



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **333855**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C08J 9/35 (2006.01)
C08J 9/228 (2006.01)
B29C 44/44 (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01)
C08L 25/08 (2006.01)
C08L 61/06 (2006.01)
E04C 2/292 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20033533	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2002.02.14 PCT/AU2002/00152
(22)	Inng.dag	2003.08.11	(85)	Videreføringsdag	2003.08.11
(24)	Løpedag	2002.02.14	(30)	Prioritet	2001.02.14, AU, 3091/01
(41)	Alm.tilgj	2003.10.08			
(45)	Meddelt	2013.09.30			
(73)	Innehaver	Styrophon International Pty Ltd, 17 Murray Road, Point Lonsdale, Vic 3225, Australia			
(72)	Oppfinner	Per Ingmar Quist, 3/7 Westley Street, Carrum, Vic 3197, Australia			
		Anthony Jacob John, 19 President Road, Saint Albans, Vic 3021, Australia			
(74)	Fullmektig	Acapo AS, Postboks 1880 Nordnes, 5817 BERGEN, Norge			

(54)	Benevnelse	Polymert komposittskum og fremgangsmåte for fremstilling derav, og anvendelse av samme i stålkledningsisolasjonspanel.
(56)	Anførte publikasjoner	US 4714715 A
(57)	Sammendrag	

Det beskrives et polymert komposittskum hvor den kontinuerlige fase er en oppskummer fenol/furanpolymer og den disperse fase er en oppskummet polystyrenpolymer. Komposittskummet har en foretrukket densitet i området 25- 50 kg/m³ og oppviser gode varmeisolerende- og brannherdige egenskaper. Fremgangsmåten til fremstilling av komposittene forholdsvis rimelig.

Teknisk område

Den foreliggende oppfinnelse vedrører polymere komposittskum som omfatter en kontinuerlig fase av en furanpolymer eller en fenol- og furanpolymer og en dispers fase av skummet polystyrenpolymer. Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte til fremstilling av en masse av polymert komposittskum, samt anvendelse av samme som en kjerne i et stålkledningsisolasjonspanel.

Bakgrunn for oppfinnelsen

Polymere skum er alminnelig til varme- og akustisk isolasjon for bygningskonstruksjon. Polymere skum, så som polystyrenskum, er alminnelig anvendt som en kjerne innsluttet mellom plater av stål for å danne isolasjonspaneler for kjølerom og fabrikker pga. deres utmerkede mekaniske egenskaper, høye isolasjonsverdi og lave kostnad. Det viktigste negative trekk ved disse isolasjonspaneler er deres store tilbøyelighet til å brenne og/eller smelte i en brann, noe som fører til tap av konstruksjonsmessig styrke. Fenol- og furanskum har på den annen side utmerkede brannherdighetsegenskaper, men er ikke i stand til å anvendes som kjernen i stålkledningspaneler pga. av sine dårlige mekaniske egenskaper. De er ekstremt stive og danner en lettsmuldrende overflate når de skjæres opp.

Et annet problem med fenol- og furanskum er oppnåelse av tilfredsstillende vedheft til stålplatene.

I Britisk Patentsøknad GB 20133209A beskrives en fremgangsmåte til utforming av paneler av en polykondenserbar harpiks. Oppfinnelsen ifølge denne publikasjon holder ekspansjonen eller skummingen av harpiksen adskilt fra polymerisasjonen eller polykondensasjonen derav. Dette betyr at ekspansjon foregår før polymerisasjon eller herding av harpiksen. Metoden krever ekstern oppvarming idet ekspansjon må finne sted før polymerisasjon. Materialet kan inneholde polystyrenperler. Men disse anvendes i ekspandert form idet polykondensasjonsreaksjonen foregår ved ca. 60°C, en temperatur som er for lav til å gjøre det mulig for polystyren-

perlene å ekspandere. For å ekspandere polystyrenperler er det nødvendig med temperaturer nært opptil polystyrenets mykningspunkt eller glassomvandlingstemperatur. Denne publikasjon har et komplisert oppvarmingsregime for å overvinne problemene som er forbundet med å ha tilknyttede herde/polymerisasjonsprosesser. Det er av denne årsak at skummingen og herdingen/polymerisasjonen av den polykondenserbare fase er adskilt, og hvorfor ekspanderte polystyrenperler anvendes.

10 Belgisk Patentsøknad BE 865001, ligner det ovenfor diskuterte Britiske Patent, idet komposittskummet fremstilles under anvendelse av ekspanderte polystyrenperler. Oppvarmingen i prosessen er begrenset til lavere temperaturer enn den som er nødvendig for deformasjon av polystyrenpartiklene.

Også i USSR Patentsøknad SU 585189 beskrives materialer som involverer anvendelsen av ekspanderte polystyrenperler.

I Tysk Patentsøknad DE 19910257 beskrives brannherdige polymerskum-materialer som inneholder 5-50 vekt% ekspanderbar grafitt. Materialene fremstilles ved tilsetning av den væskeformede blanding til en form og oppvarming ved hjelp av ekstern damp. I begge eksempler anvendes det ekspanderte polystyrenperler, og vektforholdet mellom fenolharpiks og polystyren er lavere enn 0,5.

25 US 4714715 beskriver et brannhemmende polystyren isolerende materiale som fremstilles fra ekspanderbart polystyren i blanding med fenol-formaldehyd eller melamin-formaldehyd harpiks. Harpiksen inneholder esemiddel og en surfaktant. Det isolerende materialet dannes fra harpiks-blandingen ved å påføre varme for å skumme harpiksen og herde den skummede harpiksen til en lukket cellestruktur.

