



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133405

(51) Int. Cl.² C 08 L 61/10, C 08 J 9/00

(21) Patentsøknad nr. 1575/70

(22) Inngitt 23.04.70

(23) Løpedag 23.04.70

(41) Alment tilgjengelig fra 26.10.70

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 19.01.76

(30) Prioritet begjært 24.04.69, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 19 20 867

(54) Oppfinnelsens benevnelse Anvendelse av fenolformaldehyd-
resolplastblanding for fremstilling
av skum med forbedret termosjokkresistens.

(71)(73) Søker/Patenthaver DYNAMIT NOBEL AKTIENGESSELLSCHAFT,
Postfach 114-117,
D-521 Troisdorf,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner WEISSENFELS, Franz, Siegburg,
JÜNGER, Hans, Troisdorf,
Forbundsrepublikken Tyskland.

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

(56) Anførte publikasjoner Dansk patent nr. 85193 (39c-1)
US patent nr. 2979469, 2933461, 3389095
(alle 260-2.5)

Oppfinnelsen vedrører anvendelse av fenolformaldehyd-resolplastblanding for fremstilling av skum med forbedret termosjokkresistens. Fenolharpiksskum fremstilt med fenolformaldehyd-resolplastblanding ifølge oppfinnelsen har følgelig en øket motstandsevne overfor innvirkning av ild, varme, resp. plutselig meget sterk temperaturveksling.

Det er kjent at fenolharpiksskumstoffer er vanskelig oppflambare og lar seg anvende godt som termiske isolasjonsmaterialer. Ved flammeinnvirkning smelter eller mykner de ikke, hvis da ikke flammeinnvirkningen foregår ved samtidig rikelig luft- eller også oksygentilførsel, idet det kan finne sted en glødning eller også eventuelt en brenning. Også en forkoksing av fenolharpiksskummene er mulig ved lengere flammeinnvirkning.

Uheldig ved flammeinnvirkning på fenolharpiksskum er at i og rundt flammekjeglen spruter det ofte ut småpartikler av skumstoffoverflaten. Denne foreteelse opptrer spesielt ved finporede fenolharpiksskum, hvis porediameter er under 0,2 mm. De utsprutede partikler kan være mangeartet, som f.eks. kule- eller skiveformet, de er ofte bare ufullstendige eller overhodet ikke forbrent. Denne avsprutningsprosess kan gjenta seg ved lengere flammeinnvirkning så lenge inntil ved flammeinnvirkning av f.eks. fenolharpiksskumplater den samlede platetykkelse fjernes i flammesonen.

Det er videre kjent til fenolharpiksskum å sette borforbindelser. Derved lar det seg riktignok oppnå at disse skum brenner meget langsommere ved innvirkning av ild enn de samme skum uten tilsetning av borforbindelser, imidlertid kan denne tilsetning være uten merkbar innvirkning på ovennevnte avsprutningsprosess.

Det er også allerede foreslått til fenolharpikser

som skal skummes å sette finfordelte fyllstoffer for å influere på avsprutningsprosessen. Til disse fyllstoffer hører bl.a. valnøttskallmel, ekspandert leire, umettede polyesterharpikser, umettede polymerisasjonsdyktige monomere som f.eks. styren, furfurylalkohol, flerverdige alkoholer som f.eks. propylenglykol, sukker eller stivelse, estere av fosfor- eller ftalsyre, samt kondensasjonsprodukter av fenoler, aldehyder og ketoner.

De nevnte tilsetninger kan imidlertid ikke eller bare i liten grad hindre avsprutningsforeteelsen.

Fra US-patent nr. 2.933.461 er det kjent fenolharpiksskum som blant annet har overflateaktive stoffer, herunder etoksylert fenol for regulering av porediameteren. Disse overflateaktive stoffer skal være tilstede i mengder mellom 5 og 0,1 vektprosent.

Oppfinnelsen vedrører altså anvendelse av fenolformaldehydresol-plastblanding som inneholder esemidler, herdemiddel, 8-20 vektprosent, referert til plasten av flytende og/eller pastaformede, oksetylerte fenoler og eventuelt ytterligere mengder overflateaktive stoffer for fremstilling av skum med forbedret termosjokkresistens og gjennomsnittlig cellediameter inntil 0,9 mm.

Fenolharpiksskum fremstilt med denne plastblanding motstår innvirkning av ild eller en plutselig sterk temperaturveksling betraktelig bedre enn et på hittil kjent måte fremstilt fenolharpiksskum.

