



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0370/86	(51) Int.Cl.5	C 04 B 26/12
(22) Indleveringsdag: 24 jan 1986		C 08 G 8/00
(41) Alm. tilgængelig: 09 aug 1986		C 08 L 61/06
(44) Fremlagt: 09 mar 1992		//C 04 B 26/12,
(86) International ansøgning nr.: -		C 04 B 14:38,
(30) Prioritet: 08 feb 1985 DE 3504339		C 04 B 14:42,
		C 04 B 22:06,
		C 04 B 22:14)

(71) Ansøger: *RUETGERSWERKE AKTIENGESELLSCHAFT; Mainzer Landstrasse 217; 6000 Frankfurt/Main 1, DE

(72) Opfinder: Karl *Jellinek; DE, Rolf *Mueller; DE, Gerhard *Wisomirski; DE

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af phenolharpiksbundne glas- og mineralfiberprodukter

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammenlægning

370-86

Phenolharpiksbundne glas- og mineralfiberprodukter fremstilles ved, at der som bindemiddel anvendes en vandig phenolformaldehyd-harpiks, der kondenseres med calciumhydroxid som katalysator, hvor bindemidlets calciumioner før forarbejdningen ved tilsætning af en base i en sådan mængde, at pH-værdien holdes indenfor et område på 7,5 - 11, og tilsætning af sulfationer i en mængde på 80 - 200%, beregnet på den mængde, der er stœkiometrisk nødvendig til at binde calciumionerne, omdannes til et vandopløseligt kompleks, som er bestandigt i mindst 3 timer uden at bundfældes, og harpiksen i denne form eller efter fortynding med vand indenfor det anførte tidsrum påføres det uorganiske fibermateriale ved sprøjtning eller dypning og derpå hærdes termisk.

Dannelse af uopløselige Ca-salte i bindemidlet og deraf følgende tilstopning af dyser undgås.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af phenolharpiksbundne glas- og mineralfiberprodukter, hvor der som bindemiddel anvendes en vandig phenol-formaldehyd-harpiks, som kondenseres med calciumhydroxid som katalysator.

Til de vigtigste lyd- og varmeisolerende stoffer hører plader og måtter af uorganiske mineralfibre, som er bundet med phenolharpiks, for at øge deres modstandskraft overfor atmosfæriske og kemiske påvirkninger. Som råstoffer egner sig frem for alt diabas, basalt, forskellige slaggematerialer og glas. Råstofferne smeltes og forarbejdes til fibre, som på dannelsesstedet påsprøjtes en vandig phenolharpiksopløsning og derefter på bunden af opsamlingskammeret (blæsekammeret) suges ud på et transportbånd. Den dannede filt komprimeres og befordres via transportbåndet til hårdekammeret. Der hærdes phenolharpiksen indenfor få minutter ved hjælp af varm luft på $200-250^{\circ}\text{C}$, der strømmer gennem måtten nedefra.

Som bindemiddel til mineralfibre anvendes vandige phenolharpiksopløsninger. Til disse sættes før forarbejdningen et overskud af koncentreret ammoniakopløsning, for at binde det i harpiksopløsningerne indeholdte frie formaldehyd under dannelse af hexamethylentetramin, og blandingen fortyndes derefter med vand, til den har et indhold af tørharpiks på 1 - 25%.

Det har i flere år været almindeligt at modificere phenolharpikserne med urinstof, for at reducere omkostningerne til bindemidler. Urinstof har desuden ligesom ammoniak den egenskab, at det binder frit formaldehyd. Modificeringen af den vandige phenolharpiks med urinstof foretages enten allerede i forbindelse med fremstillingen af harpiksen eller kort før forarbejdningen.

Den på mineralfibre påførte harpiksmængde udgør sædvanligvis 3 - 8% tørharpiks, beregnet på massen af mineralfibre.

