

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlekningsskrift nr. 117840

Int. Cl. C 04 b 43/02 Kl. 80b-9/03

Patentsøknad nr. 162.127 Inngitt 16.III 1966

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 29.IX 1969

Prioritet begjært fra: 16.III-65 Danmark,
nr. 1319/65

I.S. Kähler & Co.,
Hedehusene, Danmark.

Oppfinner: Sigmund Engan, Kongebakken 32,
Roskilde, Danmark.

Fullmektig: Siv. ing. Sonja Smith-Meyer Hoel.

Fremgangsmåte til fremstilling av mineralullplater.

Ved fremstilling av porøse mineralullplater som er avbundet ved hjelp av et bindemiddel må det brukes et bindemiddel som er egnet til å etablere innbyrdes forbindelse mellom fibrene på de punkter hvor fibrene berører hverandre, uten at bindemiddelet utfyller mellomrommene mellom fibrene i vesentlig grad. Det er kjent å tilføre bindemiddelet i form av en vandig oppløsning av et forkondensat eller forpolymerisat av en kunstharpiks. Vanligvis tilføres den vandig oppløsning under selve fremstillingen av mineralullen mens fibrene er varme, f.eks. umiddelbart etter at fibrene har forlatt det fiberdannende organ, mens de enda befinner seg svevende i en gasstrøm i det såkalte blåsekammer. Herved fremskyndes den videre kondensasjon og polymerisering, samtidig med at vannet fjernes.

117840

Bindemiddelet bør fortrinnsvis være av en slik art at det i forkondensert og varm og ennå noe vannholdig tilstand kan flyte på fiberoverflatene mot de nevnte berøringspunktene mellom fibre og klebe fibre sammen i berøringspunktene.

Selvom bindemiddelet påføres de varme fibre mens disse svever i en gasstrøm og straks bevirker sammenklebning av en del av fibre, må kondensasjonen og inntørringen ikke drives lenger enn at bindemiddelet under den etterfølgende avsetning av fibre stadig er klebrig og kan bevirke sammenbinding i de nye berøringspunkter som dannes under avsetningen, og ved den dernest følgende sterkere eller svakere sammenpresning av det dannede produkt.

Etter avsetningen og sammenpresningen føres produktet til en herdeovn. Her gjennomgår det en oppvarming, hvorunder bindemiddelet fremdeles bør ha mulighet for å flyte hen til berøringspunktene mellom fibre. Deretter ferdigkondenseres bindemiddelet og herdes derved til en fast, vannbestandig kunstharpiks, fordelt mellom fibre hvor disse berører hverandre.

Det er kjent å anvende fenolformaldehydforkondensater som bindemiddel ved fremstilling av avbundne mineralullprodukter. Disse fremstilles ved kondensasjon i vandig oppløsning ved pH-verdier på ca. 8-10 med overskudd av formaldehyd. Som katalysator brukes i alminnelighet sterke baser. De mest anvendte katalysatorer er alkalimetallhydroksyder, særlig natrimhydroksyd. Disse har imidlertid flere ulemper, selvom de nøytraliseres etter kondensasjonen. De medfører således at den herdede kunstharpiks bindes dårlig til fibre, at den har dårlige dielektriske egenskaper og at den mangler vannbestandighet på grunn av alkalimetallionene.

Det er imidlertid også kjent å anvende jordalkalihydroksyder, f.eks. kalsiumhydroksyd og bariumhydroksyd, som katalysatorer, og disse vil på grunn av det karbondioksyd som alltid finnes i herdeovnen og blåsekammeret, delvis utfelles som karbonater, hvorved metallionen fjernes. Slike barium- og kalsiumholdige oppløsninger har den ulempe at de ikke kan blandes med emulsjonsharpikser. Videre synes det som om jordalkalimetallene danner tungt-oppløselige forbindelser med fenol.

Endelig gjelder det for alle disse uorganiske katalysatorer at de, når de anvendes alene, lett forårsaker at herdingen foregår for raskt, slik at harpiksen ikke kan flyte hen til fibrenes berøringspunkter under oppvarmingen i herdeovnen.

Det er videre kjent å anvende ioneutbytning for å fjerne ionene fra den vandige oppløsning av forkondensatet, idet metallionene byttes med hydrogen- eller ammoniumioner. Ved bytning med hydrogenioner kan pH-verdien bli så lav at harpiksen utfelles i ionebytteren, og dette vanskeliggjør fremstillingen og medfører tap. Ved bytning med ammoniumioner dannes det fri ammoniakk som kan dampes av. En ulempe ved denne metode er imidlertid at ammoniakken reagerer med formaldehyd og danner hexametylentetramin som forårsaker at det dannes illeluktende forbindelser i herdeovnen.