Oppsummering av oppfinnelsen

35 Den foreliggende oppfinnelse vedrører polymert komposittskum som omfatter en kontinuerlig fase av en furanpolymer

eller en fenol- og furanpolymer og en dispers fase av skummet polystyrenpolymer, kjennetegnet ved at komposittskummet fremstilles ved omdanning av et væskeformet, skumbart materiale som omfatter 5-50 vekt% skumbare, uekspan-
5 derte polystyrenperler og 50-95 vekt% av en harpiks eller harpiksblanding valgt blant gruppen av en furanharpiks, en fenolharpiks og en furanharpiks, og en fenolharpiks og en furfurylalkohol; og en effektiv mengde av en syrekatalysator, hvor det omdannede, skumbare materialet oppnår
10 temperaturer som er tilstrekkelige til å polymerisere nevnte harpiks eller harpiksblanding og ekspandere polystyrenpolymeren uten behov for anvendelse av eksterne varme- eller energikilder.

Fortrinnsvis er vekt% polystyren i komposittskummet i
15 området 5-50, og mer foretrukket 10-40.

Fortrinnsvis har komposittskummet en densitet i området 25-200 kg/m³.

Fortrinnsvis har komposittskummet en densitet i området 25-50 kg/m³.

20 Fortrinnsvis har komposittskummet en densitet i området 50-200 kg/m³.

Ytterligere foretrukne utførelser av komposittskummet er angitt i underkravene 2 og 8, samt i underkravene 16-20.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører også anvendelse
25 av en polymert kompositt i samsvar med et av de foregående krav som en kjerne i et stålkledningsisolasjonspanel.

Ytterligere utførelser av denne anvendelse er angitt i underkravene 10 og 11.

Den foreliggende oppfinnelsen vedrører også en frem-
30 gangsmåte til fremstilling av en masse av polymert komposittskum som angitt over, kjennetegnet ved at et væskeformet, skumbart materiale som omfatter 5-50 vekt% skumbare polystyrenperler og 50-95 vekt% av en fenol og/eller furanharpiks og en effektiv mengde av en syrekatalysator til-
35 settes til en midlertidig form med massens form, og at den midlertidige form fjernes etter at det væskeformede

materialet begynner å ekspandere, hvor det skumbare materialet oppnår temperaturer som er tilstrekkelige til å polymerisere fenol og/eller furanharpiksen og ekspandere polystyrenpolymeren uten behov for anvendelse av eksterne
5 varme- eller energikilder.

Ytterligere utførelser av fremgangsmåten er angitt i underkravene 13-15.

Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

10 Harpiksene som er egnet for denne oppfinnelse er syntetiske, varmeherdende harpikser. De kan fremstilles f.eks. ved kondensasjon av fenol, substituerte fenoler, eller furfurylalkohol med aldehyder, så som formaldehyd, acetaldehyd og furfural. Men slik fagfolk på området vil forstå, kan
15 fenol erstattes, helt eller delvis, av andre substanser med fenollignende kjemi, så som substituerte fenoler, kresol- eller naturlige fenolforbindelser, så som lignin eller tannin. Spesielt er tannin en reaktiv substans som kan anvendes i betydelige mengder som en rimelig harpiks-
20 ekstender i oppfinnelsen. Furfuryl kan erstattes med andre reaktive forbindelser som inneholder furanmolekylstrukturen, dvs. en ring dannet av 4 karbon- og 1 oksygenatom. Ringen kan ha 0, 1, eller 2 dobbeltbindinger, fortrinnsvis 2, idet dette gjør forbindelsen mer reaktiv og mer sann-
25 synlig vil danne en forkullet masse når den eksponeres for høy temperatur. Formaldehyd kan erstattes med andre aldehyder, men disse er generelt mer kostbare og mindre reaktive, og derfor ikke foretrukne. Fenol-formaldehydharpikser utgjør hovedklassen av fenolharpikser som er egnet for
30 foreliggende oppfinnelse. De fremstilles vanligvis ved omsetning av fenol med vandig, 37-50% formaldehyd ved 50-100°C i nærvær av en basisk katalysator.

Fenolharpiksene som er mest anvendelige i foreliggende oppfinnelse benevnes fenol-aldehydharpikser og inneholder
35 vanligvis 1 fenol- og 1 aldehydbestanddel. 2 generelle

typer fenolharpikser som er velkjente på området er novolakene og resolene.

Som generell regel fremstilles væskeformede resolharpikser ved omsetning av én eller flere fenoler med et overskudd av ett eller flere aldehyder i vandig fase og i nærvær av en alkalisk katalysator. Overskuddet av aldehyd kan være lite eller stort avhengig av den typen harpiks som kreves.

Novolaker fremstilles vanligvis ved omsetning av overskuddsmengder av fenol med formaldehyd. Novolakharpiksmolekylet er oppbygget av dihydroksyfenylmetan som ved ytterligere tilsetning av formaldehyd og umiddelbar kondensasjon av alkoholgrupper som derved dannes med et annet fenolmolekyl, gir uforgrenede forbindelser med den generelle formel $H[C_6H_3(OH).CH_2]_n C_6H_4.OH$, og forgrenede polymerer hvor noen av benzenringene har 3 metylenbrobindinger under sure betingelser. Novolaker kan også fremstilles under alkaliske betingelser, og begge typer novolaker kan inkorporeres i en resol som fremstilles separat eller *in situ*, med det formål å fremstille fenolskum.

