



C (45) Patentti myönnetty  
Patentti myönnetty 21.10.1988

(51) Kv.ik\*/Int.Cl. C 08 J 9/04, C 08 K 5/42

## SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

|                                                                                              |          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| (21) Patentihakemus – Patentansökning                                                        | 832257   |
| (22) Hakemispäivä – Ansökningsdag                                                            | 21.06.83 |
| (24) Alkupaivä – Giltighetsdag                                                               | 21.06.83 |
| (41) Tullut julkiseksi – Blivit offentlig                                                    | 10.01.84 |
| (44) Nähtäväksiapanon ja kuul julkaisun pvm. –<br>Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 31.08.89 |
| (86) Kv. hakemus – Int. ansökan                                                              |          |
| (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus – Begärd prioritet                                           | 09.07.82 |
| USA(US) 396707 Toteennäytetty-Styrkt                                                         |          |

- (71) Koppers Company, Inc., Koppers Building, Pittsburgh, Pa., USA(US)
- (72) John D. Carlson, Homosassa, Fla., Edward W. Kifer, Traffort, Pa.,  
Vincent J. Wojtyna, Lyndora, Pa., James P. Colton, Monroeville, Pa., USA(US)
- (74) Leitzinger Oy
- (54) Menetelmä fenolisten vaahtojen valmistamiseksi käyttämällä vedettömiä  
aryylisulfonihappokatalyyttejä - Förfarande för framställning av fenolskum  
med hjälp av vattenfria arylsulfonsyrakatalyter

(57) Tiivistelmä

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä sellaisen fenolisen  
vaahdon valmistamiseksi, jonka soluseinämät eivät oleellisesti  
sisällä aukkoja. Menetelmässä käytetään vaahdotus- ja kovetus-  
katalyytteinä tiettyjä vedettömiä arylisulfonihappoja.  
Hyödyllisiä vedettömiä arylisulfonihappoja ovat ne hapot,  
joiden pKa on alle noin 2,0 ja jotka muuttavat fenolisen  
resolin yhteensopivuutta veden kanssa. Parhaana pidetty  
vedetön arylisulfonihappo on toluenisulfonihapon ja ksylee-  
nisulfonihapon yhdistelmä. Keksinnön kohteena on myös fenolinen  
vaahto, jonka soluseinämät eivät oleellisesti sisällä aukkoja,  
ja fenolisen vaahdon valmistamiseen tarkoitetut vaahdotettavat  
fenoliset resolisiookset.

(57) Sammandrag

Denna uppfinning avser ett förfarande för framställning av  
fenolskum så beskaffat, att dess cellväggar icke i väsentlig  
utsträckning innehåller öppningar. I förfarandet användes vis-  
sa vattenfria arylsulfonsyror som skumnings- och härdnings-  
katalyter. Nyttiga vattenfria arylsyror utgör de syror, vilkas  
pKa är under ca 2,0 och vilka ändrar det fenoliska resolets  
kombinerbarhet med vatten. Den bäst ansedda vattenfria arylsul-  
fonsyran är toluensulfonsyra och xylensulfonsyra i kombination.  
Uppfinningen avser även ett fenoliskt skum, vars cellväggar  
väsentligen icke innehåller öppningar samt skumningsbara feno-  
liska resolblandningar för framställning av fenolskum.

Menetelmä fenolisten vaahtojen valmistamiseksi käyttämällä vedettäviä aryyilisulfonylhappokatalyyttejä. - Förfarande för framställning av fenolskum med hjälp av vattenfria arylsulfonylsyrakatalyter.

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä valmistaa fenolista vaahtoa, jonka soluseinämät eivät oleellisesti sisällä veden aiheuttamia aukkoja tai repeytymiä, jossa menetelmässä vaahtotetaan ja kovetetaan vaahtotettava fenolinen resoliseos, joka sisältää vesipitoista fenolista resolia, aryyilisulfonylhappoa kovetuskatalyyttinä ja mahdollisesti paisutusainetta ja pinta-aktiivista ainetta.

Fenoliformaldehydiresoleista valmistetut fenoliset vaahtot ovat olleet tunnettuja useita vuosia. Yleinen mielipide on, että kaikista tunnetuista vaahtoeristyksistä fenolivaahdoilla on paras tulenkestoarvo. Fenoliset vaahtot eivät pala edes silloin, kun ne saatetaan kosketukseen puhalluslampun liekin kanssa, ja ne vapauttavat minimaalisia määriä toksisia kaasuja. Fenoliset vaahtot voivat pahemmin hajoamatta kestää 190°C lämpötiloja. Fenolisilla vaahtoilla on ASTM-menetelmässä E-84 liekin leviämisenopeus (Steiner Tunnel Flame Spread rating) noin 5, palamisen tehostusarvo (Fuel Contribution) noin 0 ja savuarvo (Smoke Rating) noin 5.

Näistä eduista ja yleisesti edullisesta taloudellisuudesta huolimatta fenoliset vaahtot eivät ole tätä ennen tunkeutuneet lämmöneristysmarkkinoille. Eräs pääsyy sille, että fenoliset vaahtot eivät ole menestyneet on, että fenolisilla vaahtoilla on tätä ennen ollut epätyytyttävä lämmönjohtavuuden alkuarvo tai ei-toivottu lämmönjohtavuuden kasvu ajan kuluessa. Lisäksi tekniikan tason mukaisen fenolisen vaahton puristuslujuus ei ole ollut niin suuri 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 kovettumisreaktio, joka on erittäin eksoterminen, alkaa. Kovettumisreaktion lämpö höyrystyy ja laajentaa paisutusaineen ja näin vaahdottaa seoksen. Vaahdotusprosessi suoritetaan parhaiten oleellisesti suljetussa muotissa.

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

Kuten edellä mainittiin, eräs tekniikan tason mukaisen fenolisen vaahdon pääasiallisista haitoista on epätyytyttävä lämmönjohtavuuden alkuarvo (k-arvo). Sen, että fenolisella vaahdolla on huono lämmönjohtavuuden alkuarvo, eräs pääsyistä uskotaan olevan soluseinämien puhkeaminen vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen vaahdotuksen ja kovettamisen alkuvaiheen aikana. Tämä puhkeaminen aiheuttaa välittömästi fluorihiilivety-paisutusaineen häviämisen, mikä johtaa huonoon lämmönjohtavuuden alkuarvoon. Puhjenneet soluseinämät myös absorboivat helposti vettä, mikä edelleen lisää lämmönjohtavuutta. Rikkoutuneiden soluseinämien uskotaan myös vaikuttavan haitallisesti fenolisten vaahtojen puristuslujuuteen ja muihin ominaisuuksiin. Fenolisten vaahtojen huonon lämmönjohtavuuden alkuarvon toinen pääsyy on fluorihiilivety-paisutusaineen häviäminen ennenkuin vaahdotusseosten soluseinämät ovat muodostuneet riittävästi ja vangitsevat paisutusaineen.

Edellä on jo mainittu, että alan aikaisempien fenolisten vaahtojen toinen haitta on ei-toivottu lämmönjohtavuuden kasvu ajan kuluessa (k-arvon liukuma). Myös niissäkin alan aikaisemmissa vaahdoissa, joissa on soluseinämiä, jotka eivät ole puhjenneet ja joissa soluihin on jäänyt fluorihiilivetyä, fenolisilla vaahdoilla on taipumus menettää fluorihiilivety-paisutusainetta ajan kuluessa, jolloin vastaavasti lämmönjohtavuus kasvaa. Ajan kuluessa tapahtuvalle lämmönjohtavuuden kasvulle uskotaan olevan kaksi pääsyä.

Toinen syy lämmönjohtavuuden kasvulle ajan kuluessa on soluseinämien halkeileminen. Monissa alan aikaisemmissa fenolisissa vaahdoissa soluseinämät ovat erittäin ohuita. Kun fenolisiin vaahtoihin, joissa on ohuita soluseinämiä, kohdistuu korkeat lämpötilat, soluseinämät kuivuvat ja halkeilevat. Lisäksi, koska lämpöeristeeseen kohdistuu tavallisesti lämmitys- ja jäähdytysjaksoja, joihin liittyy paisumista ja supistumista, ohuiden soluseinämien halkeileminen lisääntyy. Soluseinämien

halkeillessa voi fluorihili-vetypaisutusaine vuotaa ulos, jolloin lämmöneristys huononee ja lämmönjohtavuus kasvaa.

Ajan kuluessa tapahtuvan lämmönjohtavuuden kasvun pääsyynä ovat soluseinämissä olevat pienet aukot tai neulanreiät. Fluorihilivety-paisutusaine voi ajan kuluessa diffundoitua näistä aukoista ja tulla korvatuksi ilmalla. Tämä hidas korvautuminen ilmalla lisää lämmönjohtavuutta ja huonontaa lämpöeristystä. Näiden pienten aukkojen vuoksi fenolinen vaahto voi myös absorboida vettä, jolloin lämmönjohtavuus edelleen kasvaa.

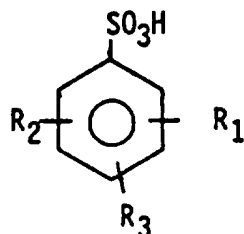
Esillä olevan keksinnön mukaisesti on havaittu, että soluseinämissä olevat aukot johtuvat veden mukanaolosta vaahdotettavassa fenolisessa resoliseoksessa, erityisesti vedestä, jota on mukana happamassa kovetuskatalyytissä. Tämän keksinnön tavoitteena on siten tuoda esiin menetelmä sellaisen fenolisen vaahdon valmistamiseksi, jossa soluseinämät eivät oleellisesti sisällä aukkoja.

Tämän keksinnön tavoitteena on edelleen tuoda esiin menetelmä sellaisen fenolisen vaahdon valmistamiseksi, joka ei menetä ajan kuluessa lämmöneristysominaisuuksiaan.

Tämän keksinnön muut tavoitteet ja edut käyvät ammattimiehille ilmi seuraavasta kuvauksesta ja piirustuksista.

Esillä olevan keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, että resoliseos sisäältää ainakin 5 paino-% vettä ja että vedettömän aryylisulfonihapon  $pK_a$  on pienempi kuin noin 2,0 ja joka pienentää fenolisen resolin yhteensopivuutta veden kanssa niin paljon, että tämä estää vedestä aiheutuvien reikien ja repeytymien syntymisen fenolivaahdon soluseinämiin ja jota aryylisulfonihappoa käytetään nestemuodossa ja ainakin 6 paino-% vaahdotettavasta fenoliresoliseoksesta. Tässä keksinnössä hyödyllisiä vedettämiä aryylisulfonihappokatalyyttejä

ovat ne aryylisulfonihapot, jotka ovat vahvasti happamia ja joilla on suurempi yhteensopivuus tai affiniteetti fenoliseen resoliin kuin veteen ja jotka pienentävät resolin yhteensopivuutta veden kanssa. Eräät hyödylliset vedettömät aryylisulfonihappokatalyytit 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 jossa kaavassa ryhmien  $R_1$ ,  $R_2$  ja  $R_3$ , hiiliatomien summa on alle 12. Eräitä muita hyödyllisiä vedettömiä aryylisulfonihappoja ovat naftaleenisulfo- ja substituoitu naftaleenisulfonihapot. Parhaana pidettyjä katalyyttejä ovat ne, joissa  $R_1$ ,  $R_2$  ja  $R_3$  on valittu ryhmästä, johon kuuluvat H ja 1-3-hiiliatomiset alemmat alkyyliryhmät. Tässä keksinnössä voidaan myös käyttää vedettömien aryylisulfonihappojen seosta 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 edellä olevan kaavan kattamat hapot eivät sisälly keksintöön. Keksintöön kuulumisen kriteerinä on se, että hapon  $pK_a$  on alle noin 2,0 ja se muuttaa fenolisen resolin sopivuutta veden kanssa niin paljon, että tämä estää aukkojen muodostumisen soluseinämiin.

Tämän keksinnön mukainen seos on vaahdotettava fenolinen resoliseos, joka sisältää fenolista resolia, jossa on vettä, pinta-aktiivista ainetta, paisutusainetta, valinnaisia lisäaineita ja hapanta kovetuskatalyyttiä. Hapan kovetuskatalyytti on tässä yhteydessä kuvattu vedetön aryyilisulfonihappo.

Seuraavissa piirustuksissa tarkoittavat samat numerot samoja osia.

Kuviot 1A ja 1B havainnollistavat kaaviollisesti osittain poikkileikattuna oleellisesti suljettuja muotteja, joita käytetään fenolisen vaahdon valmistukseen laboratoriossa.

Kuvio 2 esittää kaaviollisesti sivultapäin poikkileikkauksena tyypiltään kaksihihnaista laitetta, jolla jatkuvatoimisesti valmistetaan kaupallisessa mitassa 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 - 33 ovat SEM-kuvia (scanning electron photomicrograph), jotka esittävät fenolisten vaahtojen, jotka valmistettiin käyttämällä tyypillisiä tämän keksinnön mukaisia happamia kovetuskatalyyttejä, soluja ja soluseinämiä. Kaikki SEM-kuvat ovat 400-kertaisia suurennoksia, ellei toisin ole mainittu.

Edellä mainittiin, että fenolisten vaahtojen käyttäminen lämpöeristyksissä, erityisesti kattoihin, seiniin ja putkiin, on erittäin toivottavaa fenolisille vaahtoille ominaisten erinomaisten tulenkesto-ominaisuuksien vuoksi. Tähän mennessä tunnetuilla fenolisilla vaahtoilla on kuitenkin yleensä riittämättömät k-alkuarvot tai ne eivät kykene säilyttämään alhaista k-arvoa ajan kuluessa. Vaahdotetun materiaalin lämmöneristyskyky voidaan yleisesti arvioida lämmönjohtavuuden tai k-arvon avulla. Jonkin tietyn eristysaineen lämmönjohtavuus tai k-arvo mitataan ASTM-menetelmällä C-518 (Revised) ja sen yksikkö on BTU/tuuma/tunti/neliöjalka/<sup>o</sup>F. Mitä alhaisempi k-arvo on, sitä parempi on materiaalin eristyskyky. Lisäksi, mitä kauemmin vaahto voi säilyttää alhaisen k-arvon, sitä parempi on materiaalin eristysteho.

Alhaisella k-arvolla ymmärretään k-arvoa, joka on oleellisesti alle noin 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 vaahton vesipitoisuus saavuttaa tasapainon, yleensä noin 5 päivässä. Fenolisella vaahdolla on havaittu voivan olla k-arvoja, jotka pienenevät ensimmäisen muutaman päivän aikana, kun fenolisen vaahton vesipitoisuus tasapainoituu ympäristön kanssa. Tämän jälkeen k-arvo pysyy oleellisesti vakiona ajan kuluessa. Esillä olevan keksinnön mukaisesti valmistettujen, parhaana pidettyjen fenolisten vaahtojen k-alkuarvot ovat alle 0,15 ja yleensä välillä

0,10 - 0,13, mitattuna ASTM-menetelmällä. Tämä alhainen k-arvo säilyy ajan kuluessa ja k-arvo kasvaa vain vähän tai ei lainkaan.

