



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT

76825

C (45) Patentti- ja rekisterihallitus

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 08 L 61/10, C 08 J 9/00,
C 08 K 5/42

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus – Patentansökning 832258
(22) Hakemispäivä – Ansökningsdag 21.06.83
(23) Alkupäivä – Giltighetsdag 21.06.83
(41) Tullut julkiseksi – Blivit offentlig 10.01.84
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. –
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.08.88
(86) Kv. hakemus – Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus – Begärd prioritet 09.07.82
USA(US) 396706 Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Koppers Company, Inc., Koppers Building, Pittsburgh, Pennsylvania, USA(US)
(72) John D. Carlson, Homosassa, Florida, Edward W. Kifer, Traffort,
Pennsylvania, Vincent J. Wojtyna, Lyndora, Pennsylvania,
James P. Colton, Monroeville, Pennsylvania, USA(US)
(74) Leitzinger Oy
(54) Vaahdotettava fenolinen resoliseos ja menetelmä sen valmistamiseksi -
Skumbar fenolisk resolblandning och förfarande för dess framställning

(57) Tiivistelmä

Kohteena on umpisoluiainen fenolinen vaahto, jolla on yhtenäinen solurakenne, jossa soluseinämät eivät oleellisesti sisällä puhkeamia eikä aukkoja. Fenolisen vaahtoon k-alkuarvo on alle noin 0,15 eikä k-arvo oleellisesti kasva ajan kuluessa. Vaahtolla on hyvä tiheys ja puristuslujuudet. Fenolinen vaahto valmistetaan vaahtottamalla ja kovettamalla vaahtotettavaa fenolista resoliseosta, joka sisältää vesipitoista fenolista formaldehydiresolia, pinta-aktiivista ainetta, fluorihiilivety-paisutusainetta ja valinnaisia muita lisäaineita yhdessä happaman vaahtotus- ja kovetuskatalyytin kanssa, oleellisesti suljetussa muotissa, joka kohdistaa vaahtoseokseen puristuspaineen, joka on yli noin 0,21 kp/cm² suurempi kuin ympäristön ilmakehän paine. Vesipitoinen fenoliformaldehydiresoli on oleellisesti fenoliformaldehydikondensaatiopolymeeri, jossa formaldehydin moolisuhde fenoliin on noin 1,7:1 - 2,3:1, parhaiten 1,75:1 - 2,25:1 ja kaikkein parhaiten noin 2:1. Resolin keskimääräinen (paino) molekyypaino on yli noin 800 ja parhaiten 950 - 1500. Resolin keskimääräinen (lukumäärä) molekyypaino on myös yli noin 350 ja parhaiten noin 400 - noin 600, ja sen dispergoitavuus on yli noin 1,7, parhaiten 1,8 - 2,6. Hapan vaahtotus- ja kovetuskatalyytti on vedetön aryylisulfonihappo, jonka pKa on alle noin 2,0 ja joka muuttaa fenolisen resolin yhteensopivuutta veden kanssa. Parhaana pidetty vedetön aryylisulfonihappo on tolueenisulfonihapon ja ksyleenisulfonihapon yhdistelmä.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett fenoliskt skum med slutna celler, som har en enhetlig cellstruktur, där cellväggarna väsentligen icke innehåller sprickor eller öppningar. Fenolskummets k-begynnelsevärde är under ca 0,15 och k-värdet stiger icke väsentligt med tiden. Skummet besitter god täthet och tryckhållfasthet. Fenolskummet framställles genom skumning och härdning av en skumbar fenolisk resolblandning, som innehåller vattenhaltig fenolisk formaldehydresol, ytaktivt ämne, fluorkolväte-jäsmedel och valbara andra tillsatssämnen tillsammans med en sur skumnings- och härdningskatalysator, i en väsentligen slutna form, som mot skumblandningen riktar ett tryck, vilket är mer än ca $0,21 \text{ kp/cm}^2$ större än omgivningens atmosfärtryck. Den vattenhaltiga fenolformaldehydresolen är väsentligen en fenolformaldehydkondensationspolymer, där molproportionen mellan formaldehyd och fenol är ca 1,7:1 - 2,3:1, företrädesvis 1,75:1 - 2,25:1 och lämpligast ca 2:1. Resolens genomsnittliga (vikt) molekylvikt är över ca 800 och företrädesvis 950 - 1500. Resolens genomsnittliga (antal) molekylvikt är också över ca 350 och företrädesvis ca 400 - ca 600, och dess dispergerbarhet är över ca 1,7, företrädesvis 1,8 - 2,6. Den sura skumnings- och härdningskatalysatorn är en vattenfri aarylsulfonsyra, vars pKa är under ca 2,0 och som förändrar fenolresolens kompatibilitet för vatten. Den förebyggande vattenfria aarylsulfonsyran är en kombination av toluensulfonsyra och xylensulfonsyra.

Vaahdotettava fenolinen resoliseos ja menetelmä sen valmistamiseksi - Skumbar fenolisk resolblandning och förfarande för dess framställning

Tämän keksinnön kohteena on fenolinen vaahto, jonka rakenne muodostuu suljetuista soluista, jotka eivät oleellisesti sisällä puhkeamia eivätkä aukkoja. Tällä fenolisella vaahdolla on paremmat lämmöneristysominaisuudet ja puristuslujuus. Keksinnön kohteena on tämän paremman fenolisen vaahdon valmistusmenetelmä, jossa vaahdotettava fenolinen resoliseos kovetetaan ja vaahdotetaan tietyillä vedettömillä aryylisulfonylhappokatalyyteillä oleellisesti suljetussa muotissa pitämällä paineet vähintään noin $0,21 \text{ kp/cm}^2$ ilmakehän paineen yläpuolella. Keksinnön kohteena on myös vesipitoinen fenoli-formaldehydi-resoli, jonka avulla voidaan valmistaa tämä parempi vaahdotettava fenolinen resoliseos ja fenoliset vaahdot.

Fenolisista resoleista valmistetut fenoliset vaahdot ovat olleet tunnettuja vuosia. Yleinen mielipide on, että kaikista tunnetuista vaahtoeristyksistä paras tulenkestoarvo on fenolisilla vaahdoilla. Fenolinen vaahto ei pala edes silloin, kun se saatetaan kosketukseen puhalluslampun liekin kanssa, ja se vapauttaa minimaalisia määriä toksisia kaasuja. Fenoliset vaahdot voivat pahemmin hajoamatta kestää 190°C lämpötiloja. Fenolisilla vaahdoilla on ASTM-menetelmässä E-84 liekin leviämisenopeus (Steiner Tunnel Flame Spread Rating) noin 5, palamisen tehostumisarvo (Fuel Contribution) noin 0 ja savu-arvo (Smoke Rating) noin 5.

Näistä eduista ja yleensä suotuisesta taloudellisuudesta huolimatta fenoliset vaahdot eivät ole tunkeutuneet lämmöneristysmarkkinoille. Syynä siihen, että fenoliset vaahdot eivät ole menestyneet, on se, että tähän mennessä tehdyillä

fenolisilla vaahdoilla on joko epätyytyttävä lämmönjohtavuuden alkuarvo tai niiden lämmönjohtavuus kasvaa ajan kuluessa ei-toivotulla tavalla. Lisäksi tekniikan tason mukaisten fenolisten vaahtojen puristuslujuus ei ole niin korkea kuin on toivottavaa normaalin käsittelyn kannalta. Lisäksi on ilmoitettu, että alan aikaisemmilla fenolisilla vaahdoilla on esiintynyt vakavia ongelmia haurauden ja pilaantumisen suhteen.

Fenolisen vaahdon seos ja valmistusmenetelmä ovat yleisesti tunnettuja. Vaahdotettava fenolinen resoliseos valmistetaan sekoittamalla keskenään vesipitoista fenolista resolia, paisutusainetta, pinta-aktiivista ainetta, valinnaisia lisäaineita ja hapanta kovetusainetta oleellisesti yhtenäiseksi seokseksi. Kovetuskatalyyttiä lisätään niin paljon, että kovetusreaktio, joka on erittäin eksoterminen, alkaa. Kovetumisreaktion lämpö höyrystää ja laajentaa paisutusaineen ja vaahdottaa näin seoksen. Vaahdotusprosessi suoritetaan parhaiten oleellisesti suljetussa muotissa.

Fenolisesta vaahdosta olevan eristyslevyn jatkuvatoiminen valmistusmenetelmä on seuraavanlainen. Vaahdotettava fenolinen resoliseos valmistetaan syöttämällä sopivaan sekoituslaitteeseen jatkuvasti vesipitoista fenolista resolia, paisutusainetta, pinta-aktiivista ainetta, valinnaisia lisäaineita ja hapanta kovetuskatalyyttiä. Näiden ainesosien suhde vaihtelee riippuen tuotteen halutusta tiheydestä, paksuudesta jne. Sekoituslaite yhdistää nämä ainesosat oleellisesti yhtenäiseksi seokseksi, joka tasaisesti ja jatkuvasti levitetään liikkuvan alustan päälle, tavallisesti suojapäällysteeseen, kuten pahvin päälle, joka kiinnittyy vaahtoon. Vaahtoseos peitetään tavallisesti toisella suojapäällysteellä, kuten pahvilla, joka kiinnittyy fenoliseen vaahtoon. Sen jälkeen peitetty vaahtoseos johdetaan kaksihihnaiseen kuristustyypin laitteeseen, jossa kovetumislämpö edelleen höyrystää ja laajentaa paisutusainetta ja näin vaahdottaa seosta sen kovettuessa.

Kuten edellä mainittiin, eräs tekniikan tason fenolisen vaahdon pääasiallisista haitoista on epätyytyttävä lämmönjohtavuuden alkuarvo (k-arvo). Eräs pääsyy sille, että fenolilla vaahdolla on huono lämmönjohtavuuden alkuarvo, uskotaan olevan soluseinämien puhkeaminen vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen vaahdottamisen ja kovettamisen alkuvaiheen aikana. Tämän puhkeamisen vuoksi fluorivety-paisutusaine häviää välittömästi, mikä aiheuttaa huonon lämmönjohtavuuden alkuarvon. Puhjenneet soluseinämät päästävät myös helposti vettä vaahtoon, mikä edelleen lisää lämmönjohtavuutta. Puhjenneiden soluseinämien uskotaan myös vaikuttavan haitallisesti fenolisten vaahtojen puristuslujuuteen ja muihin ominaisuuksiin. Toinen pääsyy fenolisten vaahtojen huonolle lämmönjohtavuuden alkuarvolle on fluorihiilivety-paisutusaineen häviäminen ennenkuin vaahdotusseosten soluseinämät ovat muodostuneet riittävästi ja vanginneet paisutusaineen.

Edellä on jo mainittu, että tekniikan tason fenolisten vaahtojen toinen haitta on ei-toivottu lämmönjohtavuuden kasvu ajan kuluessa (k-arvon liukuminen). Myös niissä alan aikaisemmissa vaahdoissa, joissa on soluseinämät, jotka eivät ole puhjenneet ja joissa fluorihiilivety on jäänyt soluihin, fenolisilla vaahdoilla on taipumus menettää fluorihiilivety-paisutusaineen ajan kuluessa, jolloin vastaavasti lämmönjohtavuus kasvaa. Ajan kuluessa tapahtuvalle lämmönjohtavuuden kasvulle uskotaan olevan kaksi pääsyytä. Ensimmäinen ja tärkein syy on soluseinämässä olevat pienet aukot tai neulanreiät. Fluorihiilivety-paisutusaine voi näistä pienistä aukoista diffundoitua ajan kuluessa ulos ja tulla korvatuksi ilmalla. Tämä hidas korvautuminen ilmalla lisää lämmönjohtavuutta ja huonontaa lämmöneristysarvoa. Näiden pienten aukkojen vuoksi fenolinen vaahto voi myös absorboida vettä, mikä edelleen lisää lämmönjohtavuutta.

Toinen pääsyy ajan kuluessa tapahtuvalle lämmönjohtavuuden huononemiselle on soluseinämien halkeileminen. Monissa alan aikaisemmissa fenolisissa vaahdoissa soluseinämät ovat hyvin

ohuita. Kun fenolisiin vaahtoihin, joissa on ohuet soluseinämät, kohdistuu korkeat lämpötilat, soluseinämät kuivuvat ja halkeilevat. Koska lämmöneristys on tavallisesti alttiina myös lämmitys- ja jäähdytysjaksoille, joihin liittyen tapahtuu paisumista ja supistumista, ohuiden soluseinämien halkeileminen lisääntyy. Soluseinämien halkeileminen mahdollistaa fluorivety-paisutusaineen vuotamisen ajan kuluessa ulos, jolloin lämmönjohtavuus kasvaa ja lämmöneristysarvot huononevat.

Alalla on ehdotettu useita menetelmiä lämmönjohtavuusongelman ratkaisemiseksi. Esimerkiksi eräässä menetelmässä on kyseessä kaksivaiheinen menetelmä, jossa vaahdotettava fenolinen resoliseos vaahdotetaan aluksi tyhjiössä, minkä jälkeen kovetetaan korkeissa lämpötiloissa ja alhaisissa paineissa. Tällä menetelmällä todella saadaan vaahtoa, jossa on runsaasti rikkoutumattomia soluseinämiä; mukana on kuitenkin vielä monia soluseinämiä, jotka ovat joko puhjenneet tai jotka sisältävät aukkoja tai jotka ovat ohuita ja halkeilevat helposti lämpörasituksen alaisena. Tämä menetelmä ei myöskään ole kaupallisesti toivottava tarvittavan laitteiston ja tarvitun pidemmän ajan vuoksi. Eräässä toisessa menetelmässä vaahdotettava fenolinen resoli vaahdotetaan ja kovetetaan alhaisissa lämpötiloissa (so. alle 66°C :ssa). Myös tämä menetelmä pienentää puhkeavien soluseinämien määrää, mutta saadussa fenolisessa vaahdossa on yhä ohuita soluseinämiä ja aukkoja. Saman hakijan samanaikaisesti vireillä olevassa hakemuksessa on kyse menetelmästä, jossa vaahdotettava fenolinen hartsiseos vaahdotetaan ja kovetetaan, samalla kun vaahdotus- ja kovetusseos pidetään paineenalaisena. Tämä menetelmä pienentää suuresti puhjenneiden soluseinämien määrää, mutta saadussa fenolisessa vaahdossa voi yhä olla huomattava määrä puhjenneita soluseinämiä tai se voi olla menettänyt paisutusaineen ennen soluseinämien kovettamista ja soluseinämät voivat olla ohuita ja aukkoisia.

Muut yritykset, jotka ovat tähdänneet fenolisten vaahtojen

lämmönjohtavuuden parantamiseen, ovat perustuneet erityisesti modifioitujen fenolisten resolien tai pinta-aktiivisten aineiden kehittämiseen tai tiettyjen lisäaineiden käyttämiseen vaahdotettavassa fenolisessa resoliseoksessa. Mikään näistä menetelmistä ei ole ollut kaupallisesti menestyksellinen. Kts. esimerkiksi D'Allessandro US-patentti 3,389,094; Bunclark et al. US-patentti 3,821,337; Moss et al. US-patentti 3,968,300; Moss US-patentti 3,876,620; Papa US-patentti 4,033,010; ja Gusmer US-patentti 4,303,758. Esillä olevan keksinnön tavoitteena on siten tuoda esiin entistä parempi umpisoluinen fenolinen vaaho, jonka soluseinämissä ei ole puhkeamia tai aukkoja.

Tämän keksinnön tavoitteena on edelleen tuoda esiin entistä parempi umpisoluinen fenolinen vaaho, jonka lämmönjohtavuus alussa on alhainen ja lisääntyy vain vähän, jos lainkaan, ajan kuluessa, vaikuttamatta haitallisesti fenolisen vaahdon haurauteen, puristuslujuuteen tai palamisominaisuuksiin.

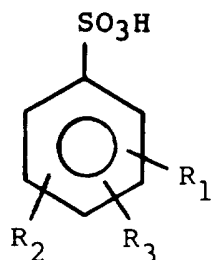
Tämän keksinnön tavoitteena on tuoda esiin parempien fenolisten vaahtojen valmistukseen tarkoitettu seos ja menetelmä.

Muut tämän keksinnön tavoitteet ja edut ovat ilmeisiä ammattimiehille seuraavasta kuvauksesta ja piirustuksista.

Esillä oleva keksintö käsittää parannetun vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen, joka sisältää ainakin 5 paino-% vettä, vesipitoista fenoliformaldehydi-resolia, pinta-aktiivista ainetta, paisutusainesta ja happokatalyyttiä, jolla on tunnusomaista se, että fenoliformaldehydi-resolissa formaldehydin moolisuhde fenoliin on noin 1,7:1 - noin 2,3:1 ja jonka keskimääräinen (paino) molekyylipaino on yli noin 800, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino yli noin 350 ja dispersiivisyys yli noin 1,7, ja että happokatalyytti on vedetön aryyli-sulfonihappo, jonka pKa on alle noin 2,0 ja jota happoa käytetään vähintään 6 paino-% seoksesta.

Keksinnön kohteena on myös menetelmä valmistaa edellä kuvattua vaahtoa, jolle menetelmälle on tunnusomaista se, että käytetään fenoliformaldehydiresolia, jossa formaldehydin moolisuhde fenoliin noin noin 1,7 : 1 - noin 2,3 : 1 ja jonka keskimääräinen (paino) molekyylipaino on yli noin 800, edullisesti 950 - 1500, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino on yli noin 350 ja dispersiivisyys yli noin 1,7, edullisesti 1,8 - 2,6, ja että happokatalyytti on vedetön aryylisulfonihappo, jonka pKa on alle noin 2,0 ja jonka hapon määrä on vähintään 6 paino-% seoksesta.

Tämän keksinnön kriittillinen tunnusmerkki on tiettyjen vedettömien akryylisulfonihappojen käyttö happamana kovetuskatalyyttinä. Keksinnössä hyödyllisiä vedettömiä aryylisulfonihappokatalyyttejä ovat ne aryylisulfonihapot, joiden pKa on alle noin 2,0 ja jotka sopivat hyvin yhteen fenolisen resolin kanssa ja jotka alentavat resolin yhteensopivuutta veden kanssa niin paljon, että tämä estää sekä puhkeamisen että aukkojen muodostumisen vaahdon soluseinämiin. Eräät näistä hyödyllisistä vedettömistä aryylisulfonihappokatalyyteistä voidaan esittää seuraavalla kaavalla:



jossa R₁, R₂ ja R₃ on toisistaan riippumatta valittu ryhmästä, johon kuuluvat H, 1-6-hiiliatomiset alemmat alkyyliryhmät, NH₂, SO₃H, halogeeni ja polaarittomat ryhmät, ja jossa kaavassa ryhmissä R₁, R₂ ja R₃ olevien hiiliatomien summa on alle 12. Eräitä muita hyödyllisiä vedettömiä aryylisulfonihappoja ovat naftaleenisulfoni- ja substituoitu naftaleenisulfoni-hapot. Parhaana pidettyjä katalyyttejä ovat ne, joissa R₁, R₂ ja R₃ on valittu ryhmästä, johon kuuluvat

H ja 1-3-hiiliatomiset alemmat alkyyliryhmät. Tämän keksinnön piiriin kuuluu myös vedettömien aryylisulfonihappojen seosten käyttö, ja itse asiassa parhaana pidetty katalyytti on tolueenisulfonihapon ja ksyleenisulfonihapon yhdistelmä. Huomionarvoista on, että edellä oleva kaava ei kata kaikkia tämän keksinnön mukaisia happoja ja että kaikki edellisen kaavan kattamat hapot eivät kuulu tähän keksintöön. Keksintöön kuulumisen kriteerinä on, että happo on vahva happo, jonka pKa on alle noin 2,0 ja että se muuttaa fenolisen resolin yhteensopivuutta veden kanssa niin paljon, että tämä estää aukkojen muodostumisen soluseinämiin.

Tämän keksinnön toinen kriittinen tunnusmerkki on entistä paremman vesipitoisen fenolisen resolin käyttö vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen ja fenolisen vaahdon valmistamiseen. Vesipitoinen fenoliformaldehydi-resoli on oleellisesti fenoli-formaldehydi-kondensaatiopolymeeri, jossa formaldehydin moolisuhde fenoliin on noin 1,7:1 - noin 2,3:1, parhaiten noin 1,75:1 - noin 2,25:1 ja kaikkein parhaiten noin 2:1. Geeli-permeaatiokromatografialla (GP-kromatografia) määritetty keskimääräinen (paino) molekyylipaino on vähintään 800 ja parhaiten noin 950 - 1500. Resolin GP-kromatograafisesti määritetty keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino on myös vähintään 350 ja parhaiten noin 400 - noin 600 ja dispergoitavuus on suurempi kuin 1,7, parhaiten noin 1,8 - 2,6. Nämä ominaisuudet omaavat fenoliformaldehydi-resolit voidaan prosessoida tämän keksinnön mukaisesti yhtenäisellä ja toistettavalla tavalla umpisoluisiksi fenolisiksi vaahdoiksi, joiden k-alkuarvot ovat 0,10 - 0,13, puristuslujuudet 1,4 - 2,5 kp/cm² ja tiheydet 24 - 80 kg/m³. Vaahdolla on myös erinomaiset tulenkestävyydet.

Tämä parannettu vesipitoinen fenoliformaldehydi-resoli voidaan valmistaa käyttämällä mitä tahansa vesipitoisten fenolisten resolien valmistukseen tunnettua standardimenetelmää. Vesipitoisten fenolisten resolien parhaana pidetyssä valmistus-

menetelmässä saatetaan erittäin väkevä vesipitoinen fenoli (yli 88 painoprosenttia) reagoimaan erittäin väkevän formaldehydin (yli 85 painoprosenttia) kanssa, kun mukana on alkalista katalyyttiä hieman suuremmassa konsentraatiossa kuin tavallisesti käytetään fenolisten resolien valmistuksessa. Parhaana pidetyssä menetelmässä formaldehydi lisätään erittäin tai jatkuvatoimisesti fenolisen ja alkalisen katalyytin seokseen kondensaatioreaktion ensimmäisen osan aikana.

Seuraavissa piirustuksissa samat numerot tarkoittavat samoja osia.

Kuviot 1A ja 1B havainnollistavat kaaviollisesti ja osittain poikkileikkauksena oleellisesti suljettuja muotteja, joita käytetään laboratoriossa fenolisen vaahtoon valmistamiseen.

Kuvio 2 esittää kaaviollisesti ja sivulta leikattuna tyypiltään kaksihilinaista laitetta, jolla jatkuvatoimisesti valmistetaan fenolista vaahtoa.

Kuvio 3 on kaaviollinen osaleikkaus pitkin kuvion 2 viivaa III-III.

Kuvio 4 on kaaviollinen poikkileikkaus pitkin kuvion 3 viivaa IV-IV.

Kuvio 5 on kaaviollinen poikkileikkaus pitkin kuvion 3 viivaa V-V.

Kuviot 6 - 35 ovat SEM-kuvia (scanning electron photomicrograph), jotka esittävät tyypillisten tämän keksinnön mukaisten fenolisten vaahtojen soluja ja soluseinämiä. Kaikki SEM-kuvat ovat 400-kertaisia suurennuksia, ellei toisin ole mainittu.

Edellä mainittiin, että fenolisten vaahtojen käyttö lämmön-

eristyksessä, erityisesti kattoihin, seiniin ja putkiin, on erittäin toivottavaa fenolisille vaahdoille ominaisten erinomaisten tulenkesto-ominaisuuksien vuoksi. Tähänastisilla fenolisilla vaahdoilla on kuitenkin yleensä riittämättömät k-alkuarvot tai ne eivät kykene säilyttämään ajan kuluessa alhaista k-arvoa. Vaahdotetun materiaalin lämmöneristyskyky voidaan arvioida lämmönjohtavuuden tai k-arvon avulla. Jonkin tietyn eristysaineen lämmönjohtavuus tai k-arvo mitataan ASTM-menetelmällä C-518 (Revised) ja sen yksikkö on tyypillisesti BTU/tuuma/tunti/neliöjalka/°F. Mitä alhaisempi k-arvo on, sitä parempi on tämän materiaalin eristysteho. Lisäksi, mitä kauemmin vaahto voi säilyttää alhaisen k-arvon, sitä parempi on materiaalin eristysteho.

