

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 801510 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 801510

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 09.05.1980

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 09.05.1980

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 12.11.1980

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

11.05.1979 JP 54-57917 16.05.1979 JP 54-59924

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Shin-Etsu Chemical Co. Ltd, 6-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, JAPANI, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Kitamura, Hajime, Japan, JAPANI, (JP)

2 • Imada, Kiyoshi, Japan, JAPANI, (JP)

3 • Eguchi, Yoshitsugu, Japan, JAPANI, (JP)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä solumaisen vahtokappaleen valmistamiseksi vinyylilokloridiperusteisesta hartsista.

Förfarande för framställning av ett cellformigt skumföremål ur vinyllokloridbaserad harts.

Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku,
Tokio, Japani.

Menetelmä solumaisen vaahdokappaleen valmistamiseksi vinyyli-
kloridiperusteisesta hartseista - Förfarande för framställning
av ett cellformigt skumföremål ur vinylikloridbaserad harts

Esiteltävä keksintö kohdistuu menetelmään solumaisen vaahdot-
tetun kappaleen valmistamiseksi vinyylikloridiperusteisesta hartsis-
ta.

Alalla on aikaisemmin valmistettu solumaisia vaahdotettuja
kappaleita vinyylikloridiperusteisista hartseista usealla eri
tavalla. Eräitä menetelmiä esitellään seuraavassa.

(1) Vinyylikloridiperusteista hartseja sekoitetaan niinkut-
sutun hajaantuvan vaahdotusaineen kanssa, joka on yhdiste, joka
pystyy muodostamaan kaasumaisia hajaantumistuotteita kuumennet-
taessa ja seos muotoillaan kuumentamalla vaahdottamista varten
suulakepuristuskonetta tai ruiskuvalukonetta käyttäen.

(2) Valmistetaan tahnamainen plastisoli sekoittamalla
vinyylikloridiperusteista hartseja ja pehmenintä ja plastisoli
muutetaan vaahdoksi sekoittamalla siihen mekaanisesti ilmaa
tai vaihtoehtoisesti plastisoli sekoitetaan hajaantuvan vaahdo-
tusaineen kanssa kuumentamalla sitten samanaikaisen vaahdotuksen

ja geeliiytymisen suorittamiseksi halutuksi vaahdotetuksi kappaleeksi.

(3) Vinyylidikloridiperusteista hartsia oleva seos hajaantuvan vaahdotusaineen kanssa muotoillaan telaamalla tai muulla sopivalla tavalla vaahtoamisaineen hajaantumispisteen alapuolella olevassa lämpötilassa ja täten muotoiltu kappale kuumennetaan lämpötilaan, joka on korkeampi kuin vaahdotusaineen hajaantumislämpötila paisutuksen suorittamiseksi vaahdotetuksi kappaleeksi.

(4) Metallimuotti täytetään vinyylidikloridiperusteisen hartsin ja hajaantuvan vaahdotustuotteen seoksella, joka haluttaessa sisältää haihtuvaa vaahdotusainetta, hartsia turvottavaa orgaanista liuotinta ja pehmenintä ja seosta kuumennetaan paineenalaisena metallimuotissa ja geeliiytynyt esine poistetaan metallimuotista jäädyttämisen jälkeen. Täten metallimuotista poistettu esine kuumennetaan sitten paisuttamisen suorittamiseksi vaahdotetuksi kappaleeksi.

Edelläesitetyissä menetelmissä esiintyy kuitenkin niille luonteenomaisia haittoja ja epäkohtia. Esimerkiksi voimakkaasti laajentunutta kiinteää tai puolikiinteää vaahdotettua kappaletta ei voida saada ensimmäisen edellä esitetyn menetelmän avulla. Neljäs menetelmä täytyy välttämättä suorittaa kertapanoksittain, jolloin tarvitaan pitkähkö aika vaahdotetun esineen saamiseksi menetelmän monimutkaisten vaiheiden avulla, mistä aiheutuu valmistuskustannusten kasvua lopuksi saatuihin vaahdotettuihin esineisiin.

Esiteltävän keksinnön kohteena on siten uuden ja parannetun menetelmän saaminen solumaisten vaahdotettujen esineiden jatkuvaksi ja helpoksi valmistamiseksi vinyylidikloridiperusteisista hartsista, jolloin ei esiinny edellä esitettyjä alan aikaisempien menetelmien haittoja ja epäkohtia ja keksinnön mukaista menetelmää voidaan periaatteessa käyttää suulakepuristus/paisutusprosessissa.

Esiteltävän keksinnön mukainen menetelmä käsittää koostumuksen, joka sisältää 100 paino-osaa vinyylidikloridiperusteista hartsia, 0,01-20 paino-osaa ytimiä muodostavaa ainetta ja 0,3-30 paino-osaa vaahtoamista vakioivaa ainetta, joka valitaan ryh-

mästä, johon kuuluvat akryylihartsit ja styreenipohjaiset hartsit, kuumentamisen välillä 60-250°C olevaan lämpötilaan ylipaineessa siten, että koostumus muuttuu ainakin osaksi geelityneeksi massaksi, haihtuvan vaahdotusaineen, joka on määrätty orgaaninen liuotin, jonka kiehumispiste on 90°C tai sen alapuolella, johtamisen paineenalaisena tähän vähintään osaksi geelityneeseen massaan sen kyllästämiseksi sillä, minkä jälkeen massa geeliytetään täydellisesti ja paine poistetaan geelityneen massan joka on kyllästetty haihtuvalla vaahdotusaineella, laajentamiseksi solumaiseksi vaahdotetuksi kappaleeksi samanaikaisesti jäähdyttäen.

Tyypillisesti keksinnön mukaisen menetelmän edelläesitetyn vaiheet suoritetaan sopivasti suulakepuristuskoneessa, jollaista tavallisesti käytetään kestumovihartseja muotoiltaessa. Voimakkaasti laajentuneiden, vaahdotettujen esineiden solurakenne on hienojakoinen ja tasainen ja voidaan niitä valmistaa helposti ja jatkuvasti verrattain vähäisin tuotantokustannuksin.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyn hartsikoostumuksen pääaineosa on vinyylikloridipohjainen hartsi. Hartsi ei rajoitu homopolymeerisiin polyvinyylikloridihartseihin, vaan kaikenlaatuiset kopolymeerit, möhkälepolymeerit ja polymeeriseokset ovat myös käyttökelpoisia yhtä hyvin, mikäli niiden pääaineosa, sanotaan 50 paino-% tai enemmän, muodostuu vinyylikloridista. Monomeereja, joita voidaan kopolymeroida vinyylikloridin kanssa kopolymeerin saamiseksi, ovat esim. vinyylisterit kuten vinyyliaetaatti, vinylideenihalidit kuten vinylideenikloridi, akryylihapo ja sen esterit, metakryylihapo ja sen esterit, akrylonitriili, metakrylonitriili, maleiinihapo ja sen esterit ja anhydridi, fumaarihapo ja sen esterit, olefiinit kuten etyleeni ja propyleeni, vinyylieetterit ja vastaavat aineet. Vinyylikloridia voidaan kopolymeroida yhden tai useamman tällaisen komonomeerin kanssa.

Hartsien, joita sekoitetaan polyvinyylikloridin kanssa polymeeriseoksen saamiseksi, yhteensopivuuden polyvinyylikloridihartsien kanssa täytyy olla hyvän ja esimerkkejä niistä ovat polyvinylideenikloridi, etyleenin ja vinyyliaetaatin kopolymeerit.

rit, ABS-hartsit, MBS-hartsit ja klooratut polyetyleenit sekä synteettiset kumit kuten NBR ja SBR.

Edellämainittujen vinyylidikloridin ja komonomeerien kopolymerien joukosta ovat erikoisen suositeltavia vinyylidikloridin ja vinyyliasetaatin kopolymerit, koska näiden hartsien geeliytymiskäyttäytyminen on hyvä valmistuksessa ja hartsin sulaviskoiteettia voidaan säätää helposti sopivaan arvoon niin, että saadaan helposti voimakkaasti laajentuneita vaahdotettuja kappaleita, joiden solurakenne on hienojakoinen ja tasainen.

Keksinnön mukaisen menetelmän hartsikoostumuksessa käytetty ytimiä muodostava aine antaa ytimet alkavia kaasuhuokosia varten kauttaaltaan hartsikoostumuksen geeliytyneeseen massaan. Vaatimuksena ytimiä muodostavalle aineelle on, että se voidaan jakaa tasaisesti ja hienojakoisesti hartsikoostumuksen geeliytyneeseen massaan erittäin pieninä kiinteinä osasina tai alkavina kaasukuplina, jotka eivät poistu geeliytyneen hartsikoostumuksen tukirakenteesta.

