

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 771801 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 771801

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08J

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **07.06.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **07.06.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **08.12.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

07.06.1976 US 694065

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Gusmer, Frederick Emil, 1121 Ocean Avenue Mantoloking, New Jersey, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Gusmer, Frederick Emil, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Umpisoluisen fenolialdehydivaahdon valmistusmenetelmä ja näin valmistettu umpisoluinen vaahto

Förfarande för framställning av fenolialdehydskum med slutna celler och det så framställda skummet med slutna celler

Frederick Emil Gusmer, 1121 Ocean Avenue, Mantoloking, New Jersey 08738, Yhdysvallat.

Umpisoluisen fenolialdehydivaahdon valmistusmenetelmä ja näin valmistetun umpisoluisen vaahdon valmistusmenetelmä - Förfarande för framställning av fenolaldehydskum med slutna celler och det så framställda skummet med slutna celler

Fenoli-aldehydivaahtoa on valmistettu useita vuosia menetelmällä, johon kuuluu happokatalysaattorin lisääminen nestemäiseen fenoli-aldehydi-resolihartsiin. Resolihartsin polymerointi seuraa välittömästi happokatalysaattorin lisääystä, ja koska reaktio on erittäin eksoterminen, vapautunut lämpö nostaa nopeasti reaktioseoksen lämpötilaa. Tämä jatkuva reaktiolämpötilan nousu suurentaa jatkuvasti polymeroitumisnopeutta ja reaktio etenee loppuun hyvin nopeasti. Itse asiassa kerran initioituna reaktiota pidetään yleensä mahdottomana hallita. Reaktioseoksen lämpötila nousee tarpeeksi aiheuttaakseen riittävästi höyryn muodostusta alunperin resolihartsissa läsnä olleesta vedestä ja reaktion vedestä vaahdottaakseen hartsin, ja seuraava korkea reaktiolämpötila aiheuttaa alunperin nestemäisen resolihartsin kovettumisen kiinteään valettavaan tilaan ennen vaahdon sortumista. Näin valmistettu fenoli-aldehydivaahto on rakenteel-

taan avosoluinen eivätkä sen ominaisuudet ole optimeja käytettäväksi lämpöeristeinä tai kosteussulkuna. Vaahto on myös murenevaa eikä sen lujuus, joustavuus eikä/tai hankauskestävyys ole riittävä käytettäväksi rakennusteollisuudessa tai yleensä konerakennussovelletuksissa. Avosoluisella fenoli-aldehydivaahdolla on taipumus palaa kuin taula, se on, jatkaa hehkumista punakuumana ja kyteä sen jälkeen kun siihen on käytetty korkeata kuumuutta ja sitten poistettu se; mutta yleensä sillä on erinomainen tulenkestävyys ja se muodostaa vain pienen määrän savua joutuessaan altiiksi krokeille lämpötiloille. Näitä jälkimmäisiä kahta ominaisuutta voitaisiin käyttää suureksi eduksi lämpöeristekäyttösovellutuksissa edellyttäen että fenoli-aldehydivaahdolla myös on suuri umpisolusisältö ja tyydyttävä lujuus.

Viime vuosina on alalla kulkistettu joukko menetelmiä, joiden sanotaan tuottavan umpisoluista fenolivaahtoa. Kuitenkin sellaiset alan aikaisemmat menetelmät eivät ole olleet kaupallisesti menestyksellisiä käytettäessä modifioimattomia fenoli-formaldehydi-resolihartseja. Kaikissa tapauksissa nämä alan aikaisemmat menetelmät tuottavat vaahtoa fenoli-formaldehydi-resolihartseista, joilla on yksi tai useampia edellä mainituista puutteista, ja/tai jotka vaativat kalliittain modifiointilisiä aineitten käyttöä tai epäkäytännöllisiä prosessimenetelmiä, ja/tai eivät pysty jatkuvasti tuottamaan korkealaatuista umpisoluista fenoli-formaldehydivaahtoa kaupallisessa mittakaavassa ja toistettavalla perusteella.

Yllä mainitut puutteet ja haitat ovat estäneet tähän mennessä kaupallisina esiintyneiden fenoli-aldehydivaahtojen menestyksellisen kilpailun polyuretaanivaahdon kanssa lämpöeristeinä huolimatta niiden huomattavasti paremmasta tulenkestävyys- ja pienestä savun muodostusominaisuudesta. Polyuretaanivaahdolla on joukko tärkeitä etuja niihin verrattuna, joihin kuuluvat erinomaiset fyysiset ja mekaaniset ominaisuudet ja suuri umpisolupitoisuus, ja se voidaan helposti valmistaa kaupallisesti käytettävissä olevilla menetelmillä. Nämä ja muut ominaisuudet ovat aiheuttaneet polyuretaanivaahdon käytön laajalti lämpöeristeinä rakennus- ja muissa teollisuuksissa ja lukuisissa muissa käyttökohteissa. Kuitenkin polyuretaanivaahdot eivät ole tulenkestäviä, ja ne muodostavat tiheän ja myrkyllisen savun kuumennettuina hiiltymispisteeseen. Tämä ongelma

on niin ilmeinen, että polyuretaanivaahtojen käyttöä lämpöeristeinä rakennusteollisuudessa lannistetaan nykyään voimakkaasti turvallisuussyistä.