Alhaisella k-arvolla tarkoitetaan k-arvoa, joka on oleellisesti pienempi kuin 0,22, joka on suurin piirtein ilman k-arvo. Alhaisella k-alkuarvolla tarkoitetaan k-arvoa, joka on oleellisesti alle 0,22 mitattuna sen jälkeen, kun aluksi valmistetun vaahdon vesipitoisuus on saavuttanut tasapainon, yleensä 5 päivän kuluessa. Tämän keksinnön mukaisen fenolisen vaahdon k-arvojen on havaittu alenevan muutaman ensimmäisen päivän aikana fenolisen vaahdon vesipitoisuuden tasapainoittuessa ympäristön kanssa. Sen jälkeen k-arvo pysyy oleellisesti vakiona ajan kuluessa. Tämän keksinnön mukaisten, ASTM-menetelmällä mitattujen fenolisten vaahtojen k-alkuarvot ovat alle 0,15 ja yleensä välillä 0,10 - 0,13. Eräiden tämän keksinnön mukaisen parhaana pidetyn suoritusmuodon mukaisesti valmistettujen vaahtojen k-arvot olivat pienempiä kuin 0,10 mitattuna erittäin alhaisessa vesipitoisuudessa. Tämä alhainen k-arvo säilyy ajan kuluessa ja k-arvo kasvaa vain vähän tai ei lainkaan.

Keksinnön mukaisista fenolisista resoleista valmistettujen fenolisten vaahtojen kokonaistiheydet (so. mukaanlukien vaahdon kuori) ovat yleensä välillä noin 24 - 80 kg/m³ ja parhaiten välillä noin 32 - noin 64 kg/m³ ja ydintiheydet

(so. ilman vaahdon kuorta) välillä noin 24 - noin 72 kg/m³, parhaiten välillä noin 32 - noin 56 kg/m³. Fenoliset vaahdot ovat oleellisesti umpisoluisia vaahtoja (so. eivät oleellisesti sisällä puhjenneita soluja), jotka yleensä sisältävät vähintään 90 - 95 % umpisoluja ja tyypillisesti yli 95 % umpisoluja, mitattuna esimerkiksi ilmapyknometrillä ASTM-menetelmällä D-2865-70 (1976).

Fenolisen vaahdon k-arvo liittyy suoraan vaahdotettavan fenolisen resolisoidoksen kykyyn vangita paisutusaine vaahdotus- ja kovetusvaiheiden aikana ja pidättää paisutusaine ajan kuluessa. Fenolisen vaahdon lämmönjohtavuus liittyy suoraan pidättyneen kaasun lämmönjohtavuuteen. Fenolisen vaahdon, johon on pidättynyt vain ilmaa, k-arvon voidaan olettaa olevan noin 0,22. Fenolisen vaahdon, johon on jäänyt fluorihiilivetyä, k-arvon voidaan olettaa lähenevän pidättyneen fluorihiilivedyn lämmönjohtavuutta. Kaupallisten fluorihiilivetyjen k-arvot ovat noin 0,10. Erinomaisen fenolisen vaahdon k-arvo on siten noin 0,10 ja ne säilyttävät tämän k-arvon ajan kuluessa. Tämän keksinnön mukaisilla fenolisilla vaahdoilla on tällaiset k-arvot ja ne säilyttävät k-arvot ajan kuluessa.

Edellä mainittiin, että tekniikan tason mukaisen fenolisen vaahdon yleensä huonon k-arvon uskotaan johtuvan kahdesta pääsyyistä. Toinen syy on paisutusaineen häviäminen ennenkuin soluseinämät ovat muodostuneet niin vahvoiksi, että ne vangitsevat paisutusaineen. Toinen syy on soluseinämien puhkeaminen vaahdotuksen aikana. Edellä mainittiin myös, että ajan kuluessa tapahtuvan lämmöneristysarvon huononemisen uskotaan johtuvan monista pienistä aukoista, joita on soluseinämissä, ja lämpörasituksen aiheuttamasta ohuiden soluseinämien halkeilemisesta.

Soluseinämien puhkeamisen pääsyy on paisutusaineen laajenemisen aiheuttama paine fenolisen vaahdon muodostamisen aikana.

Fenolisten vaahtojen kaupallisessa valmistuksessa normaalisti käytetyissä lämpötiloissa (so. 52 - 66°C) paisutusaineen vaahdottamisen ja kovettamisen aikana kohdistama paine on suurempi kuin minkä soluseinämät voivat kestää, erityisesti vaahdotuksen ja kovettamisen alkuvaiheissa. Fenolisten vaahtojen, jotka on valmistettu käyttämällä alan aikaisempia resoleja, soluseinämät eivät voi kestää kovin paljon painetta ennenkuin vaahdotus on tapahtunut loppuun ja tapahtuu oleellista kovettumista. Lisäksi alan aikaisemmissa fenolisissa resoleissa eksoterminen lämmönkehitys on liian voimakas (yli 93°C) ja liian nopea, jolloin saavutetaan korkeat painohuiput ennenkuin soluseinämät ovat riittävän vahvoja kestämaan paineet. Laajeneva paisutusaine puhkaisee siten solut ennenkuin ne ovat riittävästi kovettuneet, mikä johtaa lämmönjohtavuusominaisuuksiltaan epätyytyttävään vaahtoon. Samanaikaisessa patenttihakemuksessa on esitetty menetelmä, jolla estetään soluseinämien puhkeaminen vaahdottamisen ja kovettamisen aikana. Tässä menetelmässä säilytetään vaahdottamisen ja kovettamisen aikana paine vaahdotettavien fenolisten resoliseosten pintoja vasten.

Toinen syy soluseinämien puhkeamiseen on veden mukanaolo vaahdotettavassa fenolisessa resoliseoksessa, erityisesti veden mukanaolo katalyyttijärjestelmässä. Vaahdotettavassa fenolisessa resoliseoksessa, erityisesti katalyytissä, olevan veden aiheuttama soluseinämien puhkeaminen ei ole niin voimakasta kuin puhkeaminen, joka johtuu siitä, että vaahtoseokseen ei kohdistu pidättävä voima, joka on suuruusluokaltaan vähintään yhtä suuri kuin vaahtoseoksen aiheuttama paine, eikä yhtä voimakas kuin puhkeaminen, joka johtuu siitä, että käytetään resolia, jonka eksoterminen lämmönkehitys on liian suuri ja liian nopea. Siitä huolimatta veden aiheuttama puhkeaminen on niin voimakasta, että se vaikuttaa haitallisesti fenolisen vaahton k-arvoon. Tämän keksinnön mukaisen vedettömän aryyliisulfonihapon käyttö estää veden aiheuttaman soluseinämien puhkeamisen. Vaikkakin nämä menetelmät osaltaan estävät soluseinämien puhkeamista, ne eivät

estä oleellisesti kaikkien soluseinämien puhkeamista, ellei myös käytetä tämän keksinnön mukaisia fenoliresoleja.

Paisutusaineen häviäminen, ennenkuin soluseinämät ovat muodostuneet niin vahvoiksi, että ne pidättävät laajenevan paisutusaineen, johtuu kahdesta toisistaan riippuvasta tekijästä. Ensiksikin alan aikaisemmat resolit ovat erittäin reaktiivisia. Kun näihin resoleihin lisätään niin suuret määrät hapanta kovettamisainetta, että se riittää vaahdottamaan ja kovettamaan resolin kohtuullisessa ajassa, nämä resolit kehittävät lämpöä erittäin nopeasti ja lämpöluvut nousevat oleellisesti yli 93°C . Tämä nopea ja korkea eksotermisen lämmön muodostuminen ajaa pois suurimman osan paisutusaineesta, ennenkuin soluseinämät ovat riittävästi muodostuneet ja kykenevät vangitsemaan paisutusaineen. Tuloksena on fenolinen vaaho, jonka soluihin on jäänyt vain pieni määrä paisutusainetta. Lisäksi nopealla ja suurella lämmönkehityksellä on myös taipumus puhkaista soluseinämät jopa vastavoiman läsnäollessa. Toiseksi, alan aikaisemmilla resoleilla on alhaiset viskositeettiominaisuudet, erityisesti, kun ne on formuloitu vaahdotettaviksi seoksiksi pinta-aktiivisten aineiden, paisutusaineiden ja happokatalyyttien kanssa. Koska vaahdotettavan seoksen lämpötila nousee nopeasti vaahdotuksen alkuvaiheessa, hartsin viskositeetti alenee voimakkaasti eikä kasva ennenkuin tapahtuu oleellista resolin ristisitoutumista. Viskositeetiltaan alhaisesta hartsista muodostetut soluseinämät eivät kykene vangitsemaan ja pidättämään paisutusainetta ennenkuin on tapahtunut oleellista kovettumista. Siten suuri osa paisutusaineesta häviää ennenkuin soluseinämät ovat riittävän vahvoja ja näin saadaan fenolinen vaaho, joka sisältää vain vähän tai ei lainkaan siihen jäänyttä paisutusainetta.

Soluseinämien, jotka ovat hyvin ohuita ja jotka halkeilevat lämpörasituksen alaisina, muodostuminen johtuu myös resoleista, joiden lämmönkehitys on liian nopea ja suuri ja joilla

on liian alhainen viskositeetti. Edellä mainittiin, että vaahdotettavan seoksen lämpötila nousee vaahdotus- ja kovettumisreaktioiden alkuvaiheissa, jolloin fenolisen hartsin viskositeetti alenee tai ei ainakaan kasva merkittävästi ennenkuin tapahtuu merkittävää ristiksiteutumista. Kunnes fenolisen hartsin viskositeetti huomattavasti kasvaa, on soluseinämät muodostavalla fenolihartsilla taipumus tänä aikana valua. Valumiseen liittyy vähitellen tapahtuva soluseinämien oheneminen ja solujen välisten siltojen paksuneminen. Jos tapahtuu liian paljon valumista ennenkuin soluseinämät ovat riittävästi kovettuneet, saadut soluseinämät ovat hyvin ohuita. Lisäksi paisutusaine helposti puhkaisee ohuet soluseinämät ja ne halkeavat helposti korkeiden lämpötilojen, kuivumisen tai normaalin laajenemisen ja supistumisen vaikutuksesta.

Puhkeamia sisältävien soluseinämien muodostamisen uskotaan johtuvan vaahdotettavassa fenolisessa resoliseoksessa olevasta vedestä. Erityisesti sitä pahentaa happamassa kovetuskatalyytissä oleva vesi. Vesipitoisella fenolisella resolilla on tietty yhteensopivuus veden kanssa. Vaahdotus- ja kovettamisvaiheiden aikana vesipitoinen fenolinen resoli ristiksiteoutuu ja muuttuu veden kanssa yhteensopivasta resolistä jonkin verran huonommin veden kanssa yhteensopivaksi vaahdoksi. Kun vesipitoinen fenolinen resoli muuttuu vaahdottamisen ja kovettamisen aikana tilasta, jossa se on veden kanssa yhteensopiva, tilaan, jossa sen yhteensopivuus veden kanssa on oleellisesti pienempi, se poistaa vettä. Soluseinämien puhkeamat johtuvat tästä veden poistumisesta vesipitoisesta fenolisesta resolistä sen ristiksiteoutuessa vaahdotuksen ja kovettamisen aikana. Erityisesti on havaittu, että veden mukanaolo katalyyttijärjestelmässä on erityisen haitallista ja lisää merkittävästi soluseinämissä löydettävien aukkojen lukumäärää. Lisäksi tämän keksinnön mukaisesti on havaittu, että veden mukanaolo katalyytissä aiheuttaa joidenkin solu-

seinämien puhkeamisen, mutta että puhkeamisen pääsyy on pidättävän voiman puuttuminen muotissa ja erittäin ekso-termisten fenolisten resolien käyttö.

Esillä olevan keksinnön mukainen seos ja menetelmä tuottaa umpisoluluista fenolista vaahtoa, joka pidättää paisutusaineen, ei oleellisesti sisällä puhjennaita soluseinämiä, on soluseinämiltään paksua ja vahvaa eikä sisällä soluseinämissä puhkeamia. Esillä olevan keksinnön mukaisella fenolisella vaahdolla on siten hyvä k-alkuarvo, joka ei oleellisesti kasva ajan kuluessa. Fenolisella vaahdolla on myös hyvä puristuslujuus, tiheys, murenevuus ja muut ominaisuudet, jotka ovat toivottavia fenolisesta vaahdosta tehdyssä eristetuotteessa. Esillä olevan keksinnön mukaisella seoksella ja menetelmällä on myös mahdollista valmistaa fenolista vaahtoa, jolla on nämä ominaisuudet johdonmukaisesti ja toistuvasti.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti voidaan soluseinämien puhkeamista suuresti pienentää vaahdottamisen ja kovettamisen aikana suorittamalla vaahdottaminen ja kovettaminen sellaisissa olosuhteissa, että vaahdottamisen ja kovettamisen aikana vaahton pintoja vasten pidetään paine, joka on yli noin $0,21 \text{ kp/cm}^2$ suurempi kuin ilmakehän paine. Tämä toteutetaan vaahdottamalla ja kovettamalla oleellisesti suljetussa muotissa, joka kestää yli noin $0,21 \text{ kp/cm}^2$ ilmakehän painetta suuremmat paineet. Vertaamalla kuvioita 34 ja 35 kuvioon 9 voidaan havaita, kuinka tärkeää on käyttää oleellisesti suljettua muottia, joka kykenee aiheuttamaan yli noin $0,21 \text{ kp/cm}^2$ ilmakehän painetta suuremman paineen.

Kuvioiden 34 ja 35 fenolinen vaahto valmistettiin käyttämällä esillä olevan keksinnön mukaisia, parhaana pidettyjä fenolisia resoleja ja katalyyttejä mutta ei painetta. Kuvioista 34 ja 35 voidaan helposti havaita, että suurin osa fenolisen vaahton soluseinämistä on puhjennut. Paisutusaineen laajene-

minen on työntänyt nämä soluseinämät puhki. Koska suurin osa soluseinämistä oli puhjennut, fenolinen vaahto ei pidättänyt fluorihiilivety-paisutusainetta ja siten fenolisella vaahdolla on huono k-arvo. Kuvioiden 34 ja 35 fenolisen vaahton k-arvo oli 0,22.

Sen sijaan kuvion 9 mukainen fenolinen vaahto valmistettiin käyttämällä oleellisesti suljettua muottia, joka oli rakennettu kestävänsä yli $1,05 \text{ kp/cm}^2$ ilmakehän painetta korkeamman paineen. Kuvioiden 34 ja 35 ja kuvion 9 fenolisen vaahton välinen ainoa ero on suljetun muotin käyttäminen. Kuten voidaan havaita, paisutusaine ei ole puhkaissut kuvion 9 fenolisen vaahton soluja. Kuvion 9 fenolisen vaahton k-alkuarvo oli 0,14 ja k-arvot 30 ja 150 päivän kuluttua vastaavasti 0,117 ja 0,117. Edellisestä on ilmeistä, että vaahtotus- ja kovettamistapahtuman aikana on välttämätöntä pitää positiivinen pidättävä paine, jotta paisutusaine ei puhkaisisi soluseinämiä. Tarvittava pidätyspaineen suuruus riippuu vaahtoavan seoksen muodostamasta paineesta ja soluseinämien kyvystä pidättää paisutusaine ilman pidätyspainetta. Kehittyneen paineen suuruus riippuu sellaisista tekijöistä kuin paisutusaineen määrä ja tyyppi, happokatalyytin määrä, resolin määrä ja valinnaisten lisäaineiden määrä ja tyyppi. Tämän keksinnön mukaisen katalyytin ja resolin käyttämisellä muodostettu paine on yleensä välillä $0,21 - 0,7 \text{ kp/cm}^2$ yli ilmakehän paineen. Tämän keksinnön mukaisen vaahtoavan seoksen soluseinämät eivät kestä näitä paineita puhkeamatta. Vaahtotettavaan seokseen pidetään siten kohdistettuna pidätyspaine. Jotta oltaisiin varmalla puolella, on suositeltavaa, että esillä olevan keksinnön mukaisen vaahton valmistuksessa käytetyt muotit on rakennettu kestävänsä yli $1,05 \text{ kp/cm}^2$ paineita.

Vaikkakin paineen käyttö voi estää solujen puhkeamisen, fenolisilla vaahtoilla, jotka on valmistettu käyttämällä vain painetta, on yleensä k-arvo, joka voi aluksi olla hyvä, mutta joka huononee ajan kuluessa. Kuvioiden 25,

26 tai 30 fenolisia vaahtoja katsomalla voidaan havaita, että niissäkin soluissa, jotka eivät ole puhjenneet, on soluseinämissä suuri joukko pieniä aukkoja tai halkeamia. Fluorivety-paisutusaine voi näiden aukkojen ja halkeamien läpi diffundoitua ajan kuluessa pois fenolisesta vaahdosta ja tulla korvatuksi ilmalla ja/tai vedellä, mikä näin nostaa k-arvoa.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti on havaittu, että soluseinämien aukkojen määrää voidaan merkittävästi pienentää ja itse asiassa niistä voidaan oleellisesti päästä eroon käyttämällä vaahdotus- ja kovettamiskatalyytteinä tiettyjä vedettömiä aryylisulfonihappoja. Tässä yhteydessä tarkoitettuna nimitys "soluseinämät" käsittää sillat, jotka ovat muodostuneet kohtiin, joissa soluseinämät liittyvät yhteen. Tämä keksintö poistaa myös aukot näistä silloista. Vedettömän aryylisulfonihapon käytetty määrä on yleensä suurempi kuin mitä tarvitaan pelkästään fenolisen vaahdon reaktion katalysoimiseen.

Haluamatta sitoutua mihinkään teorioihin, uskotaan tämän keksinnön mukaisten vedettömien aryylisulfonihappojen toimivan seuraavalla tavalla. Tässä keksinnössä hyödylliset vedettömät aryylisulfonihapot ovat vahvoja orgaanisia happoja, jotka erittäin helposti katalysoivat fenolisen resolin reaktion kertapolymeeriksi. Vaahdotettavissa fenolisissa resoliseoksissa vedettömien aryylisulfonihappojen yhteensopivuus veden kanssa on alhainen ja yhteensopivuus hartsin kanssa erittäin suuri. Kun vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen valmistamisen aikana vedettömiä aryylisulfonihappoja ja vettä sisältävää fenolista resolia sekoitetaan keskenään hyvin, nämä hapot muuttavat nopeasti resolin ja veden yhteensopivuutta ja alkavat välittömästi hylkiä vettä resolista ennenkuin tapahtuu oleellista vaahdottumista ja kovettumista. Saatua vaahto ei tällöin oleellisesti sisällä soluseinämissä aukkoja. Koska vedetön aryylisulfonihappo on vaahdotus- ja kovetus-

katalyytti, vesi poistuu fenolisesta resolista vaahdotus- ja kovettumisreaktioiden alkaessa. Vedettömän aryylisulfonihapon uskotaan poistavan vettä vesipitoisesta resolista aikaisemmin ja nopeammin kuin vesipitoisen resolin ristisitoutuminen vaahdotus- ja kovettumisreaktion aikana vapauttaa vettä. Vedetön aryylisulfonihappo ei poista kaikkea vettä vesipitoisesta fenolisesta resolista, mutta sen uskotaan poistavan vettä niin paljon ja niin nopeasti, että ristisitoutumisreaktio ei vapauta fenoliseen resoliin jäänyttä vettä niin suuria määriä, että tämä aiheuttaa puhkeamia tai aukkoja vaahdotuksen ja kovettamisen aikana.

Välttämätöntä on myös, että aryylisulfonihapot ovat oleellisesti vedettäviä, so. ne sisältävät vähemmän kuin noin 0,3 painoprosenttia vapaata vettä ja parhaiten alle 0,5 painoprosenttia vapaata vettä. Jos aryylisulfonihapot sisältävät vapaata vettä, ne eivät riittävän tehokkaasti poista vettä vesipitoisesta fenolisesta resolista eivätkä poista itse katalyytin vettä. Vaahdottamisen ja kovettamisen aikana vettä on siten mukana liian paljon ja seurauksena on fenolinen vahto, joka sisältää soluseinämissä puhkeamia tai aukkoja. Nimityksellä "vapaa vesi" tarkoitetaan vettä, joka ei ole sitoutunut katalyyttimolekyyleihin. Esimerkiksi tolueenisulfonihappoa on saatavissa monohydraattina. Tolueenisulfonihappo-monohydraatti vähentää puhkeamia fenolisen vaahdon soluseinämissä. Kuitenkin, jos mukana on lisävettä, hydra-toituneet aryylisulfonihapot eivät toimi. Hydratoidut aryylisulfonihapot eivät myöskään ole suositeltuja, koska ne eivät ole yhtä tehokkaita kuin vedettömät aryylisulfonihapot. Monohydratoidut aryylisulfonihapot ovat myös yleensä kiteisiä ja niitä on vaikeampi sekoittaa tasaisesti vaahdotettavaan fenoliseen resoliseokseen.

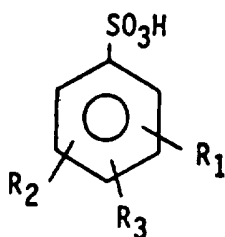
Kaikkien vedettömien aryylisulfonihappojen avulla ei voida välttää sekä veden aiheuttamia puhkeamia että aukkoja soluseinämissä. Esillä olevassa keksinnössä ovat hyödyllisiä

vain vedettömät aryylisulfonihapot, jotka ovat riittävän happamia, so. pKa-arvo on alle noin 2,0 (ja joilla on samalla sellainen faasisuhde veden ja fenolisen resolin kanssa, että vedetön aryylisulfonihappo pienentää niin paljon fenolisen resolin yhteensopivuutta veden kanssa, että vesipitoisesta resolistä poistuu niin paljon vettä, että soluseinämiin ei muodostu puhkeamia ja aukkoja. Kun vedettömiä aryylisulfonihappoja, joilla on tämä ominaisuuksien yhdistelmä, sekoitetaan perin pohjin vesipitoisen fenolisen resolin kanssa, ne välittömästi poistavat vettä fenolisesta hartseista ennenkuin tapahtuu oleellista vaahtoamista ja kovettumista, jolloin saatu vaahto ei oleellisesti sisällä soluseinämissä veden aiheuttamia puhkeamia ja aukkoja. Poisajettu vesi päättyy vaahton soluihin, ja koska kovetettu vaahto jonkin verran sopii yhteen veden kanssa, tämä vesi diffundoituu pois vaahdosta, kun vaahto kuivataan tasapainotilaan. Koska vedetön aryylisulfonihappo on vaahtotus- ja kovetuskatalyytti, vesi joutuu poistetuksi vesipitoisesta fenolisesta resolistä vaahtotus- ja kovetusreaktioiden hyvin aikaisessa vaiheessa eikä sitä ole niin paljon resolissa, että se aiheuttaa aukkoja. Vedetön aryylisulfonihappo-katalyytti ei poista kaikkea vettä vesipitoisesta fenolisesta resolistä, mutta kuitenkin niin paljon, että soluseinämissä ei esiinny veden aiheuttamia puhkeamia ja aukkoja.

Vaikkakin aryylliset sulfonihapot ovat geneettisenä luokkana yleisesti tunnettuja fenolisten vaahtojen vaahtotus- ja kovetuskatalyyttejä, kaikki nämä aryylisulfonihapot eivät toimi, edes täysin vedettömässä tilassa. Tehokkaita ovat vain ne vedettömät aryylisulfonihapot, jotka ovat erittäin happamia ja joilla siihen yhdistyneenä on tarvittu resoli/vesi/vedetön happo-faasisuhde. Esimerkiksi fenolisulfonihappo on yleisesti tunnettu aryylisulfonihappo, jota on vuosia käytetty fenolisen vaahton vaahtottamiseen ja kovettamiseen. Täysin vedetönkään fenolisulfonihappo ei toimi esillä olevassa keksinnössä, koska sillä ei ole vaadittuja ominaisuuksia

yhteensopimisten suhteen. Polaarisen hydroksyyli-ryhmän uskotaan antavan fenolisulfonihapolle liian suuren yhteensopivuuden veden kanssa. Tuloksena oleva resoli/vesi/fenolisulfonihappo-faasisuhde on sellainen, että fenolisulfonihappo ei poista vettä vesipitoisesta resolistä riittävän nopeasti ja/tai riittävän paljon, jolloin saadun vaahdon soluseinämissä on puhkeamia ja aukkoja. Samalla tavalla alkyylisulfonihapot ovat vahvoja happoja, joita vuosia on käytetty fenolisten resolien kovettamiseen. Vedettömät alkyylisulfonihapot eivät kuitenkaan kykene riittävästi muuttamaan resolin yhteensopivuutta veden kanssa.