Betegnelsen fenol kan omfatte ikke bare fenol selv (som omfatter rent fenol og fenol av teknisk kvalitet), men også andre fenolforbindelser, så som resorkinol, kresol, xyleneol, klorfenol, bisfenol-A, α -naftol, β -naftol o.l., samt blandinger derav.

Furanharpikser defineres for formålet med denne oppfinnelse som væskeformede harpikser som inneholder minst 10 vekt% av forbindelser hvis molekylstruktur inneholder furanringen med 0, 1, eller 2 dobbeltbindinger, og som kan herdes med varme, eller ved tilsetning av en syrekatalysator under dannelsen av et varmeherdet faststoff.

Furanharpiksen inneholder fortrinnsvis litt furfurylalkohol, eller reaksjonsprodukter av furfurylalkohol, f.eks. de som er beskrevet i US-Patentskrift Nr 5.545.825.

Aldehyder for anvendelse i omsetning med de ovennevnte fenoler, eller furfurylalkohol inneholder vanligvis fra ca.

1-8 karbonatomer, fortrinnsvis fra ca. 1-3 karbonatomer. Spesifikke eksempler på aldehyder omfatter formaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, furfural, benzaldehyd o.l., samt blandinger derav. I sammenheng med foreliggende opp-
5 finnelse foretrekkes anvendelsen av formaldehyd. De mest vanlige kommersielt tilgjengelige former av formaldehyd omfatter formalin som vanligvis er en 30-52 vekt%, vandig løsning av formaldehyd i vann; paraformaldehyd, som er en fast, uforgrenet polymer av formaldehyd, samt trioksan som
10 er en fast, syklisk tripolymer av formaldehyd. De ovenfor angitte- og andre kilder for formaldehyd for omsetning med fenol eller furfurylalkohol er ment å være omfattet her når betegnelsen formaldehyd benyttes.

Overflateaktive stoffer kan anvendes og velges blant
15 ethvert egnet stabiliserende middel som er anvendelig for stabilisering av væskeformede fenyl-aldehydharpiksskum. Det overflateaktive stoff kan være anionisk, kationisk, non-ionisk, eller amfoterisk. Hovedbegrensninger er at det ikke må hemme skummingsprosessen. Et stort antall egnede over-
20 flateaktive stoffer er kjent og beskrevet i tallrike publikasjoner. Vanlig anvendte overflateaktive stoffer omfatter silikonoverflateaktive stoffer, så som siloksan-oksyalen-kopolymerer og organiske overflateaktive stoffer, så som polyetere og polyalkoholer, inklusiv deres kon-
25 densasjonsprodukter og alkylenoksider, så som metylenoksider og propylenoksider, med alkylfenoler, fettsyrer, alkylsilaner og silikoner. Spesifikke eksempler omfatter polyoksyetylen-oktadecylfenol, polyoksyetylen-decylfenolsulfat, polyoksyetylen-dodecylfenol, polyoksyetylen-oktylfenol,
30 polyoksyetylen-linolsyre-ester, polyoksyetylenstearinsyre-ester, polyoksyetylen-sorbitan-monolaurat, og polyoksyetylen-sorbitan-tristearat.

Mengden av overflateaktivt stoff som anvendes er vanligvis ikke kritisk, idet små mengder, 1 vekt% eller
35 mindre av harpiksen, ofte resulterer i en vesentlig minskning av harpiksens overflatespenning.

Typiske esemidler som kan anvendes ved fremstilling av fenol- eller furanskumbestanddelen i foreliggende oppfinnelse omfatter fysikalske og kjemiske esemidler, samt mekaniske eseteknikker. I en foretrukket utførelsesform er esemidlet vannet i harpiksen, som enten foreligger i harpiksen som er fremstilt, eller som dannes i herdeprosessen. Selv om det foretrekkes, er det ikke essensielt at fenolharpiksen eller furanharpiksen er skumbar. Men av kostnadsårsaker og termiske egenskaper foretrekkes det at fenolharpiksen eller furanharpiksen er skumbar.

Typiske syrekatalysatorer omfatter fosforsyre, alkan-sulfonsyrer, så som metansulfonsyre, saltsyre og svovelsyre, samt blandinger derav. Egnede syrer er de som anvendes på området for herding av fenolharpikser. De kjennetegnes vanligvis som sterke syrer. Katalysatorene kan også velges blant aromatiske sulfonsyrer, så som fenolsulfonsyre, benzensulfonsyre, toluensulfonsyre og xylensulfonsyre. Lewis-syrer, så som aluminiumklorid, kan også anvendes.

I de fleste tilfeller tilsettes syrekatalysatorer i mengder som er tilstrekkelige til å nedsette den væskeformede harpiksblandings start-pH til under 4, fortrinnsvis mellom 1,5 og 3,0. Mengden katalysator som trengs kan også bestemmes ved evaluering av de ønskede krentider og fasthetstider for reaksjonsblandingen. Generelt vil imidlertid konsentrasjonen av katalysator i skummingsreaksjonsblandingen variere mellom 5 og 20 vekt% av fenol/furanharpiks. Katalysatoren omdanner harpiksen til polymer.

Det væskeformede harpiksmaterialet må ha en egnet reaktivitet, noe som betyr at den må generere nok varme i en eksoterm kjemisk reaksjon til å forårsake at de ekspanderbare polystyrenperler ekspanderer. Denne ekspansjonsprosess vil vanligvis ikke foregå med mindre harpiksens temperatur når en temperatur på minst 80°C, fortrinnsvis minst 90°C, mest foretrukket minst 100°C.