Keksinnön mukaisesti tehtyjen fenolisten vaahtojen kokonaistiheydet (so. mukaanlukien vaahton kuori) ovat yleensä välillä noin 24 - noin 80 kg/m<sup>3</sup> ja parhaiten välillä noin 32 - noin 64 kg/m<sup>3</sup> ja ydintiheydet (ilman vaahton kuorta) välillä noin 24 - 72 kg/m<sup>3</sup> ja parhaiten välillä noin 32 - noin 56 kg/m<sup>3</sup>. Parhaana pidetyt fenoliset vaahtot ovat oleellisesti umpisoluisia vaahtoja (so. eivät oleellisesti sisällä puhjenneita soluseinämiä), jotka yleensä sisältävät vähintään 90 - 95 % umpisoluja ja tyypillisesti yli 95 % umpisoluja, mitattuna esimerkiksi ilmapyknometrillä ASTM-testillä D-2865-70 (1976).

Fenolisen vaahton k-arvo liittyy suoraan vaahtotettavan fenolisen resoluiseoksen kykyyn vangita paisutusaine vaahtotus- ja kovetusvaiheiden aikana ja pidättää paisutusaine ajan kuluessa. Fenolisen vaahton lämmönjohtavuus liittyy suoraan pidättyneen kaasun lämmönjohtavuuteen. Fenolisen vaahton, johon on jäänyt vain ilmaa, k-arvon voidaan olettaa olevan noin 0,22. Fenolisen vaahton, johon on jäänyt fluorihiilivetyä, k-arvon voidaan olettaa lähestyvän pidättyneen fluorihiilivedyn lämmönjohtavuutta. Kaupallisten fluorihiilivetyjen k-arvot ovat noin 0,10. Erinomaisen fenolisen vaahton k-arvo on siten noin 0,10 ja se säilyttää tämän k-arvon ajan kuluessa. Tämän keksinnön mukaisesti tehdyillä, parhaana pidetyillä fenolisilla vaahtoilla on tällainen k-arvo ja ne säilyttävät tämän k-arvon ajan kuluessa.

Edellä mainittiin, että eräs pääsyistä k-arvon huononemiseen ajan kuluessa on pienten neulanreikien tai aukkojen mukanaolo fenolisen vaahton soluseinämissä. Fluorihiilivety-paisutusaine voi näistä pienistä aukoista diffundoitua ulos soluista soluseinämän aukkojen läpi ja tulla korvatuksi sisäänpäin diffundoituneella ilmalla. Fluorihiilivedyn korvautuminen

ilmalla suurentaa k-arvoa ja pienentää lämmöneristysarvoa. Pienten aukkojen vuoksi fenolinen vaahto voi myös absorboida vettä, mikä edelleen suurentaa k-arvoa ja pienentää lämmöneristysarvoa.

Tämän keksinnön mukaisesti voidaan soluseinämien aukot oleellisesti poistaa käyttämällä vaahdotus- ja kovetus-katalyyttinä tiettyjä vedettömiä aryylisulfonihappoja. Tässä yhteydessä käytettynä nimitys soluseinämiä käsittää soluseinämien liittymiskohtaan muodostuneet sillat. Tämä keksintö poistaa myös silloissa olevat aukot. Soluseinämien aukkojen syynä on havaittu olevan veden vaikutus soluseinämiin vaahdotus- ja kovetusvaiheiden aikana. Vesipitoisella fenolisella resolilla on tietty yhteensopivuus veden kanssa. Vaahdotus- ja kovetusvaiheiden aikana fenolinen resoli ristiksiteoutuu ja muuttuu veden kanssa yhteensopivasta resolistä jonkin verran veden kanssa yhteensopimattomaksi vaahdoksi. Kun fenolinen resoli vaahdotus- ja kovetusvaiheen aikana muuttuu veden kanssa sopivasta tilasta tilaan, jossa sopivuus veden kanssa on oleellisesti pienempi, se hylkii vettä. Tämä veden hylkiytyminen fenolisesta resolistä sen ristiksiteoutuessa vaahdottamisen ja kovettamisen aikana aiheuttaa soluseinämiin aukkoja. Erityisesti on havaittu, että veden mukanaolo katalyyttijärjestelmässä on erityisen haitallista ja merkittävästi lisää soluseinämissä löydettävien aukkojen määrää. Edelleen on havaittu tämän keksinnön mukaisesti, että veden mukanaolo katalyytissä voi merkittävästi aiheuttaa soluseinämien puhkeamista, mutta puhkeamisen pääasiallinen syy on vastapaineen puuttuminen muotissa ja erittäin eksotermisten fenolisten resolien käyttäminen. Esillä olevan keksinnön mukaisesti on havaittu, että soluseinämien aukkoja voidaan merkittävästi vähentää ja ne voidaan itse asiassa oleellisesti poistaa käyttämällä vaahdotus- ja kovetuskatalyyttinä tiettyjä vedettömiä aryylisulfonihappoja. Vedettömän aryylisulfonihapon käytetty määrä on yleensä enemmän kuin tarvitaan pelkästään katalysoimaan fenolisen vaahdon reaktio.

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 parempi. Kun vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen valmistamisen aikana vedettäviä aryylisulfonihappoja ja vettä sisältävää fenolista resolia sekoitetaan keskenään hyvin, nämä hapot nopeasti muuttavat resolin ja veden yhteensopivuutta ja alkavat välittömästi hylkiä vettä resolista ennenkuin tapahtuu oleellista vaahdottumista ja kovettumista, jolloin saatu vaahdotus ei oleellisesti sisällä soluseinämissä aukkoja. Koska vedetön aryylisulfonihappo on vaahdotus- ja kovetuskatalyytti, vesi poistuu fenolisesta resolista vaahdotus- ja kovettumisreaktioiden alkaessa. Vedettömän aryylisulfonihapon uskotaan poistavan vettä vesipitoisesta resolista aikaisemmin ja nopeammin kuin veden vapautuminen, joka johtuu vaahdotus- ja kovettumisreaktion ristisitoutumisesta. Vedetön aryylisulfonihappo ei poista kaikkea vettä vesipitoisesta fenolisesta resolista, mutta sen uskotaan poistavan vettä niin paljon ja niin nopeasti, että ristisitoutumisreaktio ei poista fenoliseen resoliin jäänyttä vettä niin suurii määriä, että se aiheuttaa puhkeamia tai aukkoja vaahdotuksen ja kovettamisen aikana.

Välttämätöntä on myös, että aryylisulfonihapot ovat vedettäviä, so. sisältävät vapaata vettä vain rajoitetusti. Tässä yhteydessä käytetään nimitystä vedetön aryylisulfonihappo tarkoittamaan tätä rajoitettua vesimäärää. Tämän keksinnön mukaisesti on havaittu, että soluseinämien aukkojen poistamiseksi on välttämätöntä, että aryylisulfonihappo sisältää vapaata vettä alle noin 10 painoprosenttia. Edelleen on havaittu, että soluseinämien, jotka eivät sisällä veden aiheuttamia puhkeamia eikä aukkoja, saamiseksi on vält-

tämätöntä, että vedettömät aryylisulfonihapot sisältävät vapaata vettä alle noin 3,0 painoprosenttia ja parhaiten alle noin 0,5 painoprosenttia. Jokaisella yksittäisellä aryylisulfonihapolla on erilainen faasisuhde veden ja fenolisen resolin kanssa. Tämä faasisuhde riippuu sellaisista tekijöistä kuin kyseinen fenolinen resoli, resolin vesipitoisuus ja veden määrä aryylisulfonihapossa. Suurin vesimäärä, jonka jokin tietty aryylisulfonihappo voi sietää niin, että saadaan yhä aukkoja sisältämätöntä fenolista vaahtoa, voidaan helposti määrittää valmistamalla sarja fenolisia vaahtoja käyttämällä vesimääriä sisältävää aryylisulfonihappoa ja tutkimalla pyyhkäisyelektronimikroskoopin avulla saadut vaahdot aukkojen suhteen. Tämä arviointimenetelmä on esitetty tässä yhteydessä. Fenolisen vaahdon, jonka soluseinämät eivät oleellisesti sisällä veden aiheuttamia aukkoja ja puhkeamia, valmistamiseksi on edellä mainitun mukaisesti kuitenkin havaittu, että aryylisulfonihapossa tulee olla vapaata vettä vähemmän kuin 3,0 % ja parhaiten alle 0,5 %. Jos aryylisulfonihapot sisältävät liian paljon vettä, ne eivät riittävän tehokkaasti poista vettä fenolisesta resolista eivätkä poista itse katalyytin vettä. Vaahdottamisen ja kovettamisen aikana mukana on siten liian paljon vettä ja tuloksena on fenolinen vaahto, joka sisältää soluseinämissä aukkoja. Nimityksellä vapaa vesi tarkoitetaan vettä, joka ei ole sitoutunut katalyyttimolekyyleihin. Esimerkiksi tolueenisulfonihappoa on saatavissa monohydraattina. Tolueenisulfonihappo-monohydraatti vähentää fenolisen vaahdon soluseinämien aukkoja. Kuitenkin, jos mukana on lisää vettä, hydratoitunut aryylisulfonihapot eivät toimi. Hydratoitunut aryylisulfonihapot eivät lisäksi ole suositeltuja, koska ne eivät ole yhtä tehokkaita kuin vedettömät aryylisulfonihapot, ja monohydratoitunut aryylisulfonihapot ovat yleensä kiteisiä ja niitä on vaikeampi sekoittaa tasaisesti vaahdotettavaan fenoliseen resoliseokseen.

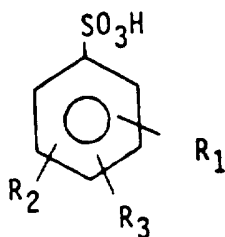
Kaikkien vedettömien aryylisulfonihappokatalyyttien avulla ei voida välttää veden aiheuttamia aukkoja soluseinämissä.

Esillä olevassa keksinnössä ovat hyödyllisiä vain vedettömät aryylisulfonihapot, jotka ovat riittävän happamia (so. pKa-arvo on alle noin 2,0) ja joilla samalla on sellainen faasisuhde veden ja fenolisen resolin kanssa, että vedetön aryylisulfonihappo pienentää niin paljon vesipitoisen fenolisen resolin yhteensopivuutta veden kanssa, että resolista poistuu niin paljon vettä, että soluseinämiin ei muodostu aukkoja. Kun vedettäviä aryylisulfonihappoja, joilla on tämä ominaisuuksien yhdistelmä, sekoitetaan hyvin vettä sisältävän fenolisen resolin kanssa, ne nopeasti poistavat vettä fenolisesta hartsista ennenkuin tapahtuu oleellista vaahtoamista ja kovettumista, jolloin saatu vaahto ei oleellisesti sisällä aukkoja soluseinämissä. Poisajettu vesi päätyy 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 fenolisesta resolista vaahtotus- ja kovetusreaktioiden hyvin aikaisessa vaiheessa eikä sitä ole niin paljoa resolissa, että se aiheuttaa aukkoja. Vedetön aryylisulfonihappo-katalyytti ei poista kaikkea vettä vesipitoisesta fenoliresolista, mutta kuitenkin niin paljon, että soluseinämiin ei muodostu aukkoja.

Vaikkakin aryylliset sulfonihapot ovat geneerisenä luokkana yleisesti tunnettuja fenolisten vaahtojen vaahtotus- ja kovetuskatalyyttejä, kaikki nämä aryylisulfonihapot eivät toimi, edes täysin vedettömässä tilassa. Tehokkaita ovat vain ne vedettömät aryylisulfonihapot, joiden pKa on alle noin 2,0 ja joissa yhtyy 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 kuitenkaan toimi tässä keksinnössä, koska sillä ei ole vaadittuja yhteensopivuusominaisuuksia

veden ja resolien kanssa. Polaarisen hydroksyyli-ryhmän uskotaan antavan fenolisulfonihapolle liian suuren yhteensopivuuden veden kanssa. Tuloksena oleva resoli/vesi/vedetön sulfonihappo-faasisuhde on sellainen, että happo ei poista vettä resolista riittävän nopeasti ja/tai riittävän paljon, ja saadussa vaahdossa on aukkoja. Samoin alkyylisulfonihapot ovat vahvoja happoja, joita on vuosia käytetty kovettamaan fenolisia resoleja. Vedettömät alkyylisulfonihapot eivät kuitenkaan kykene riittävästi muuttamaan vesipitoisen resolin yhteensopivuutta veden kanssa.

Eräät hyödylliset vedettömät aryylisulfonihappokatalyytit, joilla on vaadittu happamuus yhdessä vaaditun vesi/resolisopivuuden kanssa, 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 jossa kaavassa ryhmien  $R_1$ ,  $R_2$  ja  $R_3$  hiiliatomien summa on alle 12. Eräitä muita hyödyllisiä vedettömiä aryylisulfonihappoja ovat naftaleenisulfonihappo ja substituoidut naftaleenisulfonihapot. Parhaana pidettyjä katalyyttejä ovat ne, joissa  $R_1$ ,  $R_2$  ja  $R_3$  on toisistaan riippumatta valittu ryhmästä, johon kuuluvat vety ja 1-3-hiiliatomiset alemmat alkyyliryhmät. Kaikkein parhaimpina 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  $pK_a$  on alle noin 2,0 ja että se muuttaa

niin paljon fenolisen resolin yhteensopivuutta veden kanssa, että aukkojen muodostuminen soluseinämiin estyy.

Tämän keksinnön mukaisesti on myös mahdollista lisätä rajallisia määriä muita happoja, erityisesti vedettömässä muodossa, vedettämiin aryyylisulfonihappoihin edellyttäen, että tällaiset lisähapot eivät estä vedetöntä aryyylisulfonihappoa muuttamasta resolin yhteensopivuutta veden kanssa niin paljon, että aukkojen 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 vaahdon palonhidastamisominaisuuksia ja pilaantumisen esto-ominaisuuksia. Vaahdotumista ja kovettumista nopeuttamaan voidaan lisätä myös pieniä määriä rikkihappoa.