Med en oksetylert fenol skal det derved forstås addisjonsprodukter av fenol eller en av dens homologer resp. alkylsubstitusjonsprodukter med etylenoksyd. Fremstillingen av disse oksetylerte fenoler foregår således at man har det alkalisk gjorte fenol eller en av dens homologer i et trykkar, deretter innfører den til den ønskede oksetyleringsgrad tilsvarende mengde etylenoksyd og derpå lukker karet og oppvarmer til temperaturer mellom 90 og 150°C. Så snart reaksjonen starter kan oppvarmningen opphøre. Starting av reaksjonen ser man på et trykkfall. Når trykket ikke faller videre, kan karet, hvis nødvendig dessuten avspennes. En ytterligere opparbeidelse av reaksjonsproduktet er ikke nødvendig.

Med fenoler skal det derved forstås såvel fenol som også dens homologer (f.eks. resorcinol eller pyrokatekol) eller alkylsubstitusjonsprodukter som f.eks. kresoler, nonylfenol eller

dodecylfenol.

Spesielt gode resultater til hindring av ovennevnte avsprutningsprosess ved den termiske påkjenning av fenolharpiksskum ble oppnådd ved anvendelse av oksetylert fenol med en midlere oksetyleringsgrad mellom 3 og 12 eller av oksetylert nonylfenol med en midlere oksetyleringsgrad på 8-14.

Uttrykket "midlere oksetyleringsgrad" betyr at 80-90% av det oksetylerte fenol har et forhold fenol : etylenoksyd fra 1 til den ønskede oksetyleringsgrad.

Jo høyere fenolens oksetyleringsgrad er, desto viskøsere blir oksetyleringsproduktene. Så lenge de oksetylerte fenoler ennå har en seigtflytende konsistens, kan de anvendes ifølge oppfinnelsen. Ved hvilken oksetyleringsgrad denne seigtflytende konsistens inntreffer, avhenger naturlig av de anvendte utgangsprøduktene. Ved en oksetylert fenol får man inntil en oksetyleringsgrad på 12 ennå flytende resp. seigtflytende forbindelser som lar seg anvende ifølge oppfinnelsen; ved en oksetylert nonylfenol ligger grensen ved en oksetyleringsgrad på 14.

Tilsetningen av de oksetylerte fenoler til fenolresolharpiksene foregår før skummingen sammen med drivmiddel og herdner. Det er da hovedsakelig nødvendig når porediameteren som fremkommer ved den tilsatte celleregulator av skummet er ved 95% av alle celler under 0,9 mm, fortrinnsvis under 0,2 mm. De nevnte avsprutningsforeteelser inntreffer hovedsakelig ved fenolharpiksskum med nevnte porestørrelser av cellene.

Mengden av de tilsatte oksetyleringsprodukter kan svinge mellom 8 og 20 vektprosent, referert til fenolresolharpiksen. En spesielt god virkning oppnås ved tilsetninger mellom 5 og 15 vektprosent, referert til fenolresolharpiksen.

Skummenes fremstilling foregår vanligvis således at man blander godt en fenolresolharpiks med flytende eller fast herdner, overflateaktive stoffer, et drivmiddel og tilsetning ifølge oppfinnelsen av oksetylerte fenoler og lar det oppskumme og utherdne i åpne og lukkede kar.

For fremstilling av fenolharpiksskummene ifølge oppfinnelsen egnede fenolresolharpikser fåes f.eks. ved kondensasjon av 1 mol av en fenol med 1 til 3 mol aldehyder i alkalisk medium, etterfølgende avdestillering av vann i vakuum til et

fast harpiksinnhold fra 60 til 80%, fortrinnsvis 70 til 80% og eventuelt innstilling av pH-verdien på verdier høyere enn 4. Som fenoler kan det anvendes såvel fenoler og dens homologer som kresoler og resorcinol, xylenoler eller blandinger av disse forbindelser. De med fenolene reagerende aldehyder omfatter bl.a. formaldehyd, i formaldehyd nedbrytbare forbindelser som paraformaldehyd, acetaldehyd, furfurool og heksametylentetramin og lignende samt blandinger av disse forbindelser.

Kondensasjonen gjennomføres for det meste i vandig alkalisk medium.

De som drivmiddel anvendte forbindelser omfatter såvel slike faste forbindelser, hvorav det under reaksjonsbetingelsene frigjøres inerte gasser, fortrinnsvis karbondioksyd, samt også f.eks. alkalikarbonater og -bikarbonater, som også lavtkokende organiske oppløsningsmidler.

Flytende drivmidler omfatter lavtkokende organiske oppløsningsmidler som f.eks. kloroform, tetraklorkarbon, klorfluormetaner, n-pentan, n-butyleter, petroleter, etylendiklorid.