Med å nå en spesiell temperatur etter katalyse, menes det at når 1000 g skumbar harpiks anbringes i en 10 l sylindrisk beholder med diameter 200 mm, nås nevnte temperatur etter katalyse. Dette trekk ved oppfinnelsen gir den
5 fordel at paneler kan fremstilles med forholdsvis enkelt og rimelig utstyr. Eksterne varmekilder, så som damp eller mikrobølger, er vanligvis ikke nødvendige. Men slike eksterne varmekilder kan benyttes til å fremstille materialene ifølge oppfinnelsen.

10 Tilsetningsmidler som øker varmen som genereres av den katalyserte harpiks kan med fordel tilsettes, f.eks. furfurylalkohol eller peroksider, fortrinnsvis hydrogenperoksid pga. dets høye reaktivitet og lave pris. Det vil forstås at anvendelsen av slike tilsetningsmidler må tas i betraktning
15 for om en harpiks er egnet når det gjelder å tilfredsstille eksotermtesten.

Andre tilsetningsmidler kan innleires, så som de som er beskrevet i kjente skum, for å bedre en spesiell fysiskalsk egenskap eller minske kostnader. F.eks. kan brannhemmende midler som f.eks. inneholder klor, brom, bor, fosfor eller ammoniakk, særlig ammoniumfosfat, tilsettes for å
20 bedre brannherdighet. Ekspanderbar grafitt kan vanligvis også anvendes, f.eks. slik som beskrevet i DE 19910257A1. Grafitten ekspanderer når den utsettes for høye temperaturer som påtreffes i en brann. I den samme patentsøknad beskrives også anvendelsen av esende tilsetningsmidler, f.eks. en blanding av melamin, en PVA-kopolymer, pentaerytritol og ammoniumfosfat. Disse og andre tilsetningsmidler med lignende effekt kan innleires i materialene ifølge opp-
25 finnelsen. Rimelige fyllstoffer, så som perlitt, flygeaske og vermikulitt kan også tilsettes for å senke kostnad. Slike fyllstoffer kan også være gunstige ved at de kan funksjonere som kjernedannende midler som reduserer harpiksskumbestanddelens gjennomsnittlige cellestørrelse.
30 Urea, melamin og andre nitrogenholdige forbindelser som er i stand til å reagere likt med fenol og furfuryl-alkohol,

med aldehyder i en 2-trinnsreaksjon som er kjent på området som addisjon etterfulgt av kondensasjon, kan også anvendes i seg selv eller som reaksjonsprodukter med aldehyder, fortrinnsvis formaldehyd, for å erstatte litt av fenol- eller furanharpiksene. Nøytraliserende midler kan tilsettes til den skumbare blanding, så som langsomt løsende salter, så som vannfri boraks. Fremgangsmåter er beskrevet i US-Patentskrift nr. 4.122.045.

Polystyrenpolymeren som er egnet for foreliggende oppfinnelse omfatter styrenpolymerer som er alminnelig anvendt for fremstilling av polystyrenperler, som skal blåses opp for å danne polystyrenskumperler. Slik som anvendelse av styren som den eneste monomer, kan andre addisjonspolymeriserbare monomerer anvendes, og slike kopolymerer omfattes av betegnelsen polystyren i denne beskrivelse. Styren er alltid til stede som hovedbestanddelen i polystyrenpolymeren. Dessuten kan polystyrenpolymerer modifiseres ved tilsetning av brannhemmende midler. Foretrukne polystyrenperler inneholder flammehemmende midler, så som perler levert av Huntsmann under handelsnavnet «Spacel» 4940, og «Spacel» 7740.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører anvendelsen av uekspanderte polystyrenperler. Dette muliggjør inkorporering av høye nivåer av polystyren i det endelige komposittskum pga. at de væskeformede materialers rheologi og flytegenskaper er mye mer medgjørlike. Dersom ekspanderte polystyrenperler ble anvendt, ville bare forholdsvis lave nivåer av polystyren kunne innleires i komposittskummet når en hellbar blanding anvendes.

Det foretrukne esemiddel og den foretrukne teknikk for polystyren omfatter anvendelse av væskeformede, fysikalske esemidler hvor midlene er flyktige væsker som danner en oppblåsende gass ved fordampning av esemidlet, eller ved dekomponering av esemidlet under den eksoterme reaksjonen.

Tallrike esemidler som er egnet for anvendelse i sammenheng med foreliggende oppfinnelse, er velkjente på

området. Ideelt bør esemidlet være en væske som har et kokepunkt ved et atmosfærisk trykk på mellom -50°C og 100°C , mer foretrukket mellom 0°C og 50°C .

Eksempler på flyktige esemidler omfatter organiske forbindelser, så som hydrokarboner, halogenerte hydrokarboner, alkoholer, ketoner og etere. Spesifikke eksempler på hydrokarbon-esemidler omfatter propan, pentan, isopentan og heksan. Pentan er det foretrukne esemiddel.