Phenolharpiksbindingemidlerne til fremstilling af mineraluld fremstilles ved kondensation af phenol og vandige formaldehydopløsninger under tilsætning af en vandopløselig, alkalisk katalysator. Harpikserne er lavkondenserede og består
5 hovedsageligt af 1- og 2-kernede phenolalkoholer (methylophenoler).

Som katalysatorer anvendte man til kondensationsreaktionen oprindeligt vandige opløsninger af alkalimetahydroxider, især natronlud. Med harpikser af denne art fik man imidlertid
10 mineraluld, hvis bindeevne formindskedes stærkt ved fugtpåvirkning, og som derfor i længden ikke opfyldte de i praksis stillede krav. Heller ikke en neutralisering af disse harpiksers alkalimetalandel efter endt kondensation, f.eks. med fortyndet svovlsyre, medførte nogen væsentlig forbedring
15 af fugtighedsbestandigheden hos de deraf fremstillede mineraluldprodukter. Denne manglende fugtighedsstabilitet skyldtes den omstændighed, at phenolharpiksen også i hærdet tilstand indeholdt en vandopløselig askedel - bestående f.eks. af natriumoxid, natriumcarbonat og natriumsulfat.

Derfor anvendes der som katalysatorer til kondensation af phenolharpikserne jordalkalimetahydroxider, især calciumhydroxid. Disse har i sammenligning med alkalimetahydroxiderne den fordel, at de efter endt kondensation ved tilsætning af fortyndet svovlsyre, carbondioxid, ammoniumsulfat
25 eller ammoniumcarbonater kan bundfældes og fraskilles fra den vandige opløsning i form af vandopløselige salte (f.eks. calciumcarbonat, calciumphosphat eller calciumsulfat). Med denne fremgangsmåde fås harpikser, der er næsten askefri. De således fremstillede mineralfiberprodukter har en
30 overordentlig god fugtighedsbestandighed, især når der til harpiksen endvidere sættes små mængder aminosilan-bindingemiddel (f.eks. 0,05%, beregnet på tørharpiks).

En betydelig ulempe ved den beskrevne fremgangsmåde er dog det faktum, at der dannes uopløselige bundfald, som må
35 filtreres under anvendelse af en kostbar proces. I modsat fald må der ved forarbejdningen af harpiksen påregnes til-

stopning af dyser. Filtrering af harpiksen er forbundet med betydelige tab af harpiks. Desuden er deponeringen af den phenolharpiksholdige filterkage dyr og udgør idag et alvorligt miljøproblem.

- 5 Formålet med den foreliggende opfindelse er derfor at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af phenolharpiksbundne glas- og mineralfiberprodukter, under anvendelse af hvilken der ikke dannes nogle forstyrrende bundfald, selvom produkterne har mindst den samme fugtighedsbestandig-
- 10 hed.

Dette formål opnås ved hjælp af fremgangsmåden ifølge krav 1-10.

- Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen går man ud fra en vandig phenolharpiks, som kondenseres med calciumhydroxid som
- 15 katalysator. Dertil sættes først en base i en sådan mængde, at der fås en pH-værdi på 7,5 - 11, fortrinsvis 8 - 10,5. Derpå tilsættes langsomt så mange sulfationer, at det stœkiometriske forhold mellem sulfationerne og katalysatorens calciumioner bliver 0,8 - 2,0. Dette kan ske ved hjælp af svovlsyre eller fordelagtigt også ved tilsætning af ammoniumsulfat. Ved samtidig tilsætning af yderligere en base må det
- 20 påses, at pH-værdien forbliver indenfor de ovenfor anførte grænser. Derved dannes der overraskende ikke noget bundfald af calciumsulfat, men harpiksopløsningen vedbliver at være
- 25 meget klar og ændrer sig alt efter sammensætning ikke i løbet af nogle timer op til flere dage og kan derfor forarbejdes indenfor dette tidsrum, eventuelt efter forudgående fortynding med vand og tilsætning af aminosilan som klæbeforbedrende middel.