Eräät hyödylliset vedettömät aryylisulfonihappokatalyytit, joilla on vaadittu happamuus ja samalla kyky muuttaa resolin ja veden yhteensopivuutta, voidaan esittää seuraavalla kaavalla:



jossa R_1 , R_2 ja R_3 on toisistaan riippumatta valittu ryhmästä, johon kuuluvat H, 1-6-hiiliatomiset alemmat alkyyliryhmät, NH_2 , SO_3H , halogeeni ja polaarittomat ryhmät ja joissa hiiliatomien summa ryhmissä R_1 , R_2 ja R_3 on alle 12. Eräitä muita hyödyllisiä vedettömiä aryylisulfonihappoja ovat naftaleenisulfonihappo ja substituoidut naftaleenisulfonihapot. Hyvänä pidettyjä katalyyttejä ovat ne, joissa R_1 , R_2 ja R_3 on toisistaan riippumatta valittu vedystä ja 1-3-hiiliatomisista alemmista alkyyliryhmistä. Kaikkein parhaina pidettyjä katalyyttejä ovat tolueenisulfonihappo ja ksyleenisulfonihappo, erityisesti näiden kahden hapon yhdistelmä. Huomionarvoista on, että edellä oleva kaava ei kata kaikkia tämän keksinnön mukaisia happoja ja että kaikki edellä olevan kaavan mukaiset hapot eivät kuulu keksintöön. Keksintöön sisällyttämisen kriteerinä on, että hapon pKa on alle noin

2,0 ja että se muuttaa niin paljon vesipitoisen fenolisen resolin yhteensopivuutta veden kanssa, että aukkojen ja puhkeamien muodostuminen soluseinämiin estyy.

Tämän keksinnön mukaisesti on myös mahdollista lisätä rajallisia määriä muita happoja, erityisesti vedettömässä muodossa, vedettömiin aryylisulfonihappoihin edellyttäen, että tällaiset lisähapot eivät estä vedetöntä aryylisulfonihappoa muuttamasta vesipitoisen resolin yhteensopivuutta veden kanssa niin paljon, että sekä aukkojen että puhkeaminen muodostuminen soluseinämiin estyy. Tällaisista hapoista, joita voi olla mukana rajoitettuja määriä, esimerkkejä ovat fosforihappo, rikkihappo, metaanisulfonihappo ja etaanisulfonihappo. Esimerkiksi rajoitetut määrät fosforihappoa tai boorihappoa voivat parantaa fenolisen vaahdon palonhidastamisominaisuuksia ja pilaantumisen esto-ominaisuuksia. Vaahdottumista ja kovettumista voidaan lisäksi nopeuttaa lisäämällä pieniä määriä rikkihappoa.

Minkä tahansa tietyn vedettömän aryylisulfonihapon soveltuvuus tässä keksinnössä, kun halutaan pienentää sekä veden aiheuttamien aukkojen että puhkeaminen määrää fenolisten vaahtojen soluseinämissä tai poistaa ne, voidaan helposti määrittää. Ensiksi valmistetaan tässä yhteydessä kuvatus, parhaana pidetyn menetelmän mukaisesti seos käyttämällä vesipitoista fenolista resolia, pinta-aktiivista ainetta ja paisutusainetta. Sen jälkeen 84 osaa seoksesta vaahdotetaan ja kovetetaan käyttämällä 16 osaa arvioitavaa vedetöntä aryylisulfonihappoa. Saadun vaahdon soluseinämät tutkitaan pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Jos soluseinämissä ei ole oleellisesti veden aiheuttamia puhkeamia ja aukkoja, katalyytti on hyödyllinen tässä keksinnössä; jos kuitenkin soluseinämät sisältävät aukkoja, katalyytti ei sisälly tähän keksintöön. Testivaahtoa valmistettaessa on mahdollista lisätä valinnaisia lisäaineita. Eri ainesosien määriä voidaan jonkin verran muuttaa, mutta ne on suositeltavaa pitää tässä yhteydessä esitetyissä,

suositelluissa rajoissa.

Vedettömän aryylisulfonihappokatalyytin käytön tärkeys voidaan ymmärtää vertaamalla kuvioiden 25, 26, 27 ja 28 fenolisia vaahtoja. Kuvioiden 25, 26, 27 ja 28 fenoliset vaahtot valmistettiin käyttämällä parhaana pidettyä fenolista resolia ja suorittamalla reaktio edellä kuvatuissa painerajoissa; katalyytti sisälsi kuitenkin vettä vastaavasti 10 painoprosenttia, 5 painoprosenttia ja 2 painoprosenttia. Kuviot 25, 26 ja 27 osoittavat selvästi, että saatu fenolinen vaahto sisältää soluseinämissä monia aukkoja ja joitakin puhkeamia. Nämä soluseinämät mahdollistavat fluorihiilivety-paisutusaineen vuotamisen ajan kuluessa ja korvaantumisen ilmalla. Ne mahdollistavat myös, että vaahto absorboi vettä. Tämä nostaa ajan kuluessa johtokyvyn k-arvoa, jolloin lämmön-eristysteho huononee. Sen sijaan kuvion 26 fenolinen vaahto tehtiin käyttämällä esillä olevan keksinnön mukaista aryyli-sulfonikatalyyttiä. Kuvion 28 fenolinen vaahto ei oleellisesti sisällä puhkeamia eikä aukkoja. Kuvion 28 vaahton k-alkuarvo oli 0,120, kun taas kuvioiden 25, 26 ja 28 vaahtojen k-alkuarvot olivat 0,22.

Kuvion 11 vaahto ei oleellisesti sisällä aukkoja, mutta monet sen soluseinämistä ovat puhjenneet. Kuvion 11 vaahto valmistettiin käyttämällä fenolista resolia, jonka eksoterminen lämmönkehitys on liian suuri ja liian nopea. Kuvioiden 11 ja 9 vaahton vertaaminen havainnollistaa, kuinka tärkeää on käyttää juuri esillä olevan keksinnön mukaista fenolista resolia.

Toinen tärkeä esillä olevan keksinnön osa on, että käytetään tiettyä vesipitoista fenolista resolia. Sellaisen fenolisen vaahton valmistamiseksi, joka ei sisällä puhjenneita soluseinämiä ja joka on pidättänyt fluorihiilivety-paisutusaineen, on välttämätöntä käyttää tämän keksinnön mukaista fenolista resolia. Vedettömiä aryylisulfonihappoja käytetään yleensä määriä, jotka ovat välillä noin 6 - 20 painoprosenttia

koko vaahdotettavasta fenolisesta resoliseoksesta. Aryylisulfonyhapot ovat erittäin hyviä tämän reaktion katalyyttejä ja vesipitoisten fenolisten resolien vaahdottamiseen ja kovettamiseen niitä voidaan käyttää pienempiä määriä kuin mitä on tarpeen tämän keksinnön mukaisesti. Kun niitä käytetään tämän keksinnön mukaisia määriä yhdessä tavanomaisten, kaupallisesti saatavissa olevien vesipitoisten fenolisten resolien kanssa, eksotermiset lämmönkehitykset vaahdotusreaktiossa ovat liian suuria ja liian nopeita ja vaahdotettavan fenolisen resolin vaahtoviskositeetti on liian alhainen, jolloin fluorihiilivety-paisutusaine poistuu ilmakehään ennenkuin solut ovat muodostuneet niin paljon, että ne pidättävät fluorihiilivety-paisutusaineen. Tämä aiheuttaa myös sen, että soluseinämiä puhkeaa oleellinen määrä. Siten on toivottavaa saada vesipitoinen fenolinen resoli, joka voidaan katalysoida suurilla määrillä vedetöntä aryylisulfonyhappoa ilman, että reaktio on liian voimakas ja liian nopea ja että fluorihiilivety-paisutusaine kiehuu pois tai että soluseinämät puhkeavat. Tämän keksinnön mukainen vesipitoinen fenolinen resoli on tällainen resoli.

Esillä olevan keksinnön mukainen vesipitoinen fenolinen resoli on parempi kuin aikaisemmat vesipitoiset fenoliset resolit. Alalla on yleisesti tunnettua katalysoida emäksen avulla fenolin ja formaldehydin kondensoituminen vesiliuoksessa niin, että muodostuu nestemäisiä kondensaatteja, joita yleisesti kutsutaan resoleiksi. Kuten tässä yhteydessä on tarkasteltu ja on yleisesti tunnettua, kovettuvat vesipitoiset fenoliset resolit helposti molekyylipainoltaan suuremmiksi, ristisitoutuneiksi kertahartseiksi. Kovettumisreaktio on erittäin eksoterminen ja happamet aineet nopeuttavat sitä suuresti. Alan aikaisemmat vesipitoiset resolit voidaan yhdistää paisutusaineiden, pinta-aktiivisten aineiden ja happamen kovetuskatalyytin ja valinnaisten lisäaineiden kanssa vaahdotettavaksi seokseksi, joka voidaan vaahdottaa ja kovettaa fenoliseksi vaahdoksi. Alan aikaisemmilla reso-

leilla on kuitenkin yleensä kaksi haittaa; niiden eksotermisen lämmönkehitys on liian suuri ja liian nopea ja niillä on liian alhainen viskositeetti. Ensiksikin alan aikaisemmat resolit, kun niiden kanssa käytetään hapanta katalyyttiä niin suuri määrä, että se riittää vaahdottamaan ja kovettamaan seoksen kohtuullisessa ajassa, muodostavat liian paljon ja liian nopeasti lämpöä. Tämän johdosta joko saadun vaahdon soluseinämät puhkeavat tai paisutusaine virtaa pois ennenkuin soluseinämät ovat niin vahvoja, että ne pidättävät paisutusaineen. Kummassakin tapauksessa saadaan fenolinen vaahto, jolla on huono k-alkuarvo. Toiseksi alan aikaisempien resolien viskositeetti on liian alhainen, erityisesti formuloituna vaahdotettaviksi seoksiksi. Alhainen viskositeetti mahdollistaa paisutusaineen pakenemisen ennenkuin soluseinämät ovat niin vahvoja, että ne pidättävät paisutusaineen, ja fenolisen resolin valumisen vaahdotettavista soluseinämistä väleihin, jolloin saadaan hyvin ohuita soluseinämiä, jotka normaalikäytön aikana halkeilevat. Tämä johtaa myös fenoliseen vaahtoon, jolla on epätyytyttävät lämmöneristysominaisuudet.

Sen sijaan tämän keksinnön mukaisella vesipitoisella fenolisel-la resolilla ei ole edellä mainittuja haittoja. Kun nämä resolit formuloidaan vaahdotettaviksi seoksiksi ja kovetetaan käyttämällä niin suuri määrä happoa kuin tarvitaan seoksen vaahdottamiseen ja kovettamiseen kohtuullisessa kaupallisessa ajassa, ne eivät kehitä lämpöä liian nopeasti tai liian paljon. Tämän keksinnön mukaiset parhaana pidetyt vaahdotettavat fenoliset resoliseokset saavuttavat maksimipaineen yleensä noin 2 - 3 minuuttia vedettömän aryyllisulfonihapon lisäämisen jälkeen. Tämän jakson aikana saavuttavat vaahtoseokset noin $74 - 79^{\circ}\text{C}$ lämpötilan. Tämän jakson aikana lämpötila ei milloinkaan ylitä 88°C . Tämän jakson aikana muodostunut maksimipaine on tavallisesti $0,28 - 0,42 \text{ kp/cm}^2$ yli ilmakehän paineen ja yleensä ei milloinkaan enempää kuin $0,70 \text{ kp/cm}^2$ yli ilmakehän paineen. Näin voidaan valmistaa fenolisia vaahtoja, jotka ovat vanginneet oleellisesti

kaiken paisutusaineen ja joissa on soluseinämät, jotka eivät ole puhjenneet. Lisäksi vaahdotettavien resoliseosten viskositeetit ovat riittävän korkeita vangitsemaan paisutusaineen alkuvaiheiden aikana, eivätkä seokset merkittävästi valu, jolloin muodostuu vahvempia ja paksumpia soluseinämiä.

Tämän keksinnön mukainen vesipitoinen fenolinen resoli on oleellisesti fenoli-formaldehydi-kondensaatiopolymeeri, jossa formaldehydin moolisuhte fenoliin on noin 1,7:1 - noin 2,3:1, parhaiten noin 1,75:1 - noin 2,25:1 ja kaikkein parhaiten noin 2:1. Fenolisen resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino on vähintään noin 800 ja parhaiten noin 950 - 1500. Fenolisella resolilla on myös keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino vähintään noin 350, parhaiten noin 400 - 600 ja dispergoitavuus yli 1,7, parhaiten noin 1,8 - 2,6. Tämän keksinnön mukainen fenolinen resoli voi olla useamman kuin yhden resolin seos, jos saatu resoliseos täyttää vaaditut ominaisuudet.

Tämän keksinnön mukaiset vesipitoiset fenoli-formaldehydi-resolit valmistetaan saattamalla halutut moolisuhteet fenolia ja formaldehydiä reagoimaan emäksisen katalyytin läsnäollessa, kunnes saadulla fenolisella resolilla on haluttu molekyylipaino ja dispergoitavuus. Reaktio voidaan suorittaa käyttämällä mitä tahansa alalla aikaisemmin yleisesti tunnettuja menetelmiä. Fenolia, formaldehydiä ja katalyyttiä voidaan esimerkiksi laittaa halutut moolimäärät reaktoriin ja saattaa reagoimaan, kunnes saavutetaan halutut molekyylipainot. Vaihtoehtoisesti reaktoriin voidaan laittaa yksi tai kaksi ainesosaa ja lisätä reaktioseokseen loput ainesosat ajan kuluessa. Vesipitoisen fenolisen resolin parhaana pidetyssä valmistusmenetelmässä reaktoriin lisätään fenoli ja emäksinen katalyytti ja formaldehydi annostellaan erittäin tai jatkuvatoimisesti kondensointireaktion alkuvaiheen aikana. Fenolisen hartsin valmistusmenetelmä ei ole kriittinen, jos fenoli ja formaldehydi kondensoidaan halutussa moolisuhteessa ja tuotteilla

on halutut ominaisuudet molekyylipainon ja dispergoitavuuden suhteen.

Edellä mainittiin, että fenolisessa resolissa on formaldehydin moolisuhteen fenoliin oltava noin 1,7:1 - 2,3:1. Jos suhde on suurempi kuin 2,3:1, niin saatu fenolinen vaahto voi sisältää jäljelle jäänyttä vapaata formaldehydiä ja aiheuttaa hajuongelman. Lisäksi moolisuhteissa yli 2,3:1 saadaan fenolisia resoleja, joissa lämmönkehitys on liian hidas ja käsittelyviskositeetti on liian korkea. Fenolisilla vaahdoilla, jotka on valmistettu resoleista, joiden moolisuhde on yli 2,3:1, on myös taipumus olla liian hauraita ja niillä on huono puristuslujuus. Jos moolisuhde on pienempi kuin 1,7:1, niin resolilla on liian alhainen viskositeetti, mikä johtaa ohuihin soluseinämiin. Fenoliset resolit, joissa moolisuhde on pienempi kuin 1,7:1, ovat myös erittäin eksotermisiä, mikä vaikeuttaa paisutusaineen vangitsemista ja soluseinämien puhkeamisen estämistä. Näistä resoleista tehdyt fenoliset vaahdot kutistuvat myös liian paljon.

Fenolisen resolin keskimääräisen (paino) molekyylipainon on oltava yli noin 800, parhaiten välillä 950 ja 1500. Jos keskimääräinen (paino) molekyylipaino on pienempi kuin noin 800, fenolinen hartsi on liian reaktiivinen eikä riittävän viskoosinen. Fenolisissa resoleissa, joissa keskimääräiset (paino) molekyylipainot ovat pienempiä kuin 800, paine- ja lämmönkehityshuiput ovat kummatkin liian nopeita ja korkeita. Nämä resolit saavuttavat myös tämän jakson aikana eksotermisen lämpötilan, joka on yli 93°C. Tämä nopea ja voimakas lämmönkehitys saa monet soluseinämät puhkeamaan ja fluorihiihlivety-paisutusaineen häviämään ennenkuin solut ovat muodostuneet. Lisäksi fenolisista hartseista, joiden keskimääräiset (paino) molekyylipainot ovat pienempiä kuin 800, saadaan vaahdotettavia fenolisia resoliseoksia, joiden viskoosisuus on liian pieni muodostamaan vahvoja, paksuja soluseinämiä. Fenolisella hartsilla on taipumus vaahdottamisen ja kovettamisen alkuvaiheissa valua soluseinämistä siltoihin,

jolloin muodostuu ohuita soluseinämiä. Laajeneva paisutusaine puhkaisee helposti ohuet soluseinämät, jotka halkeilevat helposti kuivattaessa ja käytön aikana.

Keskimääräisen (paino) molekyylipainon yläraja määräytyy käytännön syistä. Resolit, joiden molekyylipainot ovat yli 1500, ovat usein hyvin viskoosisia ja varsin vaikeasti käsiteltäviä. Niistä voidaan kuitenkin tehdä hyväksyttäviä vaahtoja.

Fenolisten resolien keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino on suurempi kuin noin 350, parhaiten noin 400 - 600, ja dispergoitavuus on yli noin 1,7, parhaiten välillä 1,8 ja 2,6. Jos keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino on alle 350 tai dispergoitavuus on alle noin 1,7, niin fenolisella resolilla on liian alhainen viskositeetti. Fenolinen resoli on lisäksi liian reaktiivinen, so. sen lämmönkehitys on liian suuri ja liian nopea. Paisutusaine on vaikea vangita ja soluseinämien puhkeaminen on vaikeasti estettävissä. Näistä resoleista tehdyillä fenolisilla vaahtoilla esiintyy myös kutistumisongelma ja niillä on ohuet soluseinämät. Jos keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino on suurempi kuin noin 600 tai dispergoitavuus on yli 2,6, resolit ovat usein liian viskoosisia käsitellä ja ne reagoivat liian hitaasti. Nämä ylärajat määräytyvät käytännön syistä. Resoleista, joissa on näitä rajoja suuremmat keskimääräiset (lukumäärä) molekyylipainot ja dispergoitavuudet, voidaan tehdä hyväksyttäviä vaahtoja.

Tämän keksinnön mukaisissa fenolisissa resoleissa voi vapaan formaldehydin pitoisuus olla noin 7 painoprosenttiin asti resolistä ja vapaan fenolin pitoisuus noin 7 painoprosenttiin asti. Vapaata formaldehydiä ja fenolia on parhaiten alle noin 4 painoprosenttia. Liian suuri määrä formaldehydiä voi aiheuttaa hajuongelman. Vapaa formaldehydi ja fenoli vaikuttavat lisäksi vesipitoisen fenolisen resolin ja vaahtotettavien seosten reaktiivisuuteen ja viskositeettiin.

Esillä olevan keksinnön mukaisten fenolisten resolien viskositeetti on yleensä noin 1000 senttipoisea - noin 20.000 senttipoisea 16-prosenttisessa vedessä 25°C:ssa. Viskositeetti on parhaiten välillä noin 6000 ja 10.000 senttipoisessa. Viskositeetti ei ole kriittinen tekijä niin kauan kuin moolisuhteen, molekyylipainot ja dispergoitavuus ovat edellä esitetyt. On mahdollista valmistaa fenolisia resoleja, joilla on edellä mainitut viskositeetit mutta ei vaadittuja molekyylipainoja ja dispergoitavuutta. Tällaiset resolit eivät sisälly esillä olevaan keksintöön. Resolit, joiden viskositeetit ovat edellä mainitulla alueella, erityisesti suositellulla alueella, ovat toivottavia, koska ne voidaan tavanomaisella laitteistolla helposti formuloida yhtenäisiksi vaahdotettaviksi fenolisiksi resoliseoksiksi.

Fenolin käytön lisäksi voidaan fenoli korvata noin 10 % asti muilla fenolisilla yhdisteillä. Esimerkkejä muista sopivista fenolisista yhdisteistä ovat resorsinoli; katekoli; orto-, meta- ja para-kresolit; ksylenolit; etyyllifenolit; p-tert.butyyllifenoli ja vastaavat. Voidaan käyttää myös kaksiytimisiä fenolisia yhdisteitä. Parhaana pidetyt fenoliset resolit sisältävät pääasiassa itse fenolia ja vain pienehköt määrät, jos lainkaan, muita fenolisia yhdisteitä.

Formaldehydin käytön lisäksi formaldehydi voidaan korvata noin 10 % asti muilla aldehydeillä. Esimerkkejä muista sopivista aldehydeistä ovat glyoksaali, asetaldehydi, kloraali, furfuraali ja bentsaldehydi. Parhaana pidetyt fenoliset resolit sisältävät pääasiassa itse formaldehydiä ja vain pienehköt määrät, jos lainkaan, muita aldehydejä. Tässä yhteydessä käytettynä nimitys fenolinen resoli käsittää resolit, jotka sisältävät pienehköjä määriä muita fenolisia yhdisteitä kuin fenoli ja/tai pienehköjä määriä muita aldehydejä kuin formaldehydi.

Fenoli-komponentti lisätään reaktoriin tavallisesti vesiliuok-

sena. Fenolin konsentraatio voi olla välillä noin 50 painoprosenttia - noin 95 painoprosenttia. Liuoksia, jotka sisältävät alle 50 painoprosenttia, voidaan käyttää, mutta saatu reaktioseos on hyvin laimea ja siten tarvitaan pidempi reaktioaika, jotta saataisiin molekyylipainoltaan haluttu resoli. Mahdollista on myös käyttää puhdasta fenolia; puhtaan fenolin käyttämisellä ei kuitenkaan saavuteta mitään etua verrattuna vesipitoisiin fenolisiin liuoksiin, joissa konsentraatiot ovat yli noin 85 painoprosenttia. Parhaana pidetyssä menetelmässä käytetään väkeviä fenoliliuoksia, joissa pitoisuus on 88 painoprosenttia tai enemmän.

Formaldehydikomponentti lisätään kondensointireaktioon konsentraatioissa noin 30 - noin 97 painoprosenttia. Liuoksia, jotka sisältävät alle noin 30 painoprosenttia formaldehydiä, voidaan käyttää, mutta saatu reaktioseos on hyvin laimea ja siten tarvitaan pidempi reaktioaika halutun molekyylipainon saavuttamiseen. Parhaana pidetyssä menetelmässä käytetään väkeviä formaldehydilähteitä, joiden konsentraatio on yli 85 painoprosenttia. Parhaana pidetyssä menetelmässä käytetään formaldehydin lähteenä paraformaldehydiä.

Fenolin ja formaldehydin kondensaatio katalysoidaan emäksellä. Yleensä käytetyt emäksiset katalyytit ovat alkali- ja maa-alkalimetallihydroksideja, -karbonaatteja, -bikarbonaatteja tai -oksideja; kuitenkin myös muita emäksisiä yhdisteitä voidaan käyttää. Esimerkkejä hyödyllisistä katalyyteistä ovat litiumhydroksidi, natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi, bariumhydroksidi, kalsiumoksidi, kaliumkarbonaatti ja vastaavat. Tavallisesti käytettyjä katalyyttejä ovat natriumhydroksidi, bariumhydroksidi ja kaliumhydroksidi. Parhaana pidetyssä menetelmässä käytetään kaliumhydroksidia.

Vaikkakin fenolin ja formaldehydin moolisuhteet ovat kriittisiä, muut kondensaatioreaktion parametrit, kuten aika, lämpötila, paine, katalyytin konsentraatio, reaktiokompo-

nenttien konsentraatio ja vastaavat eivät ole kriittisiä. Näitä parametrejä voidaan säätää niin, että saadaan fenolista resolia, jolla on haluttu molekyylipaino ja dispergoitavuus. Huomionarvoista on, että parhaana pidetyssä menetelmässä fenolin, formaldehydin ja katalyytin konsentraatiot ovat erittäin tärkeitä.

Fenolin ja formaldehydin reaktio suoritetaan tavallisesti lämpötiloissa välillä noin 50-150°C. Parhaana pidetty reaktio-lämpötila-alue on noin 70 - noin 95°C. Huomionarvoista on, että reaktioaika riippuu lämpötilasta.

