

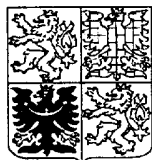
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

285 982

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1326-92**

(22) Přihlášeno: **30. 04. 92**

(30) Právo přednosti:
09. 05. 91 US 91/697765
05. 08. 91 US 91/740599

(40) Zveřejněno: **18. 11. 92**
(Věstník č. 11/92)

(47) Uděleno: **13. 10. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **15. 12. 99**
(Věstník č. 12/99)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 G 14/08

C 08 L 61/34

C 08 J 5/08

(73) Majitel patentu:

ISOVER SAINT-GOBAIN, Courbevoie, FR;

(72) Původce vynálezu:

Coventry Kathleen H., Exton, PA, US;

Segal David A., Hatfield, PA, US;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr. advokát, Žitná 25,
Praha 1, 11504;

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy fenolového pojiva,
fenolové pojivo pro skleněná vlákna a
jeho použití**

(57) Anotace:

Postup přípravy fenolového pojiva pro skleněná vlákna, při kterém se připraví nejdříve ve vodě rozpustná fenolformaldehydová resolová pryskyřice tak, že se připraví výchozí vodná směs, obsahující formaldehyd a fenol, tato vodná směs se udržuje na první teplotě 40 °C až 50 °C za současného přidávání bazického polymeračního katalyzátoru, teplota vodné směsi se upraví na druhou teplotu 60 °C až 80 °C, tato vodná směs se udržuje na druhé teplotě během reakce fenolu a formaldehydu za vzniku ve vodě rozpustné fenolformaldehydové resolové pryskyřice, tato vodná směs ochladí na třetí teplotu 20 °C až 30 °C, a tato vodná směs se neutralizuje. Dále se připraví vodná reakční směs, obsahující fenolformaldehydovou resolovou pryskyřici, močovinu a amoniak, a močovina se ponechá reagovat s uvedenou fenolformaldehydovou resolovou pryskyřicí, výhodně po dobu alespoň 30 minut od smíchání močoviny s resolovou pryskyřicí za vzniku modifikované pryskyřice, a potom se dokončí příprava pojiva přidáním katalyzátoru pro vytvrzení pryskyřice. Do rozsahu řešení náleží rovněž fenolové pojivo a jeho použití pro nastříkání na minerální vlákna.

CZ 285 982 B6

Způsob přípravy fenolového pojiva, fenolové pojivo pro skleněná vlákna a jeho použití

Oblast techniky

5

Vynález se týká postupu přípravy fenolového pojiva, dále fenolového pojiva, připravitelného tímto způsobem, a jeho použití. Vynález se tedy týká oblasti výroby izolačních materiálů ze skleněných vláken, zvláště pak způsobu přípravy fenolového pojiva pro minerální vlákna, jako jsou skleněná vlákna.

10

Dosavadní stav techniky

Vodné disperze fenolformaldehydových pryskyřic ve stavu A se často používají ve výrobě izolačních materiálů ze skleněných vláken, jako jsou izolační rohože pro stěny, střechy a stropy, nebo izolační obaly pro potrubí, a podobně. Při typickém postupu výroby po vytvarování skleněného vlákna se toto vlákno ještě horké postříká vodnou disperzí pojiva ve tvarovací komoře nebo v ochranném krytu a vlákna se shromažďují na dopravním pásu ve formě hmoty podobné vlně, spojené s pojivem. V některých případech se rouno ze skleněných vláken postříkuje vodnou disperzí. Pro tento účel byly používány pryskyřice ve stavu A modifikované močovinou, které přispívají ke zvýšení odolnosti pojiva proti exotermickému rozkladu při zvýšených teplotách, jakož i snížení množství těkavých látek když se pryskyřice vytvrzuje při zvýšené teplotě.

Při výrobě izolačních materiálů ze skleněných vláken se vodná pryskyřice ve stavu A připravuje před přípravou pojiva, nebo je dodávána výrobcem pryskyřic a skladována až do použití. Rezol se typicky připravuje reakcí fenolu a formaldehydu při zásaditých podmínkách, výsledná reakční směs se neutralizuje na mírně zásadité pH přidáním silné kyseliny. Potom se připraví pojivo přidáním močoviny k pryskyřici ve stavu A, kyselého katalyzátoru pro vytvrzení pryskyřice a vody pro zředění disperze, a dále podle potřeby i jiné složky, jako je například silan jako promotor adheze ke sklu a mazivo na bázi olejové emulze.

Ve výhodném provedení se pojivo připraví předběžnou reakcí pryskyřice ve stavu A s močovinou při teplotě místnosti, přičemž se získá předsměs (předem připravená směs) pro pojivo. Bezprostředně před použitím se dokončí příprava pojiva přidáním zbývajících složek.

Předběžná reakce močoviny s pryskyřicí ve stavu A k vytvoření předsměsi způsobuje logistické potíže. Kromě skladovacích zařízení pro pryskyřici ve stavu A, močovinu a pojivo je třeba dalších skladovacích zařízení pro tuto předsměs. Časování přípravy je také složitější. V některých případech se předsměs přednostně nechá předběžně reagovat po minimální dobu po smíchání a před přípravou pojiva. Tudíž musí být správně odhadnut požadavek na pojivo k zajištění odpovídajícího množství předsměsi, aby se tak zamezilo vzniku přebytečného odpadu. V ideálním případě by bylo nutno celé množství močoviny přidat k pryskyřici ve stavu A ve fázi výroby této pryskyřice. Takto připravená pryskyřice ve stavu A, modifikovaná močovinou, by znamenala zjednodušení přípravy pojiva bez logistických obtíží, způsobovaných přípravou předsměsi.