Esemidlene anvendes i en mengde som er tilstrekkelig til å gi det resulterende polystyrenskum den ønskede densitet. I foreliggende oppfinnelse har det vist seg særlig nyttig å anvende ekspanderbare polystyrenperler som ekspanderer til en densitet på ca. $13\text{--}20\text{ kg/m}^3$ når de blåses opp konvensjonelt med damp i en 1-trinnsprosess. I denne beskrivelse og i overensstemmelse med industripraksis refererer denne densitet til densiteten av pakkede, ekspanderte perler av polystyren. For å ta hensyn til pakningsvolum er disse ekspanderte perlers aktuelle densitet ca. 50% høyere, dvs. ca. $20\text{--}30\text{ kg/m}^3$. I oppfinnelsen er fenolskumfasens densitet fortrinnsvis minst 2 ganger densiteten til polystyrenskummet, og ved angivelse av dette forhold refereres det til de 2 fasers aktuelle densiteter. Fenolskum med lavere densitet gir fordelene med lavere kostnad, men dårligere mekaniske egenskaper. For isolasjonspaneler med generelt formål, gir skum i densitetsområdet $25\text{--}50\text{ kg/m}^3$ normalt adekvat styrke, men også lavere densiteter kan være anvendelige. For anvendelser som krever maksimal brannherdighet og/eller konstruksjonsmessig fasthet, kan høyere densitet være foretrukket, f.eks. $50\text{--}200\text{ kg/m}^3$ eller høyere.

De innbyrdes vektandeler av polystyrenpolymerfasten og fenol/furanpolymerfasen er viktige for oppfinnelsen. I denne beskrivelse beregnes de innbyrdes andeler ved henvisning til det væskeformede skumbare materialets sammensetning. Når disse beregninger gjøres, omfatter fenol/

furanfasen alle tilsetningsmidler, så som katalysatorer, fyllstoffer, vann, overflateaktive stoffer og brannhemmende midler og utelukker bare polystyrenperlene. Det vil forstås at de aktuelle innbyrdes vektandeler av polystyrenpolymer-
5 fasen og fenol/furanpolymerfasen i komposittskummet kan variere litt fra de innbyrdes vektandeler som beregnes slik som angitt ovenfor. Disse forskjeller kan det tas hensyn til ved tapet av flyktige bestanddeler. Men fremgangsmåten ovenfor benyttes for letthets skyld.

10 Et trekk ved foreliggende oppfinnelse som adskiller den fra andre stive skum, så som fenol, polyuretan og ekspandert polystyren (EPS) er evnen til før-esings-skumblanding å bibeholde et «minne» om dens form, og danne en ferdig, fullt ekspandert gjenstand med omtrent samme form
15 som den skumbare før-esingsblanding. «Den samme form» betyr at forhold lengde:bredde:høyde er omtrent det samme for det ferdige, ekspanderte skum, som for før-esings-blandingen. Et meget fordelaktig trekk ved dette «minnet» om før-esingsformen er det faktum at skummet kan fremstilles med
20 ekstremt enkelt, og dermed rimelig utstyr. F.eks. kan en pappkasse, slik som anvendt for emballering, anvendes som en midlertidig form for å fremstille blokker av kommersiell størrelse. I et slikt tilfelle bør kassens 4 vertikale hjørner være slisset opp for å muliggjøre utbretting av
25 alle vertikale sider slik at de blir horisontale og hviler på gulvet. Kassens 4 sider bør holdes i en vertikal stilling (dvs. danne en kasse) bare lenge nok til å muliggjøre helling av den skumbare blanding inn i kassen, og begynne esingen eller ekspansjonen.

30 Etter starten på esingen kan kassens 4 vertikale sider brettes ut slik at de blir horisontale, noe som gjør det mulig for skummet å ekspandere i alle 3 dimensjoner, mens det bibeholder omtrent utgangsformen, dvs. forholdet lengde:bredde:høyde. Anvendelsen av denne demonterbare,
35 eller sammenleggbare kasse eller form er et eksempel på anvendelsen av en midlertidig form. Andre eksempler på

midlertidige former er trau som er dannet av sprø, eller smeltbare vegger. Etter at det skumbare materialet er begynt å utvikle varme, når det en temperatur eller et trykk hvor veggene smelter, blir svakere eller revner, slik

5 at det ekspanderbare oppskumbare materialet ikke lenger er begrenset av den midlertidige forms vegger. Når det ekspanderbare, oppskumbare materialet ikke lenger er avgrenset av veggene, betraktes veggene som fjernet. Fjerning av veggene kan oppnås ved smelting eller bryting, samt ved

10 fysisk inngripen av en operatør. Den demonterbare, eller sammenleggbare kasses vegger kan alternativt holdes i den form som avgrenser formen ved hjelp av smeltbare holdeorganer. Når det skumbare materialet utvikler varme og ekspanderer, når det en forutbestemt temperatur som forårsaker

15 at holdeorganene brister, og formens vegger faller utover, noe som gjør det mulig for den ekspanderende masse å ikke bli avgrenset. En midlertidig form, dvs. en anordning som avgrenser det katalyserte, væskeformede, skumbare materialet romlig bare inntil ekspansjonen starter, kan også

20 med fordel anvendes i kontinuerlige linjer, f.eks. i fremstillingen av kontinuerlige blokker. I dette tilfellet kan den midlertidige form dannes ved f.eks. å brette mekanisk papir som mates av en rulle til en traulignende form som avgrenser en passende mengde av det katalyserte, væske-

25 formede materialet bare lenge nok for ekspansjonen til å starte.

I en variant av prosessen ovenfor kan den midlertidige form som inneholder det katalyserte, væskeformede, skumbare materialet anbringes i en andre eller ytre form. Denne ytre

30 form kan være åpen på én flate, eller totalt innesluttet. Det har vist seg at ved anvendelse av en midlertidig form inne i en ytre form, er komposittskummets endelige flater jevnere og mer reproducerbare, og krever derved mindre trimming.