Minkä tahansa tietyn vedettömän aryyylisulfonihapon soveltuvuus tässä keksinnössä, kun halutaan pienentää aukkojen määrää fenolisten vaahtojen soluseinämissä tai poistaa ne, voidaan helposti määrittää. Ensiksi valmistetaan tässä yhteydessä kuvatun, parhaana pidetyn menetelmän mukaisesti seos käyttämällä vesipitoista fenolista resolista, pinta-aktiivista ainetta ja paisutusainetta. Sen jälkeen vaahdotetaan ja kovetetaan 84 osaa seosta käyttämällä 16 osaa arvioitavaa vedetöntä aryyylisulfonihappoa. Saadun vaahdon soluseinämät tutkitaan pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Jos soluseinämissä ei oleellisesti ole aukkoja, katalyytti on hyödyllinen tässä keksinnössä; kuitenkin, jos 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.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä valmistetaan vaahdotettava fenolinen resoliseos ja seos vaahdotetaan

ja kovetetaan. Tämän keksinnön mukainen vaahdotettava fenolinen resoliseos muodostuu yleensä vesipitoisesta fenolisesta resolistä, fluorihiilivety-paisutusaineista, pinta-aktiivisista aineista, valinnoisista lisäaineista ja happamesta kovetuskatalyytistä. Hapan kovetuskatalyytti on tämän keksinnön mukainen vedetön aryylisulfonihappo tai vedettömien aryylisulfonihappojen seos, jotka poistavat vettä ja vaahdottavat ja kovettavat vaahdotettavan seoksen. Vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen eri ainesosien suhteet riippuvat valmiin tuotteen halutusta tiheydestä, puristuslujuudesta jne.

Parhaana pidetyssä menetelmässä viedään oleellisesti suljettuun muottiin vaahdotettava fenolinen resoliseos, joka sisältää tämän keksinnön mukaista vedetöntä aryylisulfonihappoa, ja annetaan seoksen vaahdota ja kovettua muotissa. Muotti kestää vaahdoseoksen kehittämät paineet. Paineen määrä vaihtelee riippuen sellaisista tekijöistä kuin paisutusaineen määrä ja tyyppi, resolin määrä ja reaktiivisuus ja katalyytin määrä. Kehittyneet paineet ovat yleensä noin  $0,21 - 1,05 \text{ kp/cm}^2$  yli ilmakehän paineen ja muotin tulisi olla vastaavalla tavalla rakennettu. Muottiin laitettu vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen määrä riippuu valmiin tuotteen halutuista ominaisuuksista.

Vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen eri komponentit voidaan sekoittaa yhteen missä tahansa järjestyksessä edellyttäen, että saatu seos on yhtenäinen. Huomionarvoista on kuitenkin, että vedetön aryylisulfonihappo 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 nesteinä. 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 vaahtominaisuuksiin ja koska niillä on taipumus alentaa järjestelmän reaktiivisuutta.

Eräässä menetelmässä, jolla fenolista vaahtoa tavallisesti valmistetaan laboratoriossa, fenolinen vaahdotettava resolisoseos laitetaan jäykkään, suljettuun muottiin, joka on havainnollistettu esimerkiksi kuvioissa 1A ja 1B. Aluksi fenolinen vaahdotettava resolisoseos laajenee oleellisesti ilmakehän paineen alaisena. Vaahdotettavan seoksen paisuessa se täyttää muotin ja kehittää paineen muotin seinämiä vasten. Muotti on suunniteltu siten, että se kestää aina noin  $1,05 \text{ kp/cm}^2$  suuruiset 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 siitemutterit 7 paikallaan ylälevyn ja pohjalevyn ja sivuseinät. Mahdollisten korkeiden paineiden kestämiseksi on vaahdotus- ja kovettamisvaiheiden aikana kiinnitetty muotin kehän ympärille myös joukko C-puristimia 8. Muotti on myös varustettu painemuuntimella 9, joka mittaa muotin paineen, ja lämpöparilla 10, joka mittaa muotin lämpötilan. Laboratoriomuotin käyttöä on seuraavassa kuvattu yksityiskohtaisemmin. Muotin kokoa voidaan muuttaa muuttamalla seinien ja levyjen mittoja.

Toisessa tämän keksinnön mukaisessa suoritusmuodossa, jossa käytetään parhaana pidettyä jatkuvatoimista valmistustek-

niikkaa, fenolinen vaahdotus muodostetaan kuvioissa 2 - 5 yleisesti esitetyssä kaksinauhaisessa puristintyyppisessä laitteessa. Vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen ainesosat, jotka sisältävät tämän keksinnön mukaista vedetöntä katalyyttiä, annostellaan halutuissa suhteissa sopivaan sekoituslaitteeseen (ei esitetty) ja levitetään sen jälkeen alemmalle päällystysmateriaalille 25, kuten ohuen alumiinikerroksen sisältävälle pahville, lasimatolle, jäykälle alustalle, kuten lastulevyille tai vinyylikuorelle. Tämä materiaali tuodaan säiliöstä (ei esitetty) ja sitä liikutetaan pitkin pöytää 29 alemman kuljettimen 12 avulla. Vaahdotettava fenolinen resoliseos levitetään sopivan jakolaitteen 30 avulla, joka liikkuu edestakaisin alemman päällystysmateriaalin 25 liikkumissuuntaan nähden poikkisuunnassa, vaikkakin mitä tahansa sopivaa laitetta, joka jakaa seoksen tasaisesti, kuten monivirtauksista sekoituspäättä tai suutinsarjaa, voidaan käyttää. Vaahdotettavan seoksen kulkiessa eteenpäin, se vaahtoaa ja tulee kosketukseen ylemmän päällystysmateriaalin 27 kanssa. Telat 22 ja 23 ohjaavat sen kohtaan, jossa vaahdotettava seos on hyvin varhaisessa laajenemisvaiheessa. Kun vaahdotettava seos aluksi laajenee oleellisesti ympäristön ilmakehän paineessa, se johdetaan kovettamistilaan 28, jonka muodostavat ylemmän kuljettimen 11 alaosa, alemman kuljettimen 12 yläosa ja kaksi sivukiskoiksi kutsuttua kiinteää, jäykkää sivuseinää, joita ei ole esitetty kuviossa 2. Sen sijaan ne on esitetty kuviossa 3 viitenumeroilla 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 ei sen sijaan voi 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. Kuljettimien pinnat, jotka ovat kosketuksessa ylemmän ja alemman päällystysmateriaalin kanssa,

muodostuvat useista painelevyistä 13 ja 14, jotka on kiinnitetty kuljettimeen jäykän kiinnityslaitteen 21 avulla. Painelevyjä voidaan tarvittaessa lämmittää kuuman ilman avulla, joka johdetaan ylempään ja alempaan kuljettimeen piirustuksissa esittämättömien ilmakehien avulla ja kierätetään kuljettimien sisälle.

Ylemmän ja alemman päällystyspaperin kanssa samanaikaisesti ohjataan telojen 45 ja 46 ja ohjaustankojen 47 ja 50 tapaisten laitteiden avulla kovettumistilaan sivupaperit 43 ja 44, kuten kuviossa 3 on esitetty. Nämä sivupaperit sisältävät vaahtoon irrottavaa ainetta, kuten ohuen polyetyleenikalvon. Kukin näistä ohjaustankoista on asetettu juuri kovettumistilan 28 eteen siten, että sivupaperit 43 ja 44 menevät osittain ylemmän ja alemman päällystysmateriaalin päälle ennen joutumistaan kosketuksiin sivuseinien 41 ja 42 kanssa, kuten esimerkiksi on 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 kovettumistilan, painelevyt 13 ja 14, kuten on esitetty kuviossa 2, ja sivuseinät 41 ja 42, kuten on esitetty kuviossa 3, estävät sen paisumisen edelleen. Vaahtoon painelevyihin ja sivuseiniin kohdistama paine vaihtelee edellä kuvatulla tavalla, mutta tyypillisesti 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.

Prosessoinnin parametreja, kuten vaahtotettavan fenolisen resoliseoksen komponenttien määriä, seoksen virtausnopeutta jakolaitteesta ja kuljettimen nopeutta voidaan keksintöä toteuttaessa vaihdella suuresti niin, että saadaan halutun paksuista, tiheyksistä jne. fenolista vaahtoa. Vaahtotettavaa seosta tulisi käyttää niin paljon, että vaahto varmasti täyttää muotin ja aiheuttaa paineen muotin seiniä vasten.

Fenolisen vaahtoon poistuttua kovettamistilasta poistetaan

sivupaperit 43 ja 44, esimerkiksi kuviossa 3 esitettyjen telojen 48 ja 49 kanssa. Vaahto voidaan leikata haluttuun pituuteen aiotusta käytöstä riippuen.

Keksinnön mukaiset vaahdotettavat fenoliset resoliseokset sisältävät yleisestä vesipitoista fenolista resolia, paisutusainetta, pinta-aktiivista ainetta, valinnaisia lisäaineita ja katalysoivaa vedetöntä aryyilisulfonihappoa. Eri ainesosien suhteita voidaan vaihdella, mutta yleisesti ne ovat jäljempänä esitetyillä alueilla. Parhaina pidettyjen seosten valinnan-varaiset lisäaineet sisältävät myös pehmennintä ja formaldehydiä poistavaa ainetta.

Menetelmää, jolla estetään aukkojen muodostuminen fenolisen vaahdon soluseinämiin vedettömien aryyilisulfonihappojen avulla, voidaan soveltaa mihin tahansa vesipitoiseen fenoliseen aldehydi-resoliin, joka on saatu fenolisen yhdisteen ja aldehydin emäskondensaatiosta. Itse fenolin lisäksi voidaan käyttää muitakin fenolisia yhdisteitä. Muista sopivista fenolisista yhdisteistä ovat esimerkkejä resorsinoli; katekoli, orto-, meta- ja para-kresolit; ksylenolit; etyyylifenolit; p-tert-butyylifenoli ja vastaavat. Myös kaksiytimisiä fenolisia yhdisteitä voidaan käyttää. Suositellut fenoliset aldehydi-resolit sisältävät pääasiassa fenolia ja muita fenolisia yhdisteitä vain pienenhököjä määriä tai ei lainkaan.

Formaldehydin lisäksi fenolisessa aldehydi-resolissa voidaan käyttää muitakin aldehydejä. Esimerkkejä ovat glyoksaali, asetialdehydi, klooraali, furfuraali ja bentsoaldehydi. Parhaina pidetyt resolit sisältävät pääasiassa formaldehydiä ja muita aldehydejä vain pienenhököiset määrät tai ei lainkaan.

Tässä yhteydessä käytettynä nimitys "fenolinen resoli" kattaa myös muiden fenolisten yhdisteiden kuin fenolin ja/tai muiden aldehydien kuin formaldehydin käytön. Huomionarvoista on, että fenolisissa resoleissa, jotka sisältävät

merkittäviä määriä jotakin muuta fenolista yhdistettä kuin fenolia ja/tai jotakin muuta aldehydiä kuin formaldehydiä, on erilainen resoli/vesi/faasisuhde. Esimerkiksi o-kresoli muuttaa resolin yhteensopivuutta veden kanssa. Muun tyyppisissä resoleissa voi siten olla tarpeen käyttää vedettömiä aryyli-sulfonihappoja erilaiset määrät kuin tässä yhteydessä on esitetty pääasiallisesti fenoliformaldehydiresoleille. Eräillä näistä resolityypeistä voi olla resolin ja veden yhteensopivuus, jota vedetön aryylisulfonihappo ei pysty riittävästi muuttamaan aukkojen muodostumisen estämiseksi.

Fenoliformaldehydiresoleissa voi aldehydin moolisuhde fenoliinseen yhdisteeseen olla noin 1:1 - noin 3:1; suositelluissa resoleissa suhde on kuitenkin noin 1,7:1 - 2,3:1. Resolit valmistetaan kondensoimalla fenolinen yhdiste ja aldehydi alkalisen katalyytin läsnäollessa. Fenolisen yhdisteen ja aldehydin alkalinen kondensointi on yleisesti tunnettu.

Esillä olevassa keksinnössä käytetyt, suositellut fenoliset resolit ovat oleellisesti fenolin ja formaldehydin kondensaatiopolymeerejä, joissa formaldehydin moolisuhde fenoliin on noin 1,7:1 - 2,3:1 ja parhaiten noin 1,75:1 - 2,25:1. Parhaana pidetyn fenolisen resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino on yli 800 ja parhaiten 950 - 1500. Parhaana pidettyjen resolien keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino on yli noin 350 ja parhaiten noin 400 - noin 600 ja niiden dispergoitavuus on yli 1,7, parhaiten 1,8 - 2,6. Nämä resolit ovat samanaikaisen patenttihakemuksen kohteena ja niitä voidaan vaahdottaa ja kovettaa käyttämällä tarvittut määrät tämän keksinnön mukaisia aryylisulfonihappoja saavuttamatta yli 100°C huippueksotermejä, kunnes vaahdon soluseinämät ovat oleellisesti kovettuneet, ja saavuttamatta huippupaineita, jotka puhkaisevat soluseinämät, ennenkuin ne ovat kovettuneet riittävästi, jopa suljetussa muotissa.

Vaahdotettavissa fenolisissa resoliseoksissa olevan fenolisen

resolin määrää voidaan vaihdella laajoissa rajoissa edellyttäen, että sitä on niin paljon, että saadaan tiheydeltään ja puristuslujuudeltaan haluttua vaahtoa. Fenolisen resolin määrä vaahdotettavassa seoksessa on yleensä välillä noin 40 - noin 70 painoprosenttia seoksesta. Parhaana pidetty määrä on välillä noin 45 - noin 55 painoprosenttia vaahdotettavasta seoksesta. Nämä fenolisen hartsin painoprosentit vaahdotettavassa seoksessa on laskettu 100-prosenttisesti aktiivisena fenolisena hartsina. Koska resoli on vesiliuoksessa, resolin todellinen konsentraatio on otettava huomioon laskettaessa, paljonko vesipitoista resoliliuosta tarvitaan vaahdotettavassa fenolisessa resoliseoksessa.

Paisutusaine voi olla mikä tahansa sopiva paisutusaine. 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 fluorihilivety-paisutusaineiden erinomaisia lämmöneristysominaisuuksia. Fluorihilivety-paisutusaineet eivät lisäksi ole liukoisia fenoliseen vaahtoon eivätkä siten diffundoidu ulos ajan kuluessa. Sen sijaan eräillä edellä mainituilla paisutusaineilla on tietty yhteensopivuus fenolisen vaahdon kanssa ja siten ne voivat diffundoitua ulos vähitellen. Niitä voidaan kuitenkin käyttää yhdistelmänä parhaana pidettyjen fluorivety-paisutusaineiden kanssa. Esimerkkejä sopivista fluorihilivety-paisutusaineista ovat: diklooridifluorimetaani; 1,2-dikloori-1,1,2,2-tetrafluorietaani; 1,1,1-trikloori-2,2,2-trifluorietaani; trikloorimonofluorimetaani ja 1,12-trikloori-1,2,2-trifluorietaani. Suositeltavaa on, että paisutusaine sisältää kloorifluorihilivety-paisutusainetta. Paisutusaine voi olla yksi ainoa paisutusaine tai se voi olla tällaisten aineiden seos. Käytettyjen fluorihilivety-paisutusaineiden kiehumispisteet ilmakehän paineessa, so. absoluuttisessa paineessa 760 mmHg, ovat tavallisesti välillä noin -5 - noin 55<sup>o</sup>C. Tyypillinen

kiehumispiste ilmakehän paineessa on välillä noin 20 - noin 50°C. Parhaana pidetty paisutusaine on trikloorimono-fluorimetaanin ja 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaanin seos. Erityisesti on suositeltavaa, että trikloorimono-fluorimetaanin painosuhde 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluori-etaaniin on seoksessa noin 1:1 - 1:3.