Ovšem příprava pryskyřice ve stavu A, modifikované močovinou, může působit potíže v dalších krocích postupu, zejména částečné vytvrzení pojiva se projevuje snížením výšky rohože skleněných vláken bezprostředně před jejím vstupem do vytvrzovací pece a dává jí lepkavý, přesušený omak. Modifikace pryskyřice ve stavu A močovinou dále snižuje stabilitu pryskyřice. Je tudíž třeba vytvořit zlepšený způsob přípravy pryskyřice ve stavu A, modifikované močovinou, která by měla vyšší stabilitu, významně snížené předběžné vytvrzení výsledného pojiva na bázi pryskyřice ve stavu A, modifikované močovinou, a zvýšenou životnost.

Použití močoviny a amoniaku jako látek pohlcujících formaldehyd před neutralizací dvoustupňové fenolformaldehydové kondenzované pryskyřice je popsáno v patentu Spojených států amerických č. 3,956,205. "Reissue" patent č. 30,375 Spojených států amerických popisuje použití amoniaku ke zvýšení pH pojiva, obsahujícího pryskyřici ve stavu A, močovinu a kyselý katalyzátor pro vytvrzení pojiva při zvýšené teplotě. Patent Spojených států amerických č. 4,757,108 popisuje směs fenolové pryskyřice ve stavu A a močoviny, vyrobenou reakcí močoviny s volným formaldehydem ve fenolové pryskyřici ve stavu A za kyselých podmínek, přičemž se směs vzápětí neutralizuje nebo učiní mírně zásaditou dalším přidáním močoviny.

Podstata vynálezu

Předložený vynález poskytuje zlepšený způsob přípravy fenolového pojiva pro skleněná vlákna. Tento způsob zahrnuje přípravu ve vodě rozpustné fenolformaldehydové pryskyřice ve stavu A, modifikované močovinou. Skladovací stabilita modifikované pryskyřice ve stavu A, připravené postupem podle předloženého vynálezu, je neočekávaně významně vyšší než stabilita fenolových pryskyřic, modifikovaných močovinou a připravených podle dosavadního stavu techniky. Navíc způsob podle předloženého vynálezu neočekávaně významně omezuje předběžné vytvrzení a prodlužuje životnost pojiva, připraveného s použitím modifikované pryskyřice ve stavu A podle předloženého vynálezu.

Podstata postupu přípravy fenolového pojiva pro skleněná vlákna podle předmětného vynálezu spočívá v tom, že

(A) se připraví ve vodě rozpustná fenolformaldehydová resolová pryskyřice tak, že se

(1) připraví výchozí vodná směs, obsahující formaldehyd a fenol, načež se

(2) tato vodná směs udržuje na první teplotě v rozmezí od 40 °C do 50 °C za současného přidávání bazického polymeračního katalyzátoru, načež se

(3) teplota vodné směsi ponechá vystoupit na druhou teplotu v rozmezí od 60 °C do 80 °C,

(4) tato vodná směs se udržuje na druhé teplotě během reakce fenolu a formaldehydu za vzniku ve vodě rozpustné fenolformaldehydové resolové pryskyřice, ve které obsah volného formaldehydu ve vodné směsi klesne na předem stanovenou úroveň, načež se

(5) tato vodná směs ochladí na třetí teplotu v rozmezí od 20 °C do 30 °C, a

(6) tato vodná směs se neutralizuje, načež se

(B) připraví vodná reakční směs, obsahující fenolformaldehydovou resolovou pryskyřici, močovinu a amoniak, a

(C) močovina se ponechá reagovat s uvedenou fenolformaldehydovou resolovou pryskyřicí, výhodně po dobu alespoň 30 minut od smíchání močoviny s resolovou pryskyřicí za vzniku modifikované pryskyřice, a potom se

(D) dokončí příprava pojiva přidáním katalyzátoru pro vytvrzení modifikované resolové pryskyřice.

Ve výhodném provedení tohoto postupu má fenolformaldehydová pryskyřice molární poměr formaldehydu k fenolu v rozmezí od 2,5:1 do 4,2:1, a podle ještě výhodnějšího provedení je molární poměr formaldehydu k fenolu v rozmezí od 3,2:1 do 4,0:1.

- 5 Uvedená předem stanovená hodnota, na kterou klesne obsah volného formaldehydu ve vodné směsi ve stupni (A) (4), je ve výhodném provedení rovna 40 % hmotnosti.

- 10 Ve výhodném provedení tohoto postupu se ve stupni (B) amoniak přidá v množství dostatečném k dosažení hmotnostního poměru amoniaku k pevným složkám nemodifikované pryskyřice v rozmezí od 1:100 do 3:100.

Vodná směs, obsahující nemodifikovanou resolovou pryskyřici, se výhodně ve stupni (A) (6) neutralizuje na hodnotu pH v rozmezí od 7,2 do 7,6.