35 Det er bemerkelsesverdig at ved å benytte denne enkle metode, som gjør det mulig for mesteparten av ekspansjonen

av skummet å foregå uten noen romlige begrensninger, kan blokker av kommersiell anvendelig størrelse fremstilles, dvs. på over 1 m³. Dette er i motsetning til andre plastblokkskum som krever romlig begrensning i minst 2 dimensjoner (fenol- og polyuretanskum) og ofte 3 dimensjoner (ekspandert polystyrenskum EPS). I tilfellet ekspandert polystyrenskum (EPS), er det i tillegg et krav om en ekstern tilførsel av dampundertrykk, noe som øker kompleksiteten og kostnaden for produksjonsutstyret.

Selv om den ovenfor beskrevne enkle metode kan benyttes til fremstilling av blokker av skum ifølge oppfinnelsen, kan skummet også fremstilles i et avgrenset rom under forutsetning av at formen er sterk nok til å motstå trykket som utøves av det ekspanderende skum. Skummet ifølge oppfinnelsen kan også produseres i kontinuerlige linjer. Én av de vesentlige fordeler ved oppfinnelsen er at eksterne varme- eller energikilder ikke er nødvendige. Det er overraskende at det kan fremstilles komposittskum hvor den eksoterme reaksjonsvarme fra polymerisasjonen av én polymer fase kan anvendes til å skumme ikke bare denne fase, men også den andre polymerfase. Dette er en motsetning til kjent teknikk som er diskutert ovenfor, hvor skillingen av disse roller anses for å være essensiell. I følge kjent teknikk anvendes det generelt ekspanderte polystyrenperler, og det baseres på at ekstern varme anvendes. Oppfinnelsen vil ytterligere beskrives under henvisning til foretrukne utførelsesformer i de etterfølgende eksempler.

Eksempel 1

En skumbar blanding ble fremstilt under anvendelse av følgende formulering, hvor perlitt ble innleiret som et kjernedannende middel for å medvirke ved skummingen av fenolharpiksen:

Fenolharpiks, kval. IL1737 eks. Huntsmann	1000 g
Polystyrenperler, kval. «Spacel»4940 eks. Huntsmann	200 g
Furfurylalkohol	100 g

«Teric»C12 (overflateaktivt stoff)

	eks. Huntsmann	40 g
	Perlitt	10 g
	75% fenolsulfonsyre	140 g
5	85% fosforsyre	60 g
	} Forblanding	

I et 10 l spann ble alle bestanddelene ovenfor med unntak av syreblandingen blandet sammen, og oppvarmet til 30°C. Syrekatalysatorblandingen ble tilsatt, og hele blandingen ble omrørt kraftig i 30 sek. I løpet av mindre enn 1 min. begynte den væskeformede blanding å ekspandere hurtig, og blandingens temperatur nådde 100°C. I løpet av et kort tidsrom ble det dannet et plastisk legeme av skum, med et omtrentlig volum på 9 l. Samme dag ble en prøve skåret av skummet, veid og målt og funnet å ha en densitet på 151 kg/m³. Ekspanderte polystyrenperler var klart synlige på alle skårede flater, med en diameter for det meste i området fra 1-2 mm. Den estimerte gjennomsnittsstørrelse var 1,5 mm, noe som tilsvarte et volum på 1,8 mm³. Idet de uekspanderte polystyrenperlernes gjennomsnittlige volum bare var ca. 0,05 mm³, var den gjennomsnittlige ekspansjon 36 ganger det opprinnelige volum. Idet de uekspanderte polystyrenperlernes spesifikke densitet var 1000 kg/m³, ble de ekspanderte perlernes gjennomsnittlige densitet beregnet til å være 28 kg/m³. Idet vekt%-andelen av polystyren i blandingen var 200 g:1550 g=13% følger det at vektkomponenten av polystyren vil være 13% av 150 kg/m³=20 kg. Vekt%-andelen av fenol/furanpolymerfasen ble beregnet til å være 87%. Idet de ekspanderte polystyrenperlernes gjennomsnittlige spesifikke densitet tidligere var beregnet til å være 28 kg/m³, vil vekten 20 kg pr. m³ representerer et volum på 20:28 m³=0,71 m³, en volumfraksjon på 71%.

Den skårede skumflate var ikke lettsmuldrende slik som hos kjente fenolskum, likevel ville skummet ikke smelte og

brenne slik som polystyrenskum når det ble utsatt for en flamme.

Eksempel 2

5 Dette eksempel viser virkningen av høyere polystyren-innhold. En skumbar blanding under anvendelse av følgende formulering:

	Fenolharpiks, kval. IL-1737 eks. Huntsmann	1000 g
	Polystyrenperler, kval. «Spacel»4940 eks.Huntsmann	400 g
10	Furfurylalkohol	100 g
	«Teric»C12 (overflateaktivt stoff)	
	eks. Huntsmann	40 g
	Perlitt	10 g
	75% fenolsulfonsyre	140 g
15	85% fosforsyre	60 g
	} Forblanding	

I et 10 l spann ble alle bestanddelene ovenfor med unntak av syreblandingen, blandet sammen og oppvarmet til
 20 30°C. Syrekatalysatorblandingen ble tilsatt, og hele blandingen ble omrørt kraftig i 30 sek. I løpet av mindre enn 1 min. begynte væskeblandingen å ekspandere hurtig, og blandingens temperatur nådde 100°C. I løpet av et kort tidsrom ble det dannet et plastisk legeme av skum med et omtrentlig
 25 volum på 14 l. En prøve ble skåret av skummet samme dag, veid og målt og funnet å ha en densitet på 98 kg/m³. Tallrike ekspanderte polystyrenperler var klart synlige på alle skårede flater, og hadde en diameter for det meste i området fra 1-2 mm med et estimert gjennomsnitt på 1,5 mm.

