

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 914926 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **914926**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08J 9/12
C08L 71:12

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **18.10.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **18.10.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **13.10.1992**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

12.04.1991 US 685302

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Dow Global Technologies Inc., Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Bland, David G., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Conte, Joseph J., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Poly(aryylieetteri)vaahto, joka on tuotettu vesipitoisella ponneaineella

Poly(aryleter)skum producerat med vattenhaltigt expansionsmedel

Poly(aryylieetteri)vaahto, joka on tuotettu vesipitoisella ponneaineella

5 Keksintö koskee menetelmiä, joissa käytetään vesipitoisia tunnettuja vaahdotusaineita poly(aryylieetteri)vaahtojen valmistukseen, sekä näin valmistettuja vaahtoja.

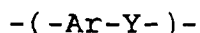
10 Olisi erittäin suotavaa pystyä valmistamaan vaahtoja korkean sulamislämpötilan omaavista teknisistä ker-
tamuoveista kuten poly(aryylieettereistä). Alan aiemmissa yrityksissä näiden vaahtojen valmistamiseksi on käytetty kemiallisia vaahdotusaineita. Nämä vaahdot olisivat erit-
tään käyttökelpoisia moniin sovellutuksiin, kuten raken-
nussovellutuksiin, sekä komponenteiksi korkean lämpötilan
15 vaahtokoostumuksiin. Olisi erittäin suotavaa pystyä val-
mistamaan poly(aryylieetteri)vaahtoja halpojen fysikaalisten vaahdotusaineiden avulla.

20 Viimeaikaiset parannukset vaahtotalalla ovat korostaneet vaahdotusaineisiin liittyviä ympäristönäkökoh-
tia. Erityisenä kohteena on ollut halogenoitujen vaahdotusaineiden käyttö ja niiden mahdolliset ympäristövaikutukset. Sen vuoksi olisi toivottavaa pystyä valmistamaan poly(aryylieetteri)vaahtoja menetelmällä, jossa käytetään vesipitoisia vaahdotusaineita.

25 Esillä oleva keksintö koskee menetelmää poly(aryylieetteri)vaahtojen valmistamiseksi, jossa muodostetaan virtaava geeli sellaisissa olosuhteissa, joissa kuumuus ja paine ovat riittävät geelin muodostukseen geelin muodosta-
vasta seoksesta, joka käsittää ainakin yhden poly(aryyli)-
30 eetterin ja veden käsittävän vaahdotusaineen, ja paine vapautetaan virtaavan geelin muuntamiseksi solumassaksi. Vaahdotusaine voi valinnaisesti olla seos vedestä, joka on ensimmäinen vaahdotusaine, ja toisesta vaahdotusaineesta, joka on muu kuin vesi.

Keksinnön muihin toteutuksiin kuuluvat edellä mainituilla menetelmillä valmistetut vaahdot.

Keksinnön mukaisessa poly(aryylieetteri)vaahtojen valmistusmenetelmässä käyttökelpoiset poly(aryyli)eetterit sisältävät edullisesti toistoyksiköitä, jotka voidaan esittää kaavalla:



jossa Ar on aromaattinen diradikaali, joka käsittää yhden tai useamman $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ -aryleeniryhmän, ja Y on kaksiarvoinen happi tai kaksiarvoinen rikki. Termillä poly(aryylieetteri) tarkoitetaan polymeeriä, jossa on ensisijassa edellä esitettyjä toistoyksiköitä. Tässä käytetyllä termillä "eetteri" tarkoitetaan sekä happipitoisia eettereitä että rikkipitoisia tioeettereitä.

Poly(aryylieettereiden) valmistus tunnetaan hyvin ja sitä on kuvattu lukuisissa viitteissä. US-patentissa 4 175 175 esitetään polyaryleenipolyeettereitä, jotka ovat lineaarisia kestopuovireaktiotuotteita dihydrisen fenolin alkalimetallikaksoissuolasta ja dihalobentsenoidiyhdisteistä. Näille polymeereille on luonteenomaista suuri molekyyliainepaino ja suuri sulaviskositeetti. Vastaavia polyaryleenipolyeettereitä on esitetty US-patenteissa 4 777 235 ja 4 783 520. US-patentit 4 051 109 ja 4 232 142 koskevat polyaryleenieetterisulfonien ja -ketonien valmistusta erilaisia prekursorisuoloja käyttäen. US-patentit 4 065 437 ja 3 832 331 koskevat aromaattisia polyeetterisulfoneja. Alalta löytyy lukuisia esimerkkejä poly(aryylieettereiden) ja niiden sukuisten polymeerien valmistuksesta, tavallisesti selllaisten polymerointikatalyyttien avulla kuin alkalimetallihalidit tai -karbonaatit, mukaan luettuna US-patentit 3 441 538, 3 941 748, 4 169 178, 4 320 224, 4 638 044, 4 687 833, 4 731 429, 4 748 227 ja 4 767 838. US-patentissa 4 360 630 tämän tyyppistä polymeeriä käytettiin komposiittien valmistuksessa.