Paisutusainetta on yleensä vaahdotettavassa seoksessa määrä, joka tuottaa fenolista vaahtoa, jonka k-alkuarvo on alhainen. Paisutusaineen määrä voi vaihdella suuresti, mutta yleensä se on välillä noin 5 - noin 20 painoprosenttia vaahdotettavasta seoksesta. Tyypillinen paisutusaineen määrä on välillä noin 5 - noin 15 painoprosenttia vaahdotettavasta seoksesta. Suositeltava määrä on välillä noin 8 - noin 12 painoprosenttia.

Vaahdotettava fenolinen resoliseos sisältää myös pinta-aktiivista ainetta. Pinta-aktiivisen aineen tulisi olla ominaisuuksiltaan sellainen, että se tehokkaasti emulgoi vaahdotettavan seoksen fenolisen resolin, paisutusaineen, katalyytin ja valinnaiset lisäaineet. Hyvän vaahton valmistamiseksi pinta-aktiivisen aineen tulisi alentaa pintajännitystä ja stabiloida vaahtosolut vaahdottamisen ja kovettamisen aikana. Ei-ionillisten, hydrolysoitumattomien silikoniglykoli-pinta-aktiivisten aineiden on havaittu olevan kaikkein hyödyllisimpiä, vaikkakin voidaan käyttää mitä tahansa pinta-aktiivista ainetta, jolla on edellä kuvatut tarpeelliset ominaisuudet. Yksittäisiä esimerkkejä sopivista pinta-aktiivisista aineista ovat silikonipinta-aktiiviset aineet L-7003, L-5340 (suositeltu pinta-aktiivinen aine), L-5350 ja L-5420, kaikki Union Carbide-yhtiöstä, ja silikoni-pinta-aktiivinen aine SF-1188 General Electric-yhtiöstä. Toinen luokka pinta-aktiivisia aineita, joita voidaan käyttää, ovat ei-ionilliset orgaaniset pinta-aktiiviset aineet, kuten alkyleenioksidien, kuten etyleenioksidin, propyleenioksidin ja niiden seosten ja alkyylifenolien, kuten nonyylifenyylin, dodekyylifenolin ja vastaavien kondensaatiotuotteet. Muitakin sopivia orgaanisia pinta-aktiivisia aineita tunnetaan. Näitä ovat esimerkiksi

US-patentissa 3,389,094 esitetyt aineet. Mainittu patentti on tässä yhteydessä esitetty viitteenä orgaanisista pinta-aktiivisista aineista.

Toinen ryhmä sopivia pinta-aktiivisia aineita, joita ehkä voidaan käyttää esillä olevassa keksinnössä, ovat siloksaani-oksialkyleeni-kopolymeerit, kuten ne kopolymeerit, jotka sisältävät Si-O-C- sekä Si-C-sidoksia. Tyypilliset siloksaani-oksialkyleeni-kopolymeerit sisältävät siloksaaniosan, joka koostuu toistuvista, monometyylisiloksi- ja/tai trimetyylisiloksi-yksiköillä päätesalvatuista dimetyylisiloksiyksiköistä, ja vähintään yhden polyoksialkyleeniketjun, joka koostuu orgaaniseen ryhmään, kuten etyyliinryhmään päättyvistä oksietyleeni- ja/tai oksipropyleeniyksiköistä. Yksittäisiä esimerkkejä sopivista siloksaani-oksialkyleenipolymeereistä on esitetty US-patentissa 3,271,331, joka tässä yhteydessä on esitetty viitteenä siloksaani-oksialkyleeni-pinta-aktiivisista aineista. Pinta-aktiivinen aine on valittava huolellisesti, koska eräät pinta-aktiiviset aineet vaikuttavat haitallisesti vaahdotettavien fenolisten resoliseosten viskositeettiin tai saavat vaahdon lysähtämään ennen sen kovettumista.

Vaahdotettavassa seoksessa käytetty pinta-aktiivinen aine voi olla yksi ainoa pinta-aktiivinen aine tai pinta-aktiivisten aineiden seos. Tässä keksinnössä käytetään pinta-aktiivista ainetta niin paljon, että saadaan hyvä emulsio. Pinta-aktiivisen aineen määrä on yleensä noin 0,1 - noin 10 painoprosenttia vaahdotettavasta fenolisesta resoliseoksesta. Pinta-aktiivisen aineen määrä on tyypillisesti noin 1 - noin 6 painoprosenttia seoksesta. Suositeltu 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 ennen sekoittamista muiden komponenttien kanssa. Vaihtoehtoisesti voidaan osa pinta-

aktiivisesta aineesta esisekoittaa 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 vähän vettä tai ei lainkaan vettä. Lisäksi vedettömät fenoliset resolit ovat äärimmäisen vaikeasti käsiteltäviä. Ne ovat erittäin viskoosisia ja vaikeasti formuloitavissa vaahdotettaviksi seoksiksi. Lisäksi reaktion eksotermisyyttä on vaikea kontrolloida ilman vettä. Vaahdotettavassa fenolisessa resoliseoksessa tarvitaan siten vettä fenolisen resolin ja saadun vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen viskositeetin säätämiseen sellaiseksi, että se on suotuisa fenolisten vaahtojen valmistamisen kannalta. Lisäksi vesi toimii tarpeellisena lämpökaivona ja osaltaan auttaa säätämään eksotermistä vaahdotus- ja kovettamisreaktiota. Suurin osa vedestä on fenolisessa resolissa, vaikkakin hyvin rajoitettuja määriä vettä voidaan sietää fluorivety-paisutusaineessa tai pinta-aktiivisessä aineessa. Vedettömässä aryylisulfonihappokatalyytissä voi vettä olla vain rajoitettuja määriä. 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 aukkoja ei oleellisesti muodostu, kun vaahdotettavassa seoksessa on alussa näin paljon vettä. Parhaana pidetty määrä on välillä noin 7 - noin 16 painoprosenttia. Edellä mainittiin, että rajoitettuja vesimääriä voidaan sallia paisutusaineessa, pinta-aktiivisessä aineessa tai katalyytissä, jos halutaan saada 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 aryyilisulfonihapolla on kaksi tarkoitusta. Vedetön aryyilisulfonihappo poistaa fenolisesta resolista osan vedestä, jolloin on mahdollista muodostaa fenolista vaahtoa ilman aukkoja. Vedetön aryyilisulfonihappo katalysoi myös vaahdotus- ja kovettamisreaktion niin, että muodostuu fenolista kertavaahtoa. Kaikki aryyilisulfonihapot eivät toimi esillä olevassa keksinnössä. Toimivia ovat vain ne aryyilisulfonihapot, jotka sopivat hyvin yhteen hartsin kanssa ja huonosti veden kanssa vaahdotettavan fenolisen resoliseoksen ainesosien määrissä. Vedettömän aryyilisulfonihapon hyväksyttävyys voidaan helposti määrittää valmistamalla fenolista vaahtoa vedettömän aryyilisulfonihapon avulla ja ottamalla vaahdosta kuva pyyhkäisy-elektronimikroskoopin avulla. Hyväksyttävissä vaahdoissa ei ole aukkoja soluseinämissä. Sopivista vedettömistä aryyilisulfonihapoista 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 esillä olevassa keksinnössä. Kaikkein parhaana pidetty katalyytti on tolueenisulfonihappo, koska se poistaa veden kaikkein tehokkaimmin. Puhdas tolueenisulfonihappo on kuitenkin kiinteä aine, ja kaupallisessa mitassa on kiinteätä katalyyttiä käytettäessä vaikea valmistaa tasaisesti vaahdotettavia fenolisia resoliseoksia. Ksyleenisulfonihapon käytön yhdessä tolueenisulfonihapon kanssa on havaittu parantavan käsittelyominaisuuksia vaikuttamatta saadun vaahdon 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 veden ja resolin yhteen-

sopivuutta, esimerkkejä ovat fenolisulfonihappo, substituoitu fenolisulfonihappo, ksyylenolisulfonihappo, substituoitu ksyylenolisulfonihappo 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 eräät resolit niin nopeasti, että paisutusaine pidättyy. Tämän keksinnön mukaisesti vedetöntä sulfonihappoa on mukana vähintään noin 6 painoprosenttia vaahdotettavista seoksista. Alle 6 % ei riittävästi säädä veden vaikutusta niin, että muodostuu soluseinämiä, joissa ei ole puhkeamia tai aukkoja. Vedettömän aryylisulfonihapon käytetyn määrän yläraja määräytyy sellaisista tekijöistä kuin käytetyn fenolisen resolin määrä ja reaktiivisuus; yli 20 painoprosentin määrät kuitenkin yleensä aiheuttavat liian nopean lämmön kehityksen vaahdotamisen 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 aryylisulfonihappo on monohydraatti tai se sisältää suurimman sallitun määrän vapaata vettä. Parhaina pidetyt määrät ovat 12 - 16 painoprosenttia.

Vesipitoisen fenolisen resolin, fluorihiilivety-paisutusaineen, vedettömän aryylisulfonihapon ja pinta-aktiivisen aineen lisäksi tämän keksinnön mukaiset vaahdotettavat fenoliset resoliseokset voivat sisältää muita alalla tunnettuja aineita normaalit määrät normaaliin tarkoituksiinsa. Seuraavassa on esimerkkejä tällaisista valinnaisista ainesosista. Vapaa formaldehydi voidaan poistaa lisäämällä ureaa tai resorsinolia

tai niiden johdoksia, yleensä välillä 0,5 - 5,0 painopro-senttia, parhaiten 2 - 4 painopro-senttia. Myös pehmentimiä, kuten trifenyylifosfaattia, dimetyylitereftalaattia tai dimetyyli-isoftalaattia voidaan lisätä määrät, jotka ovat oleellisesti välillä noin 0,5 - 5 painopro-senttia. Myös hehkumisen estoaaineita, murentumisen estoaaineita ja pilaan-tumisen estoaaineita voidaan lisätä määriä, jotka ovat taval-lisesti välillä noin 0,5 - 5 painopro-senttia. Parhaina pidetyt vaahdotettavat fenoliset resoliseokset sisältävät noin 3 painopro-senttia ureaa ja noin 3 painopro-senttia pehmennintä. Urea ja pehmennin mieluummin esisekoitetaan fenolisen resolin kanssa ennenkuin se sekoitetaan vaahdo-tettavan 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<sup>0</sup>C:ssa Gardner'in ja Holt'in kuplaviskosi-teettiputkessa ASTM-menetelmällä D-1545-76. Viskositeetti on ilmoitettu sekunteina, kuplasekunteina tai kuplavisko-siteettina.

Senttipoiseina (cp) ilmoitettu viskositeetti määritettiin käyttämällä Brookfield-viskositeettimittaria, malli RVF. Mittaukset tehtiin, kun resolin lämpötila oli 25<sup>0</sup>C. Mittapää valittiin siten, että lukema oli keskialueella kierrosnopeu-della 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 standardi-soitiin pH-standardeilla 4,0, 7,0 ja 10,0. (ASTM E-70).

Fenolin pitoisuus resolissa mitattiin käyttämällä IR-spektro-fotometriä. IR-määritys suoritettiin käyttämällä piirturilla

varustettua IR-spektrofotometriä, jossa oli natriumkloridi-optiikka (Perkin Elmer Model n:o 21), suljetut nesteabsorptio-kennot 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 identtisisissä 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 bromifenolisinisen loppupisteeseen ja lisätään ylimäärä hydroksyyliamiini-hydrokloridia. Reaktio vapauttaa suolahapon, joka titrataan natriumhydroksidistandardilla samaan bromifenoli-sinisen päätepisteeseen.

Ensiksi punnitaan resolinäyte 0,1 mg tarkkuudella (tavallisesti 1,3 g näyte) 150 cm<sup>3</sup> dekantterilasiin, joka sisältää 10 cm<sup>3</sup> 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 lisitään 10 cm<sup>3</sup> tislattua vettä ja 10 pisaraa bromifenolisininen-indikaattoria. Näyteliuoksen pH säädetään lisäämällä tipottain 0,5 N natriumhydroksidia tai 0,5 N rikkihappoa, kunnes indikaattori juuri ja juuri muuttuu siniseksi. Dekantterilasiin pipetoidaan tämän jälkeen 25 cm<sup>3</sup> 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 vapaan 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  $\text{cm}^3$ :nä.

$V_2$  = sokkonäytteen titraukseen käytetyn 0,5 N natriumhydroksidiliuoksen tilavuus  $\text{cm}^3$ :nä.

$N$  = natriumhydroksidiliuoksen normaalisuus

$W$  = resolinäytteen paino grammoina.

3,001 = vakio, joka muuntaa formaldehydin grammaekvi-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  $\text{cm}^3$  kuivaa pyridiiniä tai metanolia, pullo suljetaan ja liuosta sekoitetaan hyvin, kunnes resolinäyte on kokonaan liuennut. Liuos laimennetaan mittatilavuuteen kuivalla pyridiinillä tai metanolilla, pullo suljetaan hattutyypisellä kumikorkilla ja pullo ravistellaan liuoksen sekoittamiseksi.

| Näytteen paino<br>(g) | Arvioitu näytekoko                     |                                 |
|-----------------------|----------------------------------------|---------------------------------|
|                       | Valmisnäyteliuos<br>(cm <sup>3</sup> ) | Oletettu vesimäärä<br>(paino-%) |
| 3-4                   | 50                                     | 0,3-5                           |
| 2-3                   | 100                                    | 5-15                            |
| 1-2                   | 100                                    | 15-25                           |
| 1                     | 100                                    | > 25                            |

Sopivan kuivan ruiskun ja neulan avulla ruiskuun imetään 1 tai 2 cm<sup>3</sup> 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  $\mu\text{g:na}$ , paljonko vettä on yhteensä analysoidussa näytteessä.

$C_2$  = lukema, joka ilmoittaa, paljonko  $\mu\text{g:na}$  vettä on yhteensä sokkonäytteessä.

$V_2$  = tilavuus cm<sup>3</sup>:nä, johon liuotettu näyte laimennettiin.

