8、特に7.2から7.6のpHを有する。

【 0 0 4 1 】

それはエマルションの形態にある。使用される乳化剤の量は、その性質に依存し、当業者によって容易に決定される。指標を示すと、その量は、100重量部のレゾール中の固体含有量あたり、1から10重量部である。

【 0 0 4 2 】

前述の変形におけると同様に、このような組成物は安定であり、12での3週間の保管後に20で少なくとも1000%の希釈性を保つ。

【 0 0 4 3 】

他の実施形態においては、レゾールはその調製直後には中和されていない。これは、できるだけ高い縮合度に達するのが求められているので、汚染物質の放出を制限するために、塩基性触媒を急速に不活性化させる必要は必ずしもないためである。この実施形態においては、本発明に係る樹脂組成物は、中和されていないフェノール - ホルムアルデヒド - 尿素を含む。このような組成物のpHは一般的に8.5から10のオーダーである。

【 0 0 4 4 】

したがって、本発明の特別な主題は、そのpH9における希釈性が2000%以下、特に1000%から2000%のオーダーである過縮合されたレゾールを、中和反応物質との即座の混合のために、中和されていない形で含有する樹脂組成物である。

【 0 0 4 5 】

この組成物は保管中に安定であり、サイジング組成物のために必要な成分との即座の混合により、使用現場での最終時に完了されるプレミックスとして用いることができる。

【 0 0 4 6 】

もちろん目的物が汚染されることを避けるべき場合には、サイジングの塗布および/またはオープンへの通過の時点で樹脂が中和された形態にあることが望ましいので、これらの成分中に中和反応物質が特に添加されるであろう。

【 0 0 4 7 】

この中和反応物質は、上述したように、ホウ酸または等価なホウ酸塩、スルファミン酸または等価なスルファミン酸塩、および乳化剤および酸を含有する系から好適に選択することができる。

【 0 0 4 8 】

一つの代替として、本発明に係る樹脂組成物は、特に熱活性化の下で遅れて作用する酸前駆体の中和反応物質を含有していてもよい。たとえば室温で樹脂組成物に添加された硫酸アンモニウムまたは硫酸アルミニウムは、樹脂組成物のpHを変化させないが、高温で硫酸を放出する。組成物中の硫酸アンモニウムの量は、十分な量の H_2SO_4 当量を導入してレゾール中に存在する塩基性触媒を中和させるように決定される。

【 0 0 4 9 】

フェノール - ホルムアルデヒド - 尿素のレゾールが、特にpH9でおおよそ1000から2000%あるいはそれ未満、しかしより一般的にはおおよそ1500から2000%のオーダーの希釈性を有する、中和されていない状態でスプレー可能な特殊な場合においては、スプレー工程において、水溶液のジェットまたはサイジングクラウンリングでスプレーされた分散液の形で中和反応物質を添加してもよい。特に熱活性化の下で、遅れて作用する酸前駆体の中和反応物質を使用することも、この代替的な形態に役立ち、熱活性化は

10

20

30

40

50

たとえばサイジング組成物が無機材料からなる熱いフィラメントに付着するときまたはマットがオープンを通過するときを起こすことができる。

【 0 0 5 0 】

したがって、本発明の主題は、ミネラルウールを製造し、サイジング組成物をウール上にスプレーし、サイジングされたウールをマットとして収集し、マットに熱処理を施す、ミネラルウール系製品の製造方法であって、サイジング組成物が熱活性化中和反応物質を含有する樹脂組成物を含むことを特徴とする。

【 0 0 5 1 】

本発明の他の主題は、ミネラルウールを製造し、サイジング組成物をウール上にスプレーし、サイジングされたウールをマットとして収集し、マットに熱処理を施す、ミネラルウール系製品の製造方法であって、サイジング組成物が中和されていないレゾールを含有する樹脂組成物を含み、かつ熱活性化中和反応物質がさらにウール上にスプレーされることを特徴とする。