Reaktiopaine voi vaihdella laajoissa rajoissa ilmakehän paineesta noin 6 ilmakehän paineeseen. Reaktio voidaan suorittaa myös alipaineessa.

Katalyytin konsentraatio voi olla välillä noin 0,005 - noin 0,10 moolia emästä fenolimoolia kohti. Alue on parhaiten noin 0,005 - noin 0,03. Kaikkein parhaimpana pidetyssä menetelmässä katalyytin konsentraatio on noin 0,010 - noin 0,020 moolia emästä fenolimoolia kohti.

Kondensaatioreaktion aika riippuu käytetystä lämpötilasta, reaktiokomponenttien konsentraatioista ja katalyytin määrästä. Reaktioaika on yleensä vähintään 6 tuntia mutta ei enempää kuin 20 tuntia. Huomionarvoista on, että reaktio kestää, kunnes fenolisella resolilla on haluttu molekyylipaino ja dispergoitavuus.

Reaktion päättämisaika voidaan varmistaa määrittämällä edellä esitetyllä tavalla molekyylipainot ja dispergoitavuus; tämä on kuitenkin aikaa vievää ja määritysten tulosten saamiseen kuluu aikaa. Keksinnön mukaisesti on havaittu, että kuplaviskositeetin ja molekyylipainojen ja dispergoitavuuden välillä on voimakas korrelaatio tietyillä moolisuhteilla ja käyttöparametreilla. Esimerkiksi parhaana

pidetyssä kaupallisessa menetelmässä, jossa valmistetaan resolia, jonka moolisuhde on 2:1 ja jossa käytetään väkevää fenolia, väkevää formaldehydiä ja suuria katalyyttimääriä, on havaittu, että 60 sekunnin kuplaviskositeetti korreloi molekyylipainojen ja dispergoitavuuksien kanssa suositelluilla alueilla. Siten on mahdollista käyttää kuplaviskositeettia merkkinä haluttujen molekyylipainojen ja dispergoitavuuden saavuttamisesta; todelliset molekyylipainot ja dispergoitavuus ovat kuitenkin yhä määrääviä. Lisäksi, jos moolisuhteisiin tai prosessin käyttöparametreihin tehdään muutoksia, on näissä olosuhteissa määritettävä kuplaviskositeetin korrelaatio molekyylipainoihin ja dispergoitavuuteen.

Koska kondensaatioreaktio on emäksen katalysoima, saatu fenolinen resoli on alkalista. Fenolisen resolin pH-arvo on suotavaa säätää välille noin 4,5 - 7,0, parhaiten 5,0 - 6,0, jotta estettäisiin kondensaatioreaktioiden jatkuminen. Resolin pH säädetään lisäämällä happoa tai happoa muodostavaa yhdistettä. Käyttökelpoisista hapoista ovat esimerkkejä suolahappo, rikkihappo, fosforihappo, etikkahappo, oksaalihappo ja muurahaishappo. Parhaana pidetty happo on muurahaishappo.

Fenoliformaldehydi-resoli saadaan vesiliuoksena, joka sisältää noin 25 - noin 95 painoprosenttia resolia. Lopullinen konsentraatio riippuu siitä, paljonko vettä on tuotu reaktiokomponenttien ja katalyyttien, joita yleensä käytetään vesiliuoksina, mukana. Lisäksi kondensaatioreaktion sivutuotteena muodostuu vettä. Parhaana pidetyssä menetelmässä on saadun fenolisen resolin konsentraatio yleensä noin 80 - 90 painoprosenttia. Fenolinen resoli voidaan säätää helposti haluttuun vesipitoisuuteen strippaamalla normaaliin tapaan alipaineissa ja alhaisissa lämpötiloissa. Tämän keksinnön mukaista fenoliformaldehydi-resolia valmistettaessa fenoli ja formaldehydi saatetaan reagoimaan emäksisen katalyytin läsnäollessa, kunnes resolilla on haluttu molekyylipaino ja dispergoitavuus. Tämän jälkeen säädetään vesipitoisen resolin pH ja vesipitoisuus.

resoli jäädytetään noin 20°C:een. Jos vesipitoisen resolin, jonka pH on säädetty, molekyylipaino on liian alhainen, sitä voidaan edelleen vahvistaa, kunnes haluttu molekyylipaino on saavutettu. pH-säädettyjen resolien vahvistaminen molekyylipainon lisäämiseksi on alalla tunnettua. Kuitenkin, koska tällainen vahvistaminen on hidasta verrattuna emäksen katalysoimaan reaktioon, on toivottavaa saattaa fenoli ja formaldehydi reagoimaan ja vahvistumaan heti haluttuun molekyylipainoon ennen pH-arvon säätämistä ja jäädyttämistä.

Esillä olevan keksinnön mukaisen fenolisen vaahdon valmistusmenetelmässä esillä olevan keksinnön mukaiset vaahdotettavat fenoliset resoliseokset laitetaan oleellisesti suljettuun muottiin ja seoksen annetaan vaahdottua ja kovettua tässä muotissa samalla kun muotin paine pidetään yli noin 0,21 kp/cm^2 yli ilmakehän paineen. Vaahdotettava fenolinen resoliseos sisältää tämän keksinnön mukaista tiettyä vesipitoista fenolista resolia ja vedetöntä aryylisulfonihappo-katalyyttiä, joka poistaa veden, vaahdottaa ja kovettaa seoksen. Muottiin lisätty vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen määrä riippuu fenolisen vaahdon halutusta tiheydestä jne., mutta kaikissa tapauksissa se on niin suuri, että se riittää kehittämään muotin seinämiä vastaan vähintään yli noin 0,21 kp/cm^2 paineen yli ilmakehän paineen.

Vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen eri komponentit voidaan sekoittaa yhteen missä tahansa järjestyksessä edellyttäen, että saatu seos on yhtenäinen. Huomionarvoista on kuitenkin, että parhaana pidetty vedetön aryylisulfonihappo-katalyytti saa vaahdotettavan seoksen vaahtoamisen alkamaan muutamassa sekunnissa sen jälkeen, kun se on sekoitettu fenolisen resolin kanssa ja vaahdotettava seos saavuttaa maksimipaineen muutamassa minuutissa. Katalyytin tulisi siten olla viimeinen komponentti, joka lisätään vaahdotettavaan fenoliseen resoliseokseen. Parhaana pidetyssä jatkuvatoimisessa menetelmässä osa komponenteista voidaan esisekoittaa ennenkuin

ne annostellaan sekoituslaitteeseen. Edellä esitetyistä syistä katalyytin tulisi kuitenkin olla viimeinen sekoituslaitteeseen tuleva ainesosa.

Vedetön aryylisulfonihappo voidaan lisätä kiinteänä tai nesteenä. Nestemäiset hapot ovat suositeltuja, koska niitä on helpompi käsitellä kaupallisissa sekoituslaitteissa. Vedettömät katalyytit voidaan myös lisätä liuoksina, suspensioina tai emulsioina orgaanisissa liuottimissa, kuten glyseriinissä tai glykolissa. Liuokset, suspensiot tai emulsiot eivät ole suositeltuja, koska niiden mukana tulee lisäkomponentteja, jotka voivat vaikuttaa fenolisen vaahdon ominaisuuksiin ja koska niillä on taipumus alentaa järjestelmän reaktiivisuutta.

Keksinnön eräs normaalisti laboratoriossa käytetyssä suoritusmuodossa tuodaan vaahdotettava fenolinen resoliseos jäykkään, suljettuun muottiin, kuten on havainnollistettu esimerkiksi kuvioissa 1A ja 1B. Vaahdotettava fenolinen resoliseos laajenee aluksi oleellisesti ilmakehän paineessa. Vaahdotettavan seoksen paisuessa se täyttää muotin ja kehittää paineen muotin seiniä vasten. Muotti on suunniteltu niin, että se kestää yli $1,05 \text{ kp/cm}^2$ paineet yli ilmakehän paineen.

Seuraavassa viitataan kuvioihin 1A ja 1B. Muotti käsittää ylälevyn 1, pohjalevyn 2, sivuseinät 3 ja päätyseinät 4. Saranat 5 pitävät sivuseinät 3 ja toisen päätyseinän 4 yhdessä. Suljetussa tilassa pitävät pultit 6 ja siipimutterit 7 ylälevyn ja pohjalevyn ja sivuseinät paikallaan. Yli $1,05 \text{ kp/cm}^2$ suuruisen paineen estämiseksi on vaahdotus- ja kovettamisvaiheiden aikana lisäksi muotin kehän ympärille kiinnitetty joukko C-puristimia 8. Muotti on myös varustettu painemuuntimella 9, joka mittaa muotin paineen, ja lämpöparilla 1, joka mittaa muotin lämpötilan. Laboratoriomuotin käyttö on jäljempänä kuvattu yksityiskohtaisemmin. Muotin kokoa voidaan vaihdella muuttamalla seinien ja pohjien kokoja.

Toisessa keksinnön mukaisessa suoritusmuodossa, jossa käytetään parhaana pidettyä jatkuvatoimista valmistustekniikkaa, fenolinen vaahto muodostetaan kaksinauhaisessa puristintyyppisessä laitteessa, joka on yleisesti kuvattu kuvioissa 2 - 5. Tämän keksinnön mukaisen vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen ainesosat annostellaan halutuissa suhteissa sopivaan sekoituslaitteeseen (ei esitetty) ja levitetään sen jälkeen alemmalle päällystysmateriaalille 25, kuten ohuen alumiinikerroksen sisältämälle pahville, lasimatolle, jäykälle alustalle, kuten lastulevyllä tai vinyylikuorelle. Tämä materiaali poistetaan säiliöstä (ei esitetty) ja sitä liikutetaan alemman kuljettimen 12 avulla pitkin pöytää 29. Tämän keksinnön mukainen vaahdotettava fenolinen resoliseos levitetään sopivan jakolaitteen 30 avulla, joka liikkuu edestakaisin alemman päällystysmateriaalin 25 liikesuuntaan nähden poikittain, vaikkakin voidaan käyttää myös mitä tahansa sopivaa laitetta, joka jakaa seoksen tasaisesti, kuten monivirtauksista sekoituspäätä tai suutinsarjaa. Vaahdotettavan seoksen kulkiessa eteenpäin se vaahtoa ja tulee kosketukseen ylemmän päällystysmateriaalin 27 kanssa ja ohjataan telojen 22 ja 23 avulla kohtaan, jossa vaahdotettava seos on hyvin varhaisessa laajenemisvaiheessa. Kun vaahdotettava seos aluksi laajenee oleellisesti ympäristön ilmakehän paineessa, se johdetaan kovettumistilaan 28, jonka muodostavat ylemmän kuljettimen 11 alaosa, alemman kuljettimen 12 yläosa ja kaksi sivukiskoiksi kutsuttua kiinteitä, jäykkää sivuseiniä. Näitä sivuseiniä ei ole esitetty kuviossa 2, mutta sen sijaan kuviossa 3 viite-numeroilla 41 ja 42. Ylemmän kuljettimen 11 etäisyys alemmasta kuljettimesta 12 määrää vaahdon paksuuden. Ylempää kuljetinta 11 voidaan liikuttaa minkä tahansa sopivan nostolaitteen (ei esitetty) avulla kohtisuorassa alempaan kuljettimeen 12 nähden, jota sen sijaan ei voida nostaa tai alentaa. Kun ylempää kuljetinta 11 nostetaan tai alennetaan, se liikkuu kuviossa 3 esitetyllä tavalla kiinteiden jäykkien sivuseinien 41 ja 42 välissä. Nämä seinät ovat aivan ylemmän kuljettimen 11 sivujen vieressä. Kuljettimen pinnat, jotka

tulevat kosketukseen ylemmän ja alemman päällystysmateriaalin kanssa, muodostuvat useasta painelevystä 13 ja 14, jotka on kiinnitetty kuljettimeen jäykän kiinnityslaitteen 21 avulla. Painelevyjä voidaan haluttaessa lämmittää kuuman ilman avulla, joka johdetaan piirustuksissa esittämättömien ilmakeinavien avulla ylempään ja alempaan kuljettimeen ja kierrätetään niiden sisällä.

Ylemmän ja alemman päällystyspaperin kanssa samanaikaisesti ohjataan kovettumistilaan telojen 45 ja 46 ohjaustankojen 47 ja 50 tapaisten laitteiden avulla sivupaperit 43 ja 44, kuten on esitetty kuviossa 3. Nämä sivupaperit sisältävät vaahdon irrottavaa materiaalia, kuten ohuen polyetyleenikalvon. Kukin näistä ohjaustangoista on asetettu juuri kovettumistilan 28 eteen siten, että sivupaperit 43 ja 44 menevät osittain ylemmän ja alemman päällystysmateriaalin päälle ennen joutumistaan kosketukseen sivuseinien 41 ja 42 kanssa, kuten on esimerkiksi havainnollistettu kuviossa 4. Sivupapereiden 43 ja 44 tullessa kosketukseen sivuseinien 41 ja 42 kanssa ne litistyvät kuviossa 5 esitetyllä tavalla.

Kun vaahto on paisunut niin, että se täyttää kovettamistilan, painelevyt 13 ja 14, kuten kuviossa 2, ja sivuseinät 41 ja 42, kuten kuviossa 3, estävät sen paisumisen edelleen. Vaahdon painelevyihin ja sivuseiniin kohdistama paine vaihtelee edellä kuvatulla tavalla, mutta tavallisesti se on välillä noin $0,21 - \text{noin } 1,05 \text{ kp/cm}^2$. Painelevyt 13 ja 14 ja sivuseinät 41 ja 42 on suunniteltu kestäväksi tällaiset paineet.

Prosessointiparametrejä, kuten vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen komponenttien määriä, seoksen virtausnopeutta jakolaitteesta ja kuljettimen nopeutta voidaan keksintöä toteutettaessa suuresti muuttaa niin, että saadaan tiheydeltään halutunlaista fenolista vaahtoa. Vaahdotettavaa seosta on käytettävä niin paljon, että vaahtoseos varmasti täyttää kovettamistilan ja aiheuttaa paineen tilan seiniä vasten. Kuljettimen nopeuden on oltava sellainen, että vaahtoseos

on varmasti muotissa ennenkuin täysi paisuminen on tapahtunut. Fenolisen vaahdon poistuttua kovettamistilasta poistetaan sivupaperit 43 ja 44, esimerkiksi telojen 48 ja 49 avulla, kuten on esitetty kuviossa 3. Vaahto voidaan leikata haluttuun pituuteen aiotusta käytöstä riippuen.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetty vaahdotettava fenolinen resoliseos sisältää tämän keksinnön mukaista vesipitoista fenolista resolia, fluorihiilivety-paisutusainetta, pinta-aktiivista ainetta ja tämän keksinnön mukaista katalysoivaa vedetöntä aryyllisulfonihappoa. Eri ainesosien suhteet on esitetty jäljempänä. Parhaana pidetyt seokset sisältävät myös pehmennintä ja formaldehydiä poistavaa ainetta.

Vaahdotettavissa fenolisissa resoliseoksissa olevan vesipitoisen fenolisen resolin määrä, jota käytetään keksinnössä muodostamaan oleellisesti umpisoluisia fenolisia vaahtoja, voi vaihdella laajoissa rajoissa edellyttäen, että sitä on niin paljon, että saadaan tiheydeltään ja puristuslujuudeltaan halutunlaista vaahtoa. Fenolisen resolin määrä vaahdotettavassa seoksessa on yleensä välillä noin 40 - noin 70 painoprosenttia seoksesta. Parhaana pidetty määrä on välillä noin 45 - 55 painoprosenttia vaahdotettavasta seoksesta. Fenolisen resolin painoprosentti on laskettu 100-prosenttisesti aktiivisesta fenolisesta resolista. Koska resoli on vesiliuoksessa, on resolin todellinen konsentraatio otettava huomioon laskettaessa, paljonko vesipitoista resoliliuosta tarvitaan vaahdotettavassa fenolisessa resoliseoksessa.

Mitä tahansa sopivaa paisutusainetta voidaan käyttää. Paisutusainetta valittaessa on muistettava, että fenolisen vaahdon k-arvo liittyy suoraan fenoliseen vaahtoon jääneen paisutusaineen k-arvoon. Vaikkakin n-pentaanin, metyleenikloridin, kloroformin ja hiilitetrakloridin tapaisia paisutusaineita

voidaan käyttää, ne eivät ole suositeltuja, koska niillä ei ole fluorihiilivety-paisutusaineiden erinomaisia lämmön-eristysominaisuuksia. Lisäksi fluorihiilivety-paisutusaineet eivät liukene fenoliseen vaahtoon eivätkä siten diffundoidu pois ajan kuluessa, kun taas eräillä edellä mainituilla paisutusaineilla on tietty yhteensopivuus fenolisen vaahton kanssa ja ne voivat siten diffundoitua ulos ajan kuluessa. Niitä voidaan kuitenkin käyttää yhdistelmänä suositeltujen fluorihiilivety-paisutusaineiden kanssa. Esimerkkejä sopivista fluorihiilivety-paisutusaineista ovat: diklooridifluorimetaani; 1,2-dikloori-1,1,2,2-tetrafluorimetaani; 1,1,1-trikloori-2,2,2-trifluorimetaani; trikloorimonofluorimetaani ja 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorimetaani. Paisutusaine on parhaiten kloorifluorihiilivety-paisutusaine. Paisutusaine voi olla yksi ainoa paisutusaine tai se voi olla tällaisten yhdisteiden seos. Käytettyjen fluorihiilivety-paisutusaineiden kiehumispisteet ilmakehän paineessa, so. absoluuttisessa paineessa 760 mmHg, ovat tavallisesti välillä -5 - noin $+55^{\circ}\text{C}$. Tyypillinen kiehumispiste ilmakehän paineessa on välillä noin 20 - noin 50°C . Parhaana pidetty paisutusaine on trikloorimonofluorimetaanin ja 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorimetaanin seos. Erityisen suositeltavaa on, että trikloorimonofluorimetaanin painosuhde 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorimetaaniin on seoksessa noin 1:1 - noin 1:3.

Paisutusainetta on vaahdotettavassa seoksessa yleensä määrä, joka muodostaa oleellisesti umpisoluista fenolista vaahtoa, jolla on alhainen k-alkuarvo. Paisutusaineen määrä voi vaihdella laajasti, mutta tavallisesti se on välillä noin 5 - noin 20 painoprosenttia vaahdotettavasta seoksesta. Tyypillinen paisutusaineen määrä on noin 5 - noin 15 painoprosenttia vaahdotettavasta seoksesta. Parhaana pidetty määrä on välillä noin 8 - noin 12 painoprosenttia.

Vaahdotettava fenolinen resoliseos sisältää myös pinta-aktiivista ainetta. Pinta-aktiivisella aineella tulisi

olla ominaisuuksia, jotka saavat sen tehokkaasti emulgoimaan vaahdotettavan seoksen fenolisen resolin, paisutusaineen, katalyytin ja valinnaiset lisäaineet. Hyvän vaahdon valmistamiseksi pinta-aktiivisen aineen tulisi alentaa pintajännitystä ja stabiloida vaahtosolut paisumisen aikana. Kaikkein hyödyllisimmiksi on havaittu ei-ionilliset, hydrolysoitumattomat silikoniglykoli-pinta-aktiiviset aineet, vaikkakin voidaan käyttää mitä tahansa pinta-aktiivista ainetta, jolla on edellä kuvatut ominaisuudet. Yksittäisiä esimerkkejä sopivista pinta-aktiivisista aineista ovat Union Carbide Corporation'in silikonipinta-aktiiviset aineet L-7003, L-5350, L-5420 ja L-5340 (jälkimmäistä pidetään parhaan) sekä General Electric Company'n silikonipinta-aktiivinen aine SF1188. Toinen käyttökelpoinen pinta-aktiivisten aineiden ryhmä on ei-ionilliset orgaaniset pinta-aktiiviset aineet, kuten alkyleenioksidien, kuten etyleenioksidin, propyleenioksidin ja niiden seosten kondensaatiotuotteet alkyyylifenolin, kuten nonyyylifenolin, dodekyyylifenolin ja vastaavien kanssa. Myös muita sopivia orgaanisia pinta-aktiivisia aineita tunnetaan, ja näitä ovat esimerkiksi US-patentissa 3,389,094 esitetyt aineet. Tämä patentti on tässä yhteydessä esitetty viitteenä orgaanisten pinta-aktiivisten aineiden osalta.

Toinen luokka sopivia pinta-aktiivisia aineita, joita mahdollisesti voidaan soveltaa tässä keksinnössä, ovat siloksaani-oksialkyleenikopolymeerit, kuten ne polymeerit, jotka sisältävät Si-I-C- sekä Si-C-sidoksia. Tyypilliset siloksaani-oksialkyleenikopolymeerit sisältävät siloksaaniosan, joka muodostuu toistuvista dimetyylisiloksiyksiköistä, jotka pääteasemassa ovat salvatut monometyylisiloksi- ja/tai trimetyylisiloksiyksiköillä, ja vähintään yhden polyoksi-alkyleeniketjun, joka muodostuu oksietyleeni- ja/tai oksipropyleeniyksiköistä, joiden päässä on orgaaninen ryhmä, kuten etyleeniryhmä. Yksittäisiä esimerkkejä sopivista siloksaani-oksialkyleeni-polymeereistä on löydettävissä US-patentissa 3,271,331, joka siloksaani-oksialkyleeni-

pinta-aktiivisten aineiden osalta on tässä yhteydessä mainittu viitteenä. Pinta-aktiivinen aine on valittava huolellisesti, koska eräät näistä vaikuttavat haitallisesti vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen viskositeettiin tai romahduttavat vaahdon ennen sen kovettumista.

Vaahdotettavassa seoksessa käytetty pinta-aktiivinen aine voi olla yksi ainoa pinta-aktiivinen aine tai näiden aineiden seos. Tässä keksinnössä pinta-aktiivista ainetta käytetään niin paljon, että se riittää muodostamaan hyvän emulsion. Pinta-aktiivisen aineen määrä on yleensä noin 0,1 - noin 10 painoprosenttia vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen painosta. Pinta-aktiivisen aineen tyypillinen määrä on noin 1 - noin 6 painoprosenttia seoksesta. Parhaana pidetty pinta-aktiivisen aineen määrä on noin 2 - noin 4 painoprosenttia seoksesta.

Pinta-aktiivinen aine voidaan sekoittaa erikseen fenolisen resolin, paisutusaineen ja katalyytin kanssa vaahdotettavaksi fenoliseksi resoliseokseksi tai se voidaan sekoittaa fenolisen resolin tai paisutusaineen kanssa ennenkuin se sekoitetaan muiden komponenttien kanssa. Vaihtoehtoisesti osa pinta-aktiivisesta aineesta voi olla esisekoitettu fenolisen resolin kanssa ja osa voidaan esisekoittaa paisutusaineen kanssa. Suositeltavaa on, että noin 1/3 pinta-aktiivisesta aineesta esisekoitetaan fluorihiilivety-paisutusaineen kanssa ja 2/3 esisekoitetaan fenolisen resolin kanssa.

Vaikkakin veden uskotaan olevan pääsyy soluseinämien aukkoihin ja osaltaan edistävän soluseinämien puhkeamista, veden mukanaolo on välttämätöntä. Ensiksikin on erittäin vaikeaa ja kallista valmistaa fenolista resolia, joka sisältää vettä hyvin vähän tai ei lainkaan. Lisäksi vedettömät fenoliset resolit, joilla on keksinnön mukaisten resolien ominaisuudet, ovat erittäin vaikeasti käsiteltäviä. Ne ovat erittäin viskoosisia ja vaikeasti formuloitavissa vaahdotettaviksi seoksiksi. Lisäksi

reaktion eksotermisyyttä on vaikeaa kontrolloida ilman vettä. Vaahdotettavassa fenolisessa resoliseoksessa tarvitaan siten vettä fenolisen resolin ja vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen viskositeetin säätämiseen sellaiseksi, että tämä on suotuisa fenolisten vaahtojen valmistamisen kannalta. Lisäksi vesi toimii tarpeellisena lämpökaivona ja osaltaan auttaa säätämään eksotermistä vaahdotus- ja kovettamisreaktiota. Suurin osa vedestä on vesipitoisessa fenolisessa resolissa, vaikkakin hyvin rajoitettuja määriä vettä voidaan siirtää fluorivety-paisutusaineessa tai pinta-aktiivisessä aineessa. Vedettömässä aryylisulfonihappo-katalyytissä saa olla vain rajoitettuja määriä vettä. Vaahdotettava fenolinen resoliseos sisältää vähintään noin 5 % vettä. Yli 20 % vesikonsentraatioita tulisi välttää, koska edes parhaana pidetty katalyytti ei voi poistaa niin paljon vettä, että puhkeamia ja aukkoja ei oleellisesti muodostu, kun vaahdotettavassa seoksessa on alussa näin paljon vettä. Parhaana pidetty määrä on noin 7 - noin 16 painoprosenttia. Edellä mainittiin, että paisutusaineessa, pinta-aktiivisessä aineessa tai katalyytissä voidaan sallia rajoitettuja vesimääriä, jos halutaan valmistaa fenolista vaahtoa, jonka soluseinämissä ei ole veden aiheuttamia aukkoja eikä puhkeamia. Lisäksi on tärkeää, että vesipitoisessa resolissa vesi on tasaisesti sekoittunut resolin kanssa. Jos vesipitoinen resoli sisältää vettä, joka ei ole tasaisesti sekoittunut resolin kanssa, seurauksena voi olla puhjenneita soluseinämiä.

