



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133236

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

(21) Patentsøknad nr. 1780/69

(22) Inngitt 29.04.69

(23) Løpedag 29.04.69

(41) Alment tilgjengelig fra 11.11.69

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 22.12.75

(30) Prioritet begjært 09.05.68, Frankrike, nr. 151171

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av et fenolharpiksskum med nedsatt brennbarhet ved anvendelse av syre og resorsinol som herdemidler.

(71)(73) Søker/Patenthaver
COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN,
62 Boulevard Victor-Hugo,
F-92-Neuilly-sur-Seine,
Frankrike.

(72) Oppfinner
PRETOT, Monique,
Creil (Oise),
Frankrike.

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

(56) Anførte publikasjoner
Britisk patent nr. 914554
US patent nr. 3271331 (260-2.5)

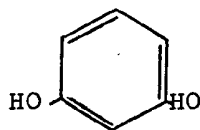
133236

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til fremstilling av fenolharpiksskum der det til en vandig oppløsning av et fenol-formaldehyd-kondensasjonsprodukt tilblandes et ekspansjonsmiddel og en herdingskatalysator bestående av en syre som sikrer eksoterm reaksjon som kan bringe ekspansjonsmiddelet til gassformig tilstand for å fremkalle skumdannelse, og eventuelt en dicyandiamid-formaldehydharpiks som brennhemmende middel.

I disse fremgangsmåter anvendes en sterk syre, vanligvis saltsyre, for fremstilling av den eksoterme reaksjon. Imidlertid byr anvendelse av denne syre på flere ulemper. Spesielt under anvendelsen av skummet i egenskap av isoleringsmiddel i kontakt med et metallisk element kan syren gi anledning til korrosjon. For å unngå denne ulempe fjernes syren eller den nøytraliseres eller de to fremgangsmåter kombineres idet største delen av syren fjernes og de resterende spor nøytraliseres.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen karakteriseres ved at 60 - 70 vektprosent av den vanligvis anvendte syremengde erstattes med resorcinol idet blandingen tilsettes en resorcinolmengde på 5 - 20 vektprosent, fortrinnsvis 5 - 8 vektprosent, beregnet på mengden av en 70 vektprosentsoopløsning av fenol-formaldehyd-kondensasjonsproduktet.

Resorcinol har formelen:



133236

Det har vist seg at evnen hos resorcinol til å reagere med fenolharpiksen for å tilveiebringe en fornetning er så stor at fornetningen kan foregå selv i nærvær av en meget liten mengde syre. Den syrerest som måtte bli tilbake i et skumprodukt som er fremstilt ifølge foreliggende fremgangsmåte vil vanligvis bli fjernet ved den oppvarming som gjennomføres for tørking av skumproduktet.

Det er likeledes funnet at skum som fåes ved hjelp av fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse er mindre brennbart enn slike som er fremstilt ifølge de kjente fremgangsmåter.

Videre tillater tilsetning av resorcinol en senkning av innholdet av ekspansjonsmidlet, f.eks. med 1-2 %.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan anvendes for fremstilling av vanlig skum eller for fremstilling av selvslukkende skum f.eks. inneholdende et dicyandiamidformaldehydharpiks. I det sistnevnte tilfelle er tilsetning av resorcinol særlig fordelaktig, idet dicyandiamidformaldehydharpiks spiller rolle som en forsinkelse av herdningen, hvilket nødvendigvis gjør anvendelse av enda mere syre som medfører de angitte ulemper.

Det har vist seg hensiktsmessig å tilsette resorcinolen i form av en vandig ca. 80%-ig oppløsning. Det er imidlertid mulig å anvende mere fortynnede resorcinoloppløsninger eller å anvende fast resorcinol. Fenol-formaldehyd-kondensasjonsprodukter som er anvendelige ved foreliggende fremgangsmåte kan fremstilles ved under basisk katalyse å kondensere fenol med formaldehyd i vandig oppløsning eller i trimerform og eventuelt å kopolymerisere med urinstoff, melamin eller andre kopolymeriserbare forbindelser. Til harpiksfremstillingen kan man f.eks. anvende:

Harpiks 1:	fenol	1 mol
	formaldehyd	2,3 mol
	NaOH	3,6 vekt% beregnet på fenol
Harpiks 2:	fenol	1 mol
	formaldehyd	2,5 mol
	bariumhydroksyd	8,3 vekt% BaO
	Ba(OH) ₂ , 8H ₂ O	beregnet på fenol