$V_1$  = titratun näytteen tilavuus cm<sup>3</sup>: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, keskimääräinen (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 1 jalka). Styragel-geelien huokoskoot olivat annetussa järjestyksessä seuraavat: 1 pylväs 1000Å, 2 pylvästä 500Å, 2 pylvästä 100Å. Detektointi suoritettiin differentiaalisen 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).

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä. Osat ja prosentit on laskettu painosta, ellei toisin ole mainittu.

Esimerkki 1

Fenoli-formaldehydi-resolia, jossa formaldehydimoolisuhde 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 lämmityslaitteella (vaippa) ja jäähdytyslaitteella (jäähäude). Ensiksi reaktoriin punnittiin ja lisättiin 1434 g 90-prosenttista fenolia (13,73 moolia). Tämän jälkeen reaktoriin punnittiin ja lisättiin 1207 g 91-prosenttista hiutalemaista paraformaldehydiä (36,61 moolia). Tätä fenoli-formaldehydiseosta sekoitettiin samalla, kun se kuumennettiin  $78^{\circ}\text{C}$ :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  $78^{\circ}\text{C}$ :een, lisättiin kaliumhydroksidin ja fenolin liuos tipottain 150 minuutin aikana. Lisäysjakson aikana pidettiin reaktorin lämpötila välillä  $78 - 80^{\circ}\text{C}$  lämmittämällä ja/tai jäähdyttämällä reaktoria. Lisäyksen alkuvaiheissa oli silloin tällöin reaktoria jäähdytettävä eksotermisen reaktion kontrolloimiseksi. Alkuvaiheiden aikana muodostui myös hieman geeliä, joka hävisi lisäysjakson aikana. Lämpötilaa tarkkailtiin huolellisesti geelin läsnäollessa, koska lämmönsiirto geelin läpi on hitaanpuoleista.

Sen jälkeen, kun fenolin ja kaliumhydroksidin seos oli kokonaan lisätty, kuumennettiin reaktioseos  $85 - 88^{\circ}\text{C}$ :een ja pidettiin tässä lämpötilassa. Kuplaviskositeetit määritettiin  $25^{\circ}\text{C}$ :ss Gardner'in ja Holt'in kuplaviskositeetti-putkessa (ASTM D-1546-76) reaktioseoksen näytteistä, jotka oli otettu joka 30. minuutti sen jälkeen, kun lämpötila oli noussut välille  $85 - 88^{\circ}\text{C}$ . 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 jääkaapissa käyttöön asti. Saadun resolin Brookfield-viskositeetti oli 6600 senttipoisea 25°C:ssa. Resoli sisälsi 1,9 % vapaata fenolia, 3,6 % vapaata formaldehydiä ja 17,3 % vettä. Resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 981, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino 507 ja dispergoitavuus 1,93.

#### Esimerkki 2

Kaupallisessa mitassa valmistettiin fenoliformaldehydiresolia 3800 litran reaktorissa, joka oli varustettu palautusjäähdyttäjällä, lämpötilalukemat °C:na ilmoittavalla lämpöparilla, tarkoilla kemikaalien lisäyslaitteilla, seoksen sekoituslaitteella ja reaktioseoksen lämmitys- ja jäähdytyslaitteilla.

Ensiksi reaktoriin laitettiin 1726,20 kg 90-prosenttista fenolia (16.542,3 grammamoolia). Tämän jälkeen reaktoriin lisättiin sekoittaen 1452,92 kg 91-prosenttista hiutalemaista paraformaldehydiä (44.11,78 grammamoolia). Tätä fenolin ja formaldehydin seosta sekoitettiin 78°C:een kuumennettaessa ja pidettiin tässä lämpötilassa noin 2 tuntia. Tällä välin valmistettiin sekoitussäiliössä kaliumhydroksidin ja fenolin liuos sekoittamalla 575,40 kg 90-prosenttista fenolia (5.514,14 grammamoolia) ja 42,84 kg 45-prosenttista KOH-liuosta (343,92 grammamoolia).

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

Kun fenolin ja kaliumhydroksidin seos oli kokonaan lisätty, reaktioseos kuumennettiin  $85 - 88^{\circ}\text{C}$ :een ja pidettiin tässä lämpötilassa. Kuplaviskositeetit määritettiin  $25^{\circ}\text{C}$  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  $85 - 88^{\circ}\text{C}$ . Kun kuplaviskositeetiksi saatiin noin 15 sekuntia, jäähdytettiin reaktioseos vähitellen noin  $68 - 79^{\circ}\text{C}$ :een. Kun tämä lämpötila oli saavutettu, määritettiin uudelleen kuplaviskositeetit joka 15. minuutti, kunnes viskositeetiksi saatiin noin 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  $55^{\circ}\text{C}$ :een. Kun reaktioseos oli jäähtynyt  $55^{\circ}\text{C}$ :een, lisättiin 106,6 kg Morflex 1129 pehmenntä ja annettiin sen liueta. Tämän jälkeen reaktioseos siirrettiin varastointisäiliöön ja pidettiin kylmänä käyttöön asti. Saadun resolin Brookfield-viskositeetti oli 7400  $25^{\circ}\text{C}$ :ssa. Resoli sisälsi 3,2 % vapaata fenolia, 3,5 % vapaata formaldehydiä ja 14,6 % vettä. Resolin keskimääräinen (paino) molekyyliaino oli 1222, keskimääräinen (lukumäärä) molekyyliaino 550 ja dispergoitavuus 2,22.

### Esimerkki 3

Fenoliformaldehydiresolia valmistettiin laboratoriossa 4 litran reaktorissa, joka oli varustettu palautusjäähdyttäjällä, lämpötilalukemat  $^{\circ}\text{C}$ :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). Sen jälkeen reaktoriin lisättiin 45,6 g 45-prosenttista KOH-liuosta (0,366 moolia). Tätä fenolin ja katalyytin seosta sekoitettiin  $78^{\circ}\text{C}$ :een kuumennettaessa. Tällä välin punnittiin 1610 g 91-prosenttista paraformaldehydiä hiutaleina (48,8 moolia). Kun reaktorin lämpötila oli noussut  $78^{\circ}\text{C}$ :een, reaktoriin lisättiin paraformaldehydihiutaleista 1/10 (161,0 g). Tämä paraformaldehydin vähitellen tapahtuva lisääminen suoritettiin 10 minuutin välein yhteensä kymmenenä, oleallisesti 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  $25^{\circ}\text{C}$  lämpötilassa Gardner'in ja Holt'in kuplaviskositeettiputkessa (ASTM D-1545-76) reaktioseoksen näytteistä, jotka oli otettu joka 30. minuutti sen jälkeen, kun lämpötila oli noussut välille  $85 - 88^{\circ}\text{C}$ . Kun kuplaviskositeetiksi saatiin noin 15 sekuntia, reaktioseos vähitellen jäähdytettiin (noin 15 minuuttia) noin  $78^{\circ}\text{C}$ :een. Kun tämä lämpötila oli saavutettu, määritettiin jälleen kuplaviskositeetit 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  $65^{\circ}\text{C}$ :een. Kun reaktioseos oli jäähtynyt  $65^{\circ}\text{C}$ :een, lisättiin 190 g Morflex 1129 (dimetyyli-isoftalaatti) pehmenntä ja annettiin sen liueta. Sen jälkeen reaktioseos siirrettiin säilytysastiaan ja säilytettiin jääkaapissa käyttöön asti. Saadun resolin Brookfield-viskositeetti oli 6000 senttipoisea  $25^{\circ}\text{C}$ :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 fenoli-formaldehydi-resolia 22.700 litran reaktorissa, joka oli varustettu palautusjäähdyttimellä, lämpötilat  $^{\circ}\text{C}$ :na ilmoittavalla lämpöparilla, tarkkoilla kemikaalien lisäyslaitteilla, seoksen sekoituslaitteella ja reaktioseoksen lämmitys- ja jäähdytyslaitteilla.

Ensin reaktoriin laitettiin 13.755 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  $78^{\circ}\text{C}$ :een.

Tällä välin punnittiin 870,12 kg 91-prosenttista paraformaldehydiä hiutaleina (263,942,7 grammamoolia).

Kun reaktorin lämpötila oli noussut  $78^{\circ}\text{C}$ :een, annosteltiin reaktoriin paraformaldehydihiutaleet oleellisesti vakionopeudella 3 tunnin aikana. Lisäysjakson aikana reaktorin lämpötila pidettiin välillä  $78 - 82^{\circ}\text{C}$ .

Kun paraformaldehydi oli lisätty kokonaan, kuumennettiin reaktioseos  $85 - 88^{\circ}\text{C}$ :een ja pidettiin tässä lämpötilassa. Kuplaviskositeetit määritettiin  $25^{\circ}\text{C}$ :ssa Gardner'in ja Holt'in kuplaviskositeettiputkessa (ASTM D-1546-76) reaktioseoksen näytteistä, jotka oli otettu joka 30. minuutti sen jälkeen, kun lämpötila oli noussut välille  $85 - 88^{\circ}\text{C}$ . Kun kuplaviskositeetiksi saatiin noin 15 sekuntia, jäähdytettiin reaktioseos noin  $78^{\circ}\text{C}$ :een. Kun tämä lämpötila oli saavutettu, määritettiin jälleen kuplaviskositeetit joka 15. minuutti, kunnes kuplaviskositeetiksi saatiin noin 45 sekuntia. Sen jälkeen lämpötila jäähdytettiin  $68 - 70^{\circ}\text{C}$ :een ja tämän jälkeen kuplaviskositeetit määritettiin joka 15. minuutti, kunnes kuplaviskositeetiksi saatiin noin 60 sekuntia.

60 sekunnin kuplaviskositeetissa 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 jäähdytettynä käyttöön asti. 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

Laboratoriossa valmistettiin fenolista vaahtoa käyttämällä kuvioissa 1A ja 1B esitettyä laboratoriomuottia. Muotin sivuina olivat 1,3 cm paksut alumiinitangot ja ylä- ja pohjalevyinä 0,64 cm paksut alumiinilevyt. Muotin sisämitat olivat 23,8 x 33,0 x 3,1 cm. Muotin mittoja voidaan muuttaa, esimerkiksi korvaamalla 3,1 cm sivut 3,8 tai 7,6 cm leveillä tangoilla.

Muotti päällystettiin muotin irrottamisaineella ja se kuumennettiin 66°C lämpötilaisessa uunissa. 66-asteisessa uunissa kuivattiin noin 10 - 15 minuuttia kuivaa aaltopahvipalaa, jonka koko oli noin 23,8 x 33,0 x 77,1 cm. Muotin ja pahvin ollessa uunissa valmistettiin seuraavalla tavalla vaahtotettava fenolinen hartsiseos. Suurinopeuksisen ilmasekoittimen (3000 kierr./min.) avulla esisekoitettiin ensin 10 osaa (33,2 g) 50/50-painoprosenttinen Freon 11/Freon 113-seos (fluorihiilivety-paisutusaine; trikloorimono-fluorimetaani/1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietäani) ja 1 osa (3,3 g) silikoni-pinta-aktiivista ainetta (Union Carbide L-7003). Tämä fluorihiilivety-paisutusaineseos laitettiin jäähauteeseen ja jäähdytettiin 10,0 - 18,9°C:een. Sen jälkeen suurinopeuksisella ilmasekoittimella sekoitettiin 76,6 osaa (254,3 g) esimerkissä 1 valmistettua vesipitoista

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 fluorihiilivety-paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen esisekoite. Fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seos jäähdytettiin jäähauteessa 10,0 - 12,8°C:een. Tämän jälkeen punnittiin ruiskuun 10 osaa (33,2 g) vedetöntä tolueenisulfonihappo/ksyleenisulfonihapposeosta (ULTRA-TX-happo, WITCO Chemical) ja jäähdytettiin 4,4 - 7,2°C:een. Pahvi ja muotti poistettiin uunista. Vedetön aryyllisulfonihappo-katalyytti sekoitettiin sen jälkeen suurella sekoitusnopeudella 10 - 15 sekunnin aikana fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seoksen kanssa. 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 laitettiin paikalleen ja kiristettiin. Muotti ja vaahdotettava seos laitettiin 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.

Kovetettu vaahto sisälsi 100-prosenttisesti umpisoluja mitattuna ilmapyknometrilla ASTM-testillä D-2856-70 ja sen tiheys oli noin 52 kg/m<sup>3</sup>. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,135 ennen tasapainoittumista. Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 6. Tämä kuva osoittaa, että vaahdon soluseinämät eivät oleellisesti sisällä aukkoja ja puhkeamia.

Taulukossa I on esitetty vaahdon k-arvot vanhennettaessa. Myös nämä arvot osoittavat, että fenolinen vaahto ei oleellisesti sisällä soluseinämissä aukkoja ja puhkeamia.

Taulukko I

| <u>Vanhentamisaika</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 6

Fenolisen resolin syöttöseos valmistettiin sekoittamalla 74,6 osaa esimerkissä 2 valmistettua fenolista resolia ja 2,4 osaa L-7003 silikoni-pinta-aktiivista ainetta.

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

Fenolisen resolin syöttöseos, katalyytti ja fluorihiilivety-paisutusaineen syöttöseos, joka sisälsi 6 osaa 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaania, 6 osaa trikloorimonofluorimetaania ja 1 osan L-7003 silikoni-pinta-aktiivista ainetta, syötettiin erikseen kuviossa 2 kaaviollisesti esitetyn fenolisen vaahdon valmistuskoneen jakolaitteeseen ja sekoitettiin siinä.

Fenolisen resolin syöttöseos, katalyytti ja paisutusaineen syöttöseos pidettiin vastaavasti lämpötila-alueilla 9,4 - 12,2°C, 0,5 - 2,8°C ja -3 - 1,1°C ennen sekoittamista jakolaitteessa. Vaahdotettava seos levitettiin noin 30°C lämpötilassa jatkuvatoimisesti 6 tunnin aikana alemmalle, alumiinilla päällystetystä pahvista olevalle päällystys-arkille, jota alempi kuljetin siirsi. Samasta materiaalista oleva ylempi päällystysarkki ja polyetyleenillä päällystetystä pahvista olevat sivupaperit syötettiin koneeseen juuri ennen kovettumistilaa, kuten on havainnollistettu kuvioissa 2 ja 3.

Resolin syöttöseoksen, katalyytin ja paisutusaineen syöttöseoksen suhteelliset määrät vaahdotettavassa seoksessa määritettiin kahdeksan kertaa yhteensä 6 tunnin aikana. Tulokset on ilmoitettu seuraavassa taulukossa.

Taulukko II

| Ajan-<br>kohta | Kulunut ko-<br>konaisaika | Resolin syöttö-<br>seos, osia | Katalyyt-<br>ti, osia | Paisutusaineen<br>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 alemmalle päällystysmateriaalille ja kuljettimen nopeutta säädettiin siten, että vaahdon laajennettua niin, että se täytti oleellisesti kovettumistilan, enempi laajeneminen estyi ja kovettumistilaan muodostui painetta.