30 Vekt%-andelen av polystyren i blandingen ble beregnet til å være 23% og volum%-andelen å være 81%. Vekt%-andelen av fenol/furanpolymer ble beregnet til å være 77%.

Den skårede skumflate var ikke lettsmuldrende slik som hos kjente fenolskum, likevel ville skummet ikke smelte og
 35 brenne slik som polystyrenskum når det ble utsatt for en flamme.

Eksempel 3

Dette eksempel viser virkningen av et høyere nivå furfurylalkohol, som resulterer i mer ekspansjon og derved et skum med lavere densitet. Dette eksempel viser også an-
 5 vendelsen av en furanharpiks.

	Fenolharpiks, kval. IL-1737 eks. Huntsmann	1000 g
	Polystyrenperler, kval.«Spacel»4940 eks.Huntsmann	400 g
	Furfurylalkohol	150 g
10	«Teric»C12 (overflateaktivt stoff)	
	eks. Huntsmann	40 g
	Perlitt	10 g
	75% fenolsulfonsyre	140 g
	} Forblanding	
15	85% fosforsyre	60 g

I et 10 l spann ble harpiksen, polystyrenperlene, furfurylalkohol, «Teric»C12 og perlitt blandet, og blandingen oppvarmet til 30°C. Syrekatalysatorblandingen ble deretter
 20 tilsatt, og hele blandingen ble omrørt kraftig i 30 sek. I løpet av mindre enn 1 min. begynte den væskeformede blanding å ekspandere hurtig, og blandingens temperatur økte til 103°C. I løpet av et kort tidsrom ble et plastisk legeme av skum dannet med et omtrentlig volum på 20 l.

25 En prøve ble skåret av skummet samme dag, veid og målt og funnet å ha en densitet på 74 kg/m³. 4 uker senere ble prøven veid igjen, noe som viste et vekttap på 10% som tilsvarte en fullt utviklet densitet på 67 kg/m³. Det er sannsynlig at vekttapet for det meste bestod av overskuddsfuktighet og eventuelt pentan-esemidlet i polystyrenperlene.
 30 Ekspanderte polystyrenperler var klart synlige på alle skårede flater, og hadde en diameter for det meste i området fra 1,0-2,5 mm med en estimert gjennomsnittsstørrelse på 1,5 mm, noe som tilsvarte et volum på 1,8 mm³. Idet de
 35 uekspanderte polystyrenperlers gjennomsnittlige volum bare var 0,05 mm³, var den gjennomsnittlige ekspansjon 36 ganger

det opprinnelige volum. Idet de uekspanderte polystyren-
 perlers spesifikke densitet var 1000 kg/m^3 , ble således de
 ekspanderte perlers gjennomsnittlige spesifikke densitet
 beregnet til å være 28 kg/m^3 . Idet vekt%-andelen polystyren
 5 i blandingen var $400 \text{ g}:1800 \text{ g}=22\%$, følger det at vektkompo-
 nenten av polystyren vil være 22% av 74 kg/m^3 . Idet de
 ekspanderte polystyrenperlers spesifikke densitet tidligere
 var beregnet til å være 28 kg/m^3 , vil vekten 16 kg repre-
 sentere et volum på $\frac{16}{28} = 0,57 \text{ m}^3$, dvs. en volumfraksjon
 10 $\frac{0,57}{0,57+0,43} = 57\%$.

Derved vil komposittskummet, uttrykt både i vekt% og
 volumforhold kunne beskrives som omfattende en polystyren-
 skumfase som representerer $22 \text{ vekt}\%$, men $57 \text{ volum}\%$, og en
 15 fenol/furanskumfase som representerer $78 \text{ vekt}\%$, men bare 43
 $\text{volum}\%$. Fenol/furanskumbestanddelen ble beregnet til å ha
 en spesifikk densitet på $\frac{0,78 \times 74}{0,43} \text{ kg/m}^3 = 134 \text{ kg/m}^3$ (før tap
 av flyktige bestanddeler ved aldring). I dette tilfellet
 20 viste fenol/furanskumbestanddelens densitet seg å være
 $\frac{134}{28} = 4,8$ ganger høyere enn polystyrenskummets densitet.

De skårede skumflater var ikke lettsmuldrende slik som
 kjente fenolskum, likevel ville skummet ikke smelte og
 25 brenne slik som polystyrenskum når det ble utsatt for en
 flamme. Dette er overraskende, tatt i betraktning at ca. $\frac{3}{4}$
 av komposittskummets volum bestod av polystyrenskum, som i
 seg selv umiddelbart smelter og brenner når det utsettes
 for en flamme.

30 **Eksempel 4**

Dette eksempel viser at det er mulig å skumme en
 fenolharpiks uten nærvær av et overflateaktivt stoff.