- 30 Det faktum, at man undgår calciumsulfatbundfald, skyldes sandsynligvis dannelsen af et relativt stabilt metalorganisk kompleks af calciumionerne med de én- eller flerkerne-phenoler eller methylol-forbindelserne deraf. Dette bliver særligt tydeligt, når man inddamper harpiksopløsningen
- 35 og hærder harpiksen i form af en tynd film. Der dannes en

klar, gennemsigtig, lysegul film, der ikke bliver uklar på grund af det udskilte calciumsulfat. Den uorganiske katalysatorandel er således blevet en bestanddel af bindemiddel-molekylerne og forhøjer tilsvarende harpiksudbyttet.

- 5 De således fremstillede glas- og mineralfiberprodukters fugtighedsbestandighed begrænses ganske vist ved modificering af phenolharpiksen med urinstof, men den opfylder i de fleste tilfælde stadigvæk de i praksis stillede krav, såfremt mængden af urinstof ikke overstiger 100 vægtdele, 10 beregnet på 100 vægtdele anvendt phenol. Som baser ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan der anvendes ammoniak og alle basiske organiske forbindelser. Som eksempler på disse organiske baser kan nævnes methyl-, ethyl-, propyl-, i-propyl-, butyl-, dimethyl-, trimethyl-, diethyl-, triethyl-, 15 ethanol-, diethanol- eller triethanolamin.

- Anvendelsen af alkalimetallhydroxider er ganske vist principielt mulig, men for så vidt ikke anbefalelsesværdig, da fiberprodukternes fugtighedsbestandighed derved reduceres. Den foretrukne base er ammoniak i form af gas eller en vandig 20 opløsning.

- Ved tilsætning af ammoniak til den vandige harpiksopløsning bindes ikke blot harpiksens restindhold af frit formaldehyd under dannelse af hexamethylentetramin, men også harpiksens evne til at kunne fortyndes med vand og således harpikssystemets lagringsevne forbedres sædvanligvis derved. I så 25 henseende er det mest fordelagtigt, at pH-værdien i harpiksopløsningen indstilles på mellem 8,5 og 10,5.

- Den vandige phenol-resol fremstilles ved temperaturer på op til 100°C ved omsætning af phenol og formaldehyd i mol- 30 forholdet 1 : 1,3 til 1 : 4 under anvendelse af 0,5 - 10% calciumhydroxid, beregnet på den anvendte mængde phenol.

Til omdannelse af det i harpiksen indeholdte calciumhydroxid til det vand- og harpiksopløselige metalorganiske kompleks anvendes der ifølge denne fremgangsmåde fortrinsvis

ammoniumsulfat. De til omdannelsen nødvendige sulfationer kan imidlertid tilsættes på anden måde, således ved tilsætning af ammoniumhydrogensulfat eller fortyndet svovlsyre til den med ammoniak fortyndede harpiksopløsning. I hvert

5 fald skal der omtrent tilsættes den mængde sulfationer, der er støkiometrisk nødvendig til at binde de calciumioner, der findes i bindemiddelopløsningen. Afvigelsen fra den støkiometriske mængde skal ikke være mere end 100% større eller 20% mindre. Ved større afvigelser fra den støkiometriske mængde kan de med bindemiddelopløsningen fremstillede

10 glas- og mineraluldprodukters fugtighedsbestandighed begrænses.

Til laboratorieundersøgelse af fugtighedsbestandigheden egner sig f.eks. følgende hurtigtest: 100 vægtdele kvartssand

15 blandes grundigt med 10 vægtdele 40%'s harpiksopløsning (indhold af tørharpiks i henhold til DIN 16 916-02-H 1), formes til stave (mål: f.eks. 170 x 22 x 22 mm, forsynet med adskillelsesmiddel) og hærdes i 2 timer i ovnen ved 180°C. Efter afkøling (natten over) underkastes 5 af disse

20 på denne måde fremstillede prøvestave en bøjningsstyrketest i tør tilstand. Yderligere 5 stave underkastes en koge-veksel-test, f.eks. på følgende måde:

4 timers lagring af stavene i vand på 100°C,
16 timers lagring af stavene i tør luft på 60°C (i ovn),
25 4 timers lagring af stavene i vand på 100°C,
2 timers afkøling af stavene i rindende vand på 15-20°C.