- 15 Ve výhodném provedení tohoto postupu podle vynálezu je molární poměr močoviny k volnému formaldehydu fenolformaldehydové pryskyřice ve stupni (B) v rozmezí od 1:1 do 1,75:1.

- 20 Směs se ve stupni (B) míchá výhodně alespoň po dobu potřebnou pro zajištění úplného smíchání resolové pryskyřice, močoviny a amoniaku.

Ve stupni (C) se vodná směs výhodně udržuje na teplotě v rozmezí od 5 °C do 30 °C, přičemž se močovina ponechá reagovat s fenolformaldehydovou resolovou pryskyřicí v přítomnosti amoniaku.

- 25 Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se v průběhu dokončování přípravy pojiva ve stupni (D) do vodné směsi přidá minerální olej jako mazadlo a organosilan jako promotor adheze.

- 30 Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží fenolové pojivo pro skleněná vlákna, jehož podstata spočívá v tom, že je připravitelné tak, že se

(A) se připraví ve vodě rozpustná fenolformaldehydová resolová pryskyřice tak, že se

- 35 (1) připraví výchozí vodná směs, obsahující formaldehyd a fenol, načež se

(2) tato vodná směs udržuje na první teplotě v rozmezí od 40 °C do 50 °C za současného přidávání bazického polymeračního katalyzátoru, načež se

- 40 (3) teplota vodné směsi ponechá vystoupit na druhou teplotu v rozmezí od 60 °C do 80 °C,

(4) tato vodná směs se udržuje na druhé teplotě během reakce fenolu a formaldehydu za vzniku ve vodě rozpustné fenolformaldehydové resolové pryskyřice, ve které obsah volného formaldehydu ve, vodné směsi klesne na předem stanovenou úroveň, načež se

- 45 (5) tato vodná směs ochladí na třetí teplotu v rozmezí od 20 °C do 30 °C, a

(6) tato vodná směs se neutralizuje, načež se

- 50 (B) připraví vodná reakční směs, obsahující fenolformaldehydovou resolovou pryskyřici, močovinu a amoniak, a

(C) močovina se ponechá reagovat s uvedenou fenolformaldehydovou resolovou pryskyřicí, výhodně po dobu alespoň 30 minut od smíchání močoviny s resolovou pryskyřicí za vzniku modifikované pryskyřice, a potom se

(D) dokončí příprava pojiva přidáním katalyzátoru pro vytvrzení modifikované resolové pryskyřice.

- 5 Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží použití tohoto výše specifikovaného fenolového pojiva pro nastříkání na minerální vlákna za vzniku rouna a následné tepelné vytvrzení.

Postup podle předloženého vynálezu zahrnuje tedy přípravu fenolformaldehydové pryskyřice ve stavu A, která má molární poměr formaldehydu k fenolu v rozmezí od 2,5:1 do 4,2:1. Výhodně se vodná směs formaldehydu a fenolu udržuje na teplotě od 40 °C do 50 °C a jako zásaditý katalyzátor polymerace se přidá například hydroxid sodný. Potom se s výhodou nechá teplota stoupnout na 60 °C až 80 °C a tato teplota se udržuje po dobu asi 30 minut. Tato druhá teplota se přednostně udržuje tak dlouho, dokud obsah volného formaldehydu ve vodné směsi neklesne asi na 40 % hmotnostních volného formaldehydu v počáteční směsi. Potom se směs přednostně ochladí na teplotu od 20 °C do 30 °C a vodná směs se výhodně neutralizuje, například přidáním kyseliny sírové, výhodně na hodnotu pH od 7,2 do 7,6.

Po neutralizaci vodné směsi se přidají dvě dusíkaté reakční látky, výhodně amoniak a močovina k vytvoření reakční směsi pro získání modifikované pryskyřice. Amoniak se výhodně přidá v množství dostatečném pro vytvoření hmotnostního poměru amoniaku (vyjádřeno jako NH_3) k pevným složkám pryskyřice (to znamená pevným látkám, vztaženým na nemodifikovanou pryskyřici ve stavu A) v modifikované pryskyřici v rozmezí od 1,0:100 do 3,0:100. Je výhodné, když fenolformaldehydová pryskyřice má molární poměr formaldehydu ku fenolu od 3,2:1 do 4,0:1. Výhodně je tento molární poměr močoviny k volnému formaldehydu formaldehydové pryskyřice od 1:1 do 1,75:1.

Amoniak a močovina se výhodně přidají ve fázi přípravy pryskyřice ve stavu A, avšak mohou být přidány krátce po neutralizaci vodné směsi, asi během tří dnů po neutralizaci. V tomto případě se vodná směs, obsahující pryskyřici ve stavu A, po neutralizaci uskladní přednostně při teplotě asi 5 °C až 11 °C.

Při provádění postupu podle vynálezu se dále nechá reagovat močovina s pryskyřicí ve stavu A po dobu asi 2,5 hodiny nebo asi 5 hodin při teplotě asi 20 °C, načež se příprava dokončí přidáním katalyzátoru pro vytvrzení pryskyřice ve stavu A, modifikované močovinou, při zvýšené teplotě. Přednostně se předběžná směs pryskyřice ve stavu A, močoviny a amoniaku dostatečně míchá pro zajištění úplného smíchání složek. Před dokončením přípravy pojiva se vodná směs přednostně udržuje na teplotě od 5 °C do asi 30 °C.