10

【 0 0 5 2 】

本発明の他の主題は、上記のような樹脂組成物の調製方法である。この方法は、フェノール、ホルムアルデヒドおよび任意選択的に尿素を、塩基性媒質中で生成物が pH 9 で 2 0 0 0 % 以下、特に 1 5 0 0 % 以下、またはさらに 1 0 0 0 % 以下の水希釈性を有するまで反応させる特徴的な過縮合工程、それに続く中和工程を含む。

【 0 0 5 3 】

塩基性媒質中で得られたレゾールの（中和前の）初期 pH は一般的に 8 . 5 から 1 0 、特に 9 から 9 . 5 のオーダーである。

20

【 0 0 5 4 】

過縮合工程において、フェノールおよびホルムアルデヒドは塩基性触媒の存在下で反応し、ホルムアルデヒド/フェノールの比は 2 から 5 、好ましくは 2 . 5 から 4 、特に 2 . 8 から 3 . 6 である。それ自体で公知の塩基性触媒、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムもしくは水酸化バリウム、またはアミン触媒は、一般的に 1 0 0 モルの初期フェノールあたり 6 から 2 0 モルの OH^- ヒドロキシル当量に相当する量で使用する。

【 0 0 5 5 】

この反応は、好適には、9 8 % 以上、好ましくは 9 9 % 以上、特に少なくとも 9 9 . 3 から 9 9 . 5 % のフェノールの転換率が得られるまで行われる。

30

【 0 0 5 6 】

第 1 の代替形態においては、モノマーを好ましくはおおよそ 2 0 と 6 0 の間の温度で塩基性重合触媒と接触させ、所望の転換率になるまで、おおよそ 5 0 と 8 0 の間、好ましくはおおよそ 7 0 の反応温度に導く。この反応温度は、好適には 1 0 0 分から 2 0 0 分、好ましくはおおよそ 1 3 0 分から 1 6 0 分維持される。この長い加熱は、3 以上の核間縮合したフェノール核を含む、高い割合の大きなオリゴマーを含む高分子量の種の生成を伴って樹脂の過縮合に達するのを可能にする。その後、混合物を 2 0 から 2 0 の温度に冷却する。

【 0 0 5 7 】

40

第 2 の代替形態においては、モノマーを好ましくはおおよそ 2 0 と 6 0 の間の温度で塩基性重合触媒と接触させ、おおよそ 5 0 と 8 0 の間、好ましくはおおよそ 7 0 の第 1 の反応温度に導いた後、混合物の温度を、所望の転換率になるまで、おおよそ 7 0 と 9 0 の間、好ましくは 8 5 の第 2 の反応温度に上げる。この第 2 の加熱プラトーは、3 以上の核間縮合したフェノール核を含む、高い割合の大きなオリゴマーを含む高分子量の種の生成を伴って樹脂の過縮合を生じさせることを意図している。

【 0 0 5 8 】

好適には、第 1 の温度での反応時間は 5 0 から 8 0 分であり、第 2 の温度での反応時間は 3 0 から 6 0 分である。その後、混合物を 2 0 から 3 0 の温度に冷却する。

【 0 0 5 9 】

50

一般的なし方で、1以上の縮合モノマーを反応混合物中に連続的に供給してもよい。

【0060】

樹脂組成物の調製は、さらにフェノール-ホルムアルデヒドの縮合の生成物を、尿素と反応させることにより修飾することを含む。修飾の第1の形態においては、熱い反応混合物中で、尿素をモノマーと縮合させる。尿素は好適には冷却工程の間、特に冷却が始まると直ちに、反応混合物中に導入される。尿素は、反応混合物を完全に冷却した後に、任意選択的に室温または低温でのある期間の保管後に、添加してもよい。さらに、尿素は、中和工程後に、好ましくは冷間で添加してもよい。