Edellä mainittiin, että tämän keksinnön mukaisella vedettömällä aryylisulfonihapolla on kaksi tarkoitusta. Vedetön aryylisulfonihappo poistaa fenolisesta resolista osan vedestä, jolloin on mahdollista muodostaa fenolista vaahtoa ilman veden aiheuttamia puhkeamia tai aukkoja. Vedetön aryylisulfonihappo myös katalysoi vaahdotus- ja kovettamisreaktiota niin, että muodostuu fenolista kertavaahtoa. Kaikki aryylisulfonihapot eivät toimi esillä olevassa keksinnössä. Toimivia ovat vain ne aryylisulfonihapot, jotka sopivat hyvin yhteen hartsin

kanssa ja huonosti veden kanssa vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen ainesosien määrissä. Vedettömän aryylisulfonihapon hyväksyttävyys voidaan helposti määrittää valmistamalla fenolista vaahtoa vedettömän aryylisulfonihapon avulla ja ottamaan vaahtosta kuva pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Hyväksyttävissä vaahtoissa ei ole soluseinämissä aukkoja. Sopivista vedettömistä aryylisulfonihapoista on esitetty tässä yhteydessä esimerkkejä. Edellä jo mainittiin, että parhaana pidetyt katalyytit ovat tolueenisulfonihappo ja ksyleenisulfonihappo. Vedettömän tolueenisulfonihapon ja ksyleenisulfonihapon seoksista on saatavissa kaupallisia laatuja ja näiden käyttö on siten suositeltavaa tässä keksinnössä. Kaikkein parhaana pidetty katalyytti on tolueenisulfonihappo, koska se poistaa veden tehokkaimmin. Puhdas tolueenisulfonihappo on kuitenkin kiinteä aine, ja kaupallisessa mitassa on kiinteää katalyyttiä käyttämällä vaikea valmistaa tasaisesti vaahdotettavia fenolisia resoliseoksia. Ksyleenisulfonihapon käytön on havaittu parantavan käsittelyominaisuuksia vaikuttamatta saadun vaahton ominaisuuksiin. Kaikkein parhaimpina pidetään siten vedetöntä tolueenisulfonihappoa, joka sisältää noin 10 - 50 painoprosenttia ksyleenisulfonihappoa.

Aryylisulfonihapoista, joiden on havaittu olevan sopimattomia, koska ne eivät riittävästi muuta resolin ja veden yhteen-sopivuutta, esimerkkejä ovat fenolisulfonihappo, substituoitu fenolisulfonihappo, ksylenolisulfonihappo, substituoitu ksylenolisulfonihappo ja dodekyylibentseenisulfonihappo.

Vaahdotettavassa fenolisessa resoliseoksessa olevan vedettömän aryylisulfonihapon määrä vaihtelee riippuen sellaisista tekijöistä kuin veden määrä vaahdotettavassa seoksessa ja fenolisen resolin tyyppi ja ominaisuudet. Noin 2 - noin 6 painoprosentin suuruiset määrät vedetöntä aryylisulfonihappoa riittää vaahdottamaan ja kovettamaan useimmat fenoliset resoliseokset; tämä määrä on kuitenkin riittämätön veden poistamiseen ja tuottamaan fenolisia vaahtoja, joiden soluseinämissä ei ole puhkeamia tai aukkoja, tai kovettamaan

hartsin niin nopeasti, että paisutusaine pidättyy. Tämän keksinnön mukaisesti vedetöntä sulfonihappoa on mukana vähintään noin 6 painoprosenttia vaahdotettavista seoksista. Alle 6 % ei riittävästi sääda veden vaikutusta niin, että muodostuu soluseinämiä, joissa ei ole puhkeamia tai aukkoja, ja niin että fenolinen resoli kovettuu kyllin nopeasti. Vedettömän aryyllisulfonihapon käytetyn määrän yläraja määräytyy sellaisista tekijöistä kuin fenolisen resolin määrä ja ominaisuudet; yli 20 % painomäärät kuitenkin yleensä aiheuttavat liian nopean lämmön kehityksen vaahdottamisen ja kovettumisen aikana, jolloin fluorihiilivety-paisutusaine poistuu ennenkuin solut ovat muodostuneet niin paljon, että ne vangitsevat fluorihiilivety-paisutusaineen. Yli 20 % määrät voivat olla tarpeellisia, jos happo on monohydraatti tai jos vaahdotettava seos sisältää vettä maksimimäärän. Parhaana pidetyt määrät ovat 12 - 16 painoprosenttia.

Vesipitoisen fenolisen resolin, fluorihiilivety-paisutusaineen, vedettömän aryyllisulfonihapon ja pinta-aktiivisen aineen lisäksi tämän keksinnön mukaiset vaahdotettavat fenoliset resoliseokset voivat sisältää muita alalla tunnettuja aineita normaaliin määrät normaaliin tarkoituksiinsa. Seuraavassa on esimerkkejä tällaisista valinnaisista ainesosista. Vapaa formaldehydi voidaan poistaa lisäämällä ureaa tai resorsinolia, tavallisesti välillä 0,5 - 5,0 painoprosenttia. Myös pehmentimiä, kuten trifenyylifosfaattia, dimetyylitereftalaattia tai dimetyyli-isoftalaattia voidaan lisätä määrät, jotka ovat oleellisesti välillä noin 0,5 - 5 painoprosenttia. Myös hehkumisen estoaineita, murentumisen estoaineita ja pilaantumisen estoaineita voidaan lisätä määriä, jotka ovat tavallisesti välillä noin 0,5 - 5 painoprosenttia. Parhaana pidetyt vaahdotettavat fenoliset resoliseokset sisältävät noin 3 painoprosenttia ureaa ja noin 3 painoprosenttia pehmentintä. Urea ja pehmentin parhaiten esisekoitetaan fenolisen resolin kanssa ennenkuin se sekoitetaan vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen muiden ainesosien kanssa.

Fenolisten resolien ja siitä valmistetun fenolisen vaahdon eri ominaisuudet määritettiin seuraavilla menetelmillä, ellei toisin ole mainittu.

Tässä yhteydessä kuplaviskositeetiksi kutsuttu viskositeetti määritettiin 25°C:ssa Gardner'in ja Holt'in kuplaviskositeetitiputuksessa ASTM-menetelmällä D-1545-76. Viskositeetti on ilmoitettu sekunteina, kuplasekunteina tai kuplaviskositeettina.

Senttipoiseina (cp) ilmoitettu viskositeetti määritettiin käyttämällä Brookfield-viskositeettimittaria, malli RVF. Mittaukset tehtiin, kun resolin lämpötila oli 25°C. Mittapää valittiin siten, että lukema oli keskialueella kierrosnopeudella 20 kierr./min. Useimmissa lukemissa käytettiin mittapäätä n:o 5. (ASTM D-2196).

Resolin pH mitattiin käyttämällä Fisher Accumet pH-mittaria, malli 610 A. Ennen kutakin käyttöä pH-elektrodi standardisoitiin pH-standardeilla 4,0, 7,0 ja 10,0. (ASTM E-70).

Fenolin pitoisuus resolissa mitattiin käyttämällä IR-spektrofotometriä. IR-määrittely suoritettiin käyttämällä piirturilla varustettua IR-spektrofotometriä, jossa oli natriumkloridi-optiikka (Perkin Elmer Model n:o 21), suljetut nesteabsorptiokennot ja 0,1 mm natriumkloridi-ikkunat. Menetelmässä mitattiin fenolisen resolin asetoniliuoksen IR-absorbanssi kohdassa 14,40 mikronia. Sen jälkeen määritettiin resolinäytteen fenolipitoisuus vertaamalla näytteen absorbanssia identtisissä olosuhteissa mitatuin, fenolipitoisuudeltaan tunnettujen standardiliuosten absorbanssiin. Tämän menetelmän toistettavuuden on havaittu olevan $\pm 0,14$ % fenolina.

Fenolisen resolin vapaan formaldehydin pitoisuus määritettiin hydroksyyliamiini-hydrokloridi-menetelmällä. Tässä menetelmässä liuotetaan resolinäyte metanoliin, säädetään pH bromifenolisini-sen loppupisteeseen ja lisätään ylimäärä hydroksyyliamiinihydrokloridia. Reaktio vapauttaa suolahapon, joka titrataan

natriumhydroksidistandardilla samaan bromifenoli-sinisen päätepisteeseen.

Ensiksi punnitaan resolinäyte 0,1 mg tarkkuudella (tavallisesti 1,3 g näyte) 150 cm³ dekantterilasiin, joka sisältää 10 cm³ metanolia. Seosta sekoitetaan, kunnes resoli on liuennut kokonaan. Käytetyn resolinäytteen painon tulisi olla sellainen, että reaktion tapahduttua loppuun hydroksyyliamiini-hydrokloridista on jäljellä yli 1/3. Resolin liuottua metanoliin lisätään 10 cm³ tislattua vettä ja 10 pisaraa bromifenoli-sininen-indikaattoria. Näyteliuoksen pH säädetään lisäämällä tipottain 0,5 N natriumhydroksidia tai 0,5 N rikkihappoa, kunnes indikaattori juuri ja juuri muuttuu siniseksi. Dekantterilaasiin pipetoidaan tämän jälkeen 25 cm³ hydroksyyliamiini-hydrokloridiliuosta (ACS-laatu) ja reaktion annetaan tapahtua huoneen lämpötilassa 15 minuutin ajan. Sen jälkeen titrataan nopeasti 0,5 N natriumhydroksidiliuoksella samaan siniseen väriin, johon näyteliuos oli aikaisemmin säädetty. Näyteliuosta sekoitetaan magneetin avulla tislauksen aikana ja sekoittamisen tulisi olla erittäin voimakasta lähestyttäessä päätepestettä. Edellä olevan kanssa samanaikaisesti tehdään samat toimenpiteet sokkonäytteelle käyttämällä kaikkia muita ainesosia paitsi näyteresolia. Näytteen vapaa formaldehydin pitoisuus lasketaan sen jälkeen seuraavasti:

$$\text{Vapaa formaldehydi (\%)} = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 3,001}{W}$$

jossa

V_1 = näytteen titraukseen käytetyn 0,5 N natriumhydroksidiliuoksen tilavuus cm³:nä.

V_2 = sokkonäytteen titraukseen käytetyn 0,5 N natriumhydroksidiliuoksen tilavuus cm³:nä.

N = natriumhydroksidiliuoksen normaalisuus

W = resolinäytteen paino grammoina.

3,001 = vakio, joka muuntaa formaldehydin grammekvi-valenttipainon prosenteiksi.

Lisätietoa tästä menetelmästä on saatavissa G.M. Kline'n artikkelissa "Analytical Chemistry of Polymers", High Polymers, Vol. II, osa 1, Interscience Publishers, Inc. (1959).

Resolien vesipitoisuus mitattiin Karl Fischer'in menetelmällä, jota oli modifioitu niin, että titrauksen päätepiste määritetään sähköisesti. Käytetty laite oli Automatic Karl Fischer titraattori, Aquatest II, Photovolt Corp., ja laite koottiin, täytettiin ja kytkettiin sähköisesti valmistajan ohjeiden mukaisesti. Seuraavan taulukon ehdottama sopiva resolinäyte punnittiin puhtaaseen, kuivaan mittapulloon. Pulloon lisätään 20 - 50 cm³ kuivaa pyridiiniä tai metanolia, pullo suljetaan ja liuosta sekoitetaan hyvin, kunnes resolinäyte on kokonaan liuennut. Liuos laimennetaan mittatilavuuteen kuivalla pyridiinillä tai metanolilla, pullo suljetaan hattutyyppisellä kumikorkilla ja pullo ravistellaan liuoksen sekoittamiseksi.

<u>Arvioitu näytekoko</u>		
<u>Näytteen paino (g)</u>	<u>Valmisnäyteliuos (cm³)</u>	<u>Oletettu vesimäärä (paino-%)</u>
3-4	50	9,3-5
2-3	100	5-15
1-2	100	15-25
1	100	> 25

Sopivan kuivan ruiskun ja neulan avulla ruiskuun imetään 1 tai 2 cm³ suuruinen testattava näyte ja tyhjennetään jätesäiliöön. Tämä huuhtelu toistetaan useita kertoja. Sen jälkeen ruiskuun imetään näytettä, kunnes tilavuus on hieman yli halutun kalibrointimerkin ja sen jälkeen säädetään haluttuun merkkiin. Ruiskun neula pyyhitään puhtaaksi silkkipaperilla ja neula työnnetään näyteportin septumin läpi, kunnes se on titrausliuoksen pinnan alapuolella. Sen jälkeen näyte ruiskutetaan titrausliuokseen ja ruisku poistetaan nopeasti. Automaattinen titraus käynnistetään ja tulokset tallennetaan piirturille, kun titraus on tapahtunut loppuun. Edellä kuvatulla tavalla määritetään sokkonäytteen

vesipitoisuus. Veden määrä prosenteissa lasketaan seuraavasti:

$$\text{Vesipitoisuus (paino-\%)} = \frac{(C_1 - C_2) \frac{V_2}{V_1}}{W \times 10.000}$$

jossa

C_1 = lukema, joka ilmoittaa μg :na, paljonko vettä on yhteensä analysoidussa näytteessä.

C_2 = lukema, joka ilmoittaa, paljonko μg :na vettä on yhteensä sokkonäytteessä.

V_2 = tilavuus cm^3 :nä, johon liuotettu näyte laimennettiin.

V_1 = titratun näytteen tilavuus cm^3 :nä.

W = näytteen paino g :na.

Lisää tietoa tästä menetelmästä on esitetty J. Sr.Mitchell'in ja D.M. Smith'in julkaisussa "Aquametry", Chemical Analysis Series, Vol. 5, Interscience Publishers Inc. (1948).

Resolien keskimääräinen (paino) molekyylipaino, kesimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino ja dispergoitavuus määritettiin geelipermeaatiokromatograafisesti. Käytetty laite oli Waters Associates, Inc.-yhtiön Gel Permeation Chromatograph, jossa oli viisi Styragel-geelillä täytettyä pylvästä sarjassa (jokaisen pylvään pituus 0,3 m). Styragel-geelien huokoskoot olivat annetussa järjestyksessä seuraavat: 1 pylväs $1000\text{\AA}$, 2 pylvästä $500\text{\AA}$, 2 pylvästä $100\text{\AA}$. Detektointi suoritettiin differentiaalisien taitekertoimen avulla (Waters Differential Refractometer R401). Järjestelmässä käytettiin liuottimena tetrahydrofuraania (THF) ja virtausnopeutena 2 ml/minuutti. Noin 220 - 250 mg painava resolinäyte liuotettiin 25 ml:aan tetrahydrofuraania. Liuottimen haihtumisesta johtuvien vaihtelujen välttämiseksi liuokset siirrettiin mahdollisimman vähän ilmalle alttiina ja punnittiin suljetuissa pulloissa. GPC-kromatograafi kalibroitiin käyttämällä monodispergoitua monostyreeniä standardipolymeerinä, jota vastaan resoli

mitattiin. Kalibrointi suoritettiin huoneen lämpötilassa käyttämällä polystyreenin liuottimena tetrahydrofuraania. GPC-tulokset tallennettiin piirturille ja käsiteltiin Waters Associates-yhtiön tietojenkäsittelylaitteella (730 Data Module), joka suoritti kaikki laskut ja printtasi analyysin lopputulokset. Tästä toimenpiteestä on annettu yksityiskohtaista tietoa Water-kirjallisuudessa. Kts. myös Waters publication No. 82475, jonka nimi on "GPC, Data Reduction & the 730-150 C Combination" ja Waters Technical Brief No. 102, "HPLC Column Performance Rating".

Päällystämättömistä ydinnäytteistä mitattiin k-arvot ASTM-menetelmällä C-518 (revised).

Tämä keksintö on hyödyllinen valmistettaessa fenolisesta vaahdosta lämpöeristeitä hyvin erilaisiin käyttötapoihin kotitalouksissa ja teollisuudessa. Keksintö on erityisen edullinen menetelmänä valmistaa eristysominaisuuksiltaan erinomaisia fenolisia vaahtoja vaahdotettavista seoksista, joiden pohjana ovat suhteellisen halvasta fenolista ja formaldehydistä, parhaiten paraformaldehydistä valmistetut fenoliset resolit. Hyvän k-alkuarvon lisäksi keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetulla fenolisella vaahdolla myös k-arvon säilyvyys on hyvä vastoin kuin yleisesti alalla tunnetuilla fenolisilla vaahdoilla. Keksinnön mukainen menetelmä täyttää siten kauan kaivatun mutta tähän mennessä toteutumattoman tavoitteen, sillä sen avulla voidaan valmistaa fenolista vaahtoa, jolla on sekä hyvä k-alkuarvo että hyvä k-arvon säilyvyys, fenolisista resoleista, kuten yksinkertaisesta fenoliformaldehydiresolistä. Keksintö on siten tärkeä edistysaskel fenolisen vaahdon valmistusalalla.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä. Osat ja prosentit ovat paino-osia tai -prosentteja, ellei toisin ole mainittu.

Esimerkki 1

Fenoliformaldehydi-resolia, jossa formaldehydin moolisuhde esillä olevan keksinnön mukaiseen fenoliin oli 2:1, valmistettiin laboratoriossa 4 litran reaktorissa, joka oli varustettu palautusjäähdyttäjällä, lämpötilat $^{\circ}\text{C}$:na ilmoittavalla lämpöparilla, lisäyssuppilolla, kaksilapaisella potkurilla varustetulla ilmasekoittimella ja reaktorin lämmityslaitteilla (vaippa) ja jäähdytyslaitteilla (jäähaude). Ensiksi reaktoriin punnittiin ja lisättiin 1434 g 90-prosenttista fenolia (13,73 moolia). Tämän jälkeen reaktori punnittiin ja lisättiin 1207 g 91-prosenttista hiutalemaista paraformaldehydiä (36,61 moolia). Tätä fenoliformaldehydiseosta sekoitettiin samalla, kun se kuumennettiin 78°C :een. Tällä välin valmistettiin 45-prosenttinen kaliumhydroksidin vesiliuos. Tämän jälkeen lisättiin 35,53 g 45-prosenttista KOH-liuosta (0,285 moolia) 478,4 g:aan 90-prosenttista fenolia (4,58 moolia) ja sekoitettiin hyvin. Sen jälkeen tämä kaliumhydroksidin ja fenolin seos laitettiin lisäyssuppiloon. Kun reaktion lämpötila oli noussut 78°C :een, lisättiin tipottain kaliumhydroksidin ja fenolin liuos 150 minuutin aikana. Lisäysjakson aikana pidettiin reaktorin lämpötila välillä $78 - 80^{\circ}\text{C}$ lämmittämällä ja/tai jäähdyttämällä reaktoria. Lisäyksen alkuvaiheessa oli silloin tällöin reaktoria jäähdytettävä eksotermisen reaktorin kontrolloimiseksi. Alkuvaiheiden aikana muodostui myös hieman geeliä, joka hävisi lisäysjakson aikana. Lämpötilaa tarkkailtiin huolellisesti geelin aikana, koska lämmönsiirto geelin läpi on hitaanpuoleista.

Sen jälkeen, kun fenolin ja kaliumhydroksidin seos oli lisätty kokonaan, kuumennettiin reaktioseos $85 - 88^{\circ}\text{C}$:een ja pidettiin tässä lämpötilassa. Kuplaviskositeetit määritettiin 35°C :ssa Gardner'in ja Holdt'in kuplaviskositeetti-putkessa (ASTM D-1545-76) reaktioseoksen näytteistä, jotka oli otettu joka 30. minuutti sen jälkeen, kun lämpötila

oli noussut välille 85 - 88°C. Kun kuplaviskositeetiksi saatiin noin 15 sekuntia, reaktioseos jäähdytettiin vähitellen (noin 15 minuuttia) noin 68 - 79°C:een. Kun tämä lämpötila oli saavutettu, määritettiin uudelleen kuplaviskositeetit joka 30. minuutti, kunnes viskositeetiksi saatiin noin 30 sekuntia. Tämän jälkeen kuplaviskositeetit määritettiin joka 15. minuutti, kunnes kuplaviskositeetiksi saatiin noin 60 sekuntia. 60 sekunnin kuplaviskositeetissa lisättiin reaktoriin 14,57 g 90-prosenttista muurahaishappoliuosta (0,285 moolia) ja reaktioseos jäähdytettiin 55°C:een. Kun reaktioseos oli jäähtynyt 55°C:een, lisättiin 190 g Morflex 1129 pehmenntä (dimetyyli-isoftalaatti) ja annettiin sen liueta. Tämän jälkeen reaktioseos siirrettiin säilytysastiaan ja säilytettiin käyttöön asti jääkaapissa. Saadun resolin Brookfield-viskositeetti oli 6600 senttipoisea 25°C:ssa. Resoli sisälsi 1,9 % vapaata fenolia, 3,6 % vapaata formaldehydiä ja 17,3 % vettä. Keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 981, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino 507 ja dispergoitavuus 1,93.

Esimerkki 2

Kaupallisessa mitassa valmistettiin esillä olevan keksinnön mukaista fenoliformaldehydiresolia, jossa formaldehydin suhde fenoliin oli 2:1, 3800 litran reaktorissa, joka oli varustettu palautusjäähdyttäjällä, lämpötilat °C:na ilmoittavalla lämpöparilla, tarkoilla kemikaalien lisäyslaitteilla, seoksen sekoituslaitteella ja reaktioseoksen lämmitys- ja jäähdytyslaitteilla.

Reaktoriin laitettiin ensin 1726,20 kg 90-prosenttista fenolia (16.542,3 grammamoolia). Tämän jälkeen reaktoriin lisättiin sekoittaen 1452,92 kg 91-prosenttista hiutalemaista paraformaldehydiä (44.111,78 grammamoolia). Tätä fenolin ja formaldehydin seosta sekoitettiin kuumennettaessa 78°C:een ja pidettiin tässä lämpötilassa noin 2 tuntia.

Tällä välin valmistettiin sekoitussäiliössä kaliumhydroksidin ja fenolin liuos sekoittamalla 575,40 kg 90-prosenttista fenolia (5514,14 grammamoolia) ja 42,84 kg 45-prosenttista KOH-liuosta (343,92 grammamoolia).

2 tunnin kuluttua ja reaktorin alkulämpötilan ollessa 78°C lisättiin reaktoriin kaliumhydroksidin ja fenolin liuosta 3,41 - 5,11 l/min. 2 1/2 tunnin aikana. Lisäysjakson aikana reaktorin lämpötila pidettiin välillä 78 - 82°C kuumentamalla ja/tai jäähdyttämällä reaktoria tai keskeyttämällä väliaikaisesti fenolin ja kaliumhydroksidin lisääminen.