Derefter afprøves bøjningsstyrken i våd tilstand.

De i tabellen opstillede resultater viser, at der blandt de med calciumhydroxid kondenserede harpikser kun opnås en god

30 fugtighedsbestandighed i de tilfælde, hvor katalysatoren enten omdannes før forarbejdningen på den i henhold til opfindelsen anførte måde (eksempel 1 og 2) eller fraskilles som uopløseligt carbonat eller sulfat (sammenligningseksempel 1 og 2). Hvis derimod denne omdannelse ikke finder sted (sammenligningseksempel 3), eller hvis harpiksen kondenseres med alka-

35

limetalhydroxid (sammenligningseksempel 4), reduceres fugtighedsbestandigheden kraftigt. Blandt de i tabellen anførte eksempler er eksemplerne ifølge opfindelsen de eneste, hvor der på den ene side ikke dannes noget bundfald, som
5 skal frafiltreres, og hvor på den anden side den hærdede harpiks trods alt har en god fugtighedsbestandighed.

Eksempel 1

100 g phenol blandes med 212,8 g 45%'s vandig formalinopløsning og 5 g calciumhydroxid og holdes ved 60°C, indtil
10 en til 20°C afkølet prøve ved fortynding med destilleret vand i forholdet 1 : 5 vedbliver at være klar, men i forholdet 1 : 10 bliver uklar. Derefter afkøler man blandingen til en temperatur på mellem 10 og 20°C og tilsætter derpå en 25%'s ammoniakopløsning, indtil harpiksopløsningen
15 gen har en pH-værdi på 9,8.

Til fremstilling af prøvestave til en hurtig test af fugtighedsbestandigheden sættes der til den samlede opløsningsmængde 0,035 g Silan A 1000 samt 35,7 g 25%'s vandig ammoniumsulfatopløsning, og opløsningen fortyndes med vand, til den
20 har et indhold af tørharpiks på 40%.

Eksempel 2

100 g phenol blandes med 212,8 g 45%'s vandig formalinopløsning og 5 g calciumhydroxid og holdes ved 60°C, indtil
25 en til 20°C afkølet prøve ved fortynding med destilleret vand i forholdet 1 : 5 vedbliver at være klar, men i forholdet 1 : 10 bliver uklar.

Efter tilsætning af 50 g urinstof (i fast form) holdes blandingen i 1 time ved 40°C og afkøles derpå til en temperatur på mellem 10 og 20°C. Derefter tilsætter man en 25%'s ammoniakopløsning, indtil harpiksopløsningen har en pH-værdi på
30 9,8.

Til fremstilling af prøvestave til en hurtig test af fugtighedsbestandigheden sættes der til den samlede opløsningsmængde 0,050 g Silan A 1100 samt 36,7 g 25%'s vandig ammonium-

sulfatopløsning, og opløsningen fortyndes med vand, til den har et indhold af tørharpiks på 40%.

Sammenligningseksempel 1

100 g phenol blandes med 212,8 g 45%'s vandig formalinopløsning og 5 g calciumhydroxid og holdes ved 60°C, indtil en til 20°C afkølet prøve ved fortynding med destilleret vand i forholdet 1 : 5 vedbliver at være klar, men i forholdet 1 : 10 bliver uklar.

Efter tilsætning af 50 g urinstof (i fast form) holdes blandingen i 1 time ved 40°C og afkøles derefter til en temperatur på mellem 10 og 20°C. Derpå sætter man til harpiksopløsningen først en 25%'s ammoniakopløsning, indtil den har en pH-værdi på 9,8, og derefter 26,7 g 20%'s vandig ammoniumhydrogencarbonatopløsning. Det herved dannede voluminøse bundfald af calciumcarbonat filtreres fra.