【0061】

中和工程は過縮合工程の直後（混合物は冷たくなっている）に、または過縮合工程につづく特定期間の保管工程の後に、行なってもよい。中和工程は特にサイジングの調合の直前に行なってもよい。

10

【0062】

それは酸を室温に冷却された反応混合物へpHを7から8の値に低下させるのに十分な量で添加することにある。酸は、好適には、塩基性触媒によって導入された1モルのOH-ヒドロキシル当量あたり0.88から0.92モルの割合で導入される。

【0063】

ホウ酸の場合には、ホウ酸は好ましくは3から20重量%のホウ酸を含有する水溶液で好適に使用される。高いホウ酸含有量を持つ溶液は一般的に、ホウ酸の溶解性を増加させることを意図して、塩基たとえばアンモニア水を含む。導入されるべきホウ酸の量は常に塩基性触媒を中和するために計算されるが、その後に最終的なpHはより高く、8.5から10のオーダーになる。

20

【0064】

スルファミン酸の場合には、スルファミン酸は好ましくは10から20重量%のスルファミン酸またはスルファミン酸塩を含有する水溶液で好適に使用される。スルファミン酸またはスルファミン酸塩は、レゾール中に溶解される固体の形態で用いてもよい。

【0065】

ホウ酸による中和の終了時点で、レゾールはその水希釈性が、初期の塩基性媒質中におけるそれに比較して、増加していることがわかる。しかし、この有利な効果は過縮合されたレゾールの中和に限定されず、あらゆる通常のフェノール樹脂で一般的に観察される。後者に関して、最初の希釈性がすでに高いため、アルカリ媒質を酸で処理する場合に希釈性の増加を観察するのが困難であるとしても、ホウ酸またはスルファミン酸による中和は経時的な樹脂の安定性を増加させる。レゾールをこれらの酸の1つで中和した場合、樹脂組成物は、レゾールを硫酸で中和した場合よりも、より長い期間所望のレベルの希釈性を保つ。

30

【0066】

この点において、本発明の他の主題は、特にpH9で2000%以下の水希釈性を有するフェノール系レゾールの希釈性を改善する方法であって、レゾールをホウ酸（または等価なホウ酸塩）またはスルファミン酸（または等価なスルファミン酸塩）により中和する工程を含むことを特徴とする。

40

【0067】

他の実施形態においては、中和工程の間に酸および乳化剤を同時に添加する。好ましくは、普通の強酸の場合においては、まず最初に乳化剤を特に水溶液で添加し、その後に酸を添加して、乳化剤の存在下で中和を行う。

【0068】

さらに他の実施形態においては、中和工程は、レゾールを熱活性化中和反応物質と混合し、得られた混合物を加熱する工程を含み、加熱は熱いガラスフィラメント上へのスプレーまたはオープン中のマットの通過の間に行うことができる。

【0069】

本発明の希釈可能で安定な樹脂組成物は、高度に汚染をなすことがなく、さらに高度なス

50

プレー可能性を有するミネラルウール系製品のためのサイジング組成物に好適に使用することができる。

【 0 0 7 0 】

本発明の他の主題は、上述した樹脂組成物、任意選択的にさらに尿素および任意選択的にサイジング添加物を含み、樹脂と尿素との重量割合が 5 0 : 5 0 から 9 0 : 1 0 である、ミネラルウール系製品のためのサイジング組成物である。

【 0 0 7 1 】

一般的に、典型的なサイジング組成物は、1 0 0 重量部の樹脂および尿素の固体含有量あたり下記の添加物を含んでいてもよい：

硫酸アンモニウム	0 から 5 、好適には 3	10
シラン特にアミノシラン	0 から 2	
ミネラルオイル	0 から 2 0	
2 0 % 強度アンモニア水	0 から 2 0 、好適には 3 から 1 2	