Vaahdotuotteista otettiin näytteet joka tunti. Seuraavassa taulukossa III on esitetty vaahtonäytteiden k-alkuarvot, k-arvot vanhentamisen jälkeen ja ydintiheydet. Kuvio 7 on SEM-kuva (scanning electron photomicrograph) tässä esimerkissä valmistetusta fenolisesta vaahdosta. SEM-kuva osoittaa selvästi, että soluseinämät eivät oleellisesti sisältäneet aukkoja ja puhkeamia, mistä edelleen ovat osoituksena taulukon III arvot.

Taulukko III

| Näyte<br>n:o | k-alku-<br>arvo | k-arvo 45 päivän<br>kuluttua | Ydintiheys (kg/cm <sup>2</sup> ) |
|--------------|-----------------|------------------------------|----------------------------------|
| 1            | 0,161           | 0,118                        | 42,32                            |
| 2            | 0,158           | 0,114                        | 41,54                            |
| 3            | 0,164           | 0,115                        | 45,08                            |
| 4            | 0,160           | 0,114                        | 42,6                             |
| 5            | 0,171           | 0,115                        | 46,0                             |
| 6            | 0,168           | 0,121                        | 44,2                             |

Näyte numero 1 testattiin yhden vuoden kuluttua, jolloin sen k-arvon havaittiin yhä olevan 0,118.

Esimerkki 7

Laboratoriossa valmistettiin fenolista vaahtoa noin puolen litran (pint) kokoisessa tinapeltipurkissa seuraavalla tavalla.

Suurinopeuksisella ilmasekoittimella (300 kierr./min.) esisekoitettiin ensin 10 osaa (33,2 g) 50/50-painoprosenttinen Feon 11/Feon 113-seos (fluorihilivety-paisutusaine; trikloori-monofluorimetaani/1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaani) ja yksi osa (3,3 g) silikoni-pinta-aktiivista ainetta (Union Carbide L-7003). Tämä fluorivety-paisutusaine-seos laitettiin jäähauteeseen ja jäähdytettiin 10,0 - 12,8°C:een. Suurinopeuksisella ilmasekoittimella sekoitettiin sen jälkeen 221 g esimerkissä 1 valmistettua vesipitoista fenolista resolia ja 2,4 osaa (8,0 g) L-7003 silikoni-pinta-aktiivista ainetta peltipurkissa. Fenolisen resolin ja pinta-aktiivisen aineen esisekoitteen kanssa sekoitettiin sen jälkeen fluorivety-paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen esisekoite. Tämä fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seos jäähdytettiin jäähauteessa 10,0 - 12,8°C:een. Sen jälkeen dekantterilasiin punnittiin 66 g fenolisulfonihapon ja metaanisulfonihapon katalyytti-

seosta, jossa painosuhte oli 5/3 ja joka sisälsi 33 painoprosenttia vettä, ja jäädytettiin 4,4 - 7,2°C:een. Sen jälkeen happokatalyytti sekoitettiin purkkiin fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seoksen kanssa 10 - 15 sekunnin aikana suurella kierrosnopeudella. Purkki vaahdotettavine seoksineen laitettiin 4 minuutiksi 66°C lämpötilaiseen uuniin. Uunista poistamisen jälkeen vaahdon annettiin seistä 24 tuntia ennenkuin siitä leikattiin palat vaahdon ominaisuuksien arvioimiseksi. Tämän esimerkin mukainen vaahdo on esitetty kuviossa 8.

SEM-kuva osoittaa selvästi, että soluseinämät sisältävät monia aukkoja. Lisäksi SEM-kuva osoittaa selvästi, että fenolinen vaahdo on suotavaa valmistaa oleellisesti suljetussa muotissa, joka kestää vaahdoseoksen kehittämän paineen, koska soluseinämät ovat puhjenneet. Tämän vaahdon k-alkuarvo oli noin 0,22, mikä myös osoittaa, että soluseinämät ovat puhjenneet, ja/tai sisältävät aukkoja, koska vaahtoon ei jäänyt lainkaan fluorihiilivetyä.

#### Esimerkki 8

Laboratoriossa valmistettiin fenolista vaahtoa käyttämällä kuvioissa 1A ja 1B esitettyä laboratoriomuottia. Muotin seinät olivat 1,3 cm paksuja alumiinitankoja ja ylä- ja alapohja olivat 0,64 cm paksuisia alumiinilevyjä. Muotin sisämitat olivat 23,8 x 33,0 x 3,1 cm. Tässä esimerkissä käytetty fenolinen resoli oli kaupallisesti saatavissa oleva fenolinen resoli GP-X-2014/94S, myyjä Georgia Pacific. Saadussa tilassa resoli sisälsi 7 painoprosenttia vettä. Siihen lisättiin vielä 5 painoprosenttia vettä niin, että resolin vesipitoisuudeksi saatiin 12 painoprosenttia. Tämän hartsin keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 674, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino 398,5 ja dispergoitavuus 1,69.

Muotti päällystettiin muotin irroittamisaineella ja esikuu-

mennettiin  $66^{\circ}\text{C}$  lämpötilaisessa uunissa.  $66^{\circ}\text{C}$ -asteisessa uunissa kuivattiin noin 10 - noin 15 minuutin ajan kuivaa aaltopahvipalaa, jonka koko oli noin  $23,8 \times 71,1$  cm. Muotin ja pahvin ollessa uunissa valmistettiin seuraavalla tavalla vaahdotettava fenolinen hartsiseos. Suurinopeuksisella esisekoittimella (300 kierr./min.) esisekoitettiin ensin 10 osaa (33,2 g) 50/50-painoprosenttista Freon 11/Freon 113-seosta (fluorihilivety-paisutusaine; trikloorimonofluorimetaani/1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluori-etaani) ja 1 osa (3,3 g) silikoni-pinta-aktiivista ainetta (Union Carbide L-7003). Tämä fluorihilivety-paisutusaine-seos laitettiin jäähauteeseen ja jäähdytettiin  $10,0 - 12,8^{\circ}\text{C}$ :een. Sen jälkeen suurinopeuksisella ilmasekoittimella sekoitettiin 76,6 osaa (254,3 g) fenolista resolia ja 2,4 osaa (8,0 g) L-7003 silikoni-pinta-aktiivista ainetta. Fenolisen resolin ja pinta-aktiivisen aineen esisekoitteen kanssa sekoitettiin tämän jälkeen fluorihilivety-paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seos. Tämä fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seos jäähdytettiin jäähauteessa  $10,0 - 12,8^{\circ}\text{C}$ :een. Sen jälkeen punnittiin ruiskuun 10 osaa vedetöntä tolueenisulfonihapon ja ksyleenisulfonihapon seosta (ULTRA-TX-happo, WITCO Chemical) ja jäähdytettiin  $4,4 - 7,2^{\circ}\text{C}$ :een. Pahvi ja muotti poistettiin uunista. Suurella kierrosnopeudella sekoitettiin 10 - 15 sekunnin ajan vedetöntä aryylisulfonihappo-katalyyttiä fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seoksen kanssa. Välittömästi tämän jälkeen kaadettiin kuviossa 1B esitetyllä s-muotoisella tavalla vaahdotettavaa fenolista resoliseosta. Pahvi taitettiin vaahdotettavan seoksen päälle ja laitettiin välittömästi muottiin. Muotti suljettiin ja kaikki puristimet laitettiin paikalleen ja kiristettiin. Uusi muotti vaahdotettavine seoksineen laitettiin 4 minuutiksi  $66^{\circ}\text{C}$  lämpötilaiseen uuniin. Uunista poistamisen jälkeen vaahto poistettiin muotista ja punnittiin. Vaahdon annettiin seistä 24 tuntia ennenkuin siitä leikattiin palat vaahdon ominaisuuksien arvioimiseksi. Tämän vaahdon k-arvo oli

0,22. Tämän fenolisen vaahdon SEM-kuva (scanning electron photomicrograph) on esitetty kuviossa 9. SEM-kuva osoittaa, että vaahdon soluseinämät eivät oleellisesti sisällä aukkoja. SEM-kuva osoittaa myös kuitenkin sen, että monet soluseinämät ovat puhjonneet tai ovat hyvin ohuita ja sisältävät halkeamia. Tämä esimerkki osoittaa, että on suotavaa käyttää parhaana pidettyjä resoleja, joilla on korkeat molekyylipainot, ja että soluseinämien aukot voidaan poistaa myös käyttämällä molekyylipainoltaan pienempiä fenolisia resoleja.

#### Esimerkki 9

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 33,0 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 vaahtotettava fenolinen hartsiseos. Suurinopeuksisella ilmasekoittimella (300 kierr./min.) esisekoitettiin ensin 10 osaa (33,2 g) 50/50-painoprosenttista Freon 11/Freon 113-seosta (fluorihilivety-paisutusaine; trikloorimono-fluorimetaani/1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaani) ja 1 osa (3,3 g) silikoni-pinta-aktiivista ainetta (Union Carbide L-5340). Tämä fluorihilivety-paisutusaineseos laitettiin jäähauteeseen ja jäähdytettiin 10,0 - 18,9°C:een. Suurinopeuksisella ilmasekoittimella sekoitettiin 69,6 osaa 231,1 g esimerkissä 4 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 fluori-hilivety-paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen esi-

sekoite. Tämä fenolisen resolin, paisutusaineen ja pinta-aktiivisen aineen seos jäädytettiin jäähauteessa 10,0 - 12,8°C:een. Sen jälkeen punnittiin ruiskuun 14 osaa (46,4 g) nestemäistä vedetöntä etyylibentseenisulfonihappoa ja jäädytettiin 4,4 - 7,2°C:een. Pahvi ja muotti poistettiin uunista. Vedetön etyylibentseenisulfonihappo-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 eristettiin. Muotti vaahdotettavine seoksineen asetettiin 4 minuutiksi 66°C lämpötilaiseen 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 ilmapyknometrilla ASTM-testillä D-2856-70 ja sen tiheys oli noin 52 kg/m<sup>3</sup>. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,12 ja k-arvo 80 päivän kuluttua 0,115. Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 10. SEM-kuva osoittaa, että soluseinämät eivät oleellisesti sisällä puhkeamia eivätkä aukkoja, mikä käy myös ilmi k-arvoista.

#### Esimerkki 10

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

Muotti päällystettiin muotin irrotusaineella ja esikuumen-

nettiin  $66^{\circ}\text{C}$  lämpötilaisessa uunissa.  $66^{\circ}\text{C}$ -asteisessa uunissa kuivattiin noin 10 - noin 15 minuutin ajan kuivaa aaltopahvipalaa, jonka koko oli noin  $23,8 \times 77,1$  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 (fluorihiiilivety-paisutusaine; trikloorimonofluorimetaani /1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaani) ja 1 osa (3,3 g) silikoni-pinta-aktiivista ainetta (Union Carbide L-5340). Tämä fluorihiiilivety-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. Fluorihiiilivety-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 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 1B 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  $66^{\circ}\text{C}$  lämpötilaiseen 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  $52 \text{ kg/m}^3$ . Vaahdon k-alkuarvo oli 0,156 ja k-arvo 10 päivän jälkeen 0,145. Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 11. Se osoittaa, että soluseinämät eivät sisältäneet aukkoja ja puhkeamia.

#### Esimerkki 11

Esimerkissä 10 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa paitsi, että käytettiin nestemäistä vedetöntä ksyleenisulfonihappoa.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 12. Se osoittaa selvästi, että soluseinämät eivät oleellisesti sisällä aukkoja ja puhkeamia.

#### Esimerkki 12

Esimerkissä 10 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa paitsi, että käytettiin nestemäistä vedetöntä dietylibentseenisulfonihappoa.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 13. Se osoittaa selvästi, että soluseinämät eivät oleellisesti sisältäneet aukkoja ja puhkeamia. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,144, k-arvo 90 päivän kuluttua 0,121 ja k-arvo 120 päivän kuluttua 0,125.

#### Esimerkki 13

Esimerkissä 10 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa paitsi, että käytettiin nestemäistä vedetöntä tetraliinisulfonihappoa.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 14. Se osoittaa selvästi, että soluseinämät eivät oleellisesti sisältäneet

aukkoja.

#### Esimerkki 14

Esimerkissä 10 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa paitsi, että käytettiin 70,6 osaa (234,6 g) hartsia ja 13 osaa (43,1 g) vedetöntä tolueenisulfonihapon ja ksyleenisulfonihapon seosta (65/35 painoprosenttia).

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 15. Se osoittaa selvästi, että soluseinämät eivät oleellisesti sisältäneet aukkoja eivätkä puhkeamia. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,14 ja k-arvo vanhennettaessa seuraavan taulukon mukaisesti.

| <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         |

Esimerkit 9 - 14 osoittavat, että erilaiset vedettömät aryylisulfonihapot ovat keksinnössä hyödyllisiä, mukaanlukien vedetön substituoitu naftaleenisulfonihappo.

#### Esimerkki 15

Esimerkissä 10 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 16 ja 17. Kuvio 16 osoittaa, että vaahdon soluseinämät sisälsivät aukkoja ja puhkeamia. Aukkojen suuri määrä näkyy kuviosta

17, 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 vedellä on taipumus aiheuttaa puhjenneita soluja ja halkeamia soluseinämissä.

#### Esimerkki 16

Esimerkissä 15 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa paitsi, että tolueenisulfonihapon ja ksyleenisulfonihapon seos sisälsi vain 5 painoprosenttia vettä. Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 18. Kuvio 18 osoittaa, että soluseinämät eivät oleellisesti sisällä aukkoja. Soluseinämät ovat kuitenkin puhjenneita. Parhaana pidetty katalyytti vähentää siten oleellisesti aukkoja, jos se sisältää 5 % vettä, mutta vedellä on yhä haitallinen vaikutus vaahtoon. Vaahdon k-arvo oli 0,22.

#### Esimerkki 17

Esimerkissä 15 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa paitsi, että tolueenisulfonihapon ja ksyleenisulfonihapon seos sisälsi vain 2 painoprosenttia vettä.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 19. Se osoittaa selvästi, että soluseinämät eivät sisällä aukkoja ja lisäksi, että puhjenneita tai haljenneita soluseinämiä ei ole. Tämän vaahdon k-arvo oli 0,120.

#### Esimerkki 18

Esimerkissä 10 esitetyn yleismenetelmän mukaisesti valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta resolia käytettiin 59,6 osaa (197,9 g) ja katalyyttiä 24 osaa (79,6 g). Katalyytti oli tolueenisulfonihappo-monohydraatti ja kiinteä aine.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 20. Se osoittaa, että monohydraatti oleellisesti poistaa aukot soluseinämistä. Tämä esimerkki myös osoittaa, että happoa tarvitaan suuret määrät, kun sulfonihappo on monohydraattimuodossa.

