



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 140472**

(51) Int. Cl.<sup>2</sup> C 08 L 61/10

(21) Patentsøknad nr. 1595/68

(22) Inngitt 25.04.68

(23) Løpedag 25.04.68

(41) Alment tilgjengelig fra 02.12.68

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 28.05.79

(30) Prioritet begjært 30.05.67, Frankrike, nr. 108436

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av brannsikre fenolformaldehydharpiksskum.

(71)(73) Søker/Patenthaver  
COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN,  
Neuilly-sur-Seine,  
Frankrike.

(72) Oppfinner  
DANIEL HANTON,  
Estrees, Saint-Denis,  
Frankrike.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner  
Fransk (FR) patent nr. 1399642, 1468907,  
1480362  
Sveitsisk (CH) patent nr. 410396

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av brannsikre fenolformaldehydharpiksskum omfattende oppskumming av en vandig oppløsning av fenolformaldehydharpiks som er tilsatt et driv-middel, en vannoppløselig overflateaktiv silikonolje, som er stabil i oppløsning, samt en nitrogenholdig organisk forbindelse som under innvirkning av varme, frigjør en gassblanding som ikke underholder forbrenning.

Det er kjent at oppskummede fenolharpikser med høy isolasjonsevne, befridd for vann og syrekatalysator ved avdamping, har den ulempe at materialene når de utsettes for påvirkning av ild over lengre tid og ilden deretter opphører, vil fortsette å bryte sammen uten flamme, hvilket fører til fullstendig forkulling av materialets cellestruktur.

I fenolharpikser anvendt for fremstilling av skum med stor egenvekt er det likeledes kjent å innføre nitrogenforbindelser, slik som spesielt urea, og ammoniakksalter. Man kan iaktta to faser under denne fremstilling:

- 1) Varmeutvikling p.g.a. kondensasjon mellom fenol og formaldehyd, og
- 2) over en viss temperatur reagerer nitrogenforbindelsene voldsomt med det overskudd av formaldehyd som ikke har bundet seg til fenolen, og i nærvær av syrekatalysator får man en meget rask herding av harpiksmassen.

Det er imidlertid umulig å kontrollere reaksjonen, og dette gir opphav til celleprodukter med heterogen struktur, dvs. med store porer som ofte oppviser større hulrom. Fremfor alt er fordelingen av materialet ujevn, og volumvekten (tilsynelatende egenvekt) varierer betraktelig innenfor produktet, hvilket gir det dårligere isolasjonsegenskaper og gjør det mindre sterkt og mindre motstandsdyktig mot varmepåvirkning og brann.

Foreliggende oppfinnelse har til hensikt å motvirke de ovenfor beskrevne mangler og har således til hensikt å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av fenolformaldehydharpiksskum med spesielt stor holdfasthet og motstandsevne mot påvirkning av ild, med homogen struktur og med jevne celledimensjoner samt gode mekaniske egenskaper.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte for fremstilling av brannsikre fenolformaldehydharpiksskum, omfattende oppskumming av en vandig oppløsning av fenolformaldehydharpiks som er tilsatt et driv-middel, en vannoppløselig overflateaktiv silikonolje som er stabil i oppløsning, og en nitrogenholdig organisk forbindelse som under påvirkning av varme frigjør en gassblanding som ikke underholder forbrenning, og fremgangsmåten karakteriseres ved at det som nitrogenholdig forbindelse anvendes en amino-organisk forbindelse partielt kondensert med formaldehyd eller kokondensert med fenol og formaldehyd, hvorved den i det vesentlige er indifferent overfor fritt formaldehyd og stabil ved den temperatur der drivmidlet aktiveres.

Nevnte nitrogenholdige forbindelse deltar i dannelsen av den sammensatte polymer.

Nitrogenforbindelsene kan velges blant partielt kondenserte aminoplaster. Spesielt kan man benytte reaksjonsprodukter fra omsetning av formaldehyd med urea, melamin, dicyandiamid eller generelt et hvilket som helst annet amin.