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til fremstilling av avbundne mineralullprodukter, hvor de varme, ennå svevende fibre i blåsekammeret umiddelbart etter at de har forlatt fiberiseringsorganet, påsprøytes en vandig oppløsning av et forkondensat som etter hel eller delvis fordampning av vannet holder fibrene sammen i deres berøringspunkter og herder, når den dannede ull oppvarmes etter at luften er suget fra. Oppfinnelsen tilsikter å unngå de mangler som er forbundet med de kjente fremgangsmåter, og dette oppnås ved at det brukes en oppløsning av et forkondensat som er fremstilt på en spesiell måte.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen medfører de største fordeler når fremstillingen av oppløsningen av fenolformaldehydforkondensatet skjer i forbindelse med fremstillingen av det mineralullprodukt som det skal inngå i, og fortrinnsvis umiddelbart før oppløsningen skal brukes.

Dette medfører betydelige fordeler, idet de oppløsninger av fenolformaldehydforkondensat som går i handelen, har en rekke ytterligere ulemper. Slike oppløsninger må av hensyn til omkostningene ved transport og oppbevaring være meget konsentrerte. De skal derfor ha en tilsvarende stor fortynnbarhet med vann og skal kunne bevare denne under transport og lagring. Kondensasjonen er derfor stanset på et tidlig stadium, eller oppløsningen kan være tilsatt ekstra formalin som fremmer oppløseligheten. Disse forhold kan resultere i et forholdsvis stort tap av fenol og formaldehyd i blåsekammeret og under herdingen. Også disse ulemper unngås ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Oppfinnelsen er karakterisert ved at det brukes en oppløsning som er fremstilt ved at fenol og formaldehyd i vandig oppløsning og i nærvær av et tertiært amin med kokepunkt 60-100°C som katalysator, uten faseadskillelse og tørring kondenseres til en vanntoleranse på 2-6 og fortynnes til en konsentrasjon som ligger innenfor den nevnte toleranse.

Ved vanntoleranse skal her forstås forholdet mellom den mengde vann som kan tilsettes en viss oppløsning av et forkondensat før det skjer en utfelning, og mengden av oppløsningen i den form den er fremstilt. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen skal det være et forholdsvis snevert spillerom mellom vanntoleransen og brukskonsentrasjonen, og dette medfører at forkondensasjonen kan drives forholdsvis langt. Bruken av et tertiært amin som katalysator bevirker at dannelsen av forkondensatet kan skje ved en dertil egnet pH-verdi hvor forkondensasjonen foregår hurtig og bekvemt uten at det er fare for at kondensasjonen etter påføringen på fibre skal foregå for hurtig, slik at forkondensatet ikke mer kan flyte til berøringspunktene under oppvarmingen i herdeovnen.

Det at et forkondensat, fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse er overlegent i forhold til kjente, lignende bindemidler i disse henseender henger sammen med at de tertiære aminer er flyktige og forsvinner fra forkondensatet samtidig som vannet damper av under oppholdet på de varme fibre, og da for en vesentlig del allerede i blåsekammeret. Forkondensatet får derved lavere pH, og man kan oppnå at den fortsatte kondensasjon ikke foregår så raskt at kunstharpiksen blir for hård og sprø.

Ifølge en særlig fordelaktig utførelsesform for oppfinnelsen benyttes det som katalysator trietyllamin. Kokepunktet for trietyllamin er $89,5^{\circ}\text{C}$, hvilket har vist seg å passe godt med de temperaturer og fordampningsforhold som i alminnelighet hersker i fiberiseringsapparatets blåsekammer.

Ved fordampning av triaminet kan forkondensatets pH komme for nær ned til 7 allerede før mineralfiberproduktet kommer inn i herdeovnen, og herdingen kan derved komme til å foregå for langsomt. Det kan derfor ifølge en utførelsesform for oppfinnelsen være hensiktsmessig at det som katalysator tilsettes ytterligere et jordalkalihydroksyd, f.eks. bariumhydroksyd. Da mengden av dette ikke behøver å være så stor som den må være hvis det skal brukes som katalysator alene, medfører bruken av jordalkalihydroksyd i forbindelse med triamin ikke de ovennevnte ulemper.

Det har ifølge oppfinnelsen vist seg at kondensasjonen av fenolformaldehyd-kondensatet under fremstillingen med fordel kan føres frem til en vanntoleranse som ligger mellom 2 og 6, fortrinnsvis mellom 5 og 5,4. Kondensasjonen er således ført vesentlig lengre frem enn det hittil har vært mulig, og dette medfører at forkondensatet får en god klebeevne allerede på et stadium som ligger forut for fibrenes avleiring. Man oppnår videre ved å avpasse forholdet mellom triamin og jordalkalihydroksyd en utmerket kontroll over forkondensatets flyteeenskaper

før herdingen, idet flyte- og herdetiden vil avta med økende mengde av jordalkali-hydroksydet.