【 0 0 7 2 】

アンモニアは、熱い樹脂組成物中に添加してもよいし、さもなければ縮合後にプレミックスとして冷間で添加してもよいし、またはサイジングを調合するときに添加してもよいし、または組成物の製造における複数の工程で添加してもよい。

【 0 0 7 3 】

本発明の他の長所および特別な特徴は、下記の例から明らかになるが、いかなる限定も含まない。

【 0 0 7 4 】

例 1

この例はホウ酸による過縮合されたレゾールの中和を説明するものである。

【 0 0 7 5 】

4 5 に加熱した攪拌されている反応器中へ、6 6 . 2 k g のフェノール (7 0 3 モル) および 1 5 9 . 7 k g の 3 7 重量 % ホルムアルデヒド含有水溶液を導入する。これはホルムアルデヒド / フェノールのモル比 = 2 . 8 に相当する。

【 0 0 7 6 】

温度を 4 5 に維持しながら、4 7 % 濃度の水酸化ナトリウム溶液 7 . 0 3 k g (これは 8 2 . 6 モルの N a O H である) を 3 0 分間かけて、分割して添加する。

【 0 0 7 7 】

水酸化ナトリウムの添加の終了時点で、混合物の温度を 3 0 分間かけて 7 0 に上げる。この温度で 6 0 分間攪拌を維持する。

【 0 0 7 8 】

その後、混合物の温度を 1 5 分間かけて 8 5 に上げ、この温度を 4 5 分間維持する。この第 2 の加熱プラトーは、3 以上の核間縮合したフェノール核を含む、高い割合の大きなオリゴマーを含む高分子量の種の生成を伴って樹脂の過縮合を生じさせることを意図している。この過縮合の終了時点でのフェノールの転換率は 9 9 . 3 % である。

【 0 0 7 9 】

次に、反応器の冷却を開始し、同時に 2 4 . 6 k g の粒状尿素を 2 0 分の時間をかけて添加する。そのとき温度は 6 0 であり、2 5 に下がるまで 4 0 分間冷却を続ける。

【 0 0 8 0 】

得られたレゾールは 9 . 2 の p H およびこの p H で 8 0 0 % の水希釈性を有する。

【 0 0 8 1 】

次に、レゾールを、ホウ酸を 3 % の濃度で水に溶解した溶液 1 5 4 k g (これは 7 4 . 8 モルの H_3BO_3 である) で中和する。

【 0 0 8 2 】

3 0 . 4 重量 % の固体含有量を有し、修飾されたレゾールの全重量に対して 0 . 5 % 未満の遊離ホルマリン、および 0 . 1 % の遊離フェノールを含む、p H 7 . 2 のレゾールが最終的に得られる。その希釈性は 2 0 0 0 % より高く、1 2 での 3 週間の保管後にもその

10

20

30

40

50

ままである。

【 0 0 8 3 】

これに比較して、尿素で修飾されているが 2 5 % 硫酸で中和された同じレゾールは、p H が 8 . 6 未満になると沈殿する。

【 0 0 8 4 】

例 2

この例では、第 2 の加熱工程をさらに進めることにより、より一層縮合したフェノール系レゾールを調製する。

【 0 0 8 5 】

4 5 に加熱した同じタイプの攪拌されている反応器中へ、5 4 . 0 7 k g のフェノール (5 7 5 モル) および 1 6 2 . 8 5 k g の 3 7 重量 % ホルムアルデヒド含有水溶液を導入する。これはホルムアルデヒド / フェノールのモル比 = 3 . 5 に相当する。

10

【 0 0 8 6 】

温度を 4 5 に維持しながら、5 . 7 6 k g の 4 7 % 濃度の水酸化ナトリウム溶液 (これは 6 7 . 7 モルの N a O H である) を 3 0 分間かけて、分割して添加する。