Nitrogenderivater som innføres i fenolharpiksen for oppskumming kan med fordel være:

- 1) kondensater mellom fenol, formaldehyd og en organisk nitrogenforbindelse som urea, melamin eller dicyandiamid,
- 2) kondensater mellom formaldehyd og en organisk nitrogenforbindelse som urea, dicyandiamid eller melamin,
- 3) kokondensater mellom formaldehyd og en organisk nitrogenforbindelse som f.eks. de ovenfor nevnte.

På grunn av disse nitrogenforbindelsers lave reaktivitet, er det mulig å kontrollere herdereaksjonen i oppskummingsperioden, og på denne måte lettvint regulere skummets volumvekt (for å kunne oppnå produkter med høy tetthet på mellom 30 og 200 kg/m<sup>3</sup>), og for å kunne oppnå jevn porestørrelse under forbedring av de mekaniske egenskaper hos det ferdige produkt, særlig trykkfastheten. De fenolskumplaster som er fremstilt i henhold

til oppfinnelsens fremgangsmåte, har utmerket holdfasthet og motstandsevne mot varme og ild.

Under påvirkning av varme dekomponerer nitrogenforbindelsene under avgivelse av en gassblanding som hovedsakelig består av ammoniakk, karbondioksyd og nitrogen, hvilket skaper en inert atmosfære hvor forbrenningen ikke kan underholdes. Nitrogenforbindelsene velges også slik at de avgir en maksimal gassmengde i de tilfelle hvor den ferdigherdede fenolharpiks i seg selv vil kunne brenne.

Som harpikser av ovenstående type, kan man f.eks. bruke de nedenstående som er fremstilt ved kondensasjon under basekatalyse mellom en fenol og formaldehyd i vandig oppløsning eller i form av polymer.

#### Harpiks 1

|             |                       |
|-------------|-----------------------|
| fenol       | 1 mol                 |
| formaldehyd | 2,3 mol               |
| natronlut   | 2,6 vekt-% av fenolen |

#### Harpiks 2

|                                                       |                                 |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------|
| fenol                                                 | 1 mol                           |
| formaldehyd                                           | 2,5 mol                         |
| barytt<br>$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 8,3% BaO i vektdeler av fenolen |

#### Harpiks 3

|                  |                        |
|------------------|------------------------|
| fenol            | 1 mol                  |
| formaldehyd      | 2,3 mol                |
| polyvinylalkohol | 8,75 vekt-% av fenolen |
| natronlut        | 3,6 vekt-% av fenolen  |

#### Harpiks 4

|                |                       |
|----------------|-----------------------|
| fenol          | 1 mol                 |
| trioksymetylen | 2,3 mol               |
| natronlut      | 3,6 vekt-% av fenolen |

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen tilsetter man til en fenolharpiks, som f.eks. harpiks 1 i vandig oppløsning, følgende:

- 1) et skummiddel eller drivmiddel som kan være en væske med lavt kokepunkt, f.eks. et alifatisk hydrokarbon eller halogen-derivater av slike hydrokarboner,

- 2) et mineralsk fyllstoff som talkum, silisiumdioksyd, kiselgur, asbest, glimmer osv.,
- 3) en nitrogenforbindelse av ovenstående type,
- 4) et herdemiddel som kan være en mineralsk eller organisk syre.

Dette fremkaller en eksoterm polymerisering av harpiksen, og den avgitte varmemengde er tilstrekkelig til å fordampe drivmidlet som ekspanderer massen.

Likeledes tilsettes i henhold til oppfinnelsen til en blanding av harpiks og drivmiddel, en silikonolje med overflateaktiv virkning, og spesielt benyttes silikonoljer av typen silikonglykolkopolymerer, vannoppløselige og stabile i oppløsning, som angitt i søkerens franske patent nr. 1.462.228. En av de ovenstående nitrogenforbindelser tilsettes deretter til blandingen.

Gjennomføringen av fremgangsmåten skjer på i og for seg kjent måte ved hjelp av en skovl eller en anordning som samtidig sørger for å dosere og blande bestanddelene, samt utmater dem kontinuerlig.