Výhodně a neočekávaně může být modifikovaná pryskyřice ve stavu A, připravená postupem podle předloženého vynálezu, skladována až dva týdny při teplotě kolem 10 °C bez ztráty vlastností, významných pro její použití.

Při dokončování přípravy vodné směsi pojiva nerostných vláken mohou být k vodné směsi modifikované pryskyřice ve stavu A přidány i jiné typické složky pojiva, jako například acidický katalyzátor pro vytvrzování při zvýšené teplotě, mazivo na bázi minerálního oleje a organosilan jako promotor adheze. Takové složky mohou být přidány k vodné směsi modifikované pryskyřice ve stavu A krátce před nanesením pojiva na skleněná vlákna.

Ve srovnání s jinak podobným postupem přípravy, při kterém se vynechá použití amoniaku, vykazuje pojivo, připravené způsobem podle předloženého vynálezu, snížené předběžné vytvrzení a následkem toho zlepšené vlastnosti.

Fenolformaldehydová pryskyřice ve stavu A, použitá při přípravě podle vynálezu, může být připravena obvyklými metodami, běžně známými v tomto oboru, při kterých se docílí získání ve

vodě rozpustné pryskyřice ve stavu A a při kterých se používají fenolové a formaldehydové materiály komerční jakosti. Kromě fenolu mohou být použity i jiné hydroxy-funkční aromatické sloučeniny, nebo mohou být použity navíc kromě fenolu. Místo formaldehydu mohou být zcela nebo částečně použity podobným způsobem jiné další reaktivní aldehydy, přičemž se získá
 5 vodný roztok ve vodě rozpustné pryskyřice ve stavu A. Příprava takovýchto pryskyřic ve stavu A je popsána v publikaci R. W. Martin: The Chemistry of Phenolic Resins, str. 88-97, John Wiley & Sons, Inc., New York 1956.

Ve výhodném provedení zahrnuje tento postup podle vynálezu přípravu ve vodě rozpustné
 10 fenolformaldehydové pryskyřice ve stavu A. Pro přípravu této pryskyřice je obvykle použita zásaditě katalyzovaná kondenzace fenolu a aldehydu. Reakce, která je exotermická, je zahájena po smíchání fenolu a aldehydu přidáním katalyzátoru. Poměr fenolu k aldehydu se volí tak, aby byla získána pryskyřice resolového typu (stechiometrický přebytek formaldehydu) při použití formaldehydu a fenolu s molárním poměrem formaldehydu k fenolu výhodně v rozmezí od 2,5:1
 15 do 4,2:1, výhodněji od 3,2:1 do 4,0:1. Přednostně se při přidání bazického polymeračního katalyzátoru vodná směs formaldehydu a fenolu udržuje při první teplotě v rozmezí od 40 °C do 50 °C.

Katalyzátor, použitý v postupu přípravy pryskyřice ve stavu A, obsahuje alespoň jednu zásaditou
 20 sloučeninu alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy. Jako příklady těchto zásaditých sloučenin alkalických kovů, které mohou být použity v postupu podle vynálezu, je možno uvést hydroxidy sodný, draselný a lithný. Jako příklady zásaditých sloučenin kovů alkalických zemin, které mohou být použity v tomto postupu, je možno uvést oxidy a hydroxidy vápníku, baria a stroncia, jako například oxid vápenatý a hydroxid vápenatý. Výhodné je použití hydroxidu
 25 draselného nebo hydroxidu sodného oproti hydroxidu vápenatému, neboť zásadité sloučeniny alkalických kovů poskytují větší stabilitu tohoto procesu než hydroxid vápenatý. Rovněž mohou být použity i jiné další silně zásadité ve vodě rozpustné látky jako katalyzátory při přípravě pryskyřice ve stavu A, které nereagují s formaldehydem, jako jsou například terciární aminy a podobné látky.

30 Ve výhodném provedení se teplota ponechá stoupnout z první teploty na druhou teplotu v rozmezí od 60 °C do 80 °C. Čas nutný pro zvýšení této teploty závisí na měřítku, v jakém se exotermická reakce provádí. Při výrobním měřítku může být zvýšení teploty provedeno během 30 minut. V případě potřeby může být reakční nádoba chlazená pro zpomalení stoupaní teploty.

35 Tato druhá teplota se s výhodou udržuje tak dlouho, dokud obsah volného formaldehydu ve vodné směsi neklesne asi o 65 % původní úrovně volného formaldehydu a výhodně o 60 % hmotnostních úrovně volného formaldehydu. Předpokládá se, aniž by ovšem tento předpoklad nějak omezoval podstatu vynálezu, že mírně vyšší zbytkový obsah volného formaldehydu
 40 (snížení o 60 % oproti snížení o 65 %) znamená zvýšení skladovací stability modifikované pryskyřice. Skutečné snížení je ovlivněno výchozím poměrem formaldehydu ku fenolu.