Kun fenolin ja kaliumhydroksidin seos oli kokonaan lisätty, reaktioseos kuumennettiin 85 - 88°C:een ja pidettiin tässä lämpötilassa. Kuplaviskositeetit määritettiin 25°C lämpötilassa Gardner'in ja Holdt'in kuplaviskositeettiputkella (ASTM D-1546-76) reaktioseoksen näytteistä, jotka oli otettu joka 30. minuutti sen jälkeen, kun lämpötila oli noussut välille 85 - 88°C. Kun kuplaviskositeetiksi saatiin noin 15 sekuntia, reaktioseos jäähdytettiin vähitellen noin 68 - 79°C:een. Kun tämä lämpötila oli saavutettu, määritettiin uudelleen kuplaviskositeetit joka 15. minuutti, kunnes viskositeetiksi saatiin 30 sekuntia. Tämän jälkeen kuplaviskositeetit määritettiin joka 15. minuutti, kunnes kuplaviskositeetiksi saatiin noin 60 sekuntia. 60 sekunnin kuplaviskositeetissa reaktoriin lisättiin 17,56 kg 90-prosenttista muurahaishappoliuosta (343,90 grammamoolia) ja reaktioseos jäähdytettiin 55°C:een, lisättiin 106,6 kg Morflex 1129 pehmennintä ja annettiin sen liueta. Tämän jälkeen reaktioseos siirrettiin varastointisäiliöön ja pidettiin kylmänä käyttöön asti. Saadun resolin Brookfield-viskositeetti oli 7400 25°C:ssa. Resoli sisälsi 3,2 % vapaata fenolia, 3,5 % vapaata formaldehydiä ja 14,6 % vettä. Resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 1222, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino 550 ja dispergoitavuus 2,22.

Esimerkki 3

Esillä olevan keksinnön mukaista fenoliformaldehydiresolia, jossa formaldehydin moolisuhde fenoliin oli 2:1, valmistettiin parhaana pidetyllä menetelmällä laboratoriossa 4 litran reaktorissa, joka oli varustettu palautusjäähdyttäjällä, lämpötilat $^{\circ}\text{C}$:na ilmoittavalla lämpöparilla, lisäyssuppilolla, kaksilapaisella potkurilla varustetulla ilmasekoittimella ja reaktorin lämmityslaitteella (vaippa) ja jäähdytyslaitteella (jäähaude). Ensin reaktoriin punnittiin ja lisättiin 2550 g 90-prosenttista fenolia (24,4 moolia) ja sen jälkeen reaktoriin lisättiin 45,6 g 45-prosenttista KOH-liuosta (0,366 moolia). Tätä fenolin ja katalyytin seosta sekoitettiin samalla kun se kuumennettiin 78°C :een. Tällä välin punnittiin 1610 g 91-prosenttista paraformaldehydiä hiutaleina (48,8 moolia). Kun reaktorin lämpötila oli noussut 78°C :een, reaktoriin lisättiin 1/10 (161,0 g) paraformaldehydihiuutaleista. Tämä paraformaldehydin vähitellen tapahtuva lisääminen suoritettiin 10 minuutin välein yhteensä kymmenenä, oleellisesti yhtä suurena lisäyksenä. Lisäysjakson aikana lämpötila pidettiin välillä noin $78 - 82^{\circ}\text{C}$.

Kun kaikki paraformaldehydi oli lisätty, reaktioseos kuumennettiin $85 - 88^{\circ}\text{C}$:een ja pidettiin tässä lämpötilassa. Kuplaviskositeetit määritettiin 25°C lämpötilassa Gardner'in ja Holdt'in kuplaviskositeettiputkessa (ASTM D-1545-76) reaktioseoksen näytteistä, jotka oli otettu joka 30. minuuttien jälkeen, kun lämpötila oli noussut välille $85 - 88^{\circ}\text{C}$. Kun kuplaviskositeetiksi saatiin noin 15 sekuntia, reaktioseos jäähdytettiin vähitellen (noin 15 minuuttia) noin 78°C :een. Kun tämä lämpötila oli saavutettu, määritettiin jälleen kuplaviskositeetti joka 15. minuutti, kunnes viskositeetiksi saatiin noin 60 sekuntia. 60 sekunnin kuplaviskositeetissa lisättiin reaktoriin 18,7 g 90-prosenttista muurahaishappoliuosta (0,366 moolia) ja reaktioseos jäähdytettiin 65°C :een. Kun reaktioseos oli jäähtynyt 65°C :een, lisättiin 190 g Morflex 1129 (dimetyyli-isoftalaatti) pehmenntä ja annettiin

sen liueta. Tämän jälkeen reaktioseos siirrettiin säilytysastiaan ja säilytettiin jääkaapissa käyttöön asti. Saadun resolin Brookfield-viskositeetti oli 6000 senttipoisea 25°C:ssa. Resoli sisälsi 2,3 % vapaata fenolia, 3,4 % vapaata formaldehydiä ja 17,5 % vettä. Resolin keskimääräinen (paino) molekyyli-paino oli 902, keskimääräinen (lukumäärä) molekyyli-paino 448 ja dispergoitavuus 2,01.

Esimerkki 4

Kaupallisessa mitassa valmistettiin tämän keksinnön mukaista fenoliformaldehydiresolia, jossa formaldehydin moolisuhde fenoliin oli 2:1, parhaana pidetyllä menetelmällä 22700 litran reaktorissa, joka oli varustettu palautusjäähdyttäjällä, lämpötilat °C:na ilmoittavalla lämpöparilla, tarkoilla kemikaalien lisäyslaitteilla, seoksen sekoituslaitteella ja reaktioseoksen lämmitys- ja jäähdytyslaitteilla.

Reaktoriin laitettiin ensin 13755 kg 90-prosenttista fenolia (131.700,8 grammamoolia). Sen jälkeen reaktoriin lisättiin sekoittaen 256,3 kg 45-prosenttista KOH-liuosta (2055,8 grammamoolia). Tätä seosta sekoitettiin samalla, kun se kuumennettiin 78°C:een.

Tällä välin punnittiin 870,12 kg 91-prosenttista paraformaldehydiä hiutaleina (263.942,7 grammamoolia).

Kun reaktorin lämpötila oli noussut 78°C:een, annosteltiin reaktoriin paraformaldehydhiutaleet oleellisesti vakionopeudella 3 tunnin aikana. Lisäysjakson aikana reaktorin lämpötila pidettiin välillä 78 - 82°C.

Kun paraformaldehydi oli lisätty kokonaan, kuumennettiin reaktioseos 85 - 88°C:een ja pidettiin tässä lämpötilassa. Kuplaviskositeetit määritettiin 25°C:ssa Gardner'in ja Holdt'in kuplaviskositeettiputkessa (ASTM D-1546-76) reaktioseoksen näytteistä, jotka oli otettu joka 30. minuutti sen jälkeen,

kun lämpötila oli noussut välille 85 - 88°C. Kun kuplaviskoositeetiksi saatiin noin 15 sekuntia, jäähdytettiin reaktioseos noin 78°C:een. Kun tämä lämpötila oli saavutettu ja se säilyi, määritettiin jälleen kuplaviskositeetit joka 15. minuutti, kunnes kuplaviskoositeetiksi saatiin noin 45 sekuntia. Sen jälkeen lämpötila jäähdytettiin 68 - 70°C:een ja tämän jälkeen kuplaviskoositeetit määritettiin joka 15. minuutti, kunnes kuplaviskoositeetiksi saatiin noin 60 sekuntia. 60 sekunnin kuplaviskoositeetissa lisättiin reaktoriin 94,80 kg 90-prosenttista muurahaishappoliuosta (1854,8 grammamoolia) ja reaktioseos jäähdytettiin 55°C:een. Reaktioseosta 55°C:een jäähdytettäessä lisättiin 972,50 kg Morflex 1129 pehmenntä ja annettiin sen liueta. Tämän jälkeen reaktioseos siirrettiin varastosäiliöön ja pidettiin käyttöön asti jäähdytettynä. Saadun resolin Brookfield-viskositeetti oli 8700 25°C:ssa. Resoli sisälsi 3,7 % vapaata fenolia, 2,92 % vapaata formaldehydiä ja 15,6 % vettä. Resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 1480, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino 582 ja dispergoitavuus 2,55.

Esimerkki 5

Fenolista resolia, jossa formaldehydin moolisuhde fenoliin oli 2:1, valmistettiin laboratoriossa esimerkin 3 mukaisella menettelyllä paitsi, että reaktio pysäytettiin, pH säädettiin, Morflex 1129 lisättiin ja resoliliuos jäähdytettiin, kun kuplaviskoositeetiksi saatiin 10 sekuntia.

Saadun resolin Brookfield-viskositeetti oli 850 senttipoisea 25°C:ssa. Resoli sisälsi 4,1 % vapaata fenolia, 4,9 % vapaata formaldehydiä ja 14,0 % vettä. Resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 519, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino 400 ja dispergoitavuus 1,26.

Esimerkki 6

Esillä olevan keksinnön mukaista fenoliformaldehydiresolia, jossa formaldehydin moolisuhde fenoliin oli 2:1, valmistettiin laboratoriossa 4 litran reaktorissa, joka oli varustettu samalla tavoin kuin esimerkeissä 1 ja 3. Reaktoriin lisättiin ensiksi 2550 g 90-prosenttista fenolia (24,4 moolia). Sen jälkeen reaktoriin lisättiin 1610 g 91-prosenttista paraformaldehydiä. Tätä fenolin ja formaldehydin seosta sekoitettiin ja kuumennettiin 70°C:een. Samalla kun fenolin ja formaldehydin seosta kuumennettiin, valmistettiin 45-prosenttinen KOH-liuos. Lämpötilan noustua 70°C:een lisättiin 1/6 kaliumhydroksidiliuoksesta (7,6 g, 0,061 moolia). 10 minuutin kuluttua lisättiin toinen 1/6 erä KOH-liuosta. Loput kaliumhydroksidista lisättiin samalla tavoin ja reaktioseoksen annettiin kuumentua eksotermisen lämmönkehityksen kautta refluksointiolosuhteissa ja pidettiin refluksoituvana 30 minuuttia. Sen jälkeen reaktioseos jäähdytettiin 78°C:een ja annettiin reagoida tässä lämpötilassa, kunnes kuplaviskositeetiksi saatiin 80 sekuntia. Sen jälkeen pH säädettiin lisäämällä 18,7 g (0,366 moolia) 90-prosenttista muurahaishappoa. Tämän jälkeen fenolinen resoliseos jäähdytettiin 65°C:een, lisättiin 190 g Morflex pehmennintä ja liuos jäähdytettiin edelleen 55°C:een. Resoliliuos siirrettiin tämän jälkeen säilytysastiaan ja pidettiin jäähdytettynä käyttöön asti.

Saadun resolin Brookfield-viskositeetti oli 7500 senttipoisea 25°C:ssa. Resoli sisälsi 2,4 % fenolia, 3,2 % formaldehydiä ja 15,8 % vettä. Resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 1055, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino 534 ja dispergoitavuus 1,98.

Esimerkki 7

Esillä olevan keksinnön mukaista fenolista formaldehydiresolia, jossa formaldehydin moolisuhde fenoliin oli 2:1,

valmistettiin laboratoriossa käyttämällä esimerkeissä 1 ja 3 esitettyä laitteistoa ja yleismenettelyä seuraavin muutoksin.

4 litran reaktoriin laitettiin ensin 1434 g 90-prosenttista fenolia (13,73 moolia). Sen jälkeen reaktoriin lisättiin 1207 g 91-prosenttista hiutaleista paraformaldehydiä (36,61 moolia). Tätä fenolin ja formaldehydin seosta sekoitettiin ja kuumennettiin 78°C :een. Tällä valmistettiin 45-prosenttinen KOH-liuos ja tästä 45-prosenttisesta KOH-liuoksesta lisättiin 35,53 g (0,285 moolia) 478 g:aan 90-prosenttista fenolia (4,58 moolia) ja tätä kaliumhydroksidin ja fenolin seosta sekoitettiin. Sen jälkeen tämä KOH-fenoli-seos laitettiin lisäyssuppiloon. Kun fenolin ja formaldehydin seoksen lämpötila oli noussut 78°C :een, tämä KOH-fenoliseos lisättiin tipottain 150 minuutin lisäysjakson aikana. Loput reaktiosta suoritettiin samalla tavoin kuin esimerkissä 3.

Fenolisen resolin Brookfield-viskositeetti oli 6000 sentti-poisea 25°C :ssa. Resoli sisälsi 3,2 % fenolia, 3,2 % formaldehydiä ja 15,1 % vettä. Resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 1156, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino 1543 ja dispergoitavuus 2,13.

Esimerkki 8

Fenoliformaldehydi-resolia valmistettiin laboratoriossa esimerkissä 3 esitetyllä tavalla paitsi, että formaldehydin moolisuhde fenoliin oli 1,6:1.

Saadun fenolisen resolin Brookfield-viskositeetti oli 6200 25°C :ssa. Resoli sisälsi 1,5 % formaldehydiä, 3,7 % fenolia ja 16 % vettä. Resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 1248, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino 532,6 ja dispergoitavuus 2,36.

Esimerkki 9

Laboratoriossa valmistettiin fenoliformaldehydiresolia esimerkissä 3 esitetyllä tavalla paitsi, että formaldehydin moolisuhde fenoliin oli 2,4:1. Saadun fenolisen resolin Brookfield-viskositeetti oli 6400 25°C:ssa. Resoli sisälsi 6,7 % formaldehydiä, 1,5 % fenolia ja 18,8 % vettä. Resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 1030, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino 561 ja dispergoitavuus 1,85.

Esimerkki 10

Laboratoriossa valmistettiin fenoliformaldehydiresolia noudattamalla menettelyä, joka alkaa US-patenttin 4,176,106 ja 4,176,216 palstan 29 rivillä 15. Kohteena on resoli n:o III.

Saatu fenolinen resoli sisälsi 7,3 % formaldehydiä, 5,6 % fenolia ja 7,9 % vettä. Resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 688, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino 440 ja dispergoitavuus 1,56.

Esimerkki 11

Esimerkin 10 mukaisesti valmistettiin fenoliformaldehydiresolia. Resolin valmistamisen jälkeen vesipitoisuus säädettiin 16 %:iin. Tämän jälkeen resoli kuumennettiin 68 - 70°C:een ja pidettiin tässä lämpötilassa, kunnes kuplaviskositeetiksi saatiin 80 sekuntia.

Saatu resoli sisälsi 5,4 % formaldehydiä, 2,3 % fenolia ja 14,8 % vettä. Resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 882, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino 515,8 ja dispergoitavuus 1,71.

Esimerkki 12

US-patentin 3,953,645 esimerkin 17 mukaisesti valmistettiin fenolista resolia.

Saatu resoli sisälsi 1,9 % formaldehydiä, 8,8 % fenolia ja 10,8 % vettä. Fenolisen resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 2295, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino 590 ja dispergoitavuus 3,89.

Esimerkki 13

Laboratoriossa valmistettiin fenolista vaahtoa käyttämällä kuvioissa 1A ja 1B esitettyä laboratoriomuottia. Valmistetun muotin sivuina olivat 1,3 cm paksut alumiinitangot, päällä ja pohjalla oli 0,64 cm paksut alumiinilevyt. Muotin sisämitat olivat 63,5 x 33,0 x 3,1 cm. Muotin mittoja voidaan muuttaa esimerkiksi korvaamalla 3,1 cm sivut 3,8 cm tai 7,6 cm levyisillä tangoilla.

Muotti päällystettiin muotin irroitusaineella ja esikuumentettiin 66°C lämpötilaisessa uunissa. 66-asteisessa uunissa kuivattiin noin 10 - 15 minuuttia kuivaa aaltopahvipalaa, jonka koko oli noin 33,0 x 70,1 cm. Muotin ja pahvin ollessa uunissa valmistettiin seuraavalla tavalla fenolisesta hartsista oleva vaahdotettava seos. Ensin sekoitettiin 10 osaa (33,2 g) Freon 11/Freon 113 50/50-painoprosenttista seosta (fluorihiilivety-paisutusaine; tirkloorimonofluorietäni/1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietäni) ja 1 osa (3,3 g) silikonipinta-aktiivista ainetta (Union Carbide L-7003) suurinopeuksisella ilmasekoittimella (3000 kierr./min.). Tämä fluorihiilivety-paisutusaineseos laitettiin jäähauteeseen ja jäähdytettiin 10,0 - 18,9°C:een. Suurinopeuksisen ilmasekoittimen avulla sekoitettiin sen jälkeen 76,6 osaa (2,543 g) esimerkissä 1 valmistettua fenolista resolia ja 2,4 osaa (8,0 g) silikonipinta-aktiivista ainetta (L-7003). Tämän jälkeen fenolisen resolin ja pinta-

aktiivisen aineen esisekoitteen kanssa sekoitettiin fluorihiilivety-paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen esisekoite. Tämä fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seos jäähdytettiin jäähauteessa $10,0 - 12,8^{\circ}\text{C}$:een. Tämän jälkeen ruiskuun punnittiin 10 osaa (33,2 g) vedetöntä tolueenisulfonihappo/ksyleenihappo-seosta (ULTRA-TX-happo, WITCO Chemical) ja jäähdytettiin $4,4 - 7,2^{\circ}\text{C}$:een. Pahvi ja muotti poistettiin uunista. Tämän jälkeen vedetön aryyli-sulfonihappo-katalyytti sekoitettiin fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seoksen kanssa suurella kierrosmopeudella 10 - 15 sekunnin aikana. Tämän jälkeen välittömästi kaadettiin pahvin päälle kuviossa 1B esitetyllä s-muotoisella tavalla 210 g valmista, fenolista resolista koostuvaa vaahdotettavaa seosta. Pahvi taitettiin vaahdotettavan seoksen yläosan päälle ja laitettiin välittömästi muottiin. Muotti suljettiin, kaikki kiristimet laitettiin paikalleen ja tiukennettiin. Sen jälkeen muotti vaahdotettavine seoksineen asetettiin 4 minuutiksi 66°C lämpötilaiseen uuniin. Uunista poistamisen jälkeen vahto poistettiin muotista ja punnittiin. Vaahdon annettiin seistä 24 tuntia ennenkuin siitä leikattiin näytteet vaahdon ominaisuuksien arvioimiseksi.

Kovetettu vahto sisälsi 100-prosenttisesti umpisoluja mitattuna ilmapyknometrillä ASTM-testin D-2856-70 mukaisesti. Sen tiheys oli noin 52 kg/m^3 . Vaahdon k-alkuarvo oli ennen tasapainoitumista 0,135. Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 6. Tämä SEM osoittaa, että vaahdon soluseinämissä ei oleellisesti ole puhkeamia eikä aukkoja ja että soluseinämät ovat paksuja.

Vaahdon k-arvot vanhentumisen aikana on esitetty taulukossa I. Myös ne osoittavat, että fenolinen vahto vangitsi paisutusaineen ja pidätti sen. Soluseinämät ovat siten paksuja eivätkä ne oleellisesti sisällä puhkeamia, aukkoja ja halkeamia.

Taulukko I

<u>Vanhentaisaika</u>	<u>k-arvo</u>
10 päivää	0,123
30 päivää	0,122
90 päivää	0,113
120 päivää	0,113
280 päivää	0,118

Esimerkki 14

Valmistettiin fenolista resoli-syöttöseosta sekoittamalla 74,6 osaa esimerkissä 2 valmistettua fenolista resolia ja 2,4 osaa L-7003 silikoni-pinta-aktiivista ainetta.

Katalyyttinä käytettiin vedetöntä tolueenisulfonihappo/ksyleenisulfonihappoa (ULTRA-TX-katalyytti, WITCO Chemical).

Fenolinen resoli-syöttöseos, katalyytti ja fluorihiilivety-paisutusaine-syöttöseos, joka sisälsi 6 osaa 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaania, 6 osaa trikloorimonofluorimetaania ja 1 osa L-7003 silikoni-pinta-aktiivista ainetta, syötettiin erikseen kuviossa 2 kaaviollisesti esitetyn fenolisen vaahdon valmistuskoneen jakelulaitteeseen ja sekoitettiin siellä.

Fenolisen resolin syöttöseos, katalyytti ja paisutusaineen syöttöseos pidettiin ennen jakelulaitteessa sekoittamista vastaavasti lämpötila-alueilla 9,4 - 12,2°C, 0,5 - 2,8°C ja -3 - 1,1°C.

Vaahdotettavaa seosta levitettiin noin 30°C lämpötilassa jatkuvatoimisesti 6 tunnin ajan alumiinipäällysteisen pahvin, jota alempi kuljetin siirsi, alaspäin olevalle arkille. Samasta materiaalista oleva ylöspäin oleva arkki ja polyetyleeniset sivupaperit syötettiin koneeseen juuri

ennen kovetustilaa, kuten esitetty kuvioissa 2 ja 3.

Resolisyötön, katalyytin ja paisutusaineen syötön suhteelliset määrät vaahdotettavassa seoksessa määritettiin kahdeksan kertaa mainitun 6 tunnin aikana. Tulokset on ilmoitettu seuraavassa taulukossa.

Taulukko II

Ajan- kohta	Kulunut ko- konaisaika	Resolin syöt- töseos, osia	Katalyyt- ti, osia	Paisutusaineen syöttöseos, osia
1.	15 min.	76	12,8	11,2
2.	45 min.	76	13,0	11,0
3.	61 min.	76	13,0	11,0
4.	101 min.	76	13,8	10,2
5.	170 min.	76	13,6	10,4
6.	255 min.	76	13,8	10,2
7.	315 min.	76	13,8	10,2
8.	360 min.	76	13,8	10,2

Vaahdotettava seos levitettiin alaspäin olevalle materiaalille ja kuljettimen nopeus säädettiin siten, että vaahdon laajennettua niin, että se täytti oleellisesti kovettamistilan, paisuminen edelleen estyi ja paisutustilaan muodostui painetta.

Painemittaus, joka suoritettiin paisutustilassa noin joka 30. minuutti ajon aikana noin 3/4 etäisyydellä kovetustilan sisääntuloaukosta, osoitti vaahdon kehittämän monometripaineen olevan ontelossa 0,28 - 0,49 kp/cm². Vaahdon lämpötila juuri kovettumistilasta poistumisen jälkeen otettiin neljä kertaa ajon aikana. Ne olivat välillä 72 - 82°C.

Vaahdotuotteista otettiin näytteet joka tunti. Taulukossa III on esitetty vaahtonäytteiden k-alkuarvot, k-arvot vanhentamisen jälkeen ja ytimen tiheydet. Kuvio 7 on SEM-kuva (scanning electron photomicrograph) tässä esimerkissä

valmistetusta fenolisesta vaahdosta. SEM-kuva osoittaa selvästi, että soluseinämät eivät oleellisesti sisällä puhkeamia, aukkoja ja halkeamia. Tämä näkyy myös k-arvoista, jotka myös osoittavat, että solut olivat pidättäneet fluorihiilivedyn.

Taulukko III

Näyte n:o	k-alkuarvo	"k" 45 päivän kuluttua	Ytimen tiheys (kg/m ³)
1.	0,161	0,118	42,33
2	0,158	0,114	41,54
3	0,164	0,115	45,08
4	0,160	0,114	41,0
5	0,171	0,115	46,0
6	0,168	0,121	44,2

Näyte n:o 1 testattiin yhden vuoden kuluttua. Sen k-arvon havaittiin olevan yhä 0,118.

Esimerkki 15

Laboratoriossa valmistettiin fenolista vaahtoa 0,5 litran (pint) tinapurkissa seuraavalla tavalla.

Ensiksi sekoitettiin 10 osaa (33,2 g) Freon 11/Freon 113 50/50-painoprosenttista seosta (fluorihiilivety-paisutusaine; trikloorimonofluorimetaani/1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaani) ja yksi osa (3,3 g) silikoni-pinta-aktiivista ainetta (Union Carbide L-7003) suurinopeuksisella ilmasekoittimella (300 kierr./min.). Tämä fluorivety-paisutusaine-seos laitettiin jäähauteeseen ja jäähdytettiin 10,0 - 12,8°C:een. Sen jälkeen suurinopeuksisella ilmasekoittimella sekoitettiin tinapurkissa 221 g esimerkissä 1 valmistettua fenolista resolia ja 2,4 osaa (8,0 g) L-7003 silikoni-pinta-aktiivista ainetta. Tämän jälkeen fluorihiilivety-paisutusaineen ja

pinta-aktiivisen aineen esisekoite sekoitettiin fenolisen resolin ja pinta-aktiivisen aineen esisekoitteen kanssa. Tämä fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seos jäähdytettiin jäähauteella 10,0 - 12,8°C:een. Sen jälkeen dekantterilasiin punnittiin 66 g fenolisulfonihapon ja metaanisulfonihapon katalyyttiseosta painosuhteessa 5/3, joka sisälsi 33 % vettä ja jäähdytettiin 4,4 - 7,2°C:een. Happokatalyytti sekoitettiin sen jälkeen purkkiin yhdessä fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seoksen kanssa suurella sekoitusnopeudella 10 - 15 minuutin aikana. Purkki sisältämine vaahdotettavine seoksineen asetettiin 4 minuutiksi 66°C lämpötilaiseen uuniin. Uunista poistamisen jälkeen vaahdon annettiin seistä 24 tuntia ennenkuin siitä leikattiin näytteet vaahdon ominaisuuksien arvioimiseksi. Tämän esimerkin vaahto on esitetty kuviossa 8.