EP-julkaisussa 317 226 esitetään makrosyklisiä yhdisteitä, sykliset eetterit mukaan luettuna, jotka sisältävät polyaryyleeniyksiköitä ja muita syklisiä yksiköitä. Julkaisussa WO 88/06 605 esitetään satunnaisia makrosyklisiä monomeeri- ja oligomeerituotteita, jotka sisältävät spiro(bis)indaaniosuuden.

Tärkeä uusi menetelmä poly(aryylieettereiden) valmistamiseksi syklisistä poly(aryylieetteri)oligomeereista on esitetty rinnakkaisessa samanaikaisesti jätetyssä US-patenttihakemuksessa 07/547 658, jätetty 3.7.1990.

Erityinen poly(aryylietteeri)-ryhmä, jota pidetään edullisena, ovat poly(fenyleenioksidi)t (PPO). Katso "Aromatic Polyethers", vol. 18 sivut 594 - 615 teoksessa "Encyclopedia of Chemical Technology", toim. Kirk-Othmer, 3. painos, John Wiley & Sons, 1982. Erityisen edullisia ryhmän jäseniä ovat:

poly(1,4-fenyleenioksidi)
 poly(2,6-dimetyyli-1,4-fenyleenioksidi)
 poly(2-fenyyli-6-metyyli-1,4-fenyleenioksidi)
 poly(2-bentsyyli-6-metyyli-1,4-fenyleenioksidi)
 poly(2-isopropyyli-6-metyyli-1,4-fenyleenioksidi)
 poly(2,6-dimetoksi-1,4-fenyleenioksidi)
 poly(2,6-dikloori-1,4-fenyleenioksidi)
 poly(2,6-difenyyli-1,4-fenyleenioksidi)
 poly(2-m-tolyyli-6-fenyyli-1,4-fenyleenioksidi)
 poly(2-p-tolyyli-6-fenyyli-1,4-fenyleenioksidi)
 poly(2-(4-t-butyli)fenyyli-6-fenyyli-1,4-fenyleenioksidi)
 poly(2-a-naftyyli-6-fenyyli-1,4-fenyleenioksidi)
 Tähän poly(aryylieetteri)-ryhmään liittyviä ovat modifioidut poly(fenyleenioksidit), jotka ovat seoksia yhdestä tai useammasta poly(fenyleenioksidi)polymeeristä ei-poly(fenyleenioksidi)polymeerin kuten styreenin kanssa.

Modifioitujen PPO-yhdisteiden lisäksi löytyy suuri joukko polymeeriseoksia, jotka sopivat hyödynnettäviksi esillä olevaa keksintöä toteutettaessa. Poly(aryylieette-

reiden) ja sulfonipolymeerien seokset vaahdonvalmistuksessa käytettäviksi ovat kohteena US-patenttihakemuksessa 598 265, joka on jätetty 16.10.1990, joka täten viitteenä mainittakoon. Muut sopivat seokset sisältävät ainakin yh-

5 den poly(aryylieetterin) ja vähintään yhden muun polymeerin kuten styreenin, styreeni/alfa-metyylistyreenin, polyeetteri-imidin, polykarbonaatin, polyamidin, polyfenyleenioksidin, polyesteritereftalaatin, polypropeenin ja polyeteenin.

10 Keksinnön mukaiset poly(aryylieetteri)vaahdot voidaan valmistaa tavalliseen tapaan muodostamalla virtaava geeli sellaisissa olosuhteissa, joissa kuumuus ja paine ovat riittävät geelin muodostukselle geelin muodostavasta seoksesta, joka käsittää yhden tai useamman poly(aryylie-

15 eetterin) ja vaahdotusaineen, joka on vesi, ja vapauttamalla paine sitten virtaavan geelin muuttamiseksi solumasaksi. Vaahdotusaineena käytettävän veden pitoisuus geelin muodostavassa seoksessa on edullisesti noin 1 - 300 pph (osaa per sata polymeerin paino-osaa) ja edullisesti noin

20 2 - 25 pph ja edullisemmin noin 2 - 10 pph.