Edellä esitetystä ilmenee, että alan asiantuntijat ovat pitkään etsineet täysin tyydyttävää ja kaupallisesti hyväksyttävää menetelmää korkealaatuisen umpisoluisen vaahdon valmistamiseksi nestemäisestä fenoli-aldehydiresolihartseista ennakolta arvioitavalla ja toistettavalla pohjalla. Kuitenkaan sellaista menetelmää ei ollut käytettävissä ennen esillä olevaa keksintöä huolimatta sen suuren tarpeesta.

Esillä oleva keksintö voittaa edellä mainitut puutteet ja haitat alan aikaisemmissa fenoli-aldehydivaahdon valmistusmenetelmissä ja antaa käytettäväksi parannetun umpisoluisen fenoli-aldehydivaahdotuotteen. Tämä saadaan aikaan annettaessa käytettäväksi menetelmä, johon kuuluvat keksinnön mukaiset uudet vaahdotus- ja kovetusmenetelmät. Seos, joka sisältää nestemäistä fenoli-aldehydiresolihartsia, haihtuvaa puhallusainetta ja pinta-aktiivista ainetta, vaahdotetaan ensin stabiilin kovettamattoman vaahdon tuottamiseksi ja vahto kovetetaan sitten happokatalysaattorin läsnäollessa halituissa olosuhteissa, jotka kuvataan jäljessä täydellisemmin, kovetetun umpisoluisen fenoli-aldehydivaahdon tuottamiseksi.

Esillä oleva keksintö käsittää fenoli-aldehydivaahdon valmistamisen menetelmällä, joka käyttää vaahdotustekniikkaa, jota seuraa vaahdon happokovetus olosuhteissa, jotka tuottavat lopulliseen vaahdotuotteeseen umpisolurakenteen.

Keksintö käsittää edelleen parannetun umpisoluisen fenoli-aldehydivaahdon, joka on valmistettu keksinnön mukaisella menetelmällä.

Keksintö käsittää vielä edelleen kaupallisesti hyväksyttävän menetelmän, johon kuuluu keksinnön mukainen uusi vaahdotus- ja kovetusmenetelmä, korkealaatuisen umpisoluisen vaahdon tuottamiseksi ennakolta arvioitavalla ja toistettavalla pohjalla nestemäisestä fenolista sinänsä ja formaldehydistä valmistetuista resolihartseista.

Keksintö käsittää myös parannetun korkealaatuisen umpisoluisen vaahdon, joka on tuotettu nestemäisistä fenolista sinänsä ja formaldehydistä valmistetuista resolihartseista.

Sovellettaessa esillä olevaa keksintöä valmistetaan umpisoluisen fenoli-aldehydivaahdon vaahdottamalla seos, joka sisältää

vaahdottuvaa fenoli-aldehydi-resolihartsia, haihtuvaa puhallusainetta nestemäistä fenoli-aldehydi-resolihartsia varten ja pinta-aktiivista ainetta, joka on stabiloiva aine vaahdotetulle nestemäiselle fenoli-aldehydi-resolihartsille. Tuotetaan stabiili kovettamaton vaahto, joka sisältää umpisoluja, joiden solun seinät ovat muodostuneet nestemäisestä resolihartsista ja umpisolut laajennetaan kaasumaisessa tilassa puhallusaineen avulla. Kovettamaton vaahto muotoillaan haluttuun konfiguraatioon kovettamattoman muodon saamiseksi, ja sitten sen solujen seinissä oleva nestemäinen resoliharts kovetetaan kiinteään tilaan happokatalysaattorin läsnäollessa. Koko muodon sisäinen lämpötila sen kovettumisen aikana on haihtuvan puhallusaineen kiehumispisteen yläpuolella, mutta vähemmän kuin 100°C , ja lämpötila on myös riittävän alhainen estämään muodon laajenemisen edelleen siinä määrin, että se särkee umpisolujen seinät ja siten muodostaa avosolurakenteen. Nestemäisellä resolihartsilla on riittävän alhainen eksoterminen reaktiolämpö muotoon kovettumisen aikana, jolloin sisäinen lämpötila koko muodossa pysyy edellä mainituissa rajoissa. Happokatalysaattoria on läsnä määrässä, joka kovettaa nestemäisen resolihartsin kiinteään tilaan ja sitä on myös läsnä määrässä, jossa sisäinen lämpötila koko muodossa on vähemmän kuin 100°C ja edellä mainituissa rajoissa. On todettava, että keksinnöllä on tiettyjä edullisia vaihtoehtoja ja sovellutuksia, ja että sellaisia edullisia vaihtoehtoja ja sovellutuksia käsitellään yksityiskohtaisemmin ja perusteellisemmin jäljessä.