SEM-kuva osoittaa selvästi, että soluseinämät sisältävät monia aukkoja. SEM-kuva osoittaa lisäksi selvästi, kuinka toivottavaa on valmistaa fenolinen vaahto oleellisesti suljetussa muotissa, joka kykenee kestämään vaahdoseoksen kehittämän paineen, koska suurin osa vaahdon soluseinämistä ovat puhjenneet. Tämän vaahdon k-alkuarvo oli noin 0,22, mikä myös osoittaa, että soluseinämät ovat puhjenneet ja/tai ne sisältävät aukkoja, koska vaahtoon ei jäänyt lainkaan fluorihiilivetyä.

Esimerkki 16

Laboratoriossa valmistettiin fenolista vaahtoa käyttämällä kuvioissa 1A ja 1B esitettyä laboratoriomuottia. Valmistetun muotin sivuina oli 1,3 cm paksut alumiinitangot ja pääli- ja alalevyinä 0,64 cm paksut alumiinilevyt. Sen sisämitat olivat 63,5 x 33,0 x 3,1 cm.

Muotti päällystettiin muotin irrottamisaineella ja esikuumen-

nettiin 66°C lämpötilaisessa uunissa. 66-asteisessa uunissa kuivattiin noin 10 - 15 minuutin ajan kuivaa aaltopahvipalaa, jonka koko oli noin $33,0 \times 71,1$ cm. Muotin ja pahvin ollessa yhä uunissa valmistettiin seuraavalla tavalla vaahdotettava seos fenolisesta hartsista. Ensin sekoitettiin 10 osaa (33,2 g) Freon 11/Freon 113 50/50-painprosenttista seosta (fluorihiiilivety-paisutusaine; trikloorimonofluorimetaani/1,1,2-trikloor-1,2,2-trifluorietäni) ja yksi osa (3,3 g) silikoni-pinta-aktiivista ainetta (Union Carbide L-5340) suurinopeuksisella ilmasekoittimella (300 kierr./min.). Tämä fluorihiiilivety-paisutusaine-seos laitettiin jäähau-teeseen ja jäähdytettiin $10,0 - 18,9^{\circ}\text{C}$:een. Sen jälkeen sekoitettiin suurinopeuksisella ilmasekoittimella 71,6 osaa (237,8 g) esimerkissä 3 valmistettua fenolista resolia ja 2,4 osaa (8,0 g) L-5340 silikoni-pinta-aktiivista ainetta ja 3 osaa (10 g) ureaa. Tämän jälkeen fenolisen resolin ja pinta-aktiivisen esisekoitteen kanssa sekoitettiin fluorihiiilivety-paisutusaine ja pinta-aktiivisen aineen esisekoite. Tämä fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seos jäähdytettiin jäähauteella $10,0 - 12,8^{\circ}\text{C}$:een. Sen jälkeen ruiskuun punnittiin 12 osaa (39,8 g) vedetöntä aryyliisulfonihappoa, joka sisälsi 65 painoprosenttia tolueenisulfonihappoa ja 35 painoprosenttia ksyleenisulfonihappoa, ja jäähdytettiin $4,4 - 7,2^{\circ}\text{C}$:een. Pahvi ja muotti poistettiin uunista. Vedetön tolueenisulfoni-happo/ksyleenisulfonihapposeos sekoitettiin sen jälkeen fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seoksen kanssa suurella nopeudella 10 - 15 sekunnin ajan. Kuviossa 1B esitetyllä s-muotoisella tavalla pahvin päälle kaadettiin välittömästi 210 g valmista, fenolisesta resolista muodostuvaa vaahdotettavaa seosta. Pahvi taitettiin vaahdotettavan seoksen päälle ja laitettiin välittömästi muottiin. Muotti suljettiin ja kaikki puristimet asetettiin paikalleen ja kiristettiin. Muotti vaahdotettavine seoksineen asetettiin 4 minuutiksi 66°C lämpötilaiseen uuniin. Uunista poistamisen jälkeen vaahto poistettiin muotista ja punnittiin. Vaahdon annettiin seistä 24 tuntia ennenkuin siitä leikattiin

näytteet vaahdon ominaisuuksien määrittämiseksi.

Kovetettu vaahdo sisälsi 100-prosenttisesti umpisoluja mitattuna ilmapyknometrilla ASTM-testin D-2856-70 mukaisesti. Sen tiheys oli noin 52 kg/m^3 . Vaahdon k-alkuarvo oli 0,14 ennen tasapainoittamista. Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 9.

SEM-kuva osoittaa selvästi, että soluseinämät ovat paksuja eivätkä sisällä puhkeamia, halkeamia ja aukkoja. Tämän osoittavat myös k-arvot, jotka osoittavat myös, että fluorive-ty-paisutusaine jäi soluihin.

Vaahdon k-arvot vanhentettaessa on esitetty seuraavassa taulukossa. Ne osoittavat, että paisutusaine pidättyi vaahtoon.

<u>Vanhentamisaika</u>	<u>k-arvo</u>
10 päivää	0,117
30 päivää	0,117
60 päivää	0,118
90 päivää	0,114
150 päivää	0,117

Esimerkki 17

Esimerkissä 16 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta käytetty fenolinen resoli oli esimerkissä 4 valmistettu fenolinen resoli.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 10. SEM-kuva osoittaa, että soluseinämät eivät sisällä halkeamia, aukkoja ja puhkeamia. Tämän vaahdon k-alkuarvo oli 0,120, mikä osoittaa vaahdon pidättäneen paisutusaineen.

Esimerkki 18

Esimerkissä 16 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta käytetty fenolinen resoli oli esimerkin 5 fenolinen resoli.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 11. SEM-kuva osoittaa, että osa soluseinämistä on puhjennut ja että osa soluseinämistä on ohutta ja haljennutta. Tämä esimerkki havainnollistaa, kuinka tärkeää on, että resolilla on tämän keksinnön mukaiset molekyyllipaino-ominaisuudet. Tämän vaahdon k-alkuarvo oli 0,22.

Esimerkki 19

Esimerkin 16 mukaisella tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta käytetty fenolinen resoli oli esimerkin 6 fenolinen resoli.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 12. SEM-kuva osoittaa, että soluseinämät eivät oleellisesti sisällä halkeamia, puhkeamia ja aukkoja. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,138 ja k-arvo 90 päivän jälkeen 0,138, mikä osoittaa paisutusaineen jääneen vaahtoon.

Esimerkki 20

Esimerkin 16 mukaisella tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta käytetty fenolinen resoli oli esimerkin 7 fenolinen resoli.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 13. SEM-kuva osoittaa, että soluseinämät eivät sisällä halkeamia, puhkeamia ja aukkoja. Vaahdon k-arvo 180 päivän jälkeen oli 0,118, mikä selvästi osoittaa vaahdon pidättäneen paisutusaineen.

Esimerkki 21

Esimerkissä 16 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta käytetty fenolinen resoli oli esimerkin 8 fenolinen resoli.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 14. SEM-kuva osoittaa, että monet soluseinämät ovat puhjenneet tai ohuita ja haljenneita. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,22, mikä osoittaa, että vaahtoon ei ollut jäänyt lainkaan paisutusainetta.

Esimerkki 22

Esimerkissä 16 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta käytetty fenolinen resoli oli esimerkin 9 fenolinen resoli.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 15. SEM-kuva osoittaa, että monet soluseinämät ovat puhjenneet. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,206 ja k-arvo 30 päivän jälkeen 0,224, mikä osoittaa, että aluksi oli pidähtynyt vain hyvin pieni määrä paisutusainetta ja että tämäkin pieni määrä oli hävinnyt ajan kuluessa.

Esimerkki 23

Esimerkissä 16 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta käytetty fenolinen resoli oli esimerkin 10 fenolinen resoli.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 16. SEM-kuva osoittaa, että monet soluseinämät olivat puhjenneet, vaikkakin käytettiin suljettua muottia. Tämä osoittaa, kuinka tarpeen on käyttää resolia, jolla on tämän keksinnön mukaiset molekyyllipainot ja dispergoitavuus, valmistettaessa suljetus-

sakin muotissa vaahtoa, joka ei sisällä puhkeamia. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,22.

Esimerkki 24

Esimerkissä 16 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta fenolisena resolina käytettiin esimerkin 11 fenolista resolia.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 17. SEM-kuva osoittaa, että soluseinämät eivät sisällä halkeamia, puhkeamia ja aukkoja. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,127 ja k-arvo 30 päivän kuluttua 0,118. Tämä esimerkki osoittaa, että resolin valmistusmenetelmä ei ole tärkeä, mikäli saadaan vaaditut molekyyllipainot ja dispergoitavuus.

Esimerkki 25

Esimerkin 16 mukaisella tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta käytetty fenolinen resoli oli esimerkin 12 fenolinen resoli. Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 18. SEM-kuva osoittaa, että suurin osa soluseinämistä on puhjennut. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,25. Tämä esimerkki osoittaa, kuinka välttämätöntä on käyttää pääasiassa fenolia fenoli-formaldehydi-resolin valmistuksessa.

Esimerkki 26

Esimerkin 2 mukaisella tavalla valmistettiin fenolista resolia paitsi, että reaktio pysäytettiin, kun kuplaviskoositeetiksi saatiin 80 sekuntia. Tämä resoli sisälsi 15,1 % vettä, 3,1 % formaldehydiä ja 3,2 % fenolia. Tämä resolin keskimääräinen (paino) molekyyllipaino oli 1504, keskimääräinen (lukumäärä) molekyyllipaino 591 ja dispergoitavuus 2,55.

Tästä resolista valmistettiin vaahtoa noudattamalla esimerkin

16 mukaista menettelyä.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 19. SEM-kuva osoittaa, että soluseinämät eivät sisällä halkeamia, puhkeamia eikä aukkoja. Tämä esimerkki osoittaa, että parhaana pidettyjen resolien käyttö on toivottavaa. Tämän vaahdon k-alkuarvo oli 0,121.

Esimerkki 27

Laboratoriossa valmistettiin fenolista vaahtoa käyttämällä kuvioissa 1A ja 1B esitettyä laboratoriomuottia. Valmistetun muotin sivuina olivat 1,3 cm paksut alumiinitangot ja päälly- ja alasivuina 0,64 cm paksut alumiinilevyt. Muotin sisämitat olivat 63,5 x 33,0 x 3,1 cm. Tässä esimerkissä käytetty fenolinen resoli oli kaupallisesti Georgia Pacific-yhtiöltä saatavissa oleva fenolinen resoli nimeltä GP-X-2014/945. Tämän saadun resolin vesipitoisuus oli 7 painoprosenttia. Lisäksi lisättiin 5 painoprosenttia vettä, jotta resolin vesipitoisuudeksi saataisiin 12 painoprosenttia. Tämän hartsin keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 674, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino 398,5 ja dispergoitavuus 1,69.

Muotti päällystettiin muotin irroittamisaineella ja esikuumentettiin 66°C lämpötilaisessa uunissa. 66-asteisessa uunissa kuivattiin noin 10 - 15 minuutin aikana kuiva aaltopahvipala, jonka koko oli noin 33,0 x 71,1 cm. Muotin ja pahvin ollessa yhä uunissa valmistettiin seuraavalla tavalla fenolisesta hartsista muodostuva vaahdotettava seos. Ensin sekoitettiin 10 osaa (33,2 g) Freon 11/Freon 113 50/50-painoprosenttista seosta (fluorihiiilivety-paisutusaine; trikloorimonofluorimetaani/1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietäni) ja 1 osa (3,3 g) silikoni-pinta-aktiivista ainetta (Union Carbide L-7003) suurinopeuksisella ilmasekoittimella (3000 kierr./min.). Tämä fluorihiiilivety-paisutusaine-seos laitettiin

jäähautteeseen ja jäähdytettiin 10,0 - 12,8°C:een. Sen jälkeen suurinopeuksisella ilmasekoittimella sekoitettiin keskenään 77,6 osaa (254,3 g) fenolista resolia ja 2,4 osaa (8,0 g) L-7003 silikoni-pinta-aktiivista ainetta. Tämän jälkeen fenolisen resolin ja pinta-aktiivisen aineen esisekoitteen kanssa sekoitettiin fluorihiiilivety-paisutus-aineen ja pinta-aktiivisen aineen esisekoite. Tämä fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seos jäähdytettiin jäähautteess 10,0 - 12,8°C:een. Sen jälkeen ruiskuun punnittiin 10 osaa vedetöntä tolueenisulfonihapon ja ksyleenisulfonihapon seosta (ULTRA-JX happo, WITCO Chemical) ja jäähdytettiin 4,4 - 7,2°C:een. Pahvi ja muotti poistettiin uunista. Vedetön aryylisulfonihappo-katalyytti sekoitettiin sen jälkeen suurella nopeudella 10 - 15 sekunnin aikana fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seoksen kanssa. Tämän jälkeen kuviossa 18 esitetyllä s-muotoisella tavalla pahvin päälle kaadettiin välittömästi 210 g valmista, fenolisesta resolista muodostuvaa vaahdotettavaa seosta. Pahvi taitettiin vaahdotettavan seoksen yli ja laitettiin välittömästi muottiin. Muotti suljettiin, kaikki puristimet laitettiin paikalleen ja kiristettiin. Muotti vaahdotettavine seoksineen asetettiin 4 minuutiksi 66°C lämpötilaiseen uuniin. Uunista poistamisen jälkeen vaahto poistettiin muotista ja punnittiin. Vaahdon annettiin seistä 24 tuntia ennenkuin siitä leikattiin näytteet vaahdon ominaisuuksien arvioimiseksi. Tämän vaahdon k-arvo oli 0,22. Tämän fenolisen vaahdon SEM-kuva (scanning electron photomicrograph) on esitetty kuviossa 20. SEM-kuva osoittaa, että vaahdossa on soluseinämiä, joissa oleellisesti ei ole aukkoja. SEM-kuva osoittaa kuitenkin myös, että monet soluseinämistä ovat puhjenneet tai ovat hyvin ohuita ja sisältävät halkeamia. Tämä esimerkki osoittaa, kuinka tärkeää on käyttää resoleja, joilla on tämän keksinnön mukaiset suuremmat molekyyllipainot ja dispergoitavuus.

Esimerkki 28

Laboratoriossa valmistettiin fenolista vaahtoa käyttämällä kuvioissa 1A ja 1B esitettyä laboratoriomuottia. Muotin sivut oli tehty 1,3 cm paksuista alumiinitangoista ja ylä- ja alapohjat 0,64 cm paksuista alumiinilevyistä. Muotin sisämitat olivat 23,8 x 33,3 x 3,1 cm.

Muotti päällystettiin muotin irroittamisaineella ja esikuumennettiin 66°C lämpötilaisessa uunissa. 66-asteisessa uunissa kuivattiin noin 10 - 15 minuutin ajan kuivaa aaltopahvipalaa, jonka koko oli noin 23,8 x 71,1 cm. Muotin ja pahvin ollessa uunissa valmistettiin seuraavalla tavalla vaahdotettava fenolinen hartsiseos. Suurinopeuksisella ilmasekoittimella (300 kierr./min.) esisekoitettiin ensin 10 osaa (33,2 g) 50/50-painoprosenttista Freon 11/Freon 113-seosta (fluorihii-livety-paisutusaine; trikloorimonofluorimetaani/1,1,2-tri-kloori-1,2,2-trifluorimetaani) ja 1 osa (3,3 g) silikoni-pinta-aktiivista ainetta (Union Carbide L-5340). Tämä fluorihii-livety-paisutusaineseos laitettiin jäähauteeseen ja jäähdytettiin 10,0 - 18,9°C:een. Suurinopeuksisella ilmasekoittimella sekoitettiin 69,6 osaa (231,1 g) esimerkissä 3 valmistettua fenolista resolia ja 2,4 osaa (8,0 g) L-5340 silikoni-pinta-aktiivista ainetta ja 3 osaa (10 g) ureaa. Fenolisen resolin ja pinta-aktiivisen aineen esisekoitteen kanssa sekoitettiin sen jälkeen fluorihii-livety-paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen esisekoite. Tämän fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seos jäähdytettiin jäähauteessa 10,0 - 12,8°C:een. Sen jälkeen punnittiin ruiskuun 14 osaa (46,4 g) nestemäistä vedetöntä etyylibentseenisulfonihappoa ja jäähdytettiin 4,4 - 7,2°C:een. Pahvi ja muotti poistettiin uunista. Vedetön etyylibentseeni-sulfonihappo-katalyytti sekoitettiin fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seoksen kanssa 10 - 15 sekunnin ajan suurella kierrosnopeudella. Välittömästi tämän jälkeen kaadettiin kuviossa 1B esitetyllä s-muotoisella

tavalla pahvin päälle 210 g valmista vaahdotettavaa fenolista resoliseosta. Pahvi taitettiin vaahdotettavan seoksen päälle ja laitettiin välittömästi muottiin. Muotti suljettiin ja kaikki puristimet asetettiin paikalleen ja kiristettiin. Muotti vaahdotettavine seoksineen asetettiin 4 minuutiksi 66°C uuniin. Uunista poistamisen jälkeen vaahto otettiin muotista ja punnittiin. Vaahdon annettiin seistä 24 tuntia ennenkuin siitä leikattiin näytteet vaahdon ominaisuuksien arvioimista varten.

Kovetettu vaahto sisälsi 100-prosenttisesti umpisoluja mitattuna ilmapyknometrillä ASTM-testillä D-2856-70 ja sen tiheys oli noin 52 kg/m³. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,12 ja k-arvo 80 päivän kuluttua 0,115. Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 21. SEM-kuva osoittaa, että soluseinämät eivät oleellisesti sisällä halkeamia, puhkeamia ja aukkoja, mikä käy ilmi myös k-arvoista.

Esimerkki 29

Laboratoriossa valmistettiin fenolista vaahtoa käyttämällä kuvioissa 1A ja 1B esitettyä muottia. Muotin sivut oli tehty 1,3 cm paksuista alumiinitangoista ja ylä- ja alapohjat 0,64 cm paksuista alumiinilevyistä. Muotin sisämitat olivat 23,8 x 33,0 x 3,1 cm.

Muotti päällystettiin muotin irroitusaineella ja esikuumentettiin 66-asteisessa uunissa. 66-asteisessa uunissa kuivatettiin noin 10 - noin 15 minuutin ajan kuivaa aaltopahvipalaa, jonka koko oli noin 23,8 x 77,1 cm. Muotin ja pahvin ollessa uunissa valmistettiin seuraavalla tavalla vaahdotettava fenolinen hartsiseos. Suurinopeuksisella ilmasekoittimella (300 kierr./min.) esisekoitettiin ensin 10 osaa (33,2 g) 50/50-painoprosenttinen Freon 11/Freon 113-seos (fluorihidriivety-paisutusaine; trikloorimonofluorimetaani/1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorimetaani) ja 1 osa (3,3 g) silikoni-pinta-aktiivista ainetta (Union Carbide L-5340). Tämä

fluorivety-paisutusaineseos laitettiin jäähauteeseen ja jäähdytettiin $10,0 - 18,9^{\circ}\text{C}$:een. Sen jälkeen sekoitettiin suurinopeuksisella ilmasekoittimella 71,6 osaa (237,8 g) esimerkissä 4 valmistettua fenolista resolia, 2,4 osaa (8,0 g) L-5340 silikoni-pinta-aktiivista ainetta ja 3 osaa (10 g) ureaa. Fluorihilivety-paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen esisekoite sekoitettiin fenolisen resolin ja pinta-aktiivisen aineen esisekoitteen kanssa. Tämän fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seos jäähdytettiin jäähauteessa $10,0 - 12,8^{\circ}\text{C}$:een. Sen jälkeen punnittiin ruiskuun 12 osaa (39,8 g) vedetöntä nestemäistä kumeenisulfonihappoa ja jäähdytettiin $4,4 - 7,2^{\circ}\text{C}$:een. Pahvi ja muotti poistettiin uunista. Vedetön kumeenisulfonihappo-katalyytti sekoitettiin suurella kierrosnopeudella 10 - 15 sekunnin ajan fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seoksen kanssa. Välittömästi tämän jälkeen kaadettiin kuviossa 18 esitetyllä s-muotoisella tavalla pahvin päälle 210 g valmista vaahdotettavaa fenolista resoliseosta. Pahvi taitettiin vaahdotettavan seoksen päälle ja laitettiin välittömästi muottiin. Muotti suljettiin, kaikki puristimet laitettiin paikalleen ja kiristettiin. Muotti vaahdotettavine seoksineen laitettiin 4 minuutiksi 66°C lämpötilaiseen uuniin. Uunista poistamisen jälkeen vahto otettiin muotista ja punnittiin. Vaahdon annettiin seistä 24 tuntia ennenkuin siitä leikattiin näytteet vaahdon ominaisuuksien arvioimista varten.

Kovetettu vahto sisälsi 100-prosenttisesti umpisoluja mitattuna ilmapyknometrilla ASTM-testillä D-2856-70 ja sen tiheys oli noin 52 kg/m^3 . Vaahdon k-alkuarvo oli 0,156 ja k-arvo 10 päivän jälkeen 0,145. Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 22. Se osoittaa, että soluseinämät eivät sisällä halkeamia, puhkeamia ja aukkoja.

Esimerkki 30

Esimerkissä 29 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta käytettiin nestemäistä vedetöntä ksyleenisulfonihappoa.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 23. Se osoittaa selvästi, että soluseinämät eivät oleellisesti sisällä halkeamia, puhkeamia ja aukkoja. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,158.

Esimerkki 31

Esimerkissä 29 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta käytettiin nestemäistä vedetöntä dietyyli-bentseenisulfonihappoa.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 25. Se osoittaa selvästi, että soluseinämät eivät oleellisesti sisällä puhkeamia, halkeamia ja aukkoja. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,144, k-arvo 90 päivän jälkeen 0,121 ja k-arvo 120 päivän jälkeen 0,125.

Esimerkki 32

Esimerkissä 29 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa paitsi, että resolia käytettiin 69,6 osaa (231,2 g) ja katalyyttiä, joka oli 10 painoprosenttia vettä sisältävä tolueenisulfonihappo/ksyleenisulfonihappo, 14 osaa (46,4 g) laskettuna vedettömänä. Tolueenisulfonihapon painosuhte ksyleenisulfonihappoon oli 65/35.

Tämän vaahdon SEM-kuvat on esitetty kuvioissa 25 ja 26. Kuvio 25 osoittaa, että vaahdon soluseinämät sisältävät aukkoja. Aukkojen suuri määrä näkyy kuviosta 26, jonka suurennus on 2000X. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,22. Tämä

esimerkki osoittaa katalyytissä olevan veden vaikutuksen. Edes parhaana pidetty katalyytti ei estä aukkojen ja puhkeamien syntymistä, kun katalyytti sisältää näin paljon vettä. Nämä SEM-kuvat osoittavat myös, kuinka katalyytin vesi aiheuttaa puhjenneita soluja ja halkeamia soluseinämiin.

Esimerkki 33

Esimerkissä 32 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta tolueenisulfonihapon ja ksyleenisulfonihapon seos sisälsi vain 5 painoprosenttia vettä.

Tämän vaahton SEM-kuva on esitetty kuviossa 27. Kuvio 27 osoittaa, että soluseinämät eivät oleellisesti sisällä aukkoja. Soluseinämät ovat kuitenkin puhjenneita. Parhaana pidetty katalyytti vähentää siten oleellisesti aukkoja, jos se sisältää 5 % vettä, mutta vesi yhä vaikuttaa haitallisesti vaahtoon puhkaisemalla soluseinämät. Tämän vaahton k-arvo oli 0,22.

Esimerkki 34

Esimerkissä 32 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta tolueenisulfonihapon ja ksyleenisulfonihapon seos sisälsi vain 2 painoprosenttia vettä.

Tämän vaahton SEM-kuva on esitetty kuviossa 28. Se osoittaa selvästi, että soluseinämät eivät sisällä aukkoja ja lisäksi, että puhjenneita tai haljenneita soluseinämiä ei ole. Tämän vaahton k-arvo oli 0,120.