Den for bundfald befrie harpiksopløsning fortyndes med vand, til den har et indhold af tørharpiks på 40%.

Før fremstillingen af prøvestave tilsættes 0,050 g Silan A 1100 (beregnet på den samlede opløsningsmængde).

20

Sammenligningseksempel 2

100 g phenol blandes med 212,8 g 45%'s vandig formalinopløsning og 5 g calciumhydroxid og holdes ved 60°C, indtil en til 20°C afkølet prøve ved fortynding med destilleret vand i forholdet 1 : 10 vedbliver at være klar, men i forholdet 1 : 20 bliver uklar.

Efter tilsætning af 50 g urinstof (i fast form) holdes blandingen i 1 time ved 40°C og afkøles derefter til en temperatur på mellem 10 og 20°C. Derpå tilsættes en 37%'s svovlsyre, indtil harpiksopløsningen har en pH-værdi på 7,0. Det herved dannede voluminøse bundfald af calciumsulfat filtreres

res fra.

Til fremstilling af prøvestave indstilles den for bundfald befriede harpiksopløsning på en pH-værdi på 9,8 med en 25%'s ammoniakopløsning, fortyndes med vand, til den har et ind-
5 hold af tørharpiks på 40%, hvorefter der til slut til opløsningen sættes 0,050 g Silan A 1100 (beregnet på den samlede opløsningsmængde).

Sammenligningseksempel 3

100 g phenol blandes med 212,8 g 45%'s vandig formalinopløsning og 5 g calciumhydroxid og holdes ved 60°C, indtil
10 en til 20°C afkølet prøve ved fortynding med destilleret vand i forholdet 1 : 5 vedbliver at være klar, men i forholdet 1 : 10 bliver uklar.

Efter tilsætning af 50 g urinstof (i fast form) holdes
15 blandingen i én time ved 40°C og afkøles derefter til en temperatur på mellem 10 og 20°C. Derefter tilsætter man en 25%'s ammoniakopløsning, indtil harpiksopløsningen har en pH-værdi på 9,8, og fortynder harpiksopløsningen med vand, indtil den har et indhold af tørharpiks på 40%. Til frem-
20 stilling af prøvestave sættes der til slut til opløsningen 0,050 g Silan A 1100 (beregnet på den samlede opløsningsmængde).

I dette eksempel tilsættes der ikke ammoniumsulfat, og der sker ingen bundfældning af katalysatoren. Det hærdede har-
25 piksbindemiddel indeholder derfor en askedel, der er vandopløselig og reagerer alkalisk.

Sammenligningseksempel 4

100 g phenol blandes med 212,8 g 45%'s vandig formalinopløsning og 6 g 50%'s natronlud og holdes ved 60°C, indtil
30 en til 20°C afkølet prøve ved fortynding med destilleret vand i forholdet 1 : 10 vedbliver at være klar, men i for-

holdet 1 : 20 bliver uklar.

Efter afkøling til 40°C neutraliserer man blandingen ved hjælp af en 65%'s vandig p-toluensulfonsyre, indtil den har en pH-værdi på 7,0, tilsætter 50 g urinstof (i fast form),
5 holder blandingen i én time ved 40°C og afkøler den til slut til mellem 10 og 20°C.

Til fremstilling af prøvestave indstiller man ved tilsætning af en 25%'s ammoniakopløsning pH-værdien på 9,8, fortynder opløsningen med vand, indtil den har et indhold af
10 tørharpiks på 40%, og tilsætter 0,050 g Silan A 1100 (beregnet på den samlede opløsningsmængde).