V další fázi se potom vodná směs ochladí, výhodně na teplotu v rozmezí od 20 °C do 30 °C a dále se provede neutralizace přidáním silné kyseliny, například kyseliny sírové, výhodně na
 45 hodnotu pH v rozmezí od 7,2 do 7,6.

Obvykle se volí postup k vytvoření vodné pryskyřice ve stavu A s celkovým množstvím pevné látky od 40 do 50 % hmotnostních. Vodná pryskyřice ve stavu A může také obsahovat malá množství zbytkového formaldehydu, až do 15 % hmotnostních, a malá množství zbytkového
 50 fenolu, až do 2 % hmotnostních. Kromě toho může vodná pryskyřice ve stavu A obvykle obsahovat malá množství zbytkových solí sodíku, vápníku nebo podobných solí, pocházejících z polymerace pryskyřice.

Po dokončení přípravy vodné pryskyřice ve stavu A může tato být balena, například v bubnovém balicím zařízení, a uskladněna do okamžiku použití nebo přepravena do dopravního vozidla, například s nádrží, nebo do vagónu a dopravena na jiné místo, kde má být vyráběno pojivo pro výrobky z minerálních vláken. Ve výhodném provedení podle vynálezu se vodná pryskyřice ve stavu A modifikuje na výrobním stanovišti pryskyřice použitím dvou dusíkatých reakčních látek, přednostně močoviny a čpavku.

Vodná pryskyřice ve stavu A se používá k přípravě vodného pojiva pro tvarované výrobky použitím minerálních vláken způsobem podle předloženého vynálezu. Obvykle se v takových výrobcích minerální vlákna, jako jsou například skleněná vlákna, napřed vytvarují na netkanou rohož. Vodné pojivo, obsahující pryskyřici ve stavu A, modifikovanou močovinou, se obvykle nastříká na čerstvě vytvarovaná, dosud horká skleněná vlákna ve tvarovací komoře nebo v podobném zařízení k získání masy podobné vlně, obsahující skleněná vlákna, spojená pojivem z modifikované pryskyřice. Vlastnosti a použití výrobku jsou určeny do jisté míry typem použitého minerálního vlákna, délkou a průměrem vláken, hustotou, oxidací a koncentrací vláken v rohoži a podobně. Pro některá použití může být vhodné vlákna tkát nebo jinak z nich vytvořit tkaninu.

Vodné pojivo se v dosavadním stavu techniky obvykle připravuje nejprve smícháním vodné fenolformaldehydové pryskyřice ve stavu A s jednou dusíkatou spouštěcí látkou, výhodně močovinou, a přidáním vody k úpravě obsahu pevné látky za vzniku předsměsi (předběžně připravené směsi). Při provádění postupu podle předloženého vynálezu jsou použity dvě nebo více reagujících látek pro vytvoření modifikované pryskyřice ve stavu A, která má být použita jako předsměs.

Jedou z těchto dusíkatých složek, použitých při reakci, je amoniak. Druhou dusíkatou reakční látkou může být jakákoli dusíkatá látka, běžně známá v tomto oboru, která má působit jako vytvrzovací činidlo pro fenolformaldehydové pryskyřice ve stavu A. Jako příklad těchto dusíkatých reakčních látek, které mohou být použity pro daný účel, je možno uvést močovinu, thiomčovinu, dikyandiamid, melamin, melamin-formaldehydové pryskyřice a dikyandiamid-formaldehydové pryskyřice. Ve výhodném provedení se smíchají dvě dusíkaté reakční látky s vodnou pryskyřicí ve stavu A, přičemž první dusíkatou reakční látkou je ve výhodném provedení amoniak a druhou dusíkatou látkou je výhodně močovina.

Ve výhodném provedení je hmotnostní poměr první dusíkaté reakční látky k nemodifikované pryskyřici ve stavu A v rozmezí od 1,0:100 do 3,0:100. Druhá dusíkatá látka se výhodně přidá v dostatečném množství pro zreagování v podstatě veškerého zbytkového formaldehydu v pryskyřici ve stavu A. V případě, že je druhou dusíkatou reakční látkou močovina, je molární poměr močoviny k volnému formaldehydu ve vodné směsi, obsahující pryskyřici ve stavu A, výhodně v rozmezí od 1:1 do 1,75:1. Obvykle může být použit vodný roztok močoviny, jako je například vodný roztok, obsahující asi 30 % hmotnostních močoviny. Po smíchání dusíkatých reakčních látek s vodnou pryskyřicí ve stavu A je pozorováno zvýšení bazicity vodné směsi, jako je zvýšení pH z rozsahu 7,2 až 7,6 na rozsah 8,2 až 8,6.

Podle jednoho z výhodných provedení postupu podle vynálezu se močovina a amoniak přidávají přímo k vodné směsi pryskyřice ve stavu A po neutralizaci vodné směsi a výhodně ne později než tři dny po neutralizaci vodné směsi. S výhodou mohou být močovina a amoniak přidány bezprostředně po neutralizaci. Ve výhodném provedení se takto připravená vodná reakční směs míchá alespoň po dobu dostatečnou k zajištění úplného smíchání pryskyřice ve stavu A, močoviny a čpavku, například po dobu 30 až 60 minut, při použití obvyklého zařízení na smíchávání kapalin.