De faste drivmidler anvendes i mengder fra 0,3 til 10 vekt%, referert til fenolresolharpiksen. Tilsetningen av det flytende drivmiddel foregår i mengder mellom 1,0 og 20,0 vektprosent, referert til fenolresolharpiksen.

Som herdnere kan det anvendes såvel flytende som også pulverformede syrer. De nødvendige mengder retter seg delvis etter det anvendte drivmiddel, består dette av et fast, gassutviklende salt, så anvendes en del av syren til å sette gassene i frihet. Ved anvendelse av lavtkokende oppløsningsmidler som drivmidler er mengden av herdner tilsvarende lav. Som vannoppløselige syrer egner det seg ved siden av mineral-syrer (HCl , H_2SO_4) spesielt godt vannoppløselige sulfonsyrer, hvor sulfonsyregruppen direkte er forbundet med en aromatisk ring, som eventuelt kan være substituert. Eksempler hertil er: benzensulfonsyre, p-toluensulfonsyre, klorbenzen-3,5-disulfonsyre, o-m- og p-kresolsulfonsyrene. Sulfonsyregruppen kan også være forbundet med en flerkjernet aromatisk rest, som f.eks. ved naftensulfonsyrer eller naftylaminsulfonsyrene. Imidlertid også alifatiske sulfonsyrer lar seg anvende som herdner, som f.eks. butylsulfonsyre, propylsulfonsyre eller heksylsulfonsyre.

Den vandige oppløsning av disse syrer anvendes overveiende som 30-50 vektprosentig oppløsning. Noen syrer som f.eks. p-toluensulfonsyre lar seg også anvende i pulverisert form som herdner. Den anvendte herdners mengde ligger mellom 1,0 og 15,0 vektprosent, beregnet som 100%-ig syre, referert til fenolresolharpiksen.

De overflateaktive midler anvendes i mengder fra 0,4-10 vektprosent, fortrinnsvis 1-5 vektprosent, referert til fenolresolharpiksen. Som overflateaktive midler er det f.eks. egnet: polyetylenetere av en langkjedet monofettsyre-ester av sorbitol, f.eks. polyetyleneteren av monolaurinsorbit-esteren og av polyetyleneteren av monoolein-sorbit-esteren og vannoppløselig etoksylert ricinusolje.

Fenolharpiksens oppskumming foregår etter sammenblanding av de enkelte komponenter. Derved går drivmidlet over i den gassformede tilstand. Alt etter sammensetningen av den blanding som skal oppskummes foregår skummeprosessen ved temperaturer mellom 0 og 100°C, fortrinnsvis ved 15 til 60°C. Man kan bringe harpiksen til oppskumming såvel i åpne som også i lukkede former og får deretter skumstoff-formlegemer tilsvarende de valgte åpne eller lukkede former.

Det er også mulig å gjennomføre skumprosessen kontinuerlig i en dobbeltbåndpresse. Derved doseres komponentene ved hjelp av kjente automatiske doserings- og blandeinnretninger og blandes, og blandingen has kontinuerlig ved hjelp av en på tvers til fremadskyvningsretningen beveget chargeringsinnretning på en dobbeltbåndpresses bånd. Deretter gjennomføres blandingen gjennom en valse og en eventuelt likeledes som valse utformet underlag dannet spalte av ønskelig tykkelse. Valsene kan derved eventuelt være foroppvarmet. Ved denne fremgangsmåte får man plater av valgbar tykkelse.

Herdningen styres vanligvis således at - så snart det ønskede skumvolum er nådd - er skumstoffstrukturen fastgjort så vidt at det unngås en sammenfalling.

Til fenolresolharpiksene kan det før oppskummingen dessuten settes kjente fyllstoffer og/eller pigmenter, som f.eks. luftholdige eller porøse pulverformede uorganiske eller organiske stoffer og titandioksyd.

Det er videre også mulig å anvende modifiserte fenolresolharpikser til fremstilling av fenolharpiksskumstoffene

ifølge oppfinnelsen. Som modifiseringsmiddel skal nevnes: furfurool, furfurylalkohol, umettede hydrokarboner, mettede og umettede estere og polyestere, ketoner f.eks. aceton og lignende.

Fenolresolharpiksens fastharpiksinhold bestemmes på følgende måte:

2 g av resolet oppvarmes ved 150°C i 90 minutter i en jernskål, deretter veies residuet.

Eksempler.

Det ble fremstilt to fenolresolharpikser A og B på den nedenfor omtalte måte og deretter hver gang sammenblandet med forskjellige mengder av drivmidler, herdner og oksetylert fenol.

Harpiks A.