Useat materiaalit voivat tyydyttää edelläesitetyn vaatimuksen ja niitä voidaan käyttää ytimiä muodostavina aineina keksinnön mukaisessa menetelmässä. Eräs materiaaliluokka, joka soveltuu ytimiä muodostavaksi aineeksi, on hienojakoinen kiinteä materiaali, joka tavallisesti kuuluu niinsanottujen epäorgaanisten täyteaineiden luokkaan, vaikkakaan tämä ei ole rajoittavaa. Esimerkkejä näistä epäorgaanisista täyteaineista ovat kalsiumkarbonaatti, talkki, bariumsulfaatti, höyrystetty piidioksidi, titaanidioksidi, savi, alumiinioksidi, bentoniitti, piimaa ja vastaavat aineet.

Toinen luokka materiaaleista, jotka soveltuvat ytimiä muodostaviksi aineiksi, käsittää yhdisteet, jotka pystyvät muodostamaan kaasumaisia tuotteita kuumennettaessa. Tämän luokan yhdisteet valitaan täten niinkutsuttujen hajoavien vaahdotusaineiden joukosta, joita tavallisesti käytetään solumaisia vaahdotuoviesineitä valmistettaessa. Tämän luokan ytimiä muodostava aine voi olla joko epäorgaaninen tai orgaaninen hajaantuva vaahdotusaine. Epäorgaaninen hajaantuva vaahdotusaine on tyypil-

lisesti natriumvetykarbonaatti tai kaliumvetykarbonaatti. Myös natrium- tai kaliumkarbonaattia voidaan käyttää ytimiä muodostavina aineina, jos niitä yhdistetään sopivan happoyhdisteen kuten sitruunahapon, viinihapon, oksaalihapon tai vastaavan tai boorihapon kanssa.

Ytimiä muodostaviksi aineiksi sopivia orgaanisia hajaantuvia vaahdotusaineita ovat esim. atsoyhdisteet kuten atsodikarbonamidi, atsobisisopropyyliatsodikarboksyylaatti ja vastaavat yhdisteet, nitrosoyhdisteisiin kuuluvat vaahdotusaineet kuten N,N'-dinitrosopentametyleenitetramiini, N,N'-dimetyyli-N,N'-dinitrosotereftaalamidi ja vastaavat yhdisteet sekä sulfonyylihydratsidiyhdisteisiin kuuluvat vaahdotusaineet kuten bentseenisulfonyylihydratsidi, tolueenisulfonyylihydratsidi, 4,4'-oksi-bis(bentseenisulfonyylihydratsidi), 3,3'-disulfonihydratsidifenyyllisulfonyylihydratsidi, tolueenidisulfonyylihydratsoni, tio-bis(bentseenisulfonyylihydratsidi), tolueenisulfonyyliatsidi, tolueenisulfonyylisemikarbatsidi ja vastaavat yhdisteet.

Ytimiä muodostava aine on, tapauksessa jolloin se on jauhemaista materiaalia, edullisesti hienojakoisena jauheena, jonka keskimääräinen osaskoko on korkeintaan 30 mikrometriä, edullisesti korkeintaan 10 mikrometriä. Tämä siitä syystä, koska ytimiä muodostava aine, jonka osaskoko on suurempi kuin 30 mikrometriä, ei voi antaa riittävää valuvuutta hartsikoostumukselle muotoiltaessa, mistä aiheutuu huono pintakiilto ja uurteinen ulkonäkö yhdessä solumaisen vaahdorakenteen heikentyneen tasaisuuden kanssa. Jos ytimiä muodostava aine on hajaantuvaa vaahdotusainetta oleva yhdiste, on sen hajaantumislämpötila edullisesti alempi kuin hartsikoostumuksessa olevan vinyylikloridipohjaisen hartsin muotoilulämpötila.

Hartsikoostumuksessa olevan ytimiä muodostavan aineen määrän täytyy olla vähintään 0,01 paino-osaa 100 paino-osaa kohti vinyylikloridipohjaista hartsia. Tämä johtuu luonnollisesti siitä, että pienemmät kuin edelläesitetyt määrät ytimiä muodostavaa ainetta eivät pysty muodostamaan hienojakoista ja tasaista solurakennetta vaahdotettuun esineeseen. Vaahdotusaineen määrän yläraja vaihtelee laajasti ytimiä muodostavan aineen tyypistä

riippuen. Esimerkiksi epäorgaanista täyteainetyypistä ytimiä muodostavaa ainetta voidaan käyttää 20 paino-osaa oleva määrä tai enemmän 100 paino-osaa kohti vinyylikloridipohjaista hartsia. Erikoisesti, huomattavasti suurempia määriä, esim. 40-50 paino-osaa epäorgaanista täyteainetta voidaan käyttää 100 paino-osaa kohti hartsia, jos määrättyt ominaisuudet, esim. palamista hidastava ominaisuus, ovat haluttuja saatuun vaahdotettuun solumaiseen tuotteeseen, vaikkakaan lisävaikutusta ei saavuteta ytimiä muodostavana aineena käytettäessä tällaista epäorgaanista täyteainetta enemmän kuin 20 paino-osaa.

Toisaalta hajaantuvaa vaahtoamisainetta olevan ytimiä muodostavan aineen määrä täytyy rajoittaa korkeintaan 5 paino-osaa 100 paino-osaa kohti hartsia, koska suuremmat määrät tämän tyyppistä ytimiä muodostavaa ainetta johtavat kaasumaisten hajaantumistuotteiden liiallisiin tilavuusmääriin, mistä aiheutuu karkea ja epätasainen solurakenne vaahdotettuihin tuotteisiin.

Keksinnön mukaisen menetelmän hartsikoostumuksessa käytetty kolmas aineosa, vaahtoamista vakioiva aine on itse asiassa hartsi, jota käytetään vinyylikloridipohjaisen hartsin geelitymisen kiihdyttämiseen ja hartsin sulaviskositeetin nostamiseen tai säätämiseen optimiarvoon. Tätä vaahdon vakiointihartsia lisättäessä voidaan tehokkaasti estää vaahdon solujen yhteenkasvu tai kerran muodostuneen solurakenteen kutistuminen suurentaen hartsisulatteen sitkeyttä niin, että vaahdotusaineen muodostamat kaasut pysyvät helposti sulassa hartsissa eivätkä siirry hartsiasta pois ja saadaan voimakkaasti laajentunut hyvin vaahtoutunut esine. Tämä vaahdon vakiointihartsi omaa huomattavia synergeettisiä vaikutuksia käytettäessä sitä yhdessä edellämainitun ytimiä muodostavan aineen kanssa voimakkaasti laajentuneen vaahtoutuneen esineen saamiseksi, jonka solurakenne on hienojakoinen ja tasainen sekä erinomainen ulkonäkö.

Sopiva vaahdon vakioiva hartsi valitaan ryhmästä, johon kuuluvat akryylihartsit ja styreeniperusteiset hartsit, kuten seuraavassa yksityiskohtaisesti esitetään. Kaikissa tapauksissa vaahdon vakioivan hartsin täytyy pystyä kiihdyttämään vinyylikloridipohjaisen hartsin tasaista geelitymistä, suurentamaan sopivasti hartsin sulaviskositeettia, antamaan kumimaista kimmoisuut-

ta hartsikoostumukseen ja parantamaan koheesiositkeyttä vinyyli-kloridipohjaisessa hartsissa sulatettuna kohotetuissa lämpötiloissa. Nämä vaatimukset voidaan täyttää käytettäessä akryylihartsia tai syreenipohjaista hartsia, jonka redusoitu viskositeetti on vähintään 3,0 dl/g tai edullisesti vähintään 5,0 dl/g mitattuna 25°C:ssa kloroformiliuoksessa, jonka väkevyys on 0,1 g/100 ml, polymeroitumisasteen ollessa riittävän suuren ja hartsin yhteensoveltuvuuden vinyylikloridipohjaisen hartsin kanssa ollessa hyvän.

Vaahdon vakiointihartsiksi sopiva akryylihartsi on polymetyylimetakrylaatti tai kopolymeeri, jonka pääaineosa, vähintään noin 40 paino-%, on metyylimetakrylaattia kopolymeroituna yhden tai useamman sen kanssa kopolymeroituvan monomeerin kanssa. Esimerkkejä monomeereista ovat styreeni, akrylonitriili, vinyyliesterit kuten vinyyliasettaatti, akryylihapo ja sen esterit kuten metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, n-butyylimetakrylaatti, isobutyylimetakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti ja vastaavat sekä metakryylihapo ja sen esterit, muut kuin metyylimetakrylaatti, esimerkiksi etyylimetakrylaatti, n-butyylimetakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti ja vastaavat.

Vaahdon vakiointiaineena käytetty akryylihartsi voi olla jokin kaupallisesti saatava hartsi, mutta on suositeltavaa käyttää hartsia, joka on valmistettu emulsiopolymeroinnin avulla. Jos suulakepuristuskoneeseen syötetty hartsi sisältää emulsiopolymeroitua hartsia, syötön tasaisuus paranee eikä tapahdu syöttöaukon tukkeutumista niin, että saadaan hartsikoostumuksen stabiili syöttö ja suulakepuristuskoneen paine, vääntömomentti ja suulakepuristusnopeus voivat olla vakioita, jolloin saadaan tasaisen laadun omaava vaahdotettu tuote.