Při provádění postupu podle vynálezu se dále dusíkaté reakční látky nechají zreagovat s fenolformaldehydovou pryskyřicí ve stavu A po alespoň 5 hodinách po smíchání dusíkatých

reakčních látek a pryskyřice ve stavu A. Přednostně se pryskyřice ve stavu A a dusíkaté reakční látky nechají reagovat po dobu 8 až 10 hodin. Účinek reakční doby spočívá ve snížení úrovně volného formaldehydu při udržení tolerance vody ve směsi, to znamená rozpustnosti ve vodě. Doba reakce bude záviset na teplotě reakce. Výhodně se pryskyřice ve stavu A a dusíkaté reakční látky nechají reagovat při teplotě v rozmezí od 5 °C do 30 °C. Tak například jestliže se předsměs 5 připravuje během zimních měsíců v nevytápěných budovách, potom předběžné míchání po dobu přes 10 hodin neovlivní patrně nepříznivě stabilitu pojiva, vyráběného postupem podle předloženého vynálezu. Naopak, když se předsměs připravuje v teplých letních měsících, doba reakce, přesahující 8 až 10 hodin, může nepříznivě ovlivnit stabilitu pojiva. V případě potřeby 10 může míchání pokračovat během celé doby reakce.

Jestliže je neutralizovaná vodná směs, obsahující pryskyřici ve stavu A, po určitou dobu skladována před přidáním dusíkatých reakčních látek, potom je výhodné, aby tato vodná směs byla skladována při teplotě nižší než teplota místnosti, asi 4 °C až 11 °C.

15 Močovinou modifikovaná fenolová pryskyřice, připravená podle výhodného provedení podle vynálezu, má skladovací stabilitu alespoň dva týdny při teplotách do 10 °C.

20 Postup podle vynálezu může dále zahrnovat následné dokončení přípravy pojiva přidáním katalyzátoru, jako je například latentní kyselý katalyzátor pro vytvrzování močovinou modifikované pryskyřice ve stavu A.

Jako příklad katalyzátorů pro vytvrzování močovinou modifikované pryskyřice ve stavu A je možno uvést acidické katalyzátory, jako například soli, výhodně amonné soli nebo aminosoli kyselin, jako je například síran amonný, fosforečnan amonný, sulfamát amonný, uhličitán amonný, octan amonný, maleát amonný a podobné jiné sloučeniny. Tento acidický katalyzátor může být přidán v množství od 0,1 % do 5 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost pryskyřice ve stavu A a močoviny.

30 Dokončení přípravy pojiva může také zahrnovat přidání směsi mazadla, například emulze minerálního oleje, a materiálu, podporujícího adhezi modifikované pryskyřice ve stavu A ke skleněným vláknům, například některého vhodného silanu. Jako příklad silanu, zlepšujícího adhezi, který může být přidán k tomuto účelu, je 3-aminopropyltriethoxysilan nebo aminoethyl-propyltrimethoxysilan. Rovněž mohou být do vodného pojiva přidány i jiné přísady, jako například jemně rozmělněná minerální vlákna, nereaktivní organické pryskyřice, jako Vinsol (od 35 firmy Herkules), pryskyřice, odvozená od rosinu, tallový olej, povrchově aktivní sloučeniny, jako soli lignosulfonátů, tužidla a činidla pro kontrolování reologie, barviva, barevné přísady, voda a podobné další látky.

40 Vodné pojivo, připravené postupem podle vynálezu, má zlepšenou stabilitu, odpovídající životnosti alespoň 24 hodin a snížené předběžné vytvrzení ve srovnání s pojivy, připravenými s použitím močoviny jako jediné dusíkaté reakční látky.

45 Před použitím může být pojivo zředěno přidáním vody k zajištění koncentrace, vhodné k nanesení na horká minerální vlákna nebo rohož či rouno z minerálních vláken. Například může být přidána voda k zajištění celkového obsahu pevné látky od 1 % do 80 % hmotnostních.

Vodné pojivo může být nanášeno přímo na čerstvě vytvořená ještě horká skleněná vlákna nebo na rohož z minerálních vláken nebo na textilií, a potom usušeno a vytvrzeno za vzniku konečného výrobku. Minerálním vláknem může být skleněné vlákno a rohoží může být netkaná rohož. Minerální vlákna mohou být spojitá nebo stříhaná, nebo mohou mít formu vlny minerálních vláken. Je-li použito skleněné vlákno, může být tvarováno libovolným obvyklým postupem, například foukáním plamenem nebo parou, odstředivým zvlákňováním nebo 50 podobnými způsoby. Tvar, hustota vláken, délky vláken, orientace vláken a podobné

charakteristiky vláknité rohože závisí na zamýšleném použití výrobků. Jedno zvláště významné použití je tepelná izolace. V tomto případě mají vláknové rohože formu plynulých svitků nebo složek netkaných náhodně orientovaných skleněných vláken. Podobná rohož je použita ve výrobě složek skleněných vláken pro zvukovou izolaci.