133236

Harpiks 3:	fenol	1 mol
	formaldehyd	2,5 mol
	urinstoff	50 vekt% beregnet på fenol
	batriumhydroksyd $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	8,3 vekt% BaO beregnet på fenol
Harpiks 4:	fenol	1 mol
	formaldehyd	2,5 mol
	melamin	35 vekt% beregnet på fenol
	bariumhydroksyd $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	8,3 vekt% BaO beregnet på fenol
Harpiks 5:	fenol	1 mol
	formaldehyd	2,3 mol
	polyvinylalkohol	8,75 vekt% beregnet på fenol
	NaOH	3,6 vekt% beregnet på fenol

Den nøytraliserende harpiks i vandig oppløsning bringes til en konsentrasjon av en størrelsesorden 70 vekt% hvis den ikke allerede har denne verdi. Oppskummingen av harpiksen kan fordelaktig gjennomføres i nærvær av følgende bestanddeler i de angitte mengder i forhold til 100 deler harpiks-oppløsning:

Vannoppløselig silikonolje, f.eks. av silikon-glykol-kopolymer type i en mengde på 0,5 - 5%, fortrinnsvis ca. 2%. Tilsetningen av silikonolje gjør det mulig å oppnå et mere regelmessig skum hvis celler er av praktisk talt konstant dimensjon og fordelt jevnt i massen.

Fyllstoff valgt blant følgende pulver- eller fiberformede stoffer: Silisium-dioksyd, talkum, mica, kiselgur, asbest, sagflis, pulverisert glass, opphakkede glassfibre og sot, i en mengde på 5 - 30 %, fortrinnsvis 10 - 20 %.

Drivmiddel, slik som "Freon 11" (CCl_3F) eller "Freon 113" ($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$), i en mengde på 4-40%.

Blanding av de forskjellige bestanddeler og skumdannelsen foregår på samme måten som for kjente resorcinolfrie blandinger.

133236

Fremgangsmåten skal beskrives nærmere ved følgende eksempler.

Eksempel 1.

Dette eksempel viser de ved resorcinoltilsetning oppnåelige fordeler, idet det ble fremstilt to blandinger A og B som bortsett fra resorcinoltilsetningen i blandingen A besto av de samme komponenter i angitte antall vektdeler:

	A	B
Harpiksoppløsning, 70%	100	100
resorcinol, 80% i vann	8	-
silikonolje (silikon-glykol-polymertype)	1,5	1,5
mineralcharge	10	10
mono-fluor-triklor-metan ("Freon 11")	4	5
saltsyre, 35%	5,5	12
herdningstid	8 min.	8 min.
volumvekt i kjernen etter 15 timers tørking ved 100°C	40 kg/m ³	60 kg/m ³
celledannelse	fin og regel-messig	fin og regel-messig
oppførsel overfor ild ifølge ASTM D 1692	utsatt for-brenning ved antennelse: hastigheten redusert med ca. 20%	forbrenning ved antennelse

Eksempel 2.

Dette eksempel illustrerer sammensetningen av en blanding til fremstilling av et skum med egenskaper analoge de for blanding A i eksempel 1, men ytterligere brannsikret ved et innhold av dicyandiamid-formaldehydharpiks som brannhemmende middel:

Harpiksoppløsning, 70% (harpiks 1)	100 vektdeler
resorcinol, 80% i vann	10 vektdeler
silikonolje (silikon-glycol-kopolymertype)	1,5 vektdeler
mineraltilslag (talkum)	5 vektdeler
"Freon 11"	5 vektdeler
Saltsyre, 35%	10 vektdeler
dicyandiamid-formaldehydoppløsning, 67% i vann x)	10 vektdeler

x) dicyandiamid-formaldehyd-oppløsningen ble tilsatt til salt-syren og innført i blandingen sammen med denne.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte til fremstilling av fenol-harpiksskum med nedsatt brennbarhet på basis av en vandig oppløsning av et fenol-formaldehyd-kondensasjonsprodukt blandet med et esemiddel og som herdingskatalysator en syre, som sikrer en eksoterm reaksjon som bringer esemidlet til å skumme opp blandingen, og eventuelt en dicyandiamid-formaldehyd-harpiks som brannhemmende middel, k a r a k t e r i s e r t v e d at 60 - 70 vektprosent av den vanlig anvendte syremengde erstattes med resorcinol, idet blandingen før oppskumming tilsettes en resorcinolmengde på 5 - 20 vektprosent, fortrinnsvis 5 - 8 vektprosent, beregnet på mengden av en 70 vektprosentig oppløsning av fenol-formaldehyd-kondensasjonsproduktet.