Vaahdon vakiointihartsin toisena ryhmänä käytetty styreenipohjainen hartsi voi olla polystyreeni, mutta on se edullisesti kopolymeeri, jonka pääaineosa, esimerkiksi 60-95 paino-%, on styreeni kopolymeroituna akrylonitriilin ja/tai monomeerin kanssa, joka kopolymeroituu näiden monomeerien kanssa. Styreenin ja akrylonitriilin kopolymeerit ovat erikoisen suositeltavia.

Esimerkkejä monomeereistä, jotka ovat kopolymeroituvia styreenin tai akrylonitriilin kanssa, ovat akryylihapon esterit kuten metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, n-butyliakrylaatti, isobutyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti ja vastaavat, metakryylihapon esterit kuten metyylimetakrylaatti, etyylimetakrylaatti, n-butyylimetakrylaatti, 2-etyyliheksyyylimetakrylaatti ja vastaavat, maleiinihappo ja fumaarihappo sekä niiden esterit ja maleiinihapon anhydridi.

Vaahdon vakioivana hartsina käytetty styreenipohjainen hartsi voi olla jokin kaupallisesti saatava hartsi, mutta on suotavaa käyttää styreenipohjaista hartsia valmistettuna emulsio-polymeroinnin avulla verrattain suuren polymeroitumisasteen ja hyvän dispergoituvuuden saamiseksi vinyylidikloridipohjaiseen hartsiin.

On todettava, että parempia tuloksia saadaan käyttämällä vinyylidikloridipohjaista hartsia, jonka polymerointiaste on suuri, yhdessä akrylihartsin tai styreenipohjaisen hartsin kanssa, joiden polymerointiaste on vastaavasti myös suuri.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyn vaahdon vakiointihartsin määrä hartsikoostumuksessa on alueella 0,5-30 paino-osaa tai edullisesti 3-20 paino-osaa 100 paino-osaa kohti hartsikoostumuksen pääaineosana olevaa vinyylidikloridipohjaista hartsia. Jos nimittäin vaahdon vakioivan hartsin määrä on pienempi kuin edelläesitetyllä alueella oleva määrä, ei voida luonnollisestikaan saavuttaa edelläesitettyjä edullisia vaikutuksia eikä mitään erikoista lisäparannusta voida saada käytettäessä hartsia enemmän kuin edelläesitetyllä alueella oleva määrä, sen sijaan voi esiintyä määrättyjä haitallisia vaikutuksia kuten palamista hidastavan ominaisuuden heikkenemistä, mikä luonnostaan sisältyy vinyylidikloridipohjaisiin hartseihin.

Esiteltävän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyssä hartsikoostumuksessa on edullista, että hartsikoostumus sekoitetaan hajaantumista edistävän aineen kanssa, kun ytimiä muodostava aine on yhdiste, joka kuuluu hajaantuviin vaahdotusaineisiin, vaahdotusaineen hajaantumislämpötilan säätämiseksi siten, että kaasumaiset hajaantumistuotteet muodostuvat lämpötilassa, joka on alempi kuin vinyylidikloridipohjaista hartsia valmistettaessa

käytetty lämpötila. Esimerkki sopivasta hajaantumista edistävästä aineesta on oksaalihappo, sitruunahappo, viinihappo, urea ja metallisaippua kuten sinkki- tai kuparisaippua.

Haluttaessa keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyyn hartsikoostumukseen voidaan sekoittaa tavanomaisia lisäaineosia tarpeen mukaan, kuten stabiloivia aineita, pehmentimiä, modifioivia aineita, palamista hidastavia aineita, muita kuin edellä esitettyjä vaahtoa vakioivia aineita, ultraviolettisäteilyä absorboivia aineita, antioksidantteja, antistaattisia aineita, pigmenttejä ja väriaineita.

Keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäinen vaihe on edellä esitettyjen aineosien, so. vinyylidikloridipohjaisen hartsin, ytymiä muodostavan aineen, vaahton vakioivan aineen ja muiden valinnaisten aineosien, sekoittaminen keskenään tasaiseksi hartsikoostumukseksi. Täten saatua hartsikoostumusta kuumentaan sitten paineenalaisena sen muuttamiseksi ainakin osaksi geeliytyneeksi massaksi. Tämä vaihe suoritetaan sopivasti suulakepuristuskoneessa, johon hartsikoostumusta syötetään jatkuvasti. Lämpötila, jossa hartsikoostumuksen geeliytyminen tapahtuu, on edullisesti alueella $60-250^{\circ}\text{C}$, vaikkakin optimilämpötila riippuu hartsikoostumuksesta ja seuraavassa vaiheessa siihen paineen avulla syötetystä haihtuvasta vaahtotusaineesta. Kuitenkaan hartsikoostumusta ei voida geeliyttää lämpötilassa joka on alempi kuin 60°C edes käyttäen erittäin suurta hiertämisvoimaa hartsikoostumukseen, kun taas 250°C korkeampi lämpötila on epäedullinen hartsin lämpöhajaantumisen vuoksi. Paine hartsikoostumuksessa tässä vaiheessa ei ole erikoisen rajoitettava, mutta on se edullisesti normaali-ilmanpaineen yläpuolella. Nämä ehdot lämpötilan ja paineen suhteen voidaan helposti täyttää suulakepuristuskoneen avulla, jota tavallisesti käytetään erilaisia lämpöpehmeniviä hartseja valmistettaessa.

Kun hartsikoostumus on muutettu vähintään osaksi geeliytyneeksi massaksi edelläesitetyissä olosuhteissa lämpötilan ja paineen suhteen hiertävää voimaa edullisesti käyttäen esimerkiksi suulakepuristuskoneessa, seuraavassa esitettävää haihtuvaa vaahtotusainetta puristetaan paineenalaisena täten vähintään osaksi geeliytyneeseen hartsikoostumukseen, johon se absorboituu

ja imeytyy. Tässä tapauksessa on huomattava, että hartsikoostumus ei ole geelinytynyt täydellisesti, vaan geeliiytyessä jää huomattava määrä geeliiytymättömiä osasia, jotka takaavat nopean ja tasaisen haihtuvan vaahdotusaineen imeytymisen hartsimassaan.

Tässä käytetty haihtuva vaahdotusaine on edullisesti alifaattinen hiilivety tai alifaattinen halogenoitu hiilivety-yhdiste, jonka kiehumispiste on 90°C tai alempi normaalipaineessa. Esimerkkejä sopivista alifaattisista hiilivety-yhdisteistä ovat propaani, butaani, isobutaani, pentaani, neopentaani, n-heksaani, iso-heksaani, n-heptaani ja vastaavat ja esimerkkejä sopivista alifaattisista halogenoiduista hiilivety-yhdisteistä ovat metyylikloridi, metyleenikloridi, kloroformi, hiilitetra-kloridi, etyylikloridi, etylideenikloridi, trikloorietyleeni, 1,2-dikloorietaani, trikloorifluorimetaani, diklooridifluorimetaani, bromitrifluorimetaani, tetrafluorimetaani, dikloorifluorimetaani, klooritrifluorimetaani, bromitrifluorietaaani, trifluorimetaani, triklooritrifluorietaaani, diklooritetrafluorietaaani, dibromitetrafluorietaaani, klooripentafluorietaaani, heksafluorietaaani, kloorifluorietaaani, difluorietaaani ja vastaavat. Näitä haihtuvia vaahdotusaineita voidaan käyttää kahden tai useamman aineen yhdistelmänä tarvittaessa.

Haihtuvan vaahdotusaineen kiehumispiste ei saa olla korkeampi kuin 90°C tai edullisesti se ei ylitä 70°C , koska haihtuvan vaahdotusaineen käyttö, jonka kiehumispiste on korkeampi kuin 90°C , aiheuttaa vaahdotetun esineen huomattavaa kutistumista tai kokoonvetäytymistä sekä epätasaisuutta vaahdotetun esineen solurakenteeseen.

Paineistettavan ja vähintään osaksi geeliiytyneenä olevaan hartsikoostumukseen paineenalaisena lisättävän haihtuvan vaahdotusaineen määrä on alueella 1-30 paino-osaa 100 paino-osaa kohti vinyylikloridipohjaista hartsia, vaikkakin määrä täytyy määrätä ottaen huomioon vaahdotetun massan lopuksi saatujen tuotteiden paisumissuhde.

Kuten edellä on mainittu, sopivin tapa esiteltävän keksinnön mukaisen menetelmän soveltamiseksi on suulakepuristuskoneen käyttäminen, johon hartsikoostumusta syötetään jatkuvasti ja muutetaan geeliiytyneeksi massaksi kuumentamalla paineenalai-

senä suulakepuristuskoneessa ja edelläesitetty haihtuva vaahdotusaine paineistetaan suulakepuristuskoneen sylinteriin sen puoliväliin, jossa hartsikoostumus on osaksi geeliiytyneessä tilassa lämmön ja paineen vaikutuksesta.