Saattaa olla suotavaa lisätä mukaan pieniä määriä erilaisia lisäaineita tiettyihin tarkoituksiin, kuten ytimenmuodostajia, suulakepuristusapuaaineita, pigmenttejä, täyteaineita, hapettumisenestoaineita, stabilisaattoreita,

25 antistaattisia aineita, palonestoaineita, happolisäaineita. Käyttökelpoisia ytimenmuodostajia solukoon säätelämiseksi ovat talkki, kaoliini, savi, pii, titaanidioksidi, sinkkioksidi, kalsiumsilikaatti, rasvahappojen metallisuolat kuten bariumstearaatti, sinkkistearaatti, alumiini-

30 stearaatti ja vastaavat. Yhtä tai useampaa tällaista ytimenmuodostajaa voi olla mukana hienojakoisena kiintoaineena noin 0,01 - 10 pph. Edullisten ytimenmuodostajien lukukeskimääräinen partikkelikoko on 1 - 10³ nm. Ytimenmuodostajat ovat tärkeitä tasaisen pienen solukoon saamiseksi

35 keksinnön mukaisissa vaahdoissa.

On odotettavissa, että vaahdonvalmistuksessa käytettävän polymeerin kuivaaminen yksinkertaistaa materiaalin käsittelyä ja siirtoa ennen geelin muodostavan seoksen muodostusta, johon vesi tuodaan uudelleen. Sekoitusaineita voidaan käyttää edullisin tuloksin materiaalien sekoituksessa ja käsittelyssä siihen saakka kun virtaava geeli paisuu.

Keksinnön toisessa toteutuksessa käytetään vaahdotusaineseosta, joka käsittää vettä ja vähintään toista ei-vedellistä vaahdotusainetta, joka tavallisesti on kaasumainen aine tai orgaaninen neste. Kaikissa vaahdotusaineseoksissa, jotka sisältävät orgaanista nestettä, vesi on pääkomponentti painon mukaan. Edullisia ovat vaahdotusaineseokset, joissa on 51 - 100 % vettä, joskin edullisempia ovat vaahdotusaineseokset, joissa on 70 - 100 % vettä, ja edullisimpia ovat vaahdotusaineseokset, joissa on 90 - 100 % vettä.

Keksinnön mukaisissa vaahdotusaineseoksissa käytökelpoisia kaasumaisia aineita ovat tavallisesti atomikaasut kuten helium, neon ja argon, samoin kuin yksinkertaiset molekyylikaasut kuten hiilidioksidi, typpi, happi ja yksinkertaiset molekulaariset orgaaniset molekyylit kuten alhaisen molekyylipainon omaavat hiilivedyt ja niiden seokset, kuten ilma tai luonnonkaasu. Käytökelpoisia hiilivetyjä ovat 2 - 9 -hiiliset hiilivedyt ja alkyylihalidit kuten metyylikloridi ja etyylikloridi.

Kaikki edellä mainitut aineet on tarkoitettu sisältyväksi tässä käytettyyn termiin "tavallisesti kaasumainen materiaali". Termillä tarkoitetaan, että käytettävä paisutusaine on kaasu muovisuulakepuristimessa tavallisesti vallitsevien lämpötilojen alapuolella. Myös kun viitataan tavallisesti kaasumaisen aineen tai kaasun tuomiseen ekstruusiosylinterissä olevaan muoviin, tulee ymmärtää, että vaikka tuotu materiaali onkin kaasu suulakepuristimen normaalissa toimintalämpötilassa, se voi olla joko kaas-

mainen tai nestemäinen siinä lämpötilassa ja paineessa, jossa se tuodaan ekstruusiosylinteriin. Tosiasiassa on edullista käyttää vaahdotusaineita, jotka ovat ekstruusiosylinteriin tuotaessa nesteitä, koska on helpompaa pumpata
 5 neste vakioaineessa ja -tilavuudessa kuin tuoda kaasua vakioaineessa ja -tilavuudessa.