Nestemäiset vaahdotettavat fenoli-aldehydi-resolihartsit, jotka soveltuvat esillä olevan keksinnön mukaiseen käyttöön, ovat hyvin tunnettuja ja yleiset reaktio-olosuhteet ja muuttujat, joita niiden valmistuksessa käytetään, eivät muodosta osaa tästä keksinnöstä. Lukuisiin patentteihin ja muihin julkaisuihin kuuluu nestemäisten vaahtoresepteihin soveltuvien resolihartsien valmistus. Esimerkkejä kahdesta oppikirjasta, jotka käsittelevät resolihartsien valmistusta ja käyttöä ovat *The Chemistry of Phenolic Resins*, Robert W. Martin, John Wiley and Sons, Inc., New York, New York (1976); ja *Plastic Foams*, toimittanut Kurt C. Frisch, et al, Marcel Dekker, Inc., New York, New York (1973). Yleisenä sääntönä, nestemäiset resolihartsit valmistetaan saattamalla yksi tai useampia fenoleja reagoimaan yhden tai useamman aldehydin kanssa vesifaasissa

ja emäksisen katalysaattorin läsnäollessa. Esimerkkejä fenoleista ovat fenoli sinänsä, resorsinoli, kresoli, ksylenoli, kloorifenoli, bisfenoli-A, alfa-naftoli, beta-naftoli ja niiden seokset. Yllämainittujen fenoleiden kanssa reagoivat aldehydit sisältävät yleensä 1-8 hiiliatomia ja edullisesti 1-3 hiiliatomia. Erityisiä esimerkkejä aldehydeistä ovat formaldehydi, asetaldehydi, propionaldehydi, furfuraali, bentsaldehydi ja niiden seokset.

Esillä oleva keksintö on erikoisen hyödyllinen valmistettaessa umpisoluista vaahtoa modifioimattomista vaahdottuvista nestemäisistä resolihartseista, jotka on valmistettu fenolista sinänsä ja formaldehydistä jossain sen kaupallisesti saatavissa olevassa muodossa. Yleisimpiin kaupallisesti saatavissa oleviin formaldehydimuotoihin, kuuluvat formaliini, joka on yleensä 37-45 % painosta formaldehydin vesiliuos; paraformaldehydi, joka on kiinteä lineaarinen formaldehydin polymeeri; ja trioksaani, joka on formaldehydin kiinteä syklinen tripolymeeri. Yllämainitut ja muut sopivat formaldehydilähteet reaktioon fenolin kanssa on tarkoitettu kuuluviksi tähän termillä "formaldehydi".

Esimerkkejä emäksisestä katalysaattorista käytettäväksi nestemäisten fenoli-aldehydi-resolihartsi-ainesten valmistuksessa ovat alkali-metallihydroksidit, maa-alkalimetallihydroksidit ja ammoniumhydroksidi, joista natrium- ja/tai kaliumhydroksidi ovat yleensä edulliset. Emäksisen katalysaattorin määrä on alan aikaisemman käytännön mukainen ja se voi olla esimerkiksi 1-5 % fenolin painosta. Reaktioseoksen pH-arvo voi olla esimerkiksi noin 8-10. Reaktio voi tapahtua sekoittaen lämpötilassa noin 50-100°C, esim. noin 1-10 tunnin kuluessa. Reaktioajan lopussa reaktioseos neutraloidaan lisäämällä sopivaa happoa kuten kloorivetyhappoa tai rikkihappoa pH-arvoon noin 6-7 ja dehydratoidaan tyhjössä suurimman määrän vettä ja reagoimatonta fenolia ja/tai aldehydiä poistamiseksi. Vesipitoisuus pienennetään alle 10 %:iin painosta ja edullisesti noin 0,05 - 5 %:iin painosta. Yleensä parhaat tulokset saadaan, kun vesipitoisuus pienennetään pienimpään käytännölliseen painoprosenttiin. Erinomaisesti vaahtoa tuotetaan, kun vesipitoisuus on noin 0,1-2 % painosta, ja vielä parempia tuloksia saadaan, kun vesipitoisuus on noin 0,2-1,0 % painosta. Yllä esitetyt vesipitoisuudet ovat Karl Fischer-menetelmällä määritettyjä.

Saatujen nestemäisten resolihartsisen reaktiolämmöt ovat edullisesti matalat, ja monissa tapauksissa niiden reagoimattoman fenolin ja/tai aldehydin pitoisuus voi olla pieni. Reagoineen aldehydin moolisuhde fenoliin resolissa voi vaihdella hieman yli 1,0:sta noin 3,0:een. Reagoineen formaldehydin moolisuhde fenoliin voi olla esimerkiksi noin noin 1,05:1,0 - 3,0:1. Joissakin tapauksissa aldehydin stökiometrinen moolisuhde fenoliin, noin 1,5:1,0 voi antaa hyväksyttäviä tuloksia, ja vielä joissakin tapauksissa moolisuhde voi olla joko suurempi tai pienempi kuten noin 1,1:1,0 - 1,3:1,0 tai noin 2,0:1,0 - 3,0:1,0. Resolihartsin viskositeetti voi olla esim. noin 20,000-100,000 sentipoisea vesipitoisuuden ollessa 1 % ja lämpötilan ollessa 24°C, ja edullisesti 40,000-60,000 sentipoisea. Resolihartsit, joiden vesipitoisuus on välillä 1,0 % ja 1,5 % painosta tuottavat yleensä poikkeuksellisen hyviä vaahtoja näillä viskositeettialueilla. Koska reaktiovettä muodostuu vaahdon muotokovettumisen aikana, on edullista, että polymerointireaktio on edennyt niin pitkälle kuin on käytännöllistä nestemäisen resolihartsin valmistuksen aikana, niin että seuraavan kovetusvaiheen aikana tuotetaan pienempi määrä reaktiovettä. Termi "nestemäinen" tässä käytettynä kuvaamassa nestemäisiä vaahdotettavia resolihartseja on tarkoitettu sisältämään yleensä resolihartsit, jotka ovat vaahdotuvia ja riittävän liikkuvia muotoutumaan säilytysastiansa mukaan.