Kuten edellä on mainittu, haihtuvan vaahdotusaineen paineistus suoritetaan edullisesti vaiheessa, jolloin hartsikoostumus on osaksi geeliiytyneenä vaahdotusaineen nopean ja tasaisen absorption takaamiseksi hartsimassaan. On kuitenkin oleellista, että haihtuvalla vaahdotusaineella kyllästetty hartsikoostumus geeliiytetään täysin tasaisesti geeliiytyneeksi massaksi kuumentamalla ja vaivaamalla sitä edelleen ennen paineen poistamista sen laajentamiseksi solumaiseksi vaahtokappaleeksi, jonka solurakenne on tasainen ja hienojakoinen.

Optimiolosuhteet suulakepuristusvaahdotusta varten suulakepuristuskoneessa määrätään ottaen huomioon hartsikoostumus ja haihtuva vaahdotusaine sekä haluttu laajenemissuhde lopulliseen vaahdotettuun tuotteeseen. Yleisesti sanoen, hartsikoostumusta kuumennetaan ja vaivataan suulakepuristuskoneen sylinterissä paineenalaisena lämpötilassa, joka riittää hartsikoostumuksen geeliiyttämiseen ja haihtuvaa vaahdotusainetta paineistetaan ja imeytetään hartsikoostumukseen geeliiytymisen jatkuessa syöttökohdan kautta, joka on erikoisesti muodostettu sylinterin puoliväliin, jossa hartsikoostumus siirtyy. Haihtuvalla vaahdotusaineella täten kyllästettyä hartsikoostumusta kuumennetaan edelleen ja vaivataan täydellisen geeliiytymisen suorittamiseksi sen siirtyessä sylinterin poistopäätä kohti. Täten lämpötilan säätö pitkin suulakepuristuskoneen sylinteriä on erittäin tärkeää.

Edelleen on edullista, jos poistopäästä ulostulevan hartsikoostumuksen lämpötila ei ole liian korkea, jäädyttäen sitä sopivaan lämpötilaan tasaisesti halutun hienojakoisuuden ja tasaisuuden saamiseksi vaahdotetun kappaleen solurakenteeseen. Hartsikoostumuksen suositeltava lämpötila suulakepuristuksen aikana määrätään hartsikoostumuksen taivutuslämpötilan ja näennäisen geeliiytymislämpötilan mukaan, kuten edellä on määritelty. Täten hartsikoostumuksen sopiva suulakepuristuslämpötila on vä-

hintäin 30°C tai edullisemmin vähintään 40°C tai korkeampi kuin taivutuslämpötila, mutta se ei saa ylittää näennäistä geelitysmislämpötilaa ja edullisesti se on vähintään 15°C alempi kuin hartsikoostumuksen näennäinen geelitysmislämpötila.

Hartsikoostumus kyllästettynä haihtuvalla vaahdotusaineella, täysin geelityneenä ja jäädytettynä edelläesitettyyn sopivaan suulakepuristuslämpötilaan suulakepuristetaan sitten suulakkeesta, jonka aukko on muotoiltu sopivaksi, paineenalaisena alennettun paineen, edullisesti ulkoilmanpaineen omaavaan tilaan, jossa hartsikoostumus paisuu vaahdotusaineen muodostamien kaasujen vaikutuksesta solumaiseksi vaahdotetuksi kappaleeksi jäähtyen samanaikaisesti.

Seuraavassa esitetään määritelmät edellämainituille taipumislämpötilalle ja näennäiselle geelitysmislämpötilalle.

Taipumislämpötila: mittaus suoritettiin hartsikoostumuksella ilman vaahdotusainetta JIS K 6745 ohjeen mukaan käyttäen Clash-Berg-testauslaitetta taipumislämpötilaa varten ja lämpötila, jossa leikkausmoduuli G on $3,17 \times 10^3 \text{ kp/cm}^2$, määritetään taipumislämpötilaksi.

Näennäinen geelitysmislämpötila: mittaus suoritettiin käyttäen tavanomaista reometriä ja lämpötila määritettiin siksi lämpötilaksi, jossa 2 grammaa hartsikoostumusta ilman vaahdotusainetta kuumennettuna sylinterissä lämpötilan kasvunopeuden ollessa 3°C/min ja männän avulla suoritettun kuormituksen ollessa 150 kp/cm^2 sulan tai pehmentyneen hartsikoostumuksen virtausnopeus sylinterin pohjaan asennetun suuttimen lävitse, jonka sisäläpimitta oli 1 mm ja pituus 10 mm, oli 2 mm^3 sekunnissa.

Jos hartsikoostumuksen lämpötila suulakepuristuksen aikana kyllästämisen jälkeen haihtuvalla vaahdotusaineella on liian korkea, tapahtuu epäedullisia ilmiöitä, kuten kaasun pakenemista murtuneesta vaahdosta, vaahdotetun kappaleen kutistumista ennen jähmettymistä jäädytettäessä ja solujen muuttumista karkeammiksi, jolloin saadaan avoimen solurakenteen omaava vaahdotettu tuote, jossa vahto on osittain murtunut ja epätasainen. Toisaalta hartsikoostumuksen liian matala lämpötila suulakepuristuksessa suuttimen aukossa aiheuttaa hartsikoostumuksen viskositeetin kasvun ja vaahdotusaineen muodostamien kaasujen riittämättömän paineen niin, että tuskin saadaan voimakkaasti laajentunutta vaahdomaista

kappaletta. Siten hartsikoostumuksen lämpötila suulakepuristuksen aikana on erittäin kriittinen ja on edullista, että haihtuvalla vaahdotusaineella tasaisesti kyllästetty hartsikoostumus jäähdytetään sopivaan lämpötilaan ennen sen puristamista suulakepuristuskoneen suuttimesta paisutettavaksi vaahdotetuksi esineeksi.

Esiteltävän keksinnön mukainen menetelmä on niin tehokas, että saadaan helposti laatan, levyn, tangon, putken tai vastaavan muotoinen jatkuva vaahdotettu tuote, jonka solurakenne on hienojakoinen ja erittäin tasainen, käytettäessä suulakepuristuskoneeseen asennettua vastaavan aukon omaavaa suutinta.

Seuraavassa on annettu esimerkkejä keksinnön mukaisen menetelmän esittelemiseksi yksityiskohtaisemmin edelleen, mutta ne eivät rajoita keksinnön aluetta millään tavalla.

Esimerkki 1 (kokeet 1-13)

Tässä esimerkissä käytetyssä suulakepuristuskoneessa oli viisi osaa hartsin syöttöä, puristusta, mittausta, paineenlaskua ja sekoitusta varten ja kierukan läpimitta oli 40 mm pituus/läpimitta-suhteen ollessa 30. Paineenlaskuosan sylinteriin on muodostettu aukko haihtuvan vaahdotusaineen syöttämistä varten tandemtyyppistä mäntäpumppua käyttäen.

Hartsikoostumus valmistettiin sekoittamalla tehosekoittimessa 100 paino-osaa joko polyvinyylikloridihartsia tai vinyylikloridin ja vinyliasetaatin kopolymeerihartsia, kuten taulukossa 1 on esitetty, 2 paino-osaa tinapitoista stabiloivaa ainetta, 1 paino-osa kalsiumstearaattia voiteluaineena ja ytimiä muodostavaa ainetta epäorgaanisena täyteainetyyppinä ja/tai hajaantuvaa vaahdotusainetta sekä akryliihartsia, joiden tyypit ja määrät on esitetty seuraavassa taulukossa 1.

Talkki: tuote, jota valmistaa Tsuchiya Kaolin Co., Japani ja jonka keskimääräinen osaläpimitta on 1-3 mikrometriä.

Hakuenda: kalsiumkarbonaattijauhe, valmistaa Shiraishi Calcium Co., Japani, keskimääräinen osaläpimitta 0,02-0,03 mikrometriä.

Orben: kolloidinen hydratoitu alumiinisilikaatti, jota valmistaa Shiraishi Calcium Co. ja jonka keskimääräinen osaläpimitta on noin 0,5 mikrometriä.

Celmic 133: atsodikarbonamidi-yhdiste, valmistaa Sankyō Kasei, Co., Japani, hajaantuu 130-180°C:ssa.

PTS: 4-tolueenisulfonyylihydratsidi, hajaantuu 110°C:ssa.

AIBN: atsobisisobutyronitriili, hajaantuu 100-115°C:ssa.

SCH: natriumvetykarbonaatti, hajaantuu 60-150°C:ssa.