#### Esimerkki 19

Esimerkissä 5 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta hartsia käytettiin 80,6 osaa (267,6 g) ja katalyyttiä 6 osaa (19,9 g). Katalyytti oli fosforipentoksidi, joka on vedetön kiinteä aine.

Tämän vaahdon 600X SEM-kuva on esitetty kuviossa 21. Se osoittaa selvästi, että mukana on puhjenneita soluseinämiä ja soluseinämissä suuria aukkoja. Vaikkakin fosforipentoksidi on vedetön katalyytti, se ei estä aukkojen ja puhkeaminen muodostumista, koska se ei kykene muuttamaan resolin ja veden yhteensopivuutta. Tämän vaahdon k-alkuarvo oli 0,22.

#### Esimerkki 20

Esimerkissä 5 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta katalyytti oli nestemäinen vedetön polyfosforihappo.

Tämän vaahdon 440X SEM-kuva on esitetty kuviossa 22. Soluseinämiä 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. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,24.

#### Esimerkki 21

Esimerkissä 5 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta resolia käytettiin 73,6 osaa (244,4 g) ja katalyyttiä 13 osaa. Katalyytti oli seos, joka sisälsi

10 osaa vedetöntä polyfosforihappoa ja 3 osaa vedetöntä metaanisulfonihappoa.

Tämän vaahdon 600X SEM-kuva on esitetty kuviossa 23. Soluseinämiä puhkeamat ja aukot näkyvät selvästi. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,23.

#### Esimerkki 22

Esimerkin 10 mukaisella tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta resoliin lisättiin vettä niin, että sen vesipitoisuudeksi saatiin noin 2,75 %. Käytetty katalyytti oli parhaana pidetty 65/35 vedetön tolueenisulfonihappo/ksyleenisulfonihappo.

Tämän vaahdon 1000X SEM-kuva on esitetty kuviossa 24 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 osaa; näin korkea katalyyttikonsentraatio voi kuitenkin saada vaahtoamisen ja kovettumisen liian nopeaksi.

#### Esimerkki 23

Esimerkissä 22 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta vettä lisättiin vain niin paljon, että resolin vesipitoisuudeksi saatiin 22,5 %.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 25. Se osoittaa, että soluseinämät eivät oleellisesti sisältäneet aukkoja. Tämä merkitsee, että parhaana pidetyt katalyytit ovat tehokkaita myös silloin, kun vaahdotettava seos sisältää runsaasti vettä. Tämän vaahdon k-alkuarvo oli 0,22.

Esimerkki 24

Esimerkissä 22 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta resolista poistettiin tyhjän avulla vettä huoneen lämpötilassa, kunnes resolin vesimäärä oli 12 painoprosenttia.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 26. Se osoittaa, että soluseinämät eivät sisällä aukkoja ja puhkeamia. Vaahdon k-alkuarvo oli 0,142 ja k-arvo 90 päivän kuluttua 0,144.

Esimerkki 25

Laboratoriossa valmistettiin esimerkin 3 mukaisella tavalla fenolista resolia, mutta reaktio pysäytettiin ja jäähdytettiin ja muurahaishappo lisättiin, kun kuplaviskositeetti oli 10 sekuntia. Tämä resoli sisälsi 14,0 % vettä, 4,0 % formaldehydiä ja 4,1 % fenolia. Resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 519, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino oli 400,5 ja dispergoitavuus 1,26.

Tästä resolista valmistettiin vaahtoa esimerkissä 10 esitetyllä tavalla, mutta katalyytti oli parhaana pidetty 65/35 vedetön tolueenisulfonihappo/ksyleenisulfonihappo-seos.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 27. SEM-kuva osoittaa, että soluseinämät eivät oleellisesti sisällä aukkoja. Kuva näyttää myös, että osa soluseinämistä on puhjennut ja osa seinämistä on ohuita ja haljenneita. Tämä osoittaa, että on toivottavaa käyttää molekyylipaino-ominaisuuksiltaan suositeltuja resoleja, ja myös että tämän keksinnön mukaiset katalyytit toimivat molekyylipainoltaan pienillä resoleilla. Tämän vaahdon k-alkuarvo oli 0,22.

Esimerkki 26

Laboratoriossa valmistettiin esimerkin 2 mukaisella tavalla fenolista resolia, mutta reaktio pysäytettiin, kun kuplaviskositeetiksi oli saatu 80 sekuntia. Tämä resoli sisälsi 15,1 % vettä, 3,1 % aldehydiä ja 3,2 % fenolia. Resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 1504, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino 591 ja dispergoitavuus 2,55. Tästä resolista valmistettiin esimerkin 10 mukaisella tavalla vaahtoa, mutta katalyytti oli parhaana pidetty 65/35 vedetön tolueenisulfonihappo/ksyleenisulfonihappo-seos.

Tämän vaahton SEM-kuva on esitetty kuviossa 28. SEM-kuva osoittaa, että soluseinämät eivät sisällä aukkoja ja puhkeamia. Tämä esimerkki osoittaa, että on suotavaa käyttää parhaana pidettyjä resoleja. Tämän vaahton k-alkuarvo oli 0,121.

Esimerkki 27

Esimerkin 10 mukaisella tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta käytetty resoli oli Bakelite-yhtiöltä kaupallisesti saatavissa oleva PS-278-resoli.

Tämän vaahton SEM-kuva on esitetty kuviossa 29. Se osoittaa selvästi, että soluseinämät eivät sisällä aukkoja.

US-patenttien 4,176,106 ja 4,176,216 mukaisesti valmistettiin fenolista resolia. Noudatettu menetelmä on esitetty palstalla 29, rivi 15 resolin n:o III yhteydessä. Valmistettu resoli sisälsi 7,9 % vettä, 7,3 % formaldehydiä ja 5,6 % fenolia. Resolin keskimääräinen (paino) molekyylipaino oli 688, keskimääräinen (lukumäärä) molekyylipaino 440 ja dispergoitavuus 1,56. Sen jälkeen lisättiin vettä niin, että resolin vesipitoisuudeksi tuli 16 %.

Tästä resolista valmistettiin vaahtoa esimerkissä 10 esitetyllä tavalla, mutta katalyytti oli parhaana pidetty 65/35 tolueeni-

sulfonihappo/ksyleenisulfonihappo-seos.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 30 ja se osoittaa, että soluseinämät eivät sisällä aukkoja. SEM-kuva osoittaa myös, että monet soluseinämät ovat puhjenneet. Puhkeamista tapahtui, vaikkakin vaahdottaminen suoritettiin suljetussa muotissa, joka kesti  $1,05 \text{ kp/cm}^2$  paineen. Tämä osoittaa, että esillä oleva keksintö estää aukkojen muodostumisen jopa molekyylipainoltaan pienissä resoleissa, ja myös että on toivottavaa käyttää parhaana pidettyjä resoleja.

Esimerkissä 15 esitetyllä tavalla valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta katalyytti oli ksyleenisulfonihappo, joka sisälsi 10 painoprosenttia vettä.

Tämän vaahdon SEM-kuva on esitetty kuviossa 31. Kuvio 31 osoittaa, että vaahdon soluseinämät eivät sisällä aukkoja mutta että ne ovat puhjenneet. Tämän vaahdon k-alkukarvo oli 0,22. Tämä esimerkki osoittaa, että vaikkakin aukkojen estämisen kannalta tässä katalyytissä voidaan sallia vettä noin 10 % konsentraatioissa, tämä suuri katalyyttimäärä ei estä vettä puhkaisemasta soluseinämiä.

#### Esimerkki 30

Esimerkin 7 mukaisesti valmistettiin fenolista vaahtoa, mutta resoli valmistettiin esimerkin 4 mukaisesti ja ainesosien suhteet olivat kuten esimerkissä 10.

Tämän vaahdon 200X SEM-kuva on esitetty kuviossa 32 ja 400X suurennus kuviossa 33. Kuviot 32 ja 33 osoittavat, että soluseinämät ovat puhjenneet. Tämä esimerkki osoittaa, että on käytettävä oleellisesti suljettua muottia, jotta suurin osa soluseinämistä voitaisiin estää puhkeamasta. Tämän SEM-kuvan vertaaminen muihin SEM-kuviin, erityisesti kuvioihin 18 ja 31, osoittaa, mikä ero on paineen puutteen aiheuttamalla puhkeamisella ja veden aiheuttamalla puhkeamisella.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä valmistaa fenolista vaahtoa, jonka soluseinämät eivät oleellisesti sisällä veden aiheuttamia aukkoja tai repeytymiä, jossa menetelmässä vaahdotetaan ja kovetetaan vaahdotettava fenolinen resoliseos, joka sisältää vesipitoista fenolista resolia, aryylisulfonihappoa kovetuskatalyyttinä ja mahdollisesti paisutusainetta ja pinta-aktiivista ainetta, t u n n e t t u siitä, että resoliseos sisältää ainakin 5 paino-% vettä ja että vedettömän aryylisulfonihapon pKa on pienempi kuin noin 2,0 ja joka pienentää fenolisen resolin yhteensopivuutta veden kanssa niin paljon, että tämä estää vedestä aiheutuvien reikien ja repeytymien syntymisen fenolivaahdon soluseinämiin ja jota aryylisulfonihappoa käytetään nestemuodossa ja ainakin 6 paino-% vaahdotettavasta fenoliresoliseoksesta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aryylisulfonihappo on bentseenisulfonihappo, tolueenisulfonihappo ja/tai ksyleenisulfonihappo.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aryylisulfonihappo on seos, joka sisältää 50 - 90 paino-% tolueenisulfonihappoa ja 10 - 50 paino-% ksyleenisulfonihappoa.
4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aryylisulfonihappo sisältää alle 3 paino-% vettä.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vedetöntä aryylisulfonihappoa on mukana noin 12 - 16 paino-% vaahdotettavasta fenolisesta resoliseoksesta.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaahdotettava fenolivaahdo vaahdotetaan ja kovetetaan pääasiassa suljetussa muotissa.

Patentkravet

1. Förfarande för framställning av fenolskum, vars cellväggar inte väsentligen innehåller av vatten förorsakade öppningar eller bristningar, i vilket förfarande en skumbar vattenhaltig fenolisk resol, arysulfonsyra som härdkatalyt och eventuellt svällmedel och ytaktivt medel innehållande fenolisk resolblandning uppskummas och härdas, k ä n n e t e c k n a t därav, att resolblandningen innehåller åtminstone 5 vikt-% vatten och att den vattenfria arysulfonsyrans pKa är minde än ca 2,0 och som minskar den fenoliska resolens kompatibilitet med vatten så mycket, att det hindrar uppkomsten av vatten förorsakade öppningar och bristningar i fenolskumets cellväggar och vilken arysulfonsyra används i vätskeform och i en mängd av åtminstone 6 vikt-% av den skumbara fenolresolblandningen.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att arysulfonsyran är bensensulfonsyra, toluensulfonsyra och/eller xylensulfonsyra.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att arysulfonsyran är en blandning, som innehåller 50 - 90 vikt-% toluensulfonsyra och 10 - 50 vikt-% xylensulfonsyra.

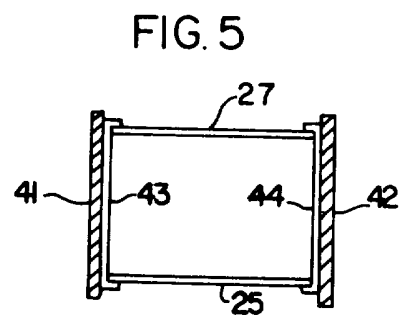
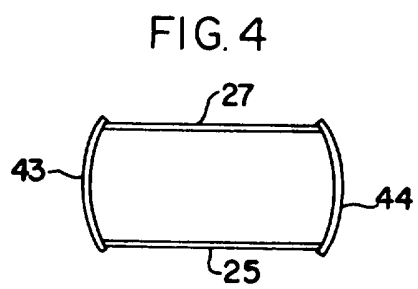
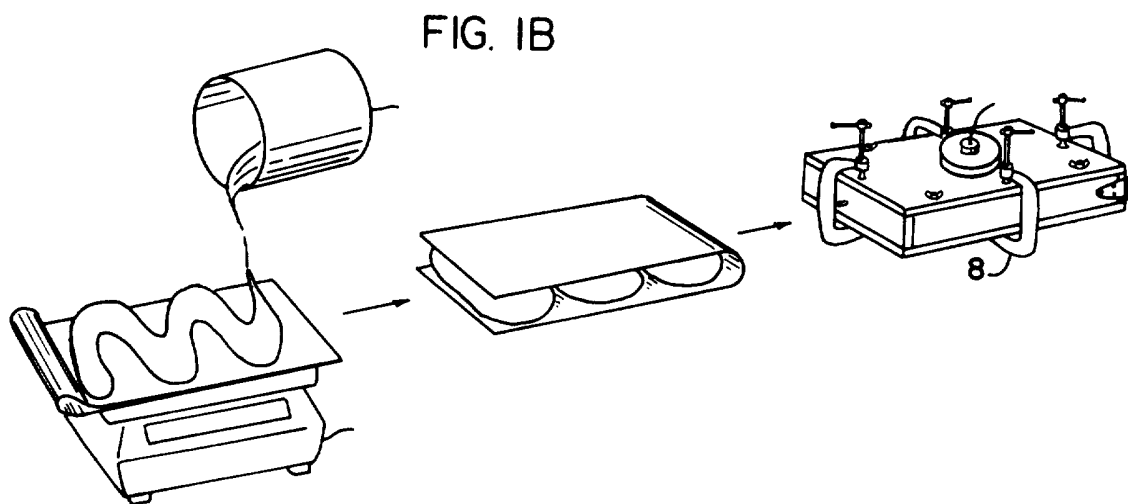
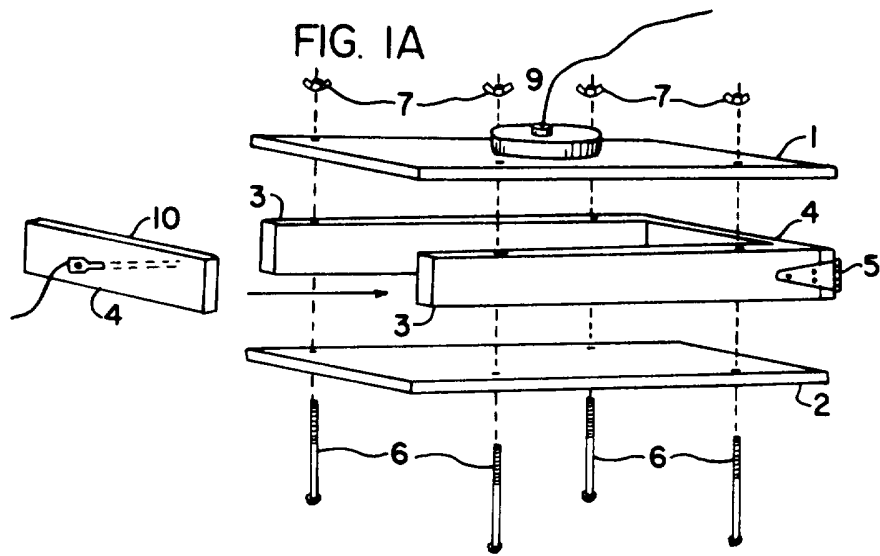
4. Förfarande enligt patentkravet 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att arysulfonsyran innehåller mindre än 3 vikt-% vatten.