Esimerkkejä nesteistä, joita voidaan käyttää vaahdotusaineina keksinnön mukaisissa vesipitoisissa vaahdotusaineseoksissa, ovat hiilivedyt, kuten pentaani, heksaani, heptaani, oktaani; tyydyttymättömät hiilivedyt kuten
 10 pentaeni, 4-metyylipentaeni, hekseeni; petroliesterifraktiot; eetterit kuten dietyylieetteri; ketonit kuten asetonit tai metyylietyyliketoni; ja alkoholit kuten metanoli tai etanoli.

Käytännössä keksinnön mukaiset poly(aryylieetteri)kappaleet voidaan valmistaa panemalla sulanut polymeeri paineen alaisena kosketuksiin vaahdotusaineen tai vaahdotusaineseoksen ja kaikkien muiden lisäaineiden kanssa, esimerkiksi kuumentamalla materiaalit seoksena toistensa
 20 kanssa paineen kestävässä astiassa, kuten esimerkiksi suulakepuristimessa, lämpötilassa, joka on noin 200 - 400 °C, sopivasti lämpötilassa, joka on ainakin yhtä korkea kuin polymeerin sulamispiste, kunnes saadaan tasainen tai oleellisesti tasainen virtaava geeli. Käytetyt paineet
 25 ovat alueella noin 1 ilmakehä (atm) - 500 atm. Sen jälkeen geeli suulakepuristetaan vyöhykkeelle, jossa paine on riittävästi pienempi saamaan aikaan suulakepuristetun materiaalin paisumisen, mistä on tuloksena solupolymeerimassan muodostuminen. Menetelmä voidaan suorittaa panoksittain tai jatkuvana.
 30

Geeli suulakepuristetaan edullisesti lämpötilassa, joka on lähellä polymeerin sulamispistettä tai sen yläpuolella mutta korkeampia tai matalampiakin lämpötiloja voidaan käyttää. Lämpötila, jossa geeli suulakepuristetaan
 35 alemmassa paineessa olevaan vyöhykkeeseen, vaihtelee riip-

puen osaksi käytetyn laitteiston koosta ja käytetyistä järjestelyistä, geelin suulakepuristusnopeudesta, sulfonipolymeerin sulamispisteestä sekä käytetyn polymeerin ja vaahdotusaineen osuuksista.

5 Edullisessa toteutuksessa solupoly(aryylietteri)-kappaleiden valmistamiseksi jatkuvalla menetelmällä muovisuulakepuristimeen tuodaan tavallisesti kiinteä polymeeri, esim. poly(aryylietteri) tai edellä esitetty poly(aryylietterin) käsittävä seos, sopivasti kuivina rakeina. Siel-
10 lä se plastifioidaan lämmössä ja sekoitetaan paineessa halutun määrän kanssa vaahdotusainetta homogeenisen virtaavan geelin muodostamiseksi. Geeli tuodaan sitten oleellisesti tasaiseen lämpötilaan, tavallisesti noin 200 - 400 °C:seen, kaikkialla sen massassa ja sen jälkeen se
15 suulakepuristetaan ja viedään sopivan suuttimen läpi alemmassa paineessa, tavallisesti ilman paineessa olevaan vyöhykkeeseen. Suulakepuristettu materiaali paisuu muodostaen solukappaleen, joka jäähdytetään ja leikataan sopiviksi, helposti käsiteltäviksi paloiksi. Toisissa toteutuksissa
20 alemmassa paineessa oleva vyöhyke, johon vaahdon muodostavan virtaavan geelin annetaan paisua, pidetään vallitsevasta paineesta eroavassa paineessa, joka on noin 0,1 - 10 atm.

 Keksintö tarjoaa parannetun ja taloudellisen menetelmän solumassojen muodostamiseksi poly(aryylietteri)-
25 polymeeristä, joka solumateriaali on käyttökelpoinen monenlaisiin tarkoituksiin, esim. eristeenä sekä korkean lämpötilan rakennussovellutuksissa. Tuotteella on erittäin tasainen pienisoluinen rakenne, joka on vallitsevasti avo-
30 tai umpisoluinen rakenne ja koostuu suurimmaksi osaksi ohutseinäisistä yksittäisistä soluista. Tuotteet ovat taipuisia ja sitkeitä. Edullisia ovat vallitsevasti umpisoluiset vaahdot, jotka sisältävät 80 - 100 % umpisolurakenteita standardin ASTM D-2 856 mukaisesti.