Akryylihartsi:

E-1: kopolymeerihartsi, joka sisältää 90 paino-% metyylietakrylaattia ja 10 paino-% etyyliakrylaattia, jonka redusoitu viskositeetti on 10 dl/g mitattuna kloroformiliuoksessa 25°C:ssa.

Suulakepuristuskoneen käyttöolosuhteet olivat seuraavat.

Lämpötila hartsinsyöttösässä	80-120°C
Lämpötila puristusosassa	100-170°C
Lämpötila mittausosassa	150-190°C
Lämpötila sekoitusosassa	130-150°C
Lämpötila suulakepuristussuuttimessa	120-130°C
Kierukan kierrosluku	20-30 rpm

Kun suulakepuristuskoneeseen syötetty hartsikoostumus saavutti paineenalennusosan osittain geelitytyneenä, haihtuvaa vaahdotusainetta, joka oli butaanin ja trikloorifluorimetaanin seos painosuhteessa 50:50, syötettiin sylinterissä olevan aukon kautta mäntäpumpua käyttäen sellaisella nopeudella, että haihtuvan vaahdotusaineen määrä hartsikoostumuksessa oli 10 paino-% hartsikoostumuksesta laskettuna.

Täten haihtuvalla vaahdotusaineella kyllästetty hartsikoostumus suulakepuristettiin jäädyttämisen jälkeen 110-160°C lämpötilaan suuttimen lävitse sen paisuttamiseksi normaali-ilmapaineessa ja jäädytettiin. Täten saadut vaahdotetut kappaleet tutkittiin visuaalisesti solurakenteen suhteen ja niiden tiheys määrättiin, jolloin saatiin taulukossa 1 esitetyt tulokset.

Taulukossa arvostelu solurakenteesta merkittiin kirjaimilla A, B ja C, jotka saatiin seuraavien kriteerioiden mukaan.

A: ulkonäöltään erinomainen, hienojakoinen ja tasainen solurakenne, jossa solujen läpimitta on 500 mikrometriä tai pienempi;

B: solurakenteen hienojakoisuus ja tasaisuus vähäisempi ja solujen läpimitta välillä 500-1000 mikrometriä;

C: karkea solurakenne, jonka tasaisuus on huono ja solujen läpimitta suurempi kuin 1000 mikrometriä.

Taulukko I-1

Koe N:o	1	2	3	4	5	6	7
Vinyyli- kloridi- harts	Vinyyliasettaattipitoisuus, paino-%	5	5	0	0	6	6
	Keskim. polymeroitumisaste	800	300	710	710	1030	1030
Ytimiä muo- dostava aine (paino-osaa)	Epäorgaaninen täyte	Talkki (1.0)	Ei	Ei	Talkki (0.03)	Talkki (0.5)	Orben (5)
	Hajaantuva vaahdotus- aine	Ei	Celmic (1.0)	PTS (0.5)	SHC (5)	SHC (2)	SHC (0.5)
Vaahdotetun kappaleen tiheys g/cm ³	8	8	10	10	10	10	10
Solurakenne	0.057	0.050	0.060	0.061	0.058	0.056	0.060
	A	A	A	A	A	A	A

Taulukko 1-2

8	9	10	11	12	13
0	0	0	6	6	6
710	710	710	1030	1030	1030
Talkki (1.0)	Ei	Ei	Talkki (1.0)	Talkki (25)	Talkki (0.005)
Ei	Celmic (1.0)	Ei	Celmic 133 (7)	Ei	Ei
0	0	10	0	0.3	3
0.45	0.40	0.38	0.41	0.38	0.19
C	C	C	C	B	C

Esimerkki 2 (kokeet 14-23)

Jokainen hartsikoostumus valmistettiin sekoittamalla tasaisesti tehosekoittimessa 100 paino-osaa vinyylidikloridin ja vinyyliasetaatin kopolymeeriä, jonka keskimääräinen polymerointiaste oli 830 ja jossa vinyyliasetaatin pitoisuus oli 5 paino-%, 2 paino-osaa tinapitoista stabiloivaa ainetta, 1 paino-osa kalsiumstearaattia ja ytimiä muodostavia aineita, so. talkkia ja/tai Celmic 133 sekä akryylihartsia seuraavassa taulukossa 2 esitetyt määrät. Suulakepuristuskone ja olosuhteet puristus/paisutuksessa olivat samat kuin esimerkissä 1 ja hartsikoostukseen imeytetyn haihtuvan vaahdotusaineen laatu ja määrä on ilmoitettu taulukossa 2. Merkinnällä E-1 varustettu akryylihartsi oli sama kuin esimerkissä 1 käytetty ja merkinnällä K125 taulukossa 2 varustettu akryylihartsi oli polymetyylimetakrylaattiperusteista hartsia, jonka redusoitu viskositeetti oli 4,5 dl/g mitattuna kloroformiliuoksessa 25°C:ssa ja jota valmistaa Rohm & Haas Co kauppanimellä Paraloid K125. Taulukossa 2 esitettyjen haihtuvien vaahdotusaineiden lyhenteet tarkoittavat seuraavaa:

TCFM: trikloorifluorimetaani, kiehumispiste 23,7°C,

TCFE: tetraklooridifluorietaani, kiehumispiste 92,8°C,

ISO: iso-oktaani, kiehumispiste 99°C,

DCFE: diklooritetrafluorietaani, kiehumispiste 3,6°C.

Täten saatujen vaahdotettujen kappaleiden irtotiheys on esitetty taulukossa 2. Erikoisesti kokeissa 21-23 saaduissa vaahdotetuissa esineissä esiintyi huomattavaa kokoonpuristumista välittömästi ulospuristuksen jälkeen suulakepuristuskoneesta todennäköisesti hartsikoostumuksen virheellisen koostumuksen vuoksi.

Taulukko 2

Koe N:o	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Talkkia käytetty paino-osaa	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0
Celmic 133, paino-osaa	0	0	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0	0.5
Akryylihartsi (paino-osaa)	E-1 (8)	E-1 (8)	K 125 (8)	K 125 (8)	K 125 (8)	E-1 (8)	E-1 (8)	Ei	K 125 (8)	Ei
Haihtuva vaahdotusaine (paino-osaa)	C ₃ H ₈ (7.0)	C ₄ H ₁₀ (7.0)	C ₅ H ₁₂ (9.0)	CH ₃ Cl (10.0)	TCFM (15.0)	TCFM (10) C ₄ H ₁₀ (5)	DCFE (15.0)	TCFE (10)	ISO (10)	ISO (20)
Vaahdotetun kappaleen tiheys, g/cm ³	0.068	0.070	0.094	0.069	0.059	0.054	0.061	0.81	0.78	0.75

Esimerkki 3 (kokeet 24-35)

Näissä kokeissa käytettiin kahta suulakepuristuskonetta peräkkäinkytettynä. Ensimmäisen suulakepuristuskoneen läpimitta oli 50 mm pituus/läpimittasuhteen ollessa 30 ja sen sylinteri oli varustettu aukolla haihtuvan vaahdotusaineen sisäänruiskuttamista varten kohdassa, joka oli 75 cm syöttösuppilosta ja jonka kautta haihtuvaa vaahdotusainetta voidaan paineenalaisena syöttää sylinteriin tandem-mäntäpumpun avulla. Toinen suulakepuristuskone, jonka läpimitta oli 65 mm ja pituus/läpimittasuhte 30, oli yhdistetty ensimmäisen suulakepuristuskoneen ulospuristussuuttimeen ja toinen suulakepuristuskone oli varustettu suuttimella, jossa oli kooltaan 8 x 400 mm aukko laatan muotoilu varten.

Ensimmäisen suulakepuristuskoneen sylinterin lämpötilajakauma oli, syöttöaukkoa lähinnä olevasta kohdasta syöttöaukkoa kauimpana olevaan kohtaan: $C_1 = 90^{\circ}\text{C}$, $C_2 = 130^{\circ}\text{C}$ ja $C_3 = 180^{\circ}\text{C}$. Sylinterin lämpötilajakauma T_1 , T_2 ja T_3 syöttöaukkoa lähinnä olevasta kohdasta syöttöaukkoa kauimpana olevaan kohtaan toisen asteen suulakepuristuskoneessa ja puristussuuttimen D_1 lämpötila olivat samat kuin taulukossa 3.

Jokainen hartsikoostumus valmistettiin sekoittamalla tehosekoittimessa keskenään 100 paino-osaa vinyylikloridin ja vinyyliasetaatin kopolymeerihartsia, jonka keskimääräinen polymerointiaste oli 760 ja joka sisälsi 5,8 paino-% vinyyliasetaatia, 2 paino-osaa tinapitoista stabiloivaa ainetta, 1 paino-osan kalsiumstearaattia, 1 paino-osan talkkia ytimiä muodostavana aineena, 0,5 paino-osaa Celmic 133 (katso esimerkki 1) hajaantuvana vaahdotusaineena ja jotakin akryylihartseista E-2 - E-7, jotka esitellään seuraavassa ja joiden määrät on annettu taulukossa 3.