Det er kjent som bindemiddel ved fremstilling av avbundne mineralullprodukter å bruke fenolformaldehydkondensater som er modifisert med andre harpiksdannere, f. eks. aminoharpiksdannere. Det har vist seg at triaminer er velegnete som katalysatorer, også når kunstharpiksen modifiseres på denne måte. Ifølge en utførelsesform for oppfinnelsen kan man derfor gå frem på den måte at det som modifiseringsmiddel for harpiksen tilsettes komponentene for en kunstharpiks av lignende art som fenolformaldehydharpiksen, f. eks. komponentene for en amino-harpiks, såsom melamin, urea og dicyandiamid, hvorefter kondensasjonen fortsettes.

Man kan også tilsette en modifierende harpiks i form av et vannoppløselig eller vannoppløst forkondensat etter at fenolformaldehydforkondensatet er kondensert til den ønskede vanntoleranse. Ved begge disse fremgangsmåter oppnås det utmerkede resultater.

Oppfinnelsen skal i det følgende illustreres ved noen utførelseseksempler.

EKSEMPEL 1

Fenolharpiks kondensert med trietyllamin som katalysator

900 kg fenol

1560 kg formalin (36,7 vektprosent formaldehyd)

45 kg trietyllamin

kondenseres ved 76°C til vanntoleransen er 5,2. Produktet avkjøles og fortynnes med vann til blandingen utgjør 10.000 liter.

EKSEMPEL 2

Kondensasjon med en blanding av trietyllamin og bariumhydroksyd som katalysator

900 kg fenol

1560 kg formalin (36,7 vektprosent formaldehyd)

24 kg bariumhydroksydhidrat

31 kg trietyllamin

kondenseres ved 76°C til vanntoleransen er 5. Produktet avkjøles og fortynnes med kaldt vann til blandingen utgjør 10.000 liter.

117840

EKSEMPEL 3

Trietyllaminkondensert fenolharpiks modifisert med melamin og dicyandiamid

390 kg fenol
1785 kg formalin (36,7 vektprosent formaldehyd)
23 kg trietyllamin

kondenseres 1 time ved 76°C til en vanntoleranse på ca. 8-10, deretter tilsettes

488 kg melamin
195 kg dicyandiamid
220 kg furfurylalkohol.

Blandingen kondenseres videre ved 76°C til vanntoleransen er 2,3. Produktet avkjøles og fortynnes med kaldt vann til blandingen utgjør 4500 liter.

EKSEMPEL 4

Trietyllaminkondensert fenolharpiks tilsatt melaminharpiks

660 kg fenol
1140 kg formalin (36,7 vektprosent formaldehyd)
22,1 kg trietyllamin

kondenseres under omrøring ved 76°C til vanntoleransen er 6,2. Produktet avkjøles, og det tilsettes kaldt vann til blandingen utgjør 3300 liter. Under omrøring tilsettes så

667 kg "Melurit M-100" (melaminharpiks fra Fosfatbolaget)

og deretter

41,5 kg furfurylalkohol,

og blandingen fylles opp til 4500 liter med kaldt vann.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte til fremstilling av mineralullplater hvor de varme ennu svevende fibre umiddelbart etter at de har forlatt fiberiseringsenheten og befinner seg i ullkammeret, påsprøytes en vandig oppløsning av et herdbart forkondensat av en formaldehyd harpiks som etter hel eller delvis avdampning av vannet forbinder fibrene i deres innbyrdes berøringspunkter og herder til en kunstharpiks når den dannede mineralull oppvarmes, karakterisert ved at der anvendes et forkondensat som inneholder tertiær amin med kokepunkt $60-100^{\circ}\text{C}$ som katalysator og som er kondensert til en vanntoleranse på 2-6, og før påsprøyting fortynnes til en brukskonsentrasjon som ligger innenfor den ved kondensasjonen resulterende vanntoleranse.
2. Fremgangsmåte som i krav 1, karakterisert ved at det som katalysator brukes trietyllamin.
3. Fremgangsmåte som i krav 1 eller 2, karakterisert ved at det som katalysator ytterligere tilsettes et jordalkalihydroksyd, f.eks. bariumhydroksyd.
4. Fremgangsmåte som i kravene 1, 2 eller 3, karakterisert ved at kondensasjonen drives til en vanntoleranse som ligger mellom 5 og 5,4, og at kondensatet før bruken fortynnes til en brukskonsentrasjon som ligger innenfor den ved kondensasjonen resulterende vanntoleranse.
5. Fremgangsmåte som i kravene 1, 2, 3 eller 4, karakterisert ved at det som modifieringsmiddel for kunstharpiksen under forkondensasjonen tilsettes komponenter for en kunstharpiks av lignende art, f.eks. melamin, dicyandiamid eller urea, hvorpå kondensasjonen fortsettes.
6. Fremgangsmåte som i kravene 1, 2, 3, 4 eller 5, karakterisert ved at det etter forkondensasjonen tilsettes et modifierende, vannoppløselig eller vannoppløst forkondensat for en kunstharpiks av lignende art, f.eks. et forkondensat for melamin- eller ureaharpiks.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 3.056.708