【 0 0 8 7 】

水酸化ナトリウムの添加の終了時点で、混合物の温度を 3 0 分間かけて 7 0 に上げる。この温度で 6 0 分間攪拌を維持する。

【 0 0 8 8 】

その後、混合物の温度を 1 5 分間かけて 8 5 に上げ、この温度を 5 0 分間維持する。この過縮合の終了時点でのフェノールの転換率は 9 9 . 6 3 % である。

20

【 0 0 8 9 】

次に、反応器の冷却を開始し、同時に 5 4 . 1 k g の粒状尿素を 2 0 分の時間をかけて添加する。そのとき温度は 6 0 であり、2 5 に下がるまで 4 0 分間冷却を続ける。

【 0 0 9 0 】

得られたレゾールは 9 . 3 の p H およびこの p H で 7 0 0 % の水希釈性を有する。

【 0 0 9 1 】

次に、レゾールを、ホウ酸を 3 % の濃度で水に溶解した溶液 1 2 3 . 5 k g (これは 5 9 . 9 モルの H_3BO_3 である) で中和する。

【 0 0 9 2 】

3 4 . 3 重量 % の固体含有量を有し、修飾されたレゾールの全重量に対して 0 . 5 % 未満の遊離ホルマリン、および 0 . 0 5 % の遊離フェノールを含む、p H 7 . 2 のレゾールが最終的に得られる。その希釈性は 2 0 0 0 % より高く、1 2 での 3 週間の保管後にもそのままである。

30

【 0 0 9 3 】

これに比較して、尿素で修飾されているが 2 5 % 硫酸で中和された同じレゾールは、p H が 8 . 6 未満になると沈殿する。

【 0 0 9 4 】

例 3

この例においては、モノマーの長い加熱を 1 つの温度だけで実施することにより、樹脂の縮合度を増加する。

40

【 0 0 9 5 】

4 5 に加熱した攪拌されている反応器中へ、4 2 . 3 7 k g のフェノール (4 5 1 モル) および 1 2 7 . 2 9 k g の 3 7 重量 % ホルムアルデヒド含有水溶液を導入する。これはホルムアルデヒド / フェノールのモル比 = 3 . 5 に相当する。

【 0 0 9 6 】

温度を 4 5 に維持しながら、4 7 % 濃度の水酸化ナトリウム溶液 5 . 3 5 k g (これは 6 2 . 8 モルの N a O H である) を 3 0 分間かけて、分割して添加する。

【 0 0 9 7 】

水酸化ナトリウムの添加の終了時点で、混合物の温度を 3 0 分間かけて 7 0 に上げる。

50

この温度で 1 4 0 分間攪拌を維持する。

【 0 0 9 8 】

この過縮合の終了時点でのフェノールの転換率は 9 9 . 4 4 % である。

【 0 0 9 9 】

次に、反応器の冷却を開始し、同時に 4 4 k g の粒状尿素を 2 5 分の時間をかけて添加する。そのとき温度は 4 5 であり、3 0 に下がるまで 1 5 分間冷却を続ける。

【 0 1 0 0 】

得られたレゾールは 9 . 3 の p H およびこの p H で 2 0 0 0 % の水希釈性を有する。

【 0 1 0 1 】

次に、このレゾールを、ホウ酸を 2 0 % の濃度でアンモニア媒質に溶解した溶液 1 7 . 6 5 k g (3 . 5 3 k g の純ホウ酸を 2 0 で 1 1 . 7 6 k g の水に添加した後、2 . 3 6 k g の 1 7 % 強度アンモニア水を少量ずつ添加することにより調製されている) により、3 0 で中和する。したがって、導入される H_3BO_3 は 5 7 . 1 モルであり、最初の水酸化ナトリウムと同じ量を中和するのに要する量に相当し、一方で (アンモニア水の添加なしに) p H を 7 . 2 にする。