143 vektdeler fenol kondenseres med 228 vektdeler av en 30%-ig vandig formaldehydoppløsning under tilsetning av 0,715 vektdeler natriumhydroksyd i vandig oppløsning ved 100°C i 70 min. Den dannede reaksjonsblanding utdestilleres deretter i vakuum til et fast harpiksinhold fra 72 til 78%. Som overflateaktiv forbindelse for celle- resp. poreregulering tilsettes 3 vektprosent, referert til fenolresolharpiksen, av en ved etoksylering vannoppløselig ricinusolje med en midlere etoksyleringsgrad på 40. Den således fremstilte harpiks har ved 20°C en viskositet fra 4000 til 7000 cP ifølge Höppler.

Harpiks B.

143 vektdeler fenol kondenseres med 243 vektdeler av en 30%-ig vandig formaldehydoppløsning under tilsetning av 4,3 vektdeler natriumhydroksyd i vandig oppløsning ved 100°C i 50 min. Den dannede reaksjonsblanding utdestilleres under anvendelse av vakuum til et fast harpiksinhold fra 70 til 75% og blandes deretter med 3 vektprosent av den under "harpiks A" omtalte celleregulator. Den da foreliggende harpiks har ved værelsestemperatur en viskositet fra 3000 til 5000 cP ifølge Höppler.

Fenolresolharpiksen B ble sammenblandet med de i tabell 1 nevnte mengder av de nedenfor omtalte herdnere I resp. III, n-pentan som drivmiddel og oksetylert fenol med en midlere oksetyleringsgrad på 6. Oppskummingen foregikk således at den gode blanding av komponentene ble fylt i åpne kasseformer med en grunnflate på 50 cm x 50 cm og en høyde på 100 cm. Opp-

skummingen foregår under samtidig økende fastgjøring ved 40-70°C i løpet av 30-90 minutter. Etter ca. 120 minutter kunne de herdede skumstoffblokker tas ut av formen. De ble etter fullstendig avkjøling oppsaget til plater.

I tabellene 1 og 2 er det oppført fremstillingsbetingelsene og egenskapene ved de ferdige fenolharpiksskum. Eksemplene 1, 4, 7 og 10 er sammenligningseksempler uten tilsetning ifølge oppfinnelsen av oksetylert fenol. Trykkfastheten ble bestemt ifølge DIN 53.421. Den termiske forbehandling ble derfor medoppført fordi det er kjent at termisk forbehandlede fenolharpiksskumplater viser de omtalte avsprutningsforeteelser i sterkere grad enn de ikke termisk forbehandlede fenolharpiksskumplater. Prøvene ble derfor i tilfelle forbehandling lagret 24 timer ved 50°C.

I tabell 2 angis egenskapene av kontinuerlig fremstilt fenolharpiksskumstoffplater. Fremstillingen foregikk således at de i tabellen nevnte komponenter i de der nevnte blandingsforhold doseres ved hjelp av kjente automatiske doserings- og blandingsinnretninger og blandes og denne blanding has kontinuerlig mellom de til ca. 50°C oppvarmede bånd av en dobbeltbåndpresse. Etter en oppholdstid på ca. 12 min. mellom båndene som beveger seg, fyller blandingene som skummer opp det foreskrevne volum. Den endeløse platebane som forlater dobbeltbåndpressen oppsages ved hjelp av en tverrskjæring innretning til enkelte plater.

Skumstoffprøvenes forhold ved flammepåvirkning ble vurdert på følgende måte:

Av skumstoffblokker ble det utskåret 30 mm tykke plater (størrelse 20 cm x 30 cm). Av de kontinuerlig fremstilte skumstoffplater ble det likeledes fremstilt prøvestykker av 20 cm x 30 cm (tykkelse 30 mm). Kasjeringen av disse plater ble fjernet før flammeinnvirkningsforsøket resp. før varmebehandling. For flammeinnvirkningsforsøket ble prøveplatene innspent vannrett ved hjelp av en holdeinnretning i en slik høyde over en bunsenbrenner at ved full, ikke lysende brennerflamme befant den indre flammekjegles øvre spiss seg ca. 2 cm under skumstoffplatens underside. Vurderingen av brannforsøkernes resultater foregikk under 2 synspunkter:

1. Iakttagelse av skumstoffoverflaten med hensyn til avsprutning av ikke eller bare ufullstendig forbrente skumstoffstykker i flammesonen.
2. Måling av den tid som bunsenbrennerflammen krever for å gjennombrenne den 30 mm tykke skumstoffplate.