Nestemäiset resolihartsit, joiden eksotermiset reaktiolämmöt myöhempien kovetusvaiheiden aikana ovat alhaisemmat, antavat yleensä parhaat tulokset. Vaahdon muodossa umpisoluseinissä olevalla nestemäisellä resolihartsilla pitäisi olla kovettumisensa aikana riittävän alhainen eksoterminen reaktiolämpö, jolloin koko muodon sisäinen lämpö on alle 100°C ja riittävän alhainen estämään muodon edelleen laajenemisen siinä määrässä, että umpisolujen solunseinät särkyvät ja muodostavat avosolurakenteen. Kovettuvan muodon sisäinen lämpötila saattaa olla paljon alle 100°C ja se voi olla noin 60-65°C. Alan aikaisemmat resolihartsit, joiden eksotermisten reaktiolämpöjen tiedetään olevan alhaiset, ovat hyvin usein hyödyllisiä, kuten tietyt fenoliset resolihartsit, joita käytetään sähköisten komponenttien koteloimiseen, ja resolihartsit, joita käytetään laminointiin.

Nestemäiset resolihartsit, joilla on hyvin tyydyttävät eksotermiset reaktiolämmöt, voidaan helposti määrittää suorittamalla

niille yksinkertainen koe. Tätä koetta suoritettaessa 50 g nestemäistä resolihartsia lämpötilaltaan 27°C sijoitetaan avoimeen metalliastiaan, joka on kooltaan sellainen, että resolihartsin syvyydeksi tulee 9 mm, ja 2 g happokatalysaattoriseosta sekoitetaan sinne voimakkaasti spaattelilla 30 sekunnin ajan. Metalliaastia voi olla 240 cc purkki, jonka läpimitta on noin 5 cm, jonka tyyppisiä käytetään maaleille. Happokatalysaattoriseos sisältää 1 g happokatalysaattoria, jota myy Witco Chemical Company kauppanimellä "Ultra TX Acid", joka sanotaan olevan tolueeniksyleenisulfonihappoa ja 1 g glyseriiniä, jotka yhteensä ovat 2 g lisättyä katalysaattoriseosta. Katalysaattorin lisäyksen seurauksena alkuperäisen nestemäisen seoksen sisäinen lämpötila nousee arvoon, joka ei ylitä 65°C ollessaan vielä neste. Alkuperäisesti nestemäinen seos kovettuu kiinteäksi noin 15 minuutissa ja saadun kiinteän seoksen sisäinen lämpötila ei edelleen seisotettaessa nouse arvoa noin 82°C suuremaksi ennen laskemistaan alempaan arvoon ja lopulta huoneen lämpötilaan.

Nestemäiset resolihartsit, joilla on yllä esitetyn kokeen mukaiset eksotermiset ominaisuudet, tuottavat erinomaisia umpisoluisia vaahtotuotteita ja ovat siten yleensä edullisia.

Pinta-aktiivinen aine voi olla mikä tahansa sopiva stabiloiva aine käytettäväksi nestemäisten fenolialdehydiresolihartsivaahtojen stabiloinnissa. Suuri määrä sopivia pinta-aktiivisia aineita tunnetaan ja ne on esitetty useissa julkaisuissa, joihin kuuluvat edellä mainitut kaksi oppikirjaa. Yleensä edulliset stabiloivat aineet ovat vesiliukoisia ja happamassa pysyviä pinta-aktiivisiä aineita, ja parhaiden tulosten saavuttamiseksi ne myöskään eivät ole hydrolysoituvia. Yleisesti käytettyihin pinta-aktiivisiin aineisiin kuuluvat siloksaanioksialkyleenikopolymeerit kuten ne, jotka kuuluvat Yhdysvaltain patenttiin no. 3,271,331 ja silikonit, joita Union Carbide Corporation markkinoi ja nimittää "L-530, L-5310, L-5340 ja L-5410". Etyleenioksidin ja risiiniöljyn sekä alkyylifenolien kondensointituotteet, jotka kuuluvat englantilaiseen patenttiin No. 1,062,850, ja U.S. patenttiin No. 3,300,419 kuuluvat polyoksietyleenisorbitaanirasvahappoesterit, tai ICI United States Inc.:n markkinoima "Tween"-sarja ovat myös hyvin hyödyllisiä.

Näitä pinta-aktiivisiä aineita käytetään yleensä määrissä,

joita suositellaan alan aikaisemman käytännön yhteydessä, kuten 0,5-5 % resolihartsin painosta. Parempia tuloksia saadaan usein käyttämällä määriä noin välillä 1 - 3 prosenttia painosta perustuen resolihartsin painoon, jolloin parhaat tulokset saadaan noin 2 paino-%:lla. Käytettyinä näissä määrissä pinta-aktiiviset aineet auttavat ytimien muodostuksessa ja pienempien ja yhtäläisempien solujen muodostuksessa ja stabiloivat vaahtoa yleensä.