【 0 1 0 2 】

次に、この物質を 1 5 分間かけて 2 5 に冷却する。

【 0 1 0 3 】

4 6 . 4 重量 % の固体含有量を有し、修飾されたレゾールの全重量に対して 0 . 5 % 未満の遊離ホルマリン、および 0 . 1 % の遊離フェノールを含む、p H 8 . 7 のレゾールが最終的に得られる。その希釈性は 2 0 0 0 % より高く、1 2 での 3 週間の保管後にも 1 0 0 0 % より高いままである。

【 0 1 0 4 】

これに比較して、尿素で修飾されているが 2 5 % 硫酸で中和された同じレゾールは、5 0 0 % 未満の非常に低い希釈性を有する。

【 0 1 0 5 】

応用例

例 1 から 3 のレゾールを用い、6 容量部の水および任意選択的にシランおよびオイルで希釈することにより、サイジング組成物を調製する。サイジング組成物を、当業者に知られた条件で、ガラスウールマットを製造するために用いる。ガラスの重量に対して 4 重量 % のサイジングの割合で、サイジングを熱いガラスフィラメント上にスプレーし、受けベルト上で収集したシートを 2 8 0 のオープン中を通過させる。累積の汚染物質放出量を、サイジングされたウールを受ける装置およびオープンで、バブラーによって対応する大気の試料を採取することにより測定する。試料中のフェノール含有量を気相クロマトグラフィーにより測定し；全フェノール (全ての揮発性フェノール系誘導体) 、ホルムアルデヒドおよびアンモニア水の含有量を熱量測定法により測定し、揮発性有機化合物の含有量を T O C メーターにより測定する。これらの結果を、1 トンのガラスあたりの汚染物質の k g で表して、下記の表 1 に載せる。

【 0 1 0 6 】

比較例 1

また、比較のために、この表に示されているのは、ホルムアルデヒド / フェノール比 4 、遊離フェノール含有量 0 . 1 5 % のフェノール - ホルムアルデヒド - 尿素タイプの従来技術の樹脂による汚染物質の放出である。調製の終了時点で、尿素で修飾された樹脂は p H 9 で 2 0 0 0 % より高い希釈性を有する。本発明による応用例と同様に、サイジングを調製して塗布する。

【 0 1 0 7 】

【表 1】

10

20

30

40

表 1

	例 1	例 2	例 3	比較例 1
遊離フェノール	0.21	0.04	0.14	0.15
全フェノール	0.56	0.23	0.45	0.82
ホルムアルデヒド	0.71	0.97	0.76	0.81
アンモニア水	0.88	1.52	1.77	1.8
全揮発性 有機化合物	2.34	2.45	2.65	3.58

10

【0108】

例 1 から 3 のレゾールに関しては、揮発性有機化合物の全放出量は、従来技術の樹脂に対しておよそ 30 % 減少している。揮発性フェノール系誘導体（特にフェノールおよびモノメチロール・フェノール）、およびホルムアルデヒドだけでなく、アンモニア水の放出量において特に顕著な減少が示されている。

【0109】

比較例 2

20

比較のために、文献 E P - A - 1 4 8 0 5 0 の例 1 を再現する。この例ではモノマーの縮合は過縮合レベルに達していない。

【0110】

濃度 37 % のホルムアルデヒドの水溶液をフェノールと、モル比 3 : 5 で、45 の温度において、攪拌下に反応させる。50 % の水酸化ナトリウムの水溶液を 45 で、30 分間かけて規則的に加えて、6 重量 % の初期フェノールを達成した後、温度を 30 分間かけて 45 から 75 まで規則的に上げ、70 で 71 分間維持する。

【0111】

混合物を 20 分間かけて 70 から 50 まで規則的に冷却しながら、尿素をフェノールに対するモル比 1 : 18 で加える。

30

【0112】

その後、レゾールを硫酸で、約 7.5 の pH が得られるまで中和する。こうして中和されたレゾールの希釈性は 2000 % であり、樹脂が過縮合されたものではないことを示している。