Følgende herdnere ble anvendt ved forsøkene:

- Herdner I: 100 vektdeler glykol,
100 vektdeler saltsyre (37%-ig).
- Herdner II: p-toluensulfonsyre, oppløst i fortynnet vannholdig svovelsyre.
- Herdner III: blanding av p-toluensulfonsyre og borsyre, finpulverisert.

Tabell 1.

Eksempel	1	2	3	4	5	6
Vektdeler harpiks B	100	100	100	100	100	100
Vektdeler n-pentan	4,2	4,2	4,2	6,0	6,0	6,0
Herdner	I	I	I	III	III	III
Vektdeler herdner	11,4	11,4	11,4	30,0	30,0	30,0
Vektdeler oksetylert fenol	-	12,5	12,5	-	12,5	12,5
termisk forbehandling	ja	nei	ja	ja	nei	ja
Tetthet g/cm ³	0,055	0,058	0,058	0,058	0,060	0,060
Trykkfasthet (kp/cm ²)	2,8	2,6	2,6	3,0	2,8	2,8
Avsprutning ved flammeinnvirkning	sterk	ikke	ikke	lite	ikke	ikke
Gjennombrenningstid ved flammeinnvirkning	5'48"	8'27"	8'01"	8'22"	18'21"	17'04"

133405

Tabell 2.

Eksempel	7	8	9	10	11	12
Vektdeler harpiks A	100	100	100	100	100	100
Vektdeler n-pentan	6,0	6,0	6,0	5,5	5,5	5,5
Herdner	II	II	II	III	III	III
Vektdeler herdner	12,0	12,0	12,0	28,0	28,0	28,0
Vektdeler oksetylert fenol *	-	12,5	12,5	-	12,5	12,5
termisk forbehandling	ja	nei	ja	ja	nei	ja
Tetthet g/cm ³	0,051	0,055	0,055	0,056	0,057	0,057
Trykkfasthet (kp/cm ²)	2,1	3,2	3,2	2,7	2,5	2,5
Avspruting ved flammeinnvirkning	meget sterkt	ikke	ikke	lite	ikke	ikke
Gjennombrenningstid ved flammeinnvirkning	4'37"	7'16"	6'57"	8'14"	13'42"	13'03"

* midlere oksetyleringsgrad = 6.

133405

Sammenligningsforsøk.

100 g av en fra produksjonen kommende fenolresol-harpiks, som ble fremstilt tilsvarende harpiks A ifølge oppfinnelsen, ble i et begerglass blandet godt med en blanding av 15 g borsyre og økende mengder av en oksetylert fenol med en midlere oksetyleringsgrad på 6. Deretter ble det til blandingen innrørt 12 ml n-pentan og derpå innrørt herdneren (tilsvarende herdner II). Av herdneren ble det anvendt 15 ml. Under innrøring av herdneren begynner blandingen å skumme opp. Den fylles da over i en pose og i tørkeskap ved 60°C føres oppskumming og utherdning til avslutning. Denne prosess er avsluttet etter 1 til 1½ time. Deretter utskjæres forsøksplater med en tykkelse av ca. 3 mm fra denne poseblokk og undersøkes etter en lagringstid på 24 timer på avsprutningseffekt.

Det ble gjennomført flere forsøk, idet mengden av oksetylert fenol hver gang ble øket. Undersøkelsene av avsprutningseffekten ble foretatt på samme måte som angitt ovenfor. Forsøksresultatene fremgår av nedenstående tabell. Et "+"-tegn betyr at avsprutningseffekten opptrådte med en gang; dette viser seg i at med en gang etter berøring med flammen inntrådte et høyt knall, og småpartikler spruter av fra skumstoffet. Tegnet "-" antyder at avsprutningseffekten ikke inntrådte og de nevnte prosesser kunne ikke iakttas.

Forsøk med H_3BO_3 og etoksylert fenol.

Forsøksnummer	VK 166	VK 167	VK 168	VK 169	VK 170	VK 171
Fenolresolharpiks	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
H_3BO_3	15 g	15 g	15 g	15 g	15 g	15 g
Pentan	12 ml	12 ml	12 ml	12 ml	12 ml	12 ml
Herdner	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml
etoksylert fenol	-	4 g	6 g	8 g	10 g	12 g
Tetthet	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Avsprutningseffekt	+	+	+	-	-	-

133405

12

P a t e n t k r a v :

Anvendelse av fenolformaldehydresol-plastblanding som inneholder esemidler, herdemiddel, 8 - 20 vekt%, referert til platen av flytende og/eller pastaformede, oksetylerte fenoler og eventuelt ytterligere mengder overflateaktive stoffer for fremstilling av skum med forbedret termosjokkresistens og gjennomsnittlig cellediameter inntil 0,9 mm.