Sopivia alan aikaisempia haihtuvia puhallusaineita nestemäisille fenoli-aldehydi-resolihartseille voidaan käyttää puhallusainekomponenttina vaahdotettavassa seoksessa. Seosta vaahdotettaessa muodostuva stabiili kovettamaton vaahto sisältää umpisoluja, joiden solun seinät ovat muodostuneet nestemäisestä resolihartsista ja umpisolut laajennetaan puhallusaineen avulla kaasufaasissa. Lukuksia tämän tyyppisiin vaahdotusmenetelmiin soveltuvia puhallusaineita tunnetaan ja on esitetty alalla aikaisemmin, mukaan luetuina edellä mainitut kaksi oppikirjaa. Esimerkkejä haihtuvista puhallusaineista ovat orgaaniset yhdisteet kuten hiilivedyt, halogenoidut hiilivedyt, alkoholit, ketonit ja eetterit, normaalisti kaasumaiset alkuaineet, ja normaalisti kaasumaiset epäorgaaniset yhdisteet. Sopivia halogenoituja hiilivetypuhallusaineita on myynnissä kauppanimellä Freon^R, kuten Freon 11 ja Freon 12. Esimerkkejä alkuainekaasuista ovat argon, helium, typpi, neon, krypton, niiden seokset ja ilmakehän ilma. Esimerkki normaalisti kaasumaisesta epäorgaanisesta yhdisteestä on hiilidioksidi.

Edulliset puhallusaineet ovat oleellisesti liukenemattomia resolihartseihin, kuten hiilivedyt ja halogenoidut hiilivedyt, ja niiden normaalit kiehumispisteet ovat alle 100°C, ja edullisesti alle 65°C. Parhaita tuloksia varten monissa tapauksissa on edullista, että puhallusaineen normaali kiehumispiste on alle 25°C. Puhallusaine voi olla mukana vaahdotettavassa seoksessa suunnilleen samoissa määrissä kuin alalla aikaisemmin on käytetty, so. määrässä, joka tuottaa kovetettuun vaahtotuotteeseen halutun tiheyden. Vaahdon tiheys voi olla esimerkiksi noin 3-150 kg/m³ ja edullisesti noin 15-50 kg/m³. Puhallusaineen paino-%, joka tarvitaan vaahdotettavaan seokseen aikaansaamaan haluttu tiheys, vaihtelee puhallusaineen molekyylipainon mukaan. Kuitenkin tyypillisiä paino-% ovat noin 1-40 osaa resolihartsin painosta. Puhallusaine sekoitetaan vaahdo-

tettavaan seokseen seuraten alan aikaisempia menetelmiä kuten sekoittuen voimakkaasti kiertosekoittimessa tai käyttäen erikoisia sekoituslaitteita kuten kaksoiskierävaihteisia sekoittimia.

Sopivia alan aikaisempia happokatalysaattoreita, joiden tiedetään olevan hyödyllisiä nestemäisten fenoli-aldehydiresolihartsien kovettamisessa, voidaan käyttää kovettamaan alunperin nestemäinen fenoli-aldehydiresolihartsi vaahdon umpisoluseinissä kiinteään tilaan. Lukuisia tämän tyyppisiä happokatalysaattoreita tunnetaan ja on esitetty alalla aikaisemmin, mukaan luettuina edellä mainitut kaksi oppikirjaa. Esimerkkejä happokatalysaattoreista ovat epäorgaaniset hapot kuten kloorivetyhappo, rikkihappo, typpihappo ja erilaiset fosforihapot ja orgaaniset hapot kuten aromaattiset sulfonihapot yleensä mukaan lukien bentseenisulfonihappo, tolueenisulfonihappo, ksyleenisulfonihappo, fenolisulfonihappo ja naftaleenisulfonihappo, mono- ja polykarboksyylihapot kuten etikkahappo, muurahishappo, propionihappo, oksaalihappo, omenahappo ja vahvat substitoidut orgaaniset hapot kuten trikloorietikkahappo. Tolueenisulfonihapon ja ksyleenisulfonihapon seos on yleensä edullinen. Happokatalysaattori, jota Witco Chemical Company myy nimellä "Ultra TX Acid, jonka sanotaan olevan vedetöntä tolueeniksyleenisulfonihappoa, on erikoisen edullinen. Muita tämän tyyppisiä happokatalysaattoreita on esitetty Yhdysvaltain patentissa No. 3,458,449.