【0113】

下記の表 2 は、この組成物の希釈性が 2 週間の保管後にどのように下がるかを示している。

【0114】

【表 2】

表 2

12℃での 保管時間 (日)			
	比較例 2	例 3 ほう酸による中和	例 3 の樹脂 硫酸により中和 されたもの
0	2000%	2000%	300%
4	2000%	2000%	200%
8	1700%	1800%	100%
12	1400%	1700%	—
18	100%	1550%	—

10

【 0 1 1 5 】

例 4

この例はスルファミン酸による過縮合されたレゾールの中和を説明するものである。

【 0 1 1 6 】

4 5 に加熱した攪拌されている反応器中へ、1 9 3 k g のフェノールおよび 5 3 1 k g の 3 7 重量 % ホルムアルデヒド含有水溶液を導入する。これはホルムアルデヒド / フェノールのモル比 = 2 . 5 に相当する。

20

【 0 1 1 7 】

温度を 4 5 に維持しながら、4 8 % 濃度の水酸化ナトリウム溶液 2 4 . 2 k g を 3 0 分間かけて、分割して添加する。

【 0 1 1 8 】

水酸化ナトリウムの添加の終了時点で、混合物の温度を 3 0 分間かけて 7 0 に上げる。この温度で 1 5 0 分間攪拌を維持する。

【 0 1 1 9 】

2 5 への冷却後、得られたレゾールは 9 . 1 の p H およびこの p H で 2 0 0 0 % の水希釈性を有する。

30

【 0 1 2 0 】

この樹脂を、1 5 % スルファミン酸の水溶液 1 7 7 k g と反応させることにより中和する。スルファミン酸の添加の終了直後に、中和されたレゾールの 2 0 での希釈性はわずかに 6 0 0 % であるが、室温で 2 4 時間後には約 1 0 0 0 % に上がる。おそらく、この最初の 2 4 時間の間に、スルファミン酸はレゾールと反応しつつづけているのであろう。

【 0 1 2 1 】

3 7 . 4 重量 % の固体含有量を有し、(まだ修飾されていない)レゾールの全重量に対して 4 % の遊離ホルマリン、および 0 . 1 8 重量 % の遊離フェノールを含む、p H 7 . 2 のレゾールが最終的に得られる。その希釈性は 1 2 での 3 週間の保管後にも 1 0 0 0 % より高いままである。

40

【 0 1 2 2 】

このレゾールから、必要に応じて、サイジング組成物の調合のためのプレミックスとして使用できる組成物を調製することができる。このような調製は、サイジング組成物を直ちに使用するために、好ましくはサイジング組成物の調合の約 2 4 時間前に行なう。

【 0 1 2 3 】

4 0 重量部の尿素を 6 0 重量部の中和されたレゾールに加えることにより、このプレミックスを室温で調製する。この尿素による冷間修飾の後に、樹脂組成物は、0 . 5 重量 % 未満の遊離ホルマリンを含有する。

【 0 1 2 4 】

50

このプレミックスは、下記の処方のサイジング組成物を調製するために用いられる：

プレミックス 100重量部

硫酸アンモニウム 1

アンモニア 3

【0125】

ガラスウールマットの製造ラインに沿って、前述の応用例に記載した条件で、累積汚染物質放出量が測定されている（1トンのガラスあたり汚染物質のkgで表している）：

遊離フェノール 0.19

全フェノール 0.86

ホルムアルデヒド 0.47

アンモニア水 1.9

全有機化合物 2.35

10

【0126】

この例は、このレゾールが非常に少ない量の有機化合物の放出を生じることを一般的に示している。

【0127】

例5

この例は乳化剤の存在下での硫酸による過縮合されたレゾールの中和を説明するものである。

【0128】

45 に加熱した攪拌されている反応器中へ、61.9kgのフェノール（658モル）および149.6kgの37重量%ホルムアルデヒド含有水溶液を導入する。これはホルムアルデヒド/フェノールのモル比=2.8に相当する。