E-2: kopolymeeriharts, joka sisältää 80 paino-% metyylietakrylaattia ja 20 paino-% etyyliakrylaattia ja jonka redusoitu viskositeetti on 2,0 dl/g mitattuna kloroformiliuoksessa 25°C :ssa.

E-3: kopolymeeriharts, joka sisältää 90 paino-% metyylietakrylaattia ja 10 paino-% etyyliakrylaattia ja jonka pelkistetty viskositeetti on 3,0 dl/g mitattuna kloroformiliuoksessa 25°C :ssa.

E-4: kopolymeeriharts, joka sisältää 90 paino-% metyyliakrylaattia ja 10 paino-% etyyliakrylaattia ja jonka redusoitu viskositeetti on 7,0 dl/g mitattuna kloroformiliuoksessa 25°C:ssa.

E-5: kopolymeeriharts, joka sisältää 95 paino-% metyyliakrylaattia ja 5 paino-% etyyliakrylaattia ja jonka redusoitu viskositeetti on 15,3 dl/g mitattuna kloroformiliuoksessa 25°C:ssa.

E-6: kopolymeeriharts, joka sisältää 95 paino-% metyyliakrylaattia ja 5 paino-% butyyliakrylaattia ja jonka redusoitu viskositeetti on 10,7 dl/g mitattuna kloroformiliuoksessa 25°C:ssa.

E-7: kopolymeeriharts, joka sisältää 85 paino-% metyyliakrylaattia, 5 paino-% butyyliakrylaattia ja 10 paino-% butyyliakrylaattia ja jonka redusoitu viskositeetti on 11,0 dl/g mitattuna kloroformissa 25°C:ssa.

Täten valmistettua hartsikoostumusta syötettiin jatkuvasti suulakepuristuskoneeseen ja haihtuvaa vaahdotusainetta, joka oli butaanin ja trikloorifluorimetaanin seos painosuhteessa 50:50, johdettiin paineenalaisena sylinteriin aukon kautta mäntäpumpua käyttäen sellaisella nopeudella, että imeytyneen haihtuvan vaahdotusaineen määrä hartsikoostumuksessa oli 10 paino-%. Solu-
maisista vaahdotetuista esineistä saatuina edelläesitetyllä tavalla suulakepuristus-paisutuksen avulla tutkittiin irtopaino g/cm^3 , solurakenteen tila esimerkin 1 mukaisia kriteereitä käyttäen, puristuslujuus kp/cm^2 mitattuna ASTM D1621 mukaisen testi-
menettelyn mukaan ja taivutuslujuus kp/cm^2 mitattuna ISO-R-1209 mukaisen testimenettelyn mukaan, jolloin saatiin seuraavassa taulukossa 3 esitetyt tulokset. Taulukossa on annettu myös taivutuslämpötila T_f ja näennäisen geelilytymislämpötilan $TQ=2$ arvot. Kokeissa 32 - 34 valmistetuissa vaahdotetuissa kappa-
leissa esiintyi huomattavaa kutistumista välittömästi suulakepuristuksen jälkeen aiheutuen vaahdon murtumisesta suuressa määrässä. Suulakepuristus kokeessa 35 suoritettiin käyttäen verrattain suurta vääntömomenttia ja painetta suulakepuristus-
koneessa muihin kokeisiin verrattuna.

Kuten taulukon 3 tuloksista voidaan havaita, vaahdon vakioivan hartsin määrää voidaan vähentää, jos harts, oli suuren

molekyyli-painon omaavaa akryylihartsia, jonka redusoitu viskositeetti oli suuri yhdessä muiden etujen kanssa kuten parantuneen kaasunpidätyskyvyn, vaahtosolujen stabiilisuuden ja suulakepuristettujen vaahtojen vähentyneen kutistumisen, kun taas pienen molekyyli-painon omaava hartsi tai akryylihartsin riittämätön lisäysmäärä aiheuttivat vaahtoon huomattavan luhistumisen, suulakepuristettujen vaahtojen voimakkaan kutistumisen solurakenteen muuttumisen karkeahkoksi.

Samoin liian korkea lämpötila suuttimesta ulostulevassa hartsikoostumuksessa oli epäedullista solurakenteen riittämättömän stabiilisuuden vuoksi ja suulakepuristettujen vaahtojen lisääntyneen kutistumisen vuoksi aiheutuen vaahtoon suuresta luhistumisesta, kun taas lämpötilan ollessa hartsikoostumuksessa alemman kuin edellämainittu alaraja aiheutuu riittämätön paisumisaste vääntömomentin suulakepuristuskoneessa kasvaessa huomattavasti ja liian suuri paine suulakepuristuksessa aiheuttaa vaikeuksia suulakepuristuskoneen toiminnassa.

Taulukko 3

Koe N:o	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Vaahdon vakiointihartsin (paino-osaa)	E-3 (10)	E-4 (8)	E-5 (6)	E-6 (3)	E-7 (5)	E-7 (25)	E-6 (8)	E-3 (8)	E-3 (0.3)	E-2 (5)	E-3 (5)	E-3 (5)
Lämpötilajakauma °C	T ₁ 150 T ₂ 130 T ₃ 130 D ₁ 120	150 130 130 120	150 130 130 120	150 130 130 120	150 130 130 120	150 130 130 120	170 150 140 140	150 130 120 110	150 130 130 120	150 130 130 120	180 180 170 160	130 100 90 90
Tiheys g/cm ³	0.068	0.057	0.056	0.055	0.057	0.060	0.050	0.076	0.19	0.24	0.15	0.56
Vaahdotetun kappaleen ominaisuudet	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	A
Puristuslujuus kp/cm ²	5.0	3.7	3.7	3.3	3.8	4.8	3.3	5.4	14.0	23.0	10.0	-
Taivutuslujuus kp/cm ²	11.1	8.3	8.0	7.8	8.0	10.4	7.8	13.6	31.4	36.5	29.4	-
Hartsikoostumuksen lämpötila suuttimen ulostulossa, °C	n. 125-135	n. 125-135	n. 125-135	n. 125-135	n. 125-135	n. 125-135	140- 150	105- 115	125- 135	125- 135	160- 170	90- 95
Taipumislämpötila T _f , °C	66	66	67	66	66	68	67	66	67	67	66	66
Näennäinen geeliytymislämpötila T _{Q=2} , °C	169	170	174	170	170	174	170	169	168	171	169	169

Esimerkki 4 (kokeet 36-47)

Suulakepuristus-paisutuksessa käytetty suulakepuristusko-
ne ja koneen käyttöolosuhteet olivat samat kuin esimerkissä 1.

Jokainen hartsikoostumus valmistettiin sekoittamalla keskenään 100 paino-osaa polyvinyylikloridihartsia tai vinyyli-
kloridin ja vinyyliasetaatin kopolymeeriä, kuten taulukossa 4 seuraavassa on esitetty, käyttäen samanlaatuista ytimiä muodostavaa ainetta tai ytimiä muodostavien aineiden yhdistelmiä kuin esimerkissä 1 taulukossa 4 esitettyinä määrinä ja styreeni-pohjaista hartsia S-1, joka on kopolymeeri, joka sisältää 70 paino-% styreeniä ja 30 paino-% akrylonitriiliä ja jonka redu-soitu viskositeetti on 12 dl/g mitattuna kloroformiliuokses-sa 25°C:ssa ja jota käytetään taulukossa 4 esitetty määrä.

Suulakepuristinkoneeseen sen sylinteriin ruiskutettu haihtuva vaahdotusaine oli sama seos kuin esimerkissä 1 ja imeytysmäärä oli myös 10 paino-% hartsikoostumuksesta laskettuna.

Taipumislämpötila T_f ja näennäinen geeliytymislämpötila $TQ=2$ hartsikoostumuksessa, puristussuuttimen D_1 lämpötila ja irtotiheys ja solurakenteen tila vaahdotetuissa tuotteissa on esitetty taulukossa 4. Kokeissa 45 ja 46 vaahdotetuissa esineissä esiintyi huomattavaa vaahdon luhistumista välittömästi ulospuristuksen jälkeen suuttimesta.