Den følgende tabel viser de opnåede resultater:

Tabel

Bindemiddel		Katalysator	Urinstof- mængde pr. 100 g an- vendt phe- nol	Omdannelses- middel til katalysa- toren	Filtre- ring	Prøvestavenes bøjningsstyrke		
						tør	efter kog- veksel-test	
						N/mm ²	N/mm ²	Reststyrke %
Eks. 1 iflg. opfindelsen	Ca(OH) ₂	0	NH ₃ + (NH ₄) ₂ SO ₄	-	6,1	4,2	68,8	
Eks. 2 iflg. opfindelsen	Ca(OH) ₂	50	NH ₃ + (NH ₄) ₂ SO ₄	-	5,9	2,7	45,8	
Sammenligningseks. 1	Ca(OH) ₂	50	NH ₄ HCO ₃	+	5,6	2,1	37,5	
Sammenligningseks. 2	Ca(OH) ₂	50	H ₂ SO ₄	+	5,2	1,9	36,5	
Sammenligningseks. 3	Ca(OH) ₂	50	-	-	5,6	0,7	12,5	
Sammenligningseks. 4	NaOH	50	p-toluensul- fonsyre	-	5,1	0,5	9,8	

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af phenolharpiksbundne glas- og mineralfiberprodukter, hvor der som bindemiddel anvendes en vandig phenol-formaldehyd-harpiks, som kondenseres med calciumhydroxid som katalysator, k e n d e -
5 t e g n e t ved, at bindemidlets calciumioner derefter før forarbejdningen ved tilsætning af en base i en sådan mængde, at pH-værdien holdes indenfor et område på 7,5 - 11, og tilsætning af sulfationer i en mængde på 80 - 200%, beregnet på den mængde, der er støkiometrisk nødvendig til at binde cal-
10 ciumionerne, omdannes til et vandopløseligt kompleks, som er bestandigt i mindst 3 timer uden at bundfældes, og harpiksen i denne form eller efter fortynding med vand indenfor det anførte tidsrum påføres det uorganiske fibermateriale ved sprøjtning eller dypning og hærdes termisk.
- 15 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det molære forhold mellem phenol og formaldehyd i den vandige phenol-formaldehyd-harpiks er 1 : 1,3 til 1 : 4,0.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at der som kondensationskatalysator til den vand-
20 opløselige phenol-formaldehyd-harpiks anvendes 0,5 - 10,0% calciumhydroxid, beregnet på den anvendte mængde phenol.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at den med calciumhydroxid kondenserede vandige phenol-formaldehyd-harpiks modificeres yderligere ved tilsætning
25 af urinstof, nemlig i en mængde på op til 100 vægtdele urinstof, beregnet på 100 vægtdele anvendt phenol.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at der til den omhandlede bindemiddelblanding sættes base i en sådan mængde, at den deraf følgende pH-værdi lig-
30 ger indenfor et område på 8,5 - 10,5.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 1-5, k e n d e t e g n e t

ved, at der som base anvendes ammoniak.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1-5, kendet ved, at sulfationerne sættes til bindemiddelblandingen i form af ammoniumsulfat.

5 8. Fremgangsmåde ifølge krav 1-6, kendet ved, at sulfationerne tilsættes i en mængde på 80 - 120%, beregnet på den sulfatmængde, som er støkiometrisk nødvendig til at binde de calciumioner, der findes i bindemiddelblandingen.

10 9. Fremgangsmåde ifølge krav 1-7, kendet ved, at den stabile bindemiddelblanding enten direkte eller efter tilsvarende yderligere fortynding med vand ved hjælp af højtrykspumper over forstøvningsdyser i blæse- eller opsamlingskamrene i kontinuerligt arbejdende glas- og mineral-
15 fiberproduktionsanlæg påføres fibrene, før disse opsamles og komprimeres til fiberskind.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 1-8, kendet ved, at bindemidlet påføres glas- og mineralfibre i en mængde på 1 - 10%, fortrinsvis 3 - 8%, beregnet på tørsubstans.
20