Happokatalysaattoria pitäisi olla läsnä kovettamattoman vaahdon muodossa määrä, joka kovettaa nestemäisen resolihartsisisällön kiinteään tilaan, ja myös määrä, jolla muodon sisäinen lämpötila kaikkialla on sen kovettamisen aikana alle 100°C ja riittävän alhainen estämään muodon edelleen laajenemisen siinä määrin, että soluseinät umpisoluissa särkyvät ja muodostavat avosolurakenteen. Yleensä on tavallisesti edullista pitää happokatalysaattorin väkevyyttä niin alhaisena kuin mahdollista ja kuitenkin saada tyydyttävä kovettuminen. Useimmissa tapauksissa happokatalysaattoria lisätään määrä, joka pienentää nestemäisen resolihartsin alkuperäisen pH:n ilmeiseen arvoon välillä noin 2,0 - 3,0, ja edullisesti välille 2,5 ja 3,0 määritettynä pH-paperilla. pH:n alentamiseen tarvittava määrä happokatalysaattoria on riippuvainen resolihartsin alkuperäisestä pH-tasosta ja käytetystä tietystä happokatalysaattorista. Siten ei ole mahdollista määritellä happokatalysaattorin määrää,

joka on lisättävä resolihartsiin, suurella tarkkuusasteella resolihartsin painoon perustuvan paino-%:n muodossa. Kuitenkin se on yleensä noin 0,5-5 % painosta ja yleensä noin 1-3 % resolihartsin painosta.

Vaahdotettavan seoksen pitäisi olla oleellisesti yhtäläinen kokoomukseltaan, jotta saataisiin parhaat mahdolliset tulokset. Yleensä pinta-aktiivinen aine sekoitetaan nestemäiseen resolihartsiin ja puhallusaine sekoitetaan niiden kanssa, jolloin saadaan vaahdotettava seos. Tapauksissa, joissa puhallusaineen kiehumispiste on vaahdotettavan seoksen lämpötilan alapuolella, silloin seoksen on oltava ilmakehän painetta suuremmassa paineessa, joka on riittävän suuri pitämään puhallusaineen nestemäisessä tilassa. Ylipaineinen seos on vaahdotettava nopeasti päästään siihen kohdistuvan paineen äkkiä haihduttamaan puhallusaine ja tällöin tuottamaan kovettamaton nestemäisen resolihartsin vaahto tarvitsematta seuraavan eksotermisen kovettamisvaiheen lämpöä aiheuttamaan vaahdottumista.

Tapauksissa, joissa puhallusaineen kiehumispiste on vaahdotettavan seoksen lämpötilan yläpuolella, on välttämätöntä ulkoisesti kuumentaa seosta kiehumispisteen yläpuolelle ja näin haihduttaa puhallusaine ja tuottaa kovettamaton nestemäisen resolihartsin vaahto tarvitsematta seuraavan eksotermisen kovettamisvaiheen lämpöä. Käytettäessä tätä keksinnön vaihtoehtoa on tarpeellista lämmittää ulkoisesti seosta koko sen tilavuudelta lämpötilaan, joka on riittävästi puhallusaineen kiehumispisteen yläpuolella saadaksesen aikaan vaahdottamisvaiheen. Jos lämpö säteilyn, siirtymisen tai johtumisen avulla ei ole riittävän nopea tehokkaasti vaahdottoamaan seosta läpi sen poikkileikkauksen johtuen itse-eristävän vaikutuksen syntymisestä seoksen solujen muodostuessa, tämä kuumennusvaihe voidaan toteuttaa käyttämällä mikroaaltosäteilyä. Siten mikroaaltosäteilyn käyttö suoritettaessa resolihartsin kuumentamista ja/tai vaahdotusvaiheessa tapauksissa, joissa puhallusaineen kiehumispiste on vaahdotettavan seoksen lämpötilan yläpuolella, on esillä olevan keksinnön ainutlaatuinen muunnos.

Haluttaessa happokatalysaattori voidaan sekoittaa kovettamattomaan vaahtoon vaahdotusvaiheen jälkeen ja ennen kovettamattomien muotojen kovettamista. Tämä voidaan tehdä jommalla kummalla seoksen vaahdottamisen kahdesta menetelmästä. Kuitenkin on yleensä edullista

sekoittaa happokatalysaattori jäljelle jääviin seoksen aineosiin välittömästi ennen vaahdottamista. Sellaisissa tapauksissa kovettamaton vaahto sisältää happokatalysaattoria oleellisen tasaisesti jakautuneena siihen ennen kovettamattoman muodon muotoilemista ja sen kovettamista.

Tapauksissa, joihin kuuluu vaahdon muotoileminen tai sen mukaileminen muotoon vaahdottamista varten, on ymmärretty, että tämä voidaan tehdä millä tahansa halutulla tavalla. Esim. kovettamaton vaahto voidaan sijoittaa muottiin muotoutuakseen kovettettavaan muotoon tai sen annetaan vain muotoutua sen astian mukaan, jossa vaahto on alunperin muodostettu. Kovettamaton vaahto voidaan myös ruiskuttaa tai pusertaa pinnalle muodostaakseen tällöin kovettavan vaahtomuodon. Siten vaahdon muotoilemisvaiheen sen kovettamismuodon muodostamiseksi on tarkoitus olla laajasti tulkittavissa ja sisältää muodot, joilla on määrätty konfiguraatio sekä vapaamuotoiset muodot.

Edellä oleva yksityiskohtainen kuvaus ja seuraavat erityiset esimerkit ovat vain kuvaavissa tarkoituksissa eikä niitä ole aiottu rajoittamaan liitteessä olevien patenttivaatimuksien henkeä tai ulottuvuuksia.