Taulukko 4

Koe N:o	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
Vinyylisetaatti- liklori- dihart- si	5.5	5.5	0	0	6.0	6.0	0	0	0	6.0	6.0	6.0
Keskim. polymerointi- aste	850	850	710	710	1030	1030	710	710	710	1030	1030	1030
Ytimiä muodost. aine (pai- no-osaa)	Talkki (2.0)	Talkki (1.0)	Talkki (0.03)	Talkki (0.5)	Orben (5)	Hakuena (20)	Talkki (2.0)	Ei	Ei	Talkki (1.0)	Talkki (25) (0.005)	Talkki
Haittuva vaahdotus- aine	Ei	Celmic ¹³³ (1.0)	SAC (4.0)	Celmic ¹³³ (1.5)	AIBN (5)	PTS (0.3)	Ei	Celmic ¹³³ (1.0)	Ei	Celmic ¹³³ (7.0)	Ei	Ei
Vaahdon vakiointinartsii S-1, paino-osaa	5.0	5.0	8.0	9.0	6.0	6.0	0	0	5.0	0	0.3	3.0
Vaahdotetun kappaleen tiheys, g/cm ³	0.054	0.050	0.058	0.057	0.055	0.060	0.15	0.40	0.39	0.41	0.39	0.18
Solurakenne	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	B	C
Lämpötila suuttimen aukossa D1, °C	138	138	150	150	156	157	150	150	150	155	157	155
Taipumislämpötila °C	67	67	69	69	73	75	68	68	69	72	75	72
Näennäinen geelitysmisämpö- tila TQ=2, °C	172	172	185	185	195	197	184	184	185	194	197	194

Esimerkki 5 (kokeet 48-57)

Jokainen hartsikoostumus valmistettiin sekoittamalla 100 paino-osaa esimerkissä 2 käytettyä vinyylikloridin ja vinyylisetaatin kopolymeerihartsia, 2 paino-osaa tinapitoista stabiloivaa ainetta, 1 paino-osa kalsiumstearaattia, talkkia, ja/tai Celmic 133 ytimiä muodostavana aineena, kuten taulukossa 5 on esitetty ja styreenipohjaista hartsia S-1 taulukossa 5 esitetty määrä.

Olosuhteet paisutuksessa suulakepuristuskonetta käyttäen olivat samat kuin esimerkissä 2 ja haihtuva vaahdotusaine oli myös sama kuin esimerkissä 2 ja haihtuvien vaahdotusaineiden lyhennykset ovat myös samat kuin taulukossa 2. Haihtuvalla vaahdotusaineella suoritetun imeytyksen määrä on esitetty taulukossa 5.

Taulukossa on esitetty vaahdotettujen kappaleiden tiheys. Kokeissa 55-57 vaahdotetuissa kappaleissa esiintyi huomattavaa kutistumista välittömästi puristuksen jälkeen suulakkeesta.

Talkki 5

Koe N:o	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57
Talkki, paino-osaa	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0
Celmic 133, paino-osaa	0	0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0	0.5
Styreeniperusteinen hartsi S-1, paino-osaa	8	8	8	8	8	8	8	0	8	0
Haihtuva vaahdotusaine, paino-osaa	C ₃ H ₈ (7.0)	C ₄ H ₁₀ (7.0)	C ₅ H ₁₂ (9.0)	CH ₃ Cl (10.0)	TCFM (15.0)	TCFM (10) C ₄ H ₁₀ (5)	DCFE (15.0)	TCFE (10)	ISO (10)	ISO (10)
Vaahdotetun kappaleen tiheys g/cm ³	0.069	0.067	0.068	0.066	0.055	0.052	0.060	0.81	0.79	0.75

Esimerkki 6 (kokeet 58-68)

Tässä esimerkissä suulakepuristuskoneet olivat kytketyt peräkkäin ja suulakepuristuskoneiden toimintaolosuhteet olivat samat kuin esimerkissä 3 ja lämpötilajakauma sylinterissä ja toisen suulakepuristuskoneen suuttimessa on esitetty seuraavassa taulukossa 6.

Hartsikoostumusten valmistus oli sama kuin esimerkissä 3 paitsi, että akryylihartsit E-2 - E-7 esimerkissä 3 korvattiin jollakin styreenipohjaisella hartsiilla S-2 - S-5, kuten seuraavassa määritetään, jokaisessa hartsikoostumuksessa. Styreenipohjaisten hartsiin määrät hartsikoostumuksissa on annettu taulukossa 6.

S-2: kopolymeerihartsi, joka sisältää 70 paino-% styreeniä ja 30 paino-% akrylonitriiliä ja jonka redusoitu viskositeetti on 2,0 dl/g mitattuna kloroformiliuoksessa 25°C:ssa.

S-3: kopolymeerihartsi, joka sisältää 70 paino-% styreeniä ja 30 paino-% akrylonitriiliä ja jonka redusoitu viskositeetti on 4,0 dl/g mitattuna kloroformiliuoksessa 25°C:ssa.

S-4: kopolymeerihartsi, joka sisältää 70 paino-% styreeniä ja 30 paino-% akrylonitriiliä ja jonka redusoitu viskositeetti on 10,0 dl/g mitattuna kloroformiliuoksessa 25°C:ssa.

S-5: kopolymeerihartsi, joka sisältää 75 paino-% styreeniä ja 25 paino-% akrylonitriiliä ja jonka redusoitu viskositeetti on 14,6 dl/g mitattuna kloroformiliuoksessa 25°C:ssa.

Suulakepuristuskoneen sylinteriin ruiskutetun haihtuvan vaahdotusaineen laatu ja sen imeyttämistä olivat samat kuin esimerkissä 3.

Täten saaduista jatkuvana laattana olevista vaahdotetuista tuotteista tutkittiin tiheys g/cm^3 , solurakenteen tila, puristuslujuus kp/cm^2 määrättyinä ASTM D 1621 mukaisen menettelyn avulla ja taivutuslujuus kp/cm^2 määrättyinä ISO-R-1209 mukaisen menettelyn avulla, jolloin saatiin taulukossa 6 esitetyt tulokset yhdessä hartsikoostumuksen taivutuslämpötilan T_f ja näennäisen geelitysmis-lämpötilan $TQ=2$ kanssa määritettyinä edellä esitetyllä tavalla.

Kuten taulukon 6 tuloksista voidaan havaita, vaahdon vakiointihartsin määrää voidaan vähentää, jos hartsi oli suuren molekyylipainon omaavaa styreenipohjaista hartsia, jonka redu-soitu viskositeetti oli suuri yhdessä muiden etujen kanssa kuten parantuneen kaasunpidätyskyvyn, vaahtosolujen stabiilisuuden ja suulakepuristettujen vaahtojen vähentyneen kutistumisen kanssa, kun taas pienen molekyylipainon omaavan styreenipohjaisen hartsin käyttö tai styreenipohjaisen hartsin riittämätön lisääminen aiheutti huomattavaa vaahdon luhistumista, suulakepuristettujen vaahtojen voimakasta kutistumista ja solurakenteen muuttumista karkeammaksi.

Hartsikoostumuksen lämpötilan vaikutus suuttimen ulostu-
lossa oli sama kuin esimerkissä 3 käytettäessä akrylihartsia
vaahdon vakiointihartsina styreenipohjaisen hartsin asemasta.

Taulukko 6

Koe N:o	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
Vaahdon vakiointiharts (paino-osaa)	S-3 (8)	S-4 (6)	S-5 (3)	S-4 (10)	S-3 (25)	S-4 (6)	S-4 (6)	S-3 (0.3)	S-2 (5)	S-3 (5)	S-3 (5)
Lämpötilajakau- ma, °C	150	150	150	150	160	170	150	150	150	180	130
T ₁	130	130	130	130	140	150	130	130	130	180	100
T ₂	130	130	130	130	140	145	120	130	130	170	90
T ₃	120	120	120	120	130	140	110	120	120	165	90
D ₁											
Tiheys g/cm ³	0.063	0.054	0.054	0.050	0.057	0.049	0.077	0.29	0.31	0.19	0.64
Vaahdo- tetun kappaleen ominai- suudet	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	A
Solurakenne											
Puristuslujuus, kg/cm ²	4.0	3.5	3.5	3.1	3.6	2.9	5.3	28.4	34.0	14.5	-
Taipumislujuus, kg/cm ²	12.0	10.5	10.6	9.3	10.5	9.0	14.4	43.0	61.4	31.4	-
Hartsikoostumuksen lämpö- tila suuttimen aukossa, °C	n. 130-135	n. 130-135	n. 130-135	n. 130-135	n. 130-135	n. 143-148	n. 108-115	n. 130-135	n. 130-135	n. 165-170	n. 90-95
Taipumislämpötila T _f , °C	67	68	70	70	71	69	69	66	67	68	68
Näennäinen geeliytymisläm- pötila T _{Q=2} , °C	171	171	174	172	174	171	171	168	170	171	171

Patenttivaatimukset.

1. Menetelmä solumaisen vaahdotetun kappaleen valmistamiseksi vinyylikloridiperusteisesta hartsista, t u n n e t t u siitä, että se käsittää

(a) 100 paino-osan vinyylikloridiperusteista hartsia sekoittamisen vähintään 0,01 paino-osan kanssa ytimiä muodostavaa ainetta ja 0,5-30 paino-osan kanssa vaahdon vakioivaa hartsia valittuna ryhmästä, johon kuuluvat akryylihartsit ja styreeniperusteiset hartsit, hartsikoostumukseksi,

(b) hartsikoostumuksen kuumentamisen alueella 60-250°C olevassa lämpötilassa ylipaineessa siten, että hartsikoostumus muuttuu ainakin osaksi geeliiytyneeksi massaksi,

(c) haihtuvan vaahdotusaineen joka on orgaaninen liuotin, jonka kiehumispiste on korkeintaan 90°C, syöttämisen paineenalaisena täten vähintään osaksi geeliiytyneeseen hartsikoostumusta olevaan massaan, niin että hartsikoostumukseen imeytyy tasaisesti haihtuvaa vaahdotusainetta,

(d) täten haihtuvalla vaahdotusaineella kyllästetyn ja täysin geeliiytyneen hartsikoostumuksen saattamisen alennettuun paineeseen jäädyttäen samalla niin, että hartsikoostumus paisuu vaahdotusaineen muodostamien kaasujen vaikutuksesta solumaiseksi kappaleeksi.