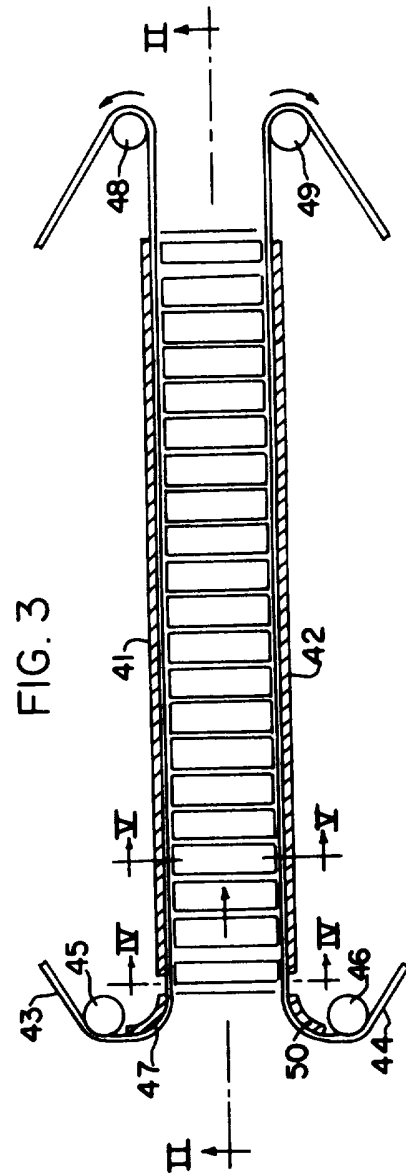
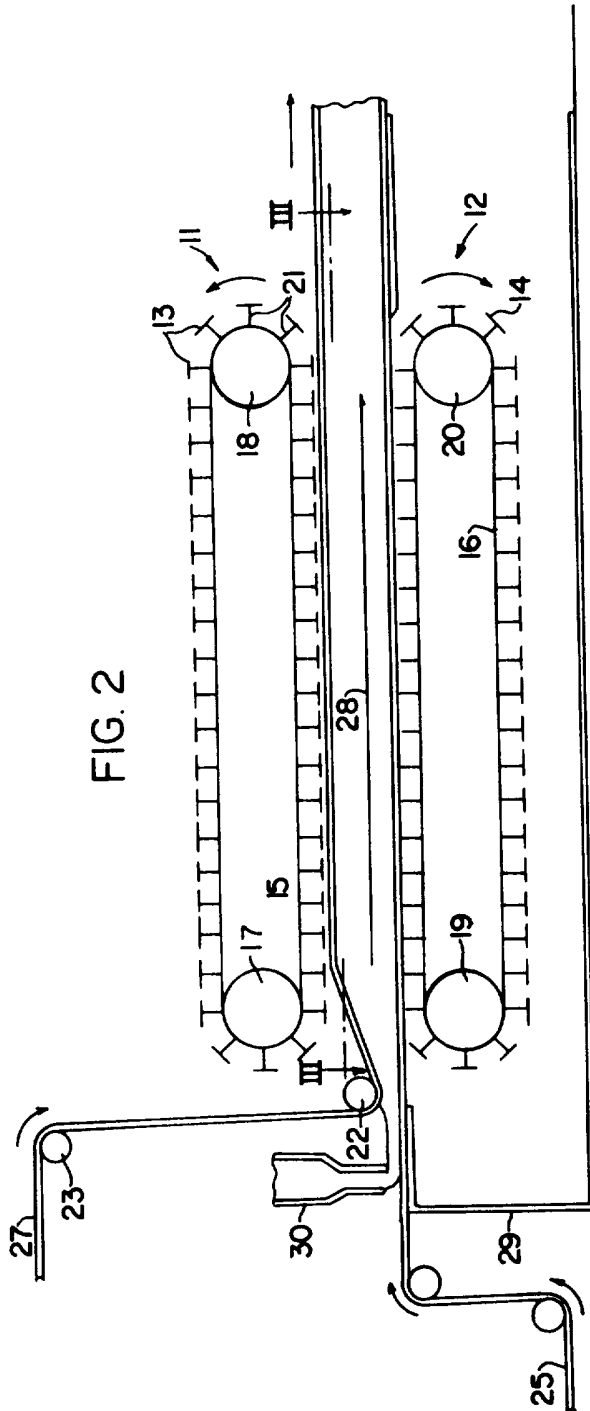
5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den vattenfria arysulfonsyran utgör ca 12 - 16 vikt-% av den skumbara fenoliska resolblandningen.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det skumbara fenolskummet uppskummas och hårdas i huvudsak i en sluten form.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer.

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 303 758 (C 08 J 9/14).





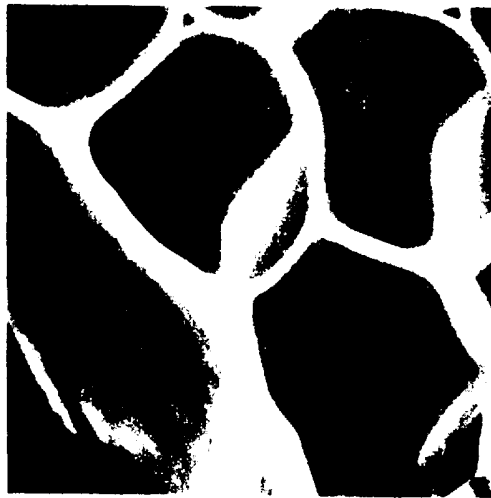


Fig. 6

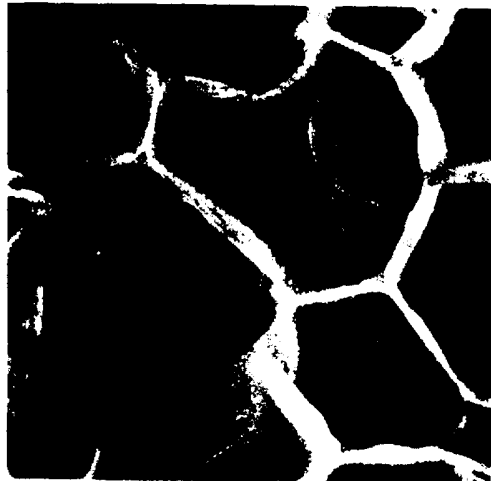


Fig. 7

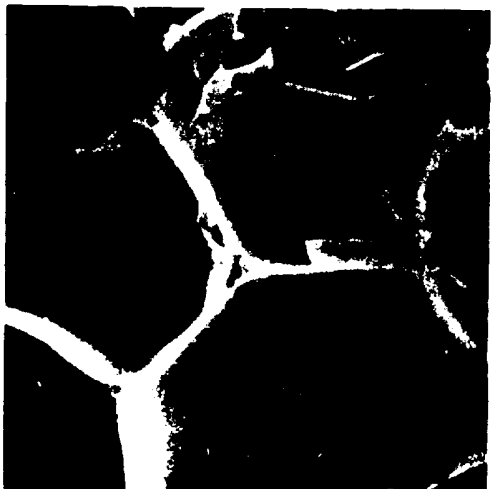


Fig. 8



**Fig. 9**



**Fig. 10**



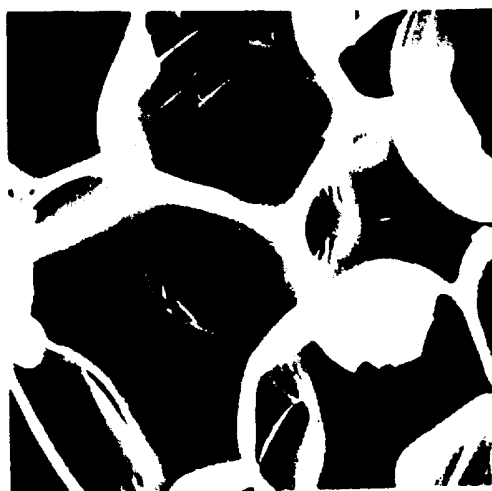
**Fig. 11**



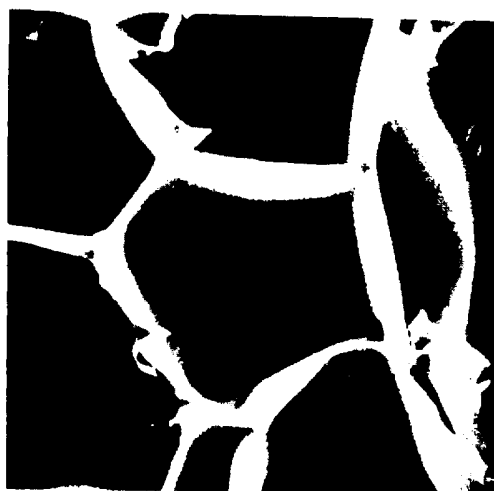
**Fig. 12**



**Fig. 13**



**Fig. 14**



**Fig. 15**



**Fig. 16**



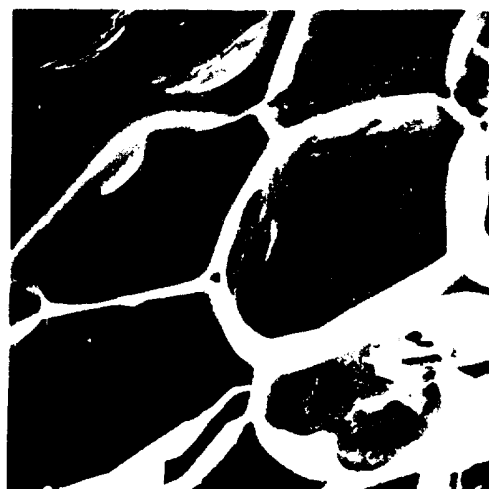
**Fig. 17**



**Fig. 18**



**Fig. 19**



**Fig. 20**



Fig. 21



Fig. 22



Fig. 23



**Fig. 24**



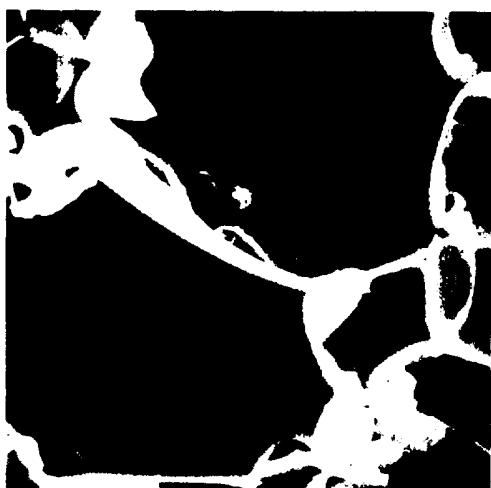
**Fig. 25**



**Fig. 26**



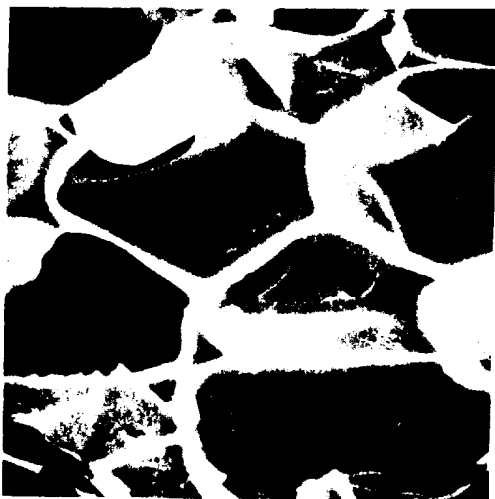
**Fig. 27**



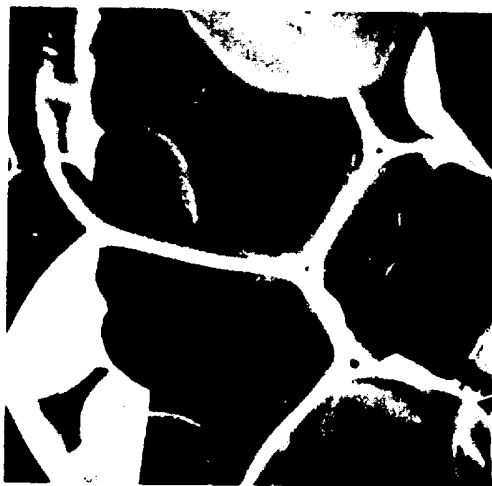
**Fig. 28**



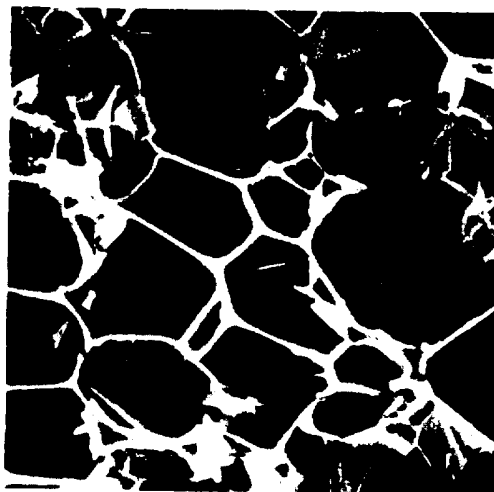
**Fig. 29**



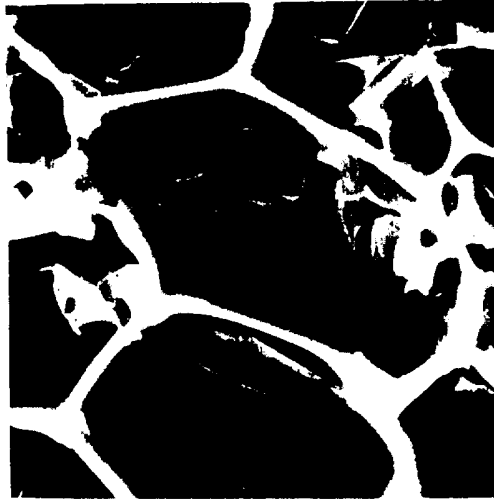
**Fig. 30**



**Fig. 31**



**Fig. 32**



**Fig. 33**