Esimerkki I

Tässä esimerkissä käytetyn nestemäisen fenoli-formaldehydin-resolihartsin vesipitoisuus oli 1,1 % määritettynä Karl Fischerin menetelmällä ja viskositeetti ympäröivässä lämpötilassa 50,000 senttipoisea. Tiheys oli 1,257.

50 g nestemäistä resolihartsia jäähdytettiin 10°C:een avoimessa metalliastiassa ja 1 g pinta-aktiivista ainetta, jota Union Carbide Corporation myy kauppanimellä Silicone L-5410, sekoitettiin siihen sekoittaen voimakkaasti spaattelilla. Sen jälkeen sekoitettiin siihen 4 g etyylikloridia puhallusaineena voimakkaasti spaattelilla sekoittaen, jota seurasi 2 g katalysaattoriseosta, joka sisälsi yhden paino-osan Ultra TX Acid ja yhden paino-osan glyseriiniä.

Seos siirrettiin paperiastiaan ja sijoitettiin mikroaaltouuniin luokitukseltaan 425 wattia RF (radiojaksoluku) 10 sekunnin ajaksi. Seoksen lämpötila nousi noin 60°C:seen ja se vaahdottui 10 sekunnin kuumennusjakson lopulla. Vaahdotettu seos sijoitettiin sitten

ilmauuniin lämpötilaltaan 60°C puoleksi tunniksi kovettamisvaiheen loppuun saattamiseksi.

Näin kovetetulle fenoli-formaldehydivaahdolle suoritettiin kokeita sen avosolupitoisuuden määrittämiseksi pyknometrillä. Umpisolupitoisuus oli yli 90 %. Kovetetun vaahdon tiheys oli 27 kg/m^3 .

Esimerkki II

Tässä esimerkissä käytetty nestemäinen fenoli-formaldehydi-resolihartsin sisälsi 1,5 % vettä ja viskositeetti oli 48,000 senttipoisea ympäröivässä lämpötilassa. pH-arvo oli 5,0. Nestemäistä resolihartsia vaahdotettiin jatkuvasti käyttäen kaksoiskierävaihteista sekoitinta, jonka oikean ja vasemman puoleisia kierteitä käytettiin 1200-1800 kierroksen minuuttinopeudella. Nestemäinen resolihartsin, joka sisälsi 2 % painosta Dow Corning DC-193 pinta-aktiivista ainetta, otettiin ensimmäisen vaihteen pumpusta nopeudella 156 g minuutissa ja syötettiin toisen vaihteen pumppuun suurennetulla nopeudella, joka tuotti 20 osaa sataa kohti enemmän ainetta kuin ensimmäisen vaihteen pumppu. Freon 12 puhallusaineena johdettiin linjaan kahden pumpun välille nestemäisessä muodossa ja panos toisesta pumpusta, joka sisälsi nestemäisen resolihartsin, pinta-aktiivisen aineen ja puhallusaineen, syötettiin suoraan kaksoiskierävaihdesekoittimeen. Katalysaattori-seos, joka sisälsi yhden paino-osan Ultra TX ja yhden paino-osan glyseriiniä, sekoitettiin tasaisesti aineosiin, jotka kulkivat läpi kierävaihdesekoittimen nopeudella 4 g minuutissa. Välittömästi ennen poistumista kierävaihdesekoittimesta vaahdotettava seos oli paineessa 14 kg/cm^2 ja sen lämpötila oli 49°C .

Poistuessaan kierävaihdesekoittimesta seos vaahdottui välittömästi ja muodosti stabiilin kovettamattoman vaahdon. Kovettamaton vaahto kerättiin säiliöön ja sijoitettiin uuniin 60°C :een, jossa se kovettui kiinteään tilaan yhdessä tunnissa. Vaahdon tiheys oli 29 kg/m^3 . Tutkittaessa pyknometrillä oli umpisolupitoisuus yli 90 %.

Keksinnön mukainen menetelmä pystyy tuottamaan fenoli-aldehydivaahtoa toistettavalla pohjalla, jolla on oleellisesti kaikki solumuodot. Umpisolupitoisuus on jatkuvasti yli 90 % ja yleensä yli 95 %. Monissa tapauksissa umpisolupitoisuus näyttää olevan täysin 100 %.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä kovetetun, umpisoluisen fenoli-formaldehydivaahdon valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se pääasiassa käsittää vaiheet, joissa

- vaahdotetaan seos, joka sisältää pääasiassa (1) vaahdottuvaa, nestemäistä fenoli-formaldehydi-resolihartsia, joka koostuu pääasiassa formaldehydistä, joka on polymeroitu fenolilla moolisuhteessa 1,05:1-3,0:1 vesipitoisissa nestefaasiolosuhteissa emäksisen katalysaattorin läsnäollessa, ja jonka pH:ksi aluksi muodostuu arvo yli 3 ja jolla on kovettuessaan happokatalysaattorin läsnäollessa kiinteään olomuotoon alhainen eksoterminen reaktiolämpö pH-arvon ollessa alle 3, jolloin nestemäisen resolihartsin vesipitoisuus on alle 5 paino-%, (2) haihtuvaa paisutusainetta mainittua nestemäistä fenoli-formaldehydi-resolihartsia varten ja (3) pintaktiivista ainetta, joka on vaahdotettua, nestemäistä fenoli-formaldehydi-resolihartsista stabiloiva aine, niin että mainitusta nestemäisestä fenoli-formaldehydi-resolihartsista muodostetaan stabiili, kovettamaton vaahto, joka sisältää umpisoluja, joiden seinät ovat muodostuneet nestemäisestä fenoli-formaldehydi-resolihartsista ja jotka haihtuva paisutusaine laajentaa kaasufaasissa,