5

V případě výroby tepelné a zvukové izolace ze skleněných vláken se čerstvě vytvořená, ještě horká skleněná vlákna obvykle postříkují ve tvarovací komoře nebo krytu vodným pojivem pro rozdělení povlaku pojiva na vláknech zejména v bodech styku mezi vlákny. Potom může být rohož, povlečená vodným roztokem pojiva, usušena teplem pro odstranění vody, jestliže horká vlákna neobsahují dostatek tepla pro vypuzení vody. V každém případě pryskyřičné sloučeniny, obsahující pryskyřici ve stavu A a dusíkatou reakční látku, jsou vytvrzeny k vytvoření neroztavitelného pojiva pro rohož z minerálních vláken.

10

Postup podle vynálezu také může být použit pro přípravu pojiv pro jiné výrobky z minerálních vláken, jako separátory pro baterie, desky tištěných spojů a elektrické izolační výrobky, jakož i pro zpracované dřevěné výrobky jako dřevotřískové desky, pilinové desky, překližky a podobné výrobky.

15

20 Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech jsou blíže vysvětleny postup podle vynálezu, fenolové pojivo a jeho použití., ze kterých bude pro odborníky, pracující v daném oboru, zřejmé konkrétní provedení tohoto vynálezu. Nicméně vynález není těmito příklady nikterak omezen. Pokud není uvedeno jinak, jsou všechna množství uváděna jako hmotnostní.

25

Příklady 1 a 2

Podle tohoto postupu se 100 dílů fenolu komerční jakosti a 255 dílů 50 % vodného roztoku formaldehydu zavede do reaktoru. Reaktor se zahřívá a obsah se míchá, až se teplota směsi ustálí na 45 °C. Teplota se udržuje na první teplotě, rovné 45 °C, a přidává se rovnoměrně během doby 30 minut 10 dílů 50 % hydroxidu sodného. Potom se teplota ponechá zvýšit na druhou teplotu, rovnou 70 °C, během 30 minut a tato druhá teplota se udržuje 90 minut. Reakční směs se ochladí během 15 minut na třetí teplotu, rovnou 24 °C. Nastaví se pH pryskyřice přidáním 17,5 dílů 25 % vodného roztoku kyseliny sírové na hodnotu 7,2. Potom se k pryskyřici ve stavu A při míchání přidá 13,6 dílů 29 % vodného roztoku amoniaku a 107,0 dílů krystalické močoviny, získané rozstřikovacím sušením, čímž se získá vodná směs močovinou modifikované pryskyřice ve stavu

40

A (příklad 1). Konečné pH je rovno 7,93.

Postup se potom opakuje s tím rozdílem, že čas udržování směsi na druhé teplotě, která činí 70 °C, je 100 minut (příklad 2). Postup se opět opakuje s tím rozdílem, že se nepřidává žádný amoniak (srovnávací příklad 1). Všechny vodné pryskyřice byly skladovány při 11 °C. Pryskyřice podle příkladu 1 a podle srovnávacího příkladu 1 měly obě stabilitu, definovanou jako žádná vizuální vada, 2,5 týdnů. Pryskyřice podle příkladu 2 měla stabilitu 2 týdnů.

45

Produkty podle příkladu 1 a srovnávacího příkladu 1 byly použity pro přípravu pojiv přidáním acidického katalyzátoru. Kalorimetrická analýza ukázala významné předběžné vytvrzení pro srovnávací příklad 1. Pojivo, připravené použitím pryskyřice podle vynálezu, vykazovalo minimální předběžné vytvrzení.

50

Příklady 3 až 5

Ke 3,45 dílu fenolformaldehydové pryskyřice ve stavu A, mající poměr formaldehydu ku fenolu 4:1 a obsahující 46 % pevné pryskyřice, 0,8 % volného fenolu, 0,9 % volného formaldehydu, která byla připravena za použití sodné soli pryskyřice jako katalyzátoru, bylo přidáno 1,963 dílů vodného roztoku močoviny (40 % roztok), 0,651 dílů vody a 0,0825 dílů 29 % vodného roztoku amoniaku (jako hydroxidu amonného). Výsledná předsměs byla míchána po dobu 18 hodin při teplotě místnosti. Potom byl přidán v obvyklých podílech síran amonný jako katalyzátor a ředící voda k vytvoření pojiva podle vynálezu (příklad 3). Tento postup byl opakován s tím rozdílem, že bylo použito 0,15 dílu amoniaku k vytvoření dalšího pojiva podle vynálezu (příklad 4). Postup byl ještě jednou opakován s 0,2025 dílu vodného roztoku amoniaku k vytvoření třetího pojiva podle vynálezu (příklad 5). Stabilita pojiv byla vyhodnocena pozorováním stupně srážení ("výpadku") v pojivech při uložení při teplotě místnosti. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1. Tyto výsledky ukazují zvýšenou stabilitu pojiva, připraveného podle vynálezu.

Tabulka I

Příklad	Hmotnostní poměr pevné látky NH ₃ :pryskyřice/ močovina	Stupeň výpadku		
		24 hodin	48 hodin	72 hodin
Srovnávací	0	úplný	-	-
3	1,0	žádný	žádný	mírný
4	2,0	žádný	-	-
5	2,5	žádný	žádný	žádný

Postup příkladu 4 byl opakován s tím rozdílem, že byl proveden ve výrobním měřítku, přičemž předsměs byla ponechána stát po dobu 8 hodin před přidáním acidického katalyzátoru pro vytvrzení, a k pojivu byly dále přidány (příklad 6) emulze minerálního oleje jako mazadlo a sílan jako promotor adheze. Bylo zjištěno významné zlepšení provedení vlastního postupu a vyrobeného pojiva.