100 kg tørr fenolharpiks er fremstilt ut fra følgende vektforhold mellom bestanddelene:

|                                         |                                                           |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1 - silikonolje                         | 0,5 til ca. 5, fortrinnsvis<br>1,5 vektdeler,             |
| 2 - drivmiddel:                         | 1-30 vektdeler, alt etter<br>egenvekten,                  |
| 3 - mineralsk fyllstoff:                | 5-30 vektdeler, fortrinnsvis<br>mellom 5 og 10 vektdeler, |
| 4 - nitrogenforbindelse:<br>(tørrstoff) | 1-30 vektdeler,                                           |
| 5 - syre<br>HCl, d = 1,19 f.eks.:       | 5-20 vektdeler, fortrinnsvis<br>15.                       |

Oppfinnelsen skal illustreres nærmere ved de følgende eksempler.

#### Eksempel 1

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| Harpiks 1                | 100 g |
| silikon                  | 2 g   |
| kondensat A <sup>*</sup> | 25 g  |
| "Freon II"               | 6 g   |
| saltsyre d = 1,19        | 15 g  |

kondensat A<sup>\*</sup>: kondensasjonsprodukt av 1 mol dicyandiamid og 2,1 mol formaldehyd.

Eksempel 2

|                   |       |
|-------------------|-------|
| Harpiks 4         | 100 g |
| silikon           | 2 g   |
| kondensat A*      | 20 g  |
| talkum            | 5 g   |
| "Freon II"        | 10 g  |
| saltsyre d = 1,19 | 15 g  |

Eksempel 3

|                   |       |
|-------------------|-------|
| Harpiks 1         | 100 g |
| silikon           | 1,5 g |
| kondensat B*      | 66 g  |
| kisulgur          | 5 g   |
| "Freon II"        | 8,5 g |
| saltsyre d = 1,19 | 15 g  |

Kondensat A\*: kondensasjonsprodukt av 1 mol dicayndiamid og 2,1 mol formaldehyd.

Kondensat B\*: kondensasjonsprodukt av 1 mol fenol, 2,3 mol formaldehyd og dicyandiamid (25 vekt-% av fenolen).

Ved oppfinnelsens fremgangsmåte oppnås særlig følgende fordeler:

- en forbedring av skumplastens volumvekt som kan ligge mellom 30 og 200 kg/m<sup>3</sup>,
- en perfekt jevnhet i porestørrelse,
- gode mekaniske egenskaper, særlig trykkfasthet,
- fremragende motstandsevne mot ild: ifølge prøve ASTM D 1692-59T klassifiseres de fremstilte skumtyper som selv-slukk-ende.

Det er nødvendig å dampbehandle skumplasten for å befri den for gjenværende vann og fjerne gjenværende syre for å hindre at plasten blir korroderende. Denne operasjon beregnes vanligvis av dampbehandlingstemperaturen (omkring 100°C) fordi risikoen for forkulling er stor. Skummet som oppnås ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, har mye større varmemotstand og kan tørke ved høyere temperaturer (omkring 120°C), hvilket nedsetter oppholdstiden i behandlingskammeret betydelig.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av brannsikre fenolformaldehydharpiksskum, omfattende oppskumming av en vandig oppløsning av fenolformaldehydharpiks som er tilsatt et driv-

middel, en vannoppløselig overflateaktiv silikonolje som er stabil i oppløsning, og en nitrogenholdig organisk forbindelse som under innvirkning av varme frigjør en gassblanding som ikke underholder forbrenning, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som nitrogenholdig forbindelse anvendes en aminoorganisk forbindelse partielt kondensert med formaldehyd eller kokondensert med fenol og formaldehyd, hvorved den i det vesentlige er indifferent overfor fritt formaldehyd og stabil ved den temperatur der drivmidlet aktiveres.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som nitrogenholdig forbindelse anvendes en delvis kondensert aminoplast.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som nitrogenholdig forbindelse anvendes et kondensat mellom formaldehyd og urea, dicyandiamid eller melamin.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som nitrogenholdig forbindelse anvendes et kokondensat mellom fenol, formaldehyd og urea, dicyandiamid eller melamin.