- mainittu kovettamaton vaahto muovataan haluttuun muotoon kovettamattoman esimuodon muodostamiseksi,

- nestemäinen fenoli-formaldehydi-resolihartsi kovetetaan mainitun kovettamattoman esimuodon soluseinissä kiinteään olomuotoon pH-arvon ollessa alle 3 katalyyttisesti vaikuttavan happokatalysaattorimäärän läsnäollessa, joka edistää nestemäisen fenoli-formaldehydi-resolihartsin kovettumista, jolloin muodostuu kovetettua, umpisoluista fenoli-formaldehydivaahtoa, ja

- mainitun kovettamattoman esimuodon koko sisäosan lämpötila pidetään kovettumisen aikana haihtuvan paisutusaineen kiehumispisteen yläpuolella mutta alle 100°C:n ja riittävän alhaisena estämään mainitun kovettamattoman esimuodon edelleen laajeneminen siinä määrin, että umpisolujen soluseinät särkyvät ja muodostavat avosolurakenteen, jolloin nestemäisellä fenoliformaldehydi-resolihartsilla on mainituksa kovettamattomassa esimuodossa riittävän alhainen eksoterminen reaktiolämpö mainitun happokatalysaattorimäärän läsnäollessa; niin että kovettamattoman esimuodon koko sisäosan lämpötila on alle 100°C, ja jolloin happokatalysaattoria on läsnä kovettamattomassa esimuodossa sellainen määrä, joka pystyy pitämään pH-arvon pienempänä kuin 3 ja edistämään nestemäisen fenoli-formaldehydi-resolihartsin kovettumista kiin-

teään olomuotoon, ja myös sellainen rajoitettu määrä, jonka avulla kovettamattoman esimuodon koko sisäosan lämpötila sen kovettumisen aikana on alle 100°C .

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että haihtuvan paisutusaineen kiehumispiste on mainitun seoksen lämpötilan alapuolella ja seos on aluksi ilmakehän painetta suuremman paineen alaisena, joka on riittävän suuri pitämään paisutusaineen nestefaasissa, ja seos vaahdotetaan alentamalla nopeasti painetta, jonka alaisena se on, niin että paisutusaine haihtuu nopeasti, jolloin nestemäisestä resolihartsista muodostuu mainittua kovettamatonta vaahtoa ilman, että siihen tarvitaan eksotermisen reaktion kehittämää lämpöä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu happokatalysaattori sekoitetaan mainittuun seokseen ennen vaahdotusta ja kovettamaton vaahto sisältää happokatalysaattoria oleellisesti tasaisesti siihen jakautuneena ennen sen muovaamista mainittuun kovettamattomaan esimuotoon.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että haihtuvan paisutusaineen kiehumispiste on vaahdotettavan seoksen alkulämpötilan yläpuolella ja että seos vaahdotetaan kuumentamalla se nopeasti paisutusaineen kiehumispisteen yläpuolelle, jolloin paisutusaine haihtuu nopeasti ja nestemäisestä resolihartsista muodostuu kovettamatonta vaahtoa ilman, että siihen tarvitaan eksotermisen reaktion kehittämää lämpöä, jolloin seos kuumennetaan kauttaaltaan nopeasti paisutusaineen kiehumispisteen yläpuolella olevaan lämpötilaan mikroaaltosäteilyn avulla.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happokatalysaattori sekoitetaan mainittuun seokseen ennen vaahdotusta ja kovettamaton vaahto sisältää happokatalysaattoria oleellisesti tasaisesti siihen jakautuneena ennen sen muovaamista mainittuun kovettamattomaan esimuotoon.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kovettamattoman esimuodon sisäosa pidetään korkeintaan 82°C :n lämpötilassa kovettumisen aikana.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestemäisellä fenoli-formaldehydihartsilla on kovettamattomassa esimuodossa riittävän alhainen eksoterminen reaktiolämpö mainitun katalyyttisesti vaikuttavan katalysaattorimäärän läsnäollessa, niin että kovettamattoman esimuodon koko sisäosan lämpötila ei oleellisesti nouse eksotermisen reaktiolämmön vaikutuksesta kovettumisen aikana.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestemäisen resolihartsin viskositeetti on n. 40 000 - 60 000 sentipoisea vesipitoisuudessa 1 paino-% ja lämpötilassa 24^oC.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu vesipitoisuus on alle 2 paino-%.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kovettuminen tapahtuu ilmakehän paineessa.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utlägg-
nings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA P 333 0094 (260-2.5) , P 3640 011 (608 g 33/10) , P 3673 130 (608 g 33/10)
P 3208 073 (260-2.5) , P 3740 038 (608 g 33/10)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

32/4-83 AM

Allekirjoitus

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.