V rámci vynálezu je možné provést řadu obměn v jednotlivých podrobnostech provedení postupu, složení směsí a výrobků předloženého vynálezu, aniž by se vybočilo z rozsahu vynálezu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy fenolového pojiva pro skleněná vlákna, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že (A) se připraví ve vodě rozpustná fenolformaldehydová resolová pryskyřice tak, že se (1) připraví výchozí vodná směs, obsahující formaldehyd a fenol, načež se (2) tato vodná směs udržuje na první teplotě v rozmezí od 40 °C do 50 °C za současného přidávání bazického polymeračního katalyzátoru, načež se

- (3) teplota vodné směsi ponechá vystoupit na druhou teplotu v rozmezí od 60 °C do 80 °C,
- (4) tato vodná směs se udržuje na druhé teplotě během reakce fenolu a formaldehydu za vzniku ve vodě rozpustné fenolformaldehydové resolové pryskyřice, ve které obsah volného formaldehydu ve vodné směsi klesne na předem stanovenou úroveň, načež se
- (5) tato vodná směs ochladí na třetí teplotu v rozmezí od 20 °C do 30 °C, a
- (6) tato vodná směs se neutralizuje, načež se
- (B) připraví vodná reakční směs, obsahující fenolformaldehydovou resolovou pryskyřici, močovinu a amoniak, a
- (C) močovina se ponechá reagovat s uvedenou fenolformaldehydovou resolovou pryskyřicí, výhodně po dobu alespoň 30 minut od smíchání močoviny s resolovou pryskyřicí za vzniku modifikované pryskyřice, a potom se
- (D) dokončí příprava pojiva přidáním katalyzátoru pro vytvrzení modifikované resolové pryskyřice.
2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že fenolformaldehydová pryskyřice má molární poměr formaldehydu k fenolu v rozmezí od 2,5:1 do 4,2:1.
3. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že fenolformaldehydová pryskyřice má molární poměr formaldehydu k fenolu v rozmezí od 3,2:1 do 4,0:1.
4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že předem stanovená hodnota, na kterou klesne obsah volného formaldehydu ve vodné směsi ve stupni (A) (4) je rovna 40 % hmotnosti.
5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že ve stupni (B) se amoniak se přidá v množství, dostatečném k dosažení hmotnostního poměru amoniaku k pevným složkám nemodifikované pryskyřice v rozmezí od 1:100 do 3:100.
6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se vodná směs, obsahující nemodifikovanou resolovou pryskyřici ve stupni (A) (6), neutralizuje na hodnotu pH v rozmezí od 7,2 do 7,6.
7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že molární poměr močoviny k volnému formaldehydu fenolformaldehydové pryskyřice ve stupni (B) je v rozmezí od 1:1 do 1,75:1.
8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se směs ve stupni (B) míchá alespoň po dobu potřebnou pro zajištění úplného smíchání resolové pryskyřice, močoviny a amoniaku.
9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se ve stupni (C) vodná směs udržuje na teplotě v rozmezí od 5 °C do 30 °C, přičemž se močovina ponechá reagovat s fenolformaldehydovou resolovou pryskyřicí v přítomnosti amoniaku.

10. Způsob podle některého z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že v průběhu dokončování přípravy pojiva ve stupni (D) se do vodné směsi přidá minerální olej jako mazadlo a organosilan jako promotor adheze.

5 11. Fenolové pojivo pro skleněná vlákna, připravitelné tak, že se

(A) připraví ve vodě rozpustná fenolformaldehydová resolové pryskyřice tak, že se

10 (1) připraví výchozí vodná směs, obsahující formaldehyd a fenol, načež se

(2) tato vodná směs udržuje na první teplotě v rozmezí od 40 °C do 50 °C za současného přidávání bazického polymeračního katalyzátoru, načež se

15 (3) teplota vodné směsi ponechá vystoupit na druhou teplotu v rozmezí od 60 °C do 80 °C,

(4) tato vodná směs se udržuje na druhé teplotě během reakce fenolu a formaldehydu za vzniku ve vodě rozpustné fenolformaldehydové resolové pryskyřice, ve které obsah volného formaldehydu ve vodné směsi klesne na předem stanovenou úroveň, načež se

20 (5) tato vodná směs ochladí na třetí teplotu v rozmezí od 20 °C do 30 °C, a

(6) tato vodná směs se neutralizuje, načež se (B) připraví vodná reakční směs, obsahující fenolformaldehydovou resolovou pryskyřici, močovinu a amoniak, a

25 (C) močovina se ponechá reagovat s uvedenou fenolformaldehydovou resolovou pryskyřicí, výhodně po dobu alespoň 30 minut od smíchání močoviny s resolovou pryskyřicí za vzniku modifikované pryskyřice, a potom se

30 (D) dokončí příprava pojiva přidáním katalyzátoru pro vytvrzení modifikované resolové pryskyřice.

12. Použití fenolového pojiva podle nároku 11 pro nastříkání na minerální vlákna za vzniku rouna a následné tepelné vytvrzení.

35

Konec dokumentu

40