Esillä olevilla poly(aryylieetteri)vaahdoilla, jotka on valmistettu käyttäen vettä ensisijaisena tai ainoana vaahdotusaineena, arvellaan olevan pienempi lämpö-
vääristyminen ja parempi käyttäytyminen korkean lämpötilan
5 sovellutuksissa verrattuna poly(aryylieetteri)vaahtoihin, jotka on valmistettu vedettömillä tai ensisijassa vedettömillä vaahdotusaineilla.

Seuraavissa esimerkeissä kaikki osat ja prosentit ovat painon mukaisia perustuen polymeerin tai polymeeri-
10 seoksen painoon ellei toisin mainita. Esimerkit esitetään pelkästään havainnollistavina ja tulee ymmärtää, etteivät ne rajoita keksinnön piiriä.

Esimerkki 1

Punnittu näyte poly(fenyleenioksidia) (PPO), valmistaja GE Plastics, PPO Technology Department, Selkirk, NY, pantiin lasiampulliin, johon lisättiin mitattu määrä
15 vaahdotusainetta. Ampulli suljettiin kuumentamalla liekissä. Ampulli pantiin räjähdysvarmaan putkeen, jota kuumentettiin sitten uunissa 1,5 - 2 tuntia 250 °C:ssa ja sitten
20 1 - 2 tuntia 225 °C:ssa. Yhtä koetta varten ampullia kuumentettiin sitten vielä lisäksi 200 °C:ssa tunti. Lopullinen lämpötila stabiloitiin ja se oli vaahdotuslämpötila. Vaahtoaminen initioitiin antamalla ampullille mekaaninen isku. Joissain kokeissa tästä oli tuloksena lasiampullin
25 rikkoutuminen. Kokeet suoritettiin käyttäen 200 pph vettä vaahdotusaineena, josta kaikesta oli tuloksena vähäisen vaahdon muodostuminen. Oli selvää, että pidemmät kuumentusajat saivat aikaan PPO:n täydellisemmän sulamisen ja paremman sekoittuvuuden vesivaahdotusaineen kanssa ja että
30 tästä oli tuloksena parempi vaahto. Kaikki vesivaahdotusaine ei liuennut ja sen vuoksi se kaikki ei kulunut. Kuitenkin arvioitiin, että noin 15 - 20 pph riitti hyvään vaahdotukseen.

Esimerkki 2

Käytettiin esimerkin 1 mukaista menetelmää eri polyeetterisulfonin (PES), jota valmistaa BASF Corp.,
Plastics Materials, Parsippany, NJ, ja polyfenyleenioksi-
5 din (PPO) seoksille. PES/PPO-seos painosuhteessa 1/1 edel-
lä esitetyllä tavalla valmistettuna tuotti vaahdon. Kui-
tenkin samanlainen 1/1-näyte ja PES/PPO-näyte painosuh-
teessa 9/1, jotka kuumennettiin ja sekoitettiin 270 -
300 °C:en lämpötiloissa, antoivat erinomaiset vaahdot.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä poly(aryylieetteri)vaahdon valmistamiseksi, jossa menetelmässä poly(aryylieetteri) plastifioidaan sulana, sulaan tuodaan paineessa vaahdotusainetta riittävästi virtaavan geelin muodostamiseksi, ja paine vapautetaan, jolloin virtaavasta geelistä muodostuu vaahdoto, t u n n e t t u siitä, että sulaan tuotu vaahdotusaine sisältää vettä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että paine vapautetaan suulakepuristamalla virtaava geeli suuttimen läpi alemmassa paineessa olevaan vyöhykkeeseen.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaahdotusaine sisältää lisäksi toisen vedettömän vaahdotusaineen.
4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että geelin muodostava seos on sekoitus vähintään kahdesta poly(aryylieetteristä).
5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että geelin muodostava seos on sekoitus vähintään yhdestä poly(aryylieetteristä) ja vähintään yhdestä muusta kuin poly(aryylieetteri)polymeeristä.
6. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaahdotusaine on vesi, jota on 1 - 300 pph, jossa pph tarkoittaa paino-osaa sataa polymeerin paino-osaa kohti.
7. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poly(aryylieetteri) on polyfenyleenioksidipolymeeri.
8. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaahdotusaineseos käsittää vettä ja toisena vaahdotusaineena hiilidioksidia.

9. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vaahdotusaineseos käsittää vettä ja toisena vaahdotusaineena tyyppää.

5 10. Vaahto, tunnettu siitä, että se on valmistettu jollain edeltävien patenttivaatimusten mukaisella menetelmällä.