20

【0129】

温度を45 に維持しながら、47%濃度の水酸化ナトリウム溶液6.5kg（これは76.4モルのNaOHである）を30分間かけて、分割して添加する。

【0130】

水酸化ナトリウムの添加の終了時点で、混合物の温度を30分間かけて70 に上げる。この温度で60分間攪拌を維持する。

【0131】

その後、混合物の温度を15分間かけて85 に上げ、この温度を45分間維持する。この過縮合の終了時点でのフェノールの転換率は99.3%である。

30

【0132】

次に、反応器の冷却を開始し、同時に16.3kgの粒状尿素を30分の時間をかけて添加する。そのとき温度は60 であり、25 に下がるまで40分間冷却を続ける。

【0133】

得られたレゾールは9.3のpHおよびこのpHで800%の水希釈性を有する（固体含有量：46.8%）。

【0134】

水に溶解した2.6%のゴムを含有する溶液150kgを攪拌しながら添加する（2.6%固体含有量を得るのに要する量の水の中へ散布することにより希釈された、1.3kgのグアーゴム+2.6kgのガッチゴム）。

40

【0135】

この樹脂を、連続的に攪拌しながら、25%硫酸を添加することにより、pH7.2に中和する。

【0136】

その場で安定なエマルションが生成し、その希釈性は3週間の間、少なくとも1000%である。

【0137】

例6

50

この例は遅延作用を持つ熱活性化中和反応物質の使用を説明するものである。

【 0 1 3 8 】

pH 9.3 で 2000 % 希釈性のフェノール - ホルムアルデヒド - 尿素のレゾール (固体含有量 : 46.4 %) を調製するための手順は例 3 と同様である。この塩基性レゾールを 15 日までの範囲の期間、12 で保管する。

【 0 1 3 9 】

このレゾールを pH 7.2 にするには、11.2 kg の 25 % 硫酸 (これは 2.8 kg の H_2SO_4 すなわち 28.5 モルである) を加えることが必要であろう。

【 0 1 4 0 】

サイジングの製造の直前に、硫酸に相当する量の硫酸アンモニウムを添加する (28.5 モル、これは 3.76 kg の $(NH_4)_2SO_4$ 、たとえば 18.8 kg の 20 % 硫酸アンモニウム溶液である) 。

10

【 0 1 4 1 】

得られた溶液を直ちに希釈のための水とともにスプレーする。

【 0 1 4 2 】

一方でガラスフィラメント、他方でオープンの高温にさらされたときに、この溶液は、1 モルの硫酸アンモニウムが 1 モルの硫酸および 2 モルのアンモニア水を生成する反応のサイトである。放出された硫酸はガラスフィラメント上でその場でレゾールを中和する。

フロントページの続き

- (72)発明者 レリック、ベルナール
フランス国、エフ - 6 0 2 9 0 ランティニユ、モンシー・サン - エロワ、リュ・レイモ
ン・マイレ 2 3
- (72)発明者 トゥッタール、セルジュ
フランス国、エフ - 6 0 7 4 0 サン - マキシマン、リュ・デュ・1 1・ノバンブル 2
ビス
- (72)発明者 ラブ、クレール
フランス国、エフ - 6 0 1 0 0 クレイル、リュ・デ・ピエール 1 6
- (72)発明者 エスピアル、フィリップ
フランス国、エフ - 6 0 2 7 0 グビユ、リュ・デ・プリムベール 2

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開平 0 3 - 0 8 6 7 1 5 (J P , A)
特開昭 6 0 - 1 3 9 7 1 5 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 7 7 7 9 2 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 8 0 3 0 3 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 3 4 4 5 2 (J P , A)
特開昭 5 4 - 0 4 0 8 5 0 (J P , A)
特開昭 5 8 - 2 1 9 2 5 1 (J P , A)
特開昭 5 4 - 0 5 5 0 9 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 1/00-101/16
C08G 8/00- 16/06
C03C 25/10
D06M 15/41