Esimerkki 35

Esimerkissä 13 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta hartsia käytettiin 80,6 osaa (267,6 g) ja katalyyttiä 6 osaa (19,9 g). Katalyytti oli fosfori-

pentoksidi, joka on vedetön kiinteä aine.

Tämän vaahdon 600X SEM-kuva on esitetty kuviossa 29. Se osoittaa selvästi, että soluseinämissä on suuria aukkoja. Vaikkakin fosforipentoksidi on vedetön katalyytti, se ei estä aukkojen ja puhkeamien muodostumista, koska se ei kykene muuttamaan resolin yhteensopivuutta veden kanssa. Tämän vaahdon k-alkuarvo oli 0,22.

Esimerkki 36

Esimerkissä 13 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta katalyytti oli nestemäinen vedetön polyfosforihappo.

Tämän vaahdon 440X SEM-kuva on esitetty kuviossa 30. Soluseinämien puhkeamat ja suuret aukot näkyvät selvästi. Vaikkakin polyfosforihappo on vedetöntä, se ei estänyt puhkeamien ja aukkojen muodostumista soluseinämiin, koska se ei kykene muuttamaan resolin ja veden yhteensopivuutta. Tämän vaahdon k-alkuarvo oli 0,24.

Esimerkki 37

Esimerkissä 29 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta resoliin lisättiin niin paljon lisää vettä, että resolin vesipitoisuudeksi saatiin noin 27,5 % vettä. Käytetty katalyytti oli suositeltu 65/35 vedetön tolueenisulfonihappo/ksyleenisulfonihappo.

Tämän vaahdon 1000X SEM-kuva on esitetty kuviossa 1 ja siitä näkyy, että soluseinämissä on aukkoja. Tämä osoittaa, että parhaanakaan pidetty katalyytti ei estä aukkojen muodostumista, kun vaahdotettavissa seoksissa on runsaasti vettä. Tämän vaahdon aukot olisi luultavasti voitu estää, jos katalyytin määrä olisi lisätty noin 18 - 20 osaan;

näin korkea katalyyttikonsentraatio voi kuitenkin tehdä vaahtoamisen ja kovettumisen liian nopeaksi paisutusaineen vangitsemisen kannalta.

Esimerkki 38

Esimerkissä 37 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta resolista stripattiin tyhjössä vettä huoneen lämpötilassa, kunnes resoli sisälsi 12 painoprosenttia vettä.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 32. Se osoittaa, että soluseinämät eivät sisällä halkeamia, puhkeamia ja aukkoja. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,142 ja k-arvo 90 päivän jälkeen 0,144.

Esimerkki 39

Esimerkissä 16 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta katalyytti oli 10 painoprosenttia vettä sisältävä ksyleenisulfonihappo.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 33. Kuvio 33 osoittaa, että vaahdon soluseinämät eivät sisällä aukkoja mutta ovat kuitenkin puhjenneita. Tämän vaahdon k-alkuarvo oli 0,22. Tämä esimerkki osoittaa, että vaikkakin aukkojen estämisen kannalta tässä katalyyttissä voidaan sallia vettä noin 10 % konsentraatioissa, tämä suuri katalyyttimäärä ei estä vettä puhkaisemasta soluseinämiä.

Esimerkki 40

Esimerkin 15 mukaisella tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta resolit valmistettiin esimerkin 3 mukaisesti ja ainesosien suhteet olivat kuten esimerkissä 17.

Tämän vaahdon 200X SEM-kuva on esitetty kuviossa 34 ja

400X suurennus kuviossa 35. Kuviot 34 ja 35 osoittavat, että soluseinämät ovat puhjenneet. Tämä esimerkki osoittaa, että on käytettävä oleellisesti suljettua muottia, jotta suurin osa soluseinämisestä voitaisiin estää puhkeamasta. Tämän SEM-kuvan vertaaminen muihin SEM-kuviin, erityisesti kuvioihin 27 ja 33, osoittaa myös mikä ero on pidättävän paineen puutteen aiheuttamalla puhkeamisella ja veden aiheuttamalla puhkeamisella tai liian reaktiivisen resolin aiheuttamalla puhkeamisella.

Patenttivaatimukset

1. Parannettu vaahdotettava fenolinen resoliseos, joka sisältää ainakin 5 paino-% vettä, vesipitoista fenoliformaldehydi-resolia, pinta-aktiivista ainetta, paisutusainetta ja happokatalyyttiä, t u n n e t t u siitä, että fenoliformaldehydi-resolissa formaldehydin moolisuhde fenoliin on noin 1,7:1 - noin 2,3:1 ja jonka keskimääräinen (paino) molekyylipaino on yli noin 800, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino yli noin 350 ja dispersiivisyys yli noin 1,7, ja että happokatalyytti on vedetön aryylisulfonihappo, jonka pKa on alle noin 2,0 ja jota happoa käytetään vähintään 6 paino-% seoksesta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen parannettu vaahdotettava fenolinen resoliseos, t u n n e t t u siitä, että fenolisen resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino on välillä noin 950 ja 1500.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen parannettu vaahdotettava fenolinen resoliseos, t u n n e t t u siitä, että fenolisen resolin keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino on välillä noin 400 ja 600.
4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen parannettu vaahdotettava fenolinen resoliseos, t u n n e t t u siitä, että fenolisen resolin dispersiivisyys on noin 1,8 - 2,6.
5. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen parannettu vaahdotettu fenolinen resoliseos, t u n n e t t u siitä, että vedetön aryylisulfonihappo on bentseenisulfonihappo, tolueenisulfonihappo, ksyleenisulfonihappo ja/tai näiden seos.
6. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen parannettu vaahdotettava fenolinen resoliseos, t u n n e t t u siitä, että

vedetön aryylisulfonihappo on seos, joka sisältää 50 - 90 painoprosenttia tolueenisulfonihappoa ja 10 - 50 painoprosenttia ksyleenisulfonihappoa.

7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen vaahdotettava fenolinen resoliseos, t u n n e t t u siitä, että fenoliformaldehydriresolissa formaldehydin moolisuhde fenoliin on noin 1,75 : 1 - noin 2,25 : 1, edullisesti 2 : 1.

8. Menetelmä valmistaa fenolista vaahtoa, jossa menetelmässä valmistetaan vaahdotettava fenolinen resoliseos, joka sisältää ainakin 5 paino-% vettä, vesipitoista fenoliformaldehydriresolia, pinta-aktiivista ainetta, paisutusainetta ja happokatalyyttiä, ja vaahdotetaan ja kovetetaan mainittu seos oleellisesti suljetussa muotissa, t u n n e t t u siitä, että käytetään fenoliformaldehydriresolia, jossa formaldehydin moolisuhde fenoliin on noin 1,7 : 1 - noin 2,3 : 1 ja jonka keskimääräinen (paino) molekyylipaino on yli noin 800, edullisesti 950 - 1500, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino on yli noin 350 ja dispersiivisyys yli noin 1,7, edullisesti 1,8 - 2,6, ja että happokatalyytti on vedetön aryylisulfonihappo, jonka pKa on alle noin 2,0 ja jonka hapon määrä on vähintään 6 paino-% seoksesta.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vedetön aryylisulfonihappo on bentseenisulfonihappo, tolueenisulfonihappo, ksyleenisulfonihappo ja/tai näiden seos.

10. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vedetön aryylisulfonihappo on seos, joka sisältää 50 - 90 painoprosenttia tolueenisulfonihappoa ja 10 - 50 painoprosenttia ksyleenisulfonihappoa.

Patentkrav

1. Förbättrad skumbarfenolisk resolblandning, som innehåller åtminstone 5 viktprocent vatten, vattenhaltig fenolformaldehydresol, ytaktivt ämne, svällningsmedel och syrakatalyt, k ä n n e t e c k n a d därav, att i fenolformaldehydresolen är molförhållandet mellan formaldehyd och fenol ca 1,7:1 - ca 2,3:1 och dess genomsnittliga (vikt) molekylvikt är över ca 800, dess genomsnittliga (antal) molekylvikt över ca 350 samt dess dispergerbarhet över ca 1,7, och att syrakatalyten är en vattenfri arylsulfonsyra, vars pKa är under ca 2,0 och av vilken syra användes minst 6 viktprocent av blandningen.
2. Förbättrad skumbarfenolisk resolblandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den fenoliska resolosens genomsnittliga (vikt) molekylvikt är mellan ca 950 och 1500.
3. Förbättrad skumbarfenolisk resolblandning enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den fenoliska resolosens genomsnittliga (antal) molekylvikt är mellan ca 400 och 600.
4. Förbättrad skumbarfenolisk resolblandning enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den fenoliska resolosens dispergerbarhet är ca 1,8 - 2,6.
5. Förbättrad skumbarfenolisk resolblandning enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den vattenfria arylsulfonsyran är bensensulfonsyra, toluensulfonsyra, xylensulfonsyra och/eller en blandning av dessa.

6. Förbättrad skumbarfenolisk resolblandning enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den vattenfria arylsulfonsyra är en blandningen, som innehåller 50 - 90 viktprocent toluensulfonsyra och 10 - 50 viktprocent xylensulfonsyra.

7. Skumbarfenolisk resolblandning enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att i fenolformaldehydresolen är molförhållandet mellan formaldehyd och fenol ca 1,75:1 - ca 2,25:1, företrädesvis 2:1.

8. Förfarande för framställning av fenolskum, i vilket förfarande bildas en skumbarfenolisk resolblandning, som innehåller åtminstone 5 viktprocent vatten, vattenhaltig, fenolformaldehydresol, ytaktivt ämne, svällningsmedel och syrakatalyt, och nämnda blandning skummas och härddas i en väsentligen slutna form, k ä n n e t e c k n a t därav, att en fenolformaldehydresol användes, vars molförhållande mellan formaldehyd och fenol är ca 1,7:1 - ca 2,3:1 och genomsnittliga (vikt) molekylvikt är över ca 800, företrädesvis 950 - 1500, genomsnittliga (antal) molekylvikt är över ca 350 och dispergerbarhet är över ca 1,7, företrädesvis 1,8 - 2,6, och att syrakatalyten är en vattenfri arylsulfonsyra, vars pKa är under ca 2,0 och mängd minst 6 viktprocent av blandningen.

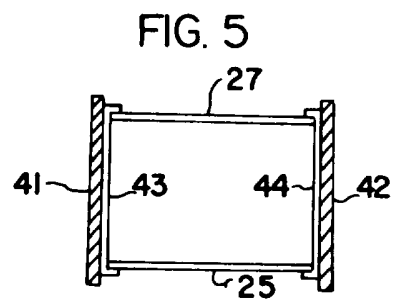
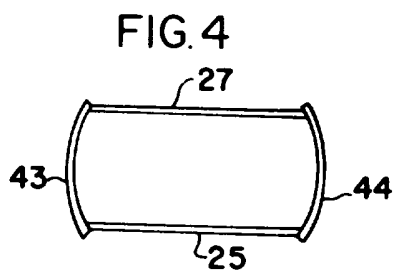
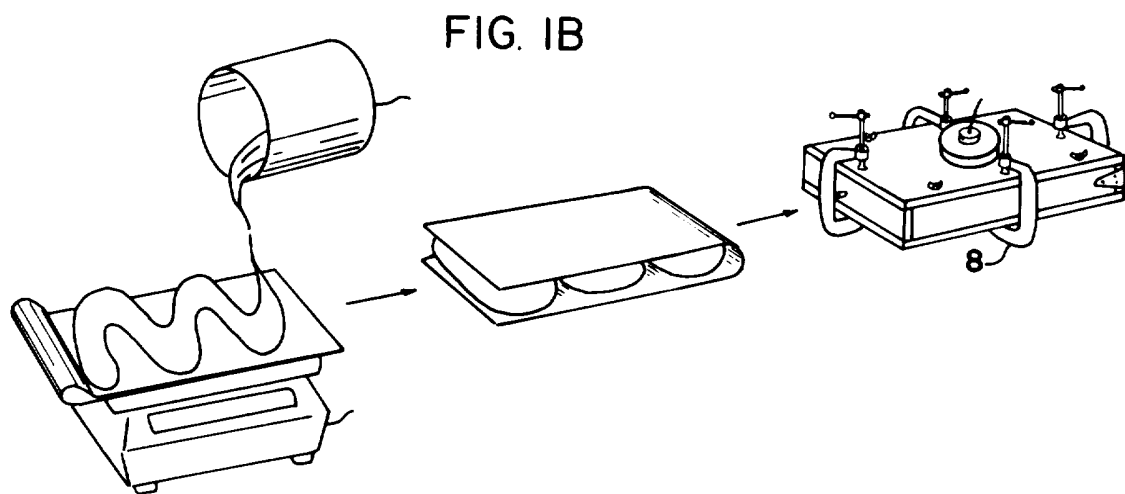
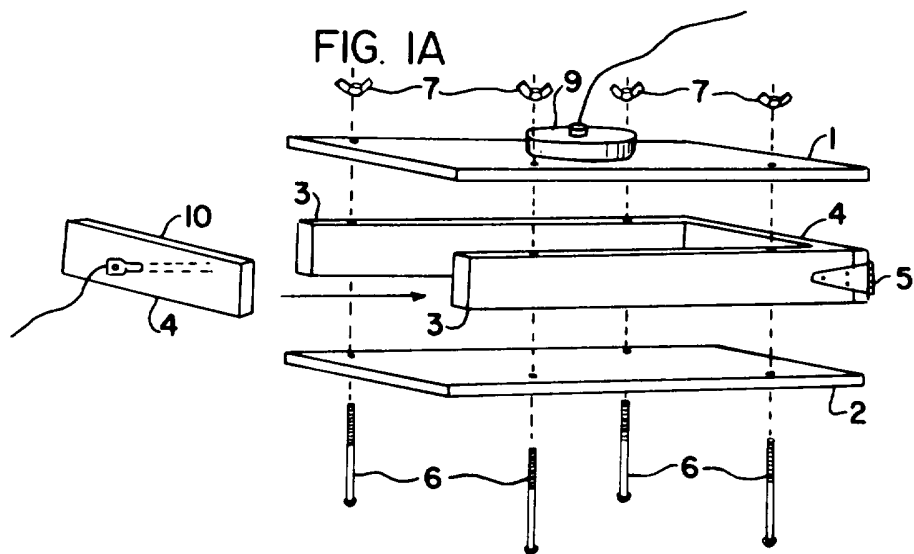
9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att den vattenfria arylsulfonsyra är bensensulfonsyra, toluensulfonsyra, xylensulfonsyra och/eller en blandning av dessa.

10. Förfarande enligt patentkravet 8 eller 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att den vattenfria arylsulfonsyra är en blandning, som innehåller 50 - 90 viktprocent toluensulfonsyra och 10 - 50 viktprocent xylensulfonsyra.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 176 106 (C 08 L 61/08),
4 176 216 (C 08 J 9/14).

76825



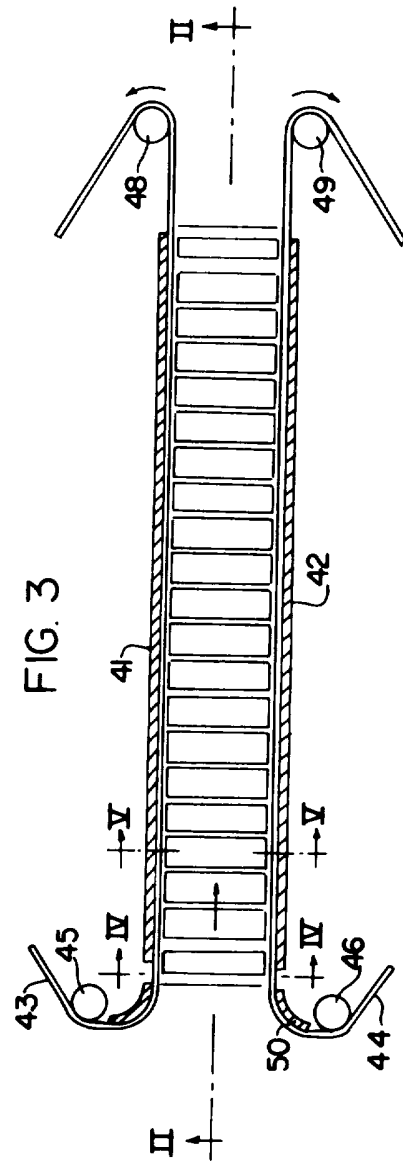
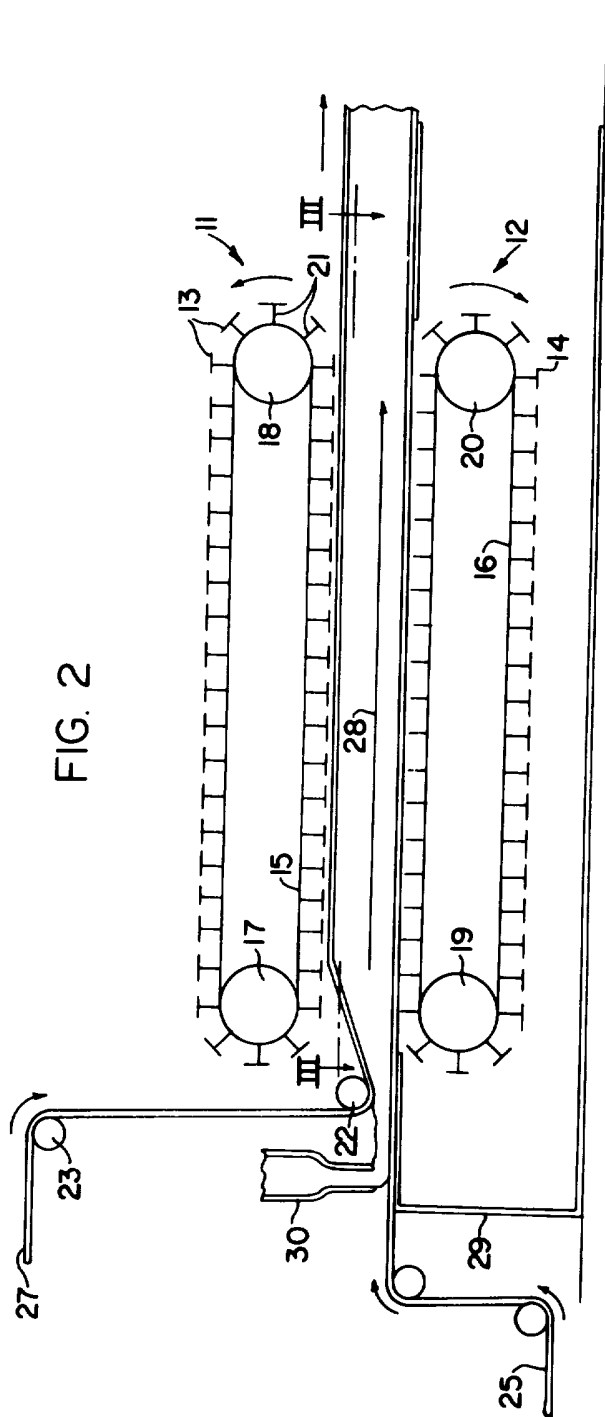




Fig. 6



Fig. 7



Fig. 8

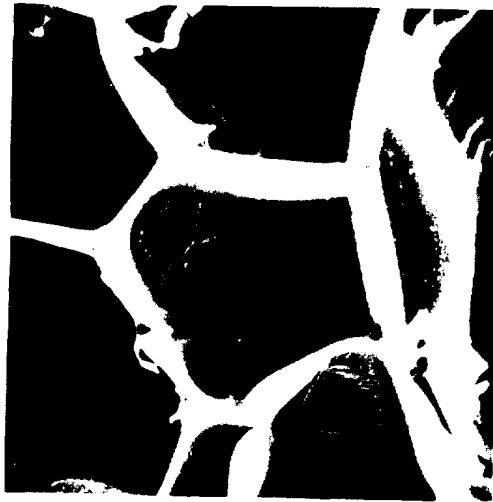


Fig. 9



Fig. 10



Fig. 11



Fig. 12



Fig. 13



Fig. 14

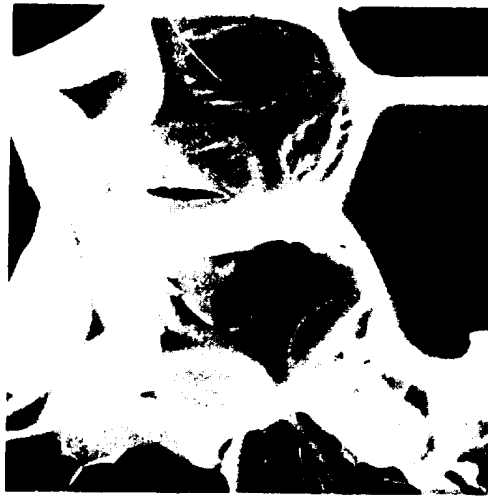


Fig. 15

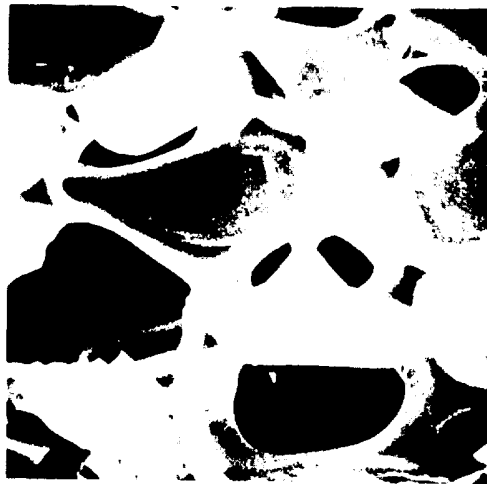


Fig. 16



Fig. 17



Fig. 18

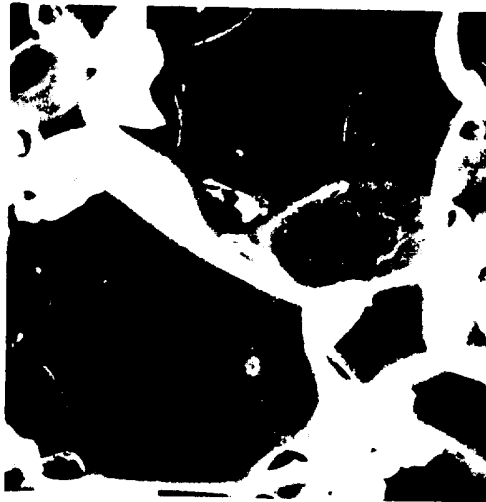


Fig. 19



Fig. 20



Fig. 21



Fig. 22



Fig. 23



Fig. 24



Fig. 25



Fig. 26



Fig.27

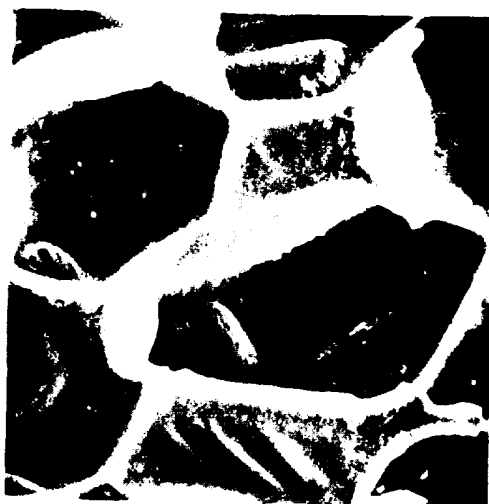


Fig. 28



Fig.29



Fig. 30



Fig. 31



Fig. 32



Fig. 33

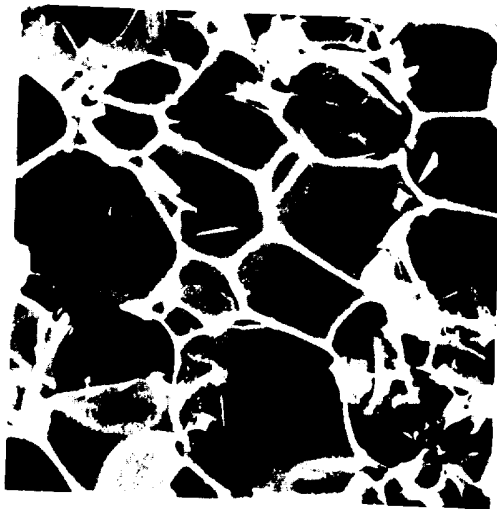


Fig. 34



Fig. 35