2. Menetelmä solumaisen vaahdotetun kappaleen valmistamiseksi vinyylikloridiperusteisesta hartsista, t u n n e t t u siitä, että

(a) sekoitetaan 100 paino-osaa vinyylikloridiperusteista hartsia vähintään 0,01 paino-osan kanssa ytimiä muodostavaa ainetta ja 0,5-30 paino-osan kanssa vaahdon vakioivaa ainetta valittuna ryhmästä, johon kuuluvat akryylihartsit ja styreeniperusteiset hartsit, hartsikoostumukseksi,

(b) hartsikoostumusta syötetään suulakepuristuskoneeseen,

(c) hartsikoostumusta kuumennetaan suulakepuristuskoneen sylinterissä alueella 60-250°C olevassa lämpötilassa ylipaineessa siten, että hartsikoostumus muuttuu ainakin osaksi geeliiytyneeksi massaksi,

(d) haihtuvaa vaahdotusainetta, joka on orgaaninen liuotin,

jonka kiehumispiste on korkeintaan 90°C , ruiskutetaan sylinteriin niin, että hartsikoostumus kyllästyy tasaisesti haihtuvalla vaahdotusaineella ja

(e) haihtuvalla vaahdotusaineella täten kyllästetty ja täysin geelitynyt hartsikoostumus suulakepuristetaan suulakepuristuskoneeseen asennetusta suuttimesta tilaan, jossa vallitsee alennettu paine, jäädyttäen samanaikaisesti niin, että hartsikoostumus laajenee vaahdotusaineen muodostaman kaasun vaikutuksesta solumaiseksi kappaleeksi.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä solumaisen vaahdotetun esineen valmistamiseksi vinyylikloridiperusteisesta hartsista, t u n n e t t u siitä, että hartsikoostumuksen lämpötila välittömästi ennen vaihetta (d) on vähintään 30°C korkeampi kuin hartsikoostumuksen taivutuslämpötila, mutta ei ylitä hartsikoostumuksen näennäistä geelitysmislämpötilaa.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä solumaisen vaahdotetun esineen valmistamiseksi vinyylikloridiperusteisesta hartsista, t u n n e t t u siitä, että hartsikoostumuksen lämpötila välittömästi ennen vaihetta (e) on vähintään 30°C korkeampi kuin hartsikoostumuksen taivutuslämpötila, mutta ei ylitä hartsikoostumuksen näennäistä geelitysmislämpötilaa.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä solumaisen vaahdotetun kappaleen valmistamiseksi vinyylikloridiperusteisesta hartsista, t u n n e t t u siitä, että vaahdon vakiointi-hartsin redusoitu viskositeetti on vähintään 3,0 dl/g mitattuna kloroformiliuoksessa 25°C :ssa pitoisuudella 0,1 g/100 ml.

6. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä solumaisen vaahdotetun kappaleen valmistamiseksi vinyylikloridiperusteisesta hartsista, t u n n e t t u siitä, että haihtuva vaahdotusaine on hiilivety-yhdiste tai halogenoitu hiilivety-yhdiste, jonka kiehumispiste on korkeintaan 90°C .

7. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä solumaisen vaahdotetun kappaleen valmistamiseksi vinyylikloridiperusteisesta hartsista, t u n n e t t u siitä, että akryylihartsi on polymetyylimetakrylaatti tai kopolymeerihartsi, joka

sisältää vähintään 40 paino-% metyylietakrylaattia ja korkeintaan 60 paino-% vähintään yhtä metyylietakrylaatin kanssa kopolymeroituvaa komonomeeria.

8. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä solumaisen vaahdotetun kappaleen valmistamiseksi vinyylidikloridi-perusteisesta hartsista, t u n n e t t u siitä, että styreeniperusteinen hartsi on polystyreeni tai kopolymeerihartsi, joka sisältää vähintään 60 paino-% styreeniä ja korkeintaan 40 paino-% vähintään yhtä styreenin kanssa kopolymeroituvaa komonomeeria.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av en cellartad skummad kropp av ett på vinylklorid baserat harts, k ä n n e t e c k n a t därav, att man

(a) blandar 100 delar per vikt av ett på vinylklorid baserat harts med åtminstone 0,01 viktdelar av ett nukleationsmedel och 0,5-30 viktdelar av ett skumkonditioneringsharts, som valts bland akrylharts och på styren baserade harts, till en hartskomposition;

(b) uppvärmer hartskompositionen vid en temperatur i området 60-250⁰C under överatmosfäriskt tryck så att hartskompositionen omvandlas till en åtminstone delvis gelad massa;

(c) under tryck inför att avdunstbart skummedel i form av ett organiskt lösningsmedel med en kokpunkt som ej överstiger 90⁰C i den under tryck stående åtminstone delvis gelademassan av hartskomposition så att hartskompositionen enhetligt impregneras med det avdunsbara skummedlet, och

(d) bringar den sålunda med det avdunsbara skummedlet impregnerade och helt gelade hartskompositionen till en cellartad kropp under reducerat tryck och samtidig avkylning genom att hartskompositionen expanderas med gasen som alstras av skummedlet.

2. Förfarande för framställning av en cellartad skummad kropp av ett på vinylklorid baserat harts, k ä n n e t e c k n a t därav, att man

(a) blandar 100 delar per vikt av ett på vinylklorid baserat harts med åtminstone 0,01 viktdelar av ett nukleationsmedel och 0,5-30 viktdelar av ett skumkonditioneringsharts, som valts bland akrylharts och på styren baserade harts, till en hartskomposition,

(b) matar hartskompositionen till en sprutmaskin,

(c) uppvärmer hartskompositionen i cylindern av sprutmaskinen vid en temperatur i området 60-250⁰ C under överatmosfäriskt tryck så att hartskompositionen omvandlas till en åtminstone delvis gelad massa,

(d) insprutar ett avdunstbart skummedel i form av ett organiskt lösningsmedel med en kokpunkt som ej överstiger 90⁰ C, in i cylindern så att hartskompositionen enhetligt impregneras med det avdunstbara skummedlet, och

(e) extruderar hartskompositionen som impregnerats med det avdunstbara skummedlet och helt gelats genom ett munstycke i sprutmaskinen in i en zon med reducerat tryck under samtidig avkylning, så att hartskompositionen expanderas med gasen som alstrats av skummedlet till en cellartad kropp.

3. Förfarande för framställning av en cellartad skummad kropp av ett på vinylklorid baserat harts enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen av hartskompositionen omedelbart före steg (d) är åtminstone 30° C högre än är hartskompositionens böjtemperatur men överstiger ej skenbara gelningstemperaturen hos hartskompositionen.

4. Förfarande för framställning av en cellartad skummad kropp av på vinylklorid baserat harts enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen i hartskompositionen omedelbart före steg (e) är åtminstone 30° C högre än hartskompositionens böjtemperatur med överstiger ej skenbara gelningstemperaturen hos hartskompositionen.

5. Förfarande för framställning av en cellartad skummad kropp av på vinylklorid baserat harts enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att skumkonditioneringshartset har en reducerad viskositet av åtminstone 3,0 dl/g enligt mätning i en kloroformlösning av koncentrationen 0,1g/100 ml vid 25° C.

6. Förfarande för framställning av en cellartad skummad kropp av på vinylklorid baserat harts enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att avdunstbara skummedlet är en kolväteförening eller en halogenerad kolväteförening med en kokpunkt som ej överstiger 90° C.

7. Förfarande för framställning av en cellartad skummad kropp av på vinylklorid baserat harts enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att akrylhartset är ett polymetylmetakrylat eller ett sampolymerharts bestående av åtminstone 40 vikt% metylmetakrylat och högst 60 vikt% av åtminstone en sammonomer som kan sampolymeriseras med metylmetakrylat.

8. Förfarande för framställning av en cellartad skummad kropp av på vinylklorid baserat harts enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att styrenbaserade harts är ett polystyren- eller sampolymeriskt harts som består av åtminstone 60 vikt % styren och högst 40 vikt % av åtminstone en sammonomer som kan sampolymeriseras med styren.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansöknings

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI H 793501 (08L 27/06)

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB P 1009100 (08j), P 1272795

NO K 139271 (08j 9/00)

SE _____

US _____

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