Fenolharpiks «Cascophen»PA 2027 eks. Borden	1000 g
35 «Spacel»4940 eks. Huntsmann	600 g
75% fenolsulfonsyre	80 g

}Forblanding

85% fosforsyre 60 g

I en 10 l spann ble harpiksen og polystyrenperlene
 5 blandet og oppvarmet til 30°C. Syrekatalysatorblandingen
 ble tilsatt, og hele blandingen omrørt kraftig i 30 sek. I
 løpet av 1 min. begynte den væskeformede blanding å eks-
 pandere hurtig, og blandingens temperatur økte til 102°C. I
 løpet av et kort tidsrom ble det dannet et plastisk legeme
 10 av skum med et omtrentlig volum på 22 l. En prøve ble
 skåret av skummet, veid og målt og funnet å ha en densitet
 på 61 kg/m³. 4 uker senere ble prøven veid igjen og viste
 et vekttap på 10%, noe som tilsvarte en fullt utviklet
 densitet på 55 kg/m³. Det er sannsynlig at vekttapet for
 15 det meste ble utgjort av overskuddsfuktighet og eventuelt
 pentan-esemidlet i polystyrenperlene.

Ekspanderte polystyrenperler var klart synlige på alle
 skårede flater, og hadde en diameter for det meste i om-
 rådet fra 1,0-2,5 mm. Den estimerte gjennomsnittsstørrelse
 20 var 1,5 mm, noe som tilsvarte et volum på 1,8 mm³. Idet de
 uekspanderte polystyrenperlers gjennomsnittsvolum bare var
 0,05 mm³, var den gjennomsnittlige ekspansjon 36 ganger det
 opprinnelige volum. Idet de uekspanderte polystyrenperlers
 spesifikke densitet var 1000 kg/m³, ble derved de ekspan-
 25 derte perlers spesifikke densitet beregnet til å være 28
 kg/m³. Idet vekt%-andelen av polystyren i blandingen var
 600 g:1740 g=34%, følger det at vektkomponenten av poly-
 styren vil være 34% av 61 kg/m³=21 kg/m³. Idet de ekspan-
 derte polystyrenperlers spesifikke densitet tidligere var
 30 beregnet til å være 28 kg/m³, vil vekten 21 kg representere
 et volum på $\frac{21}{28}=0,75$ m³, dvs. en volumfraksjon på 75%.

28

Uttrykt våde i vekt- og volumforhold, vil derved kom-
 posittskummet beskrives som at det omfatter en polystyren-
 35 skumfase som representerer 34 vekt%, men 75 volum%, og en
 fenolfase som representerer 66 vekt%, men bare 25 volum%.

Fenolskumbestanddelen ble beregnet til å ha en spesifikk densitet på $\frac{0,66 \times 61}{0,25} \text{ kg/m}^3 = 161 \text{ kg/m}^3$ (før tap av flyktige bestanddeler ved aldring).

Således ble i dette tilfellet fenolskumbestanddelens densitet funnet å være $\frac{161}{28} = 5,8$ ganger høyere enn polystyrenskummets densitet.

Den skårede skumflate var ikke lettsmuldrende som kjente fenolskum, likevel vil skummet ikke smelte og brenne som polystyrenskum når det utsettes for en flamme. Dette er overraskende i betraktning av at $\frac{3}{4}$ av komposittskummets volum ble utgjort av polystyrenskum som i seg selv umiddelbart smelter, og deretter brenner når det utsettes for en flamme.

15 Eksempel 5

Dette eksempel viser at fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan benyttes til å fremstille komposittskum med meget lav densitet, dvs. mindre enn 30 kg/m^3 .

20	Fenolharpiks, kval. IL1737 eks. Huntsmann	3000 g
	Furanharpiks, kval.«NBB»101 eks. Foseco	1200 g
	Polystyrenperler, kval.«Spacel»7740 eks. Huntsmann	3900 g
	Ammoniumfosfat	600 g
	50% svovelsyre	270 g
25	}Forblanding	
	81% fosforsyre	270 g
	50% hydrogenperoksid	60 g

I et 25 l spann foret med en plastpose ble fenolharpiksen, furanharpiksen og polystyrenperlene blandet sammen og oppvarmet til 31°C . Syrekatalysator-forblandingen ble tilsatt, og hele blandingen ble omrørt kraftig i 45 sek. Plastposen som inneholdt blandingen ble deretter trukket ut av spannet for å la skumekspansjonen finne sted uten stor ufrihet. Ekspansjonen var stort sett fullført på mindre enn 5 min. Etter 2 t ble prøver skåret ut og funnet å ha densitet på 25 kg/m^3 . Det er bemerkelsesverdig at selv ved

denne lave densitet var den skårede skumflate ikke lett-smuldrende slik som kjente fenolharpikser, likevel ville skummet ikke smelte og brenne slik som polystyrenskum når det ble utsatt for en flamme. Dette eksempel inneholder en

5 kommersielt tilgjengelig furanharpiks, et brannhemmende middel samt et peroksid, hvor det sistnevnte er et eksempel på tilsetningsmidler som øker den eksoterme varme som genereres av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 6

10 Dette eksempel viser evnen til skummet ifølge oppfinnelsen til å ha et «minne» om dets før-esingsform.

	Fenolharpiks, kval. IL1737 eks. Huntsmann	30000 g
	Furanharpiks, kval. NBB»101 eks. Foseco	6000 g
15	Polystyrenperler, kval.«Spacel»4940 eks. Huntsmann	15000 g
	Ammoniumfosfat	2700 g
	50% svovelsyre	2700 g
	}Forblanding	
	81% fosforsyre	2700 g

20

I en 100 l tønne ble fenolharpiksen, furanharpiks, ammoniumfosfat samt polystyrenperlene anbrakt, blandet og oppvarmet til 27°C. Syrekatalysator-forblandingen ble til-

satt, og hele blandingen ble omrørt kraftig i 40 sek., og

25 deretter helt i en pappkasse med størrelse 600x600x300 mm (lengde x bredde x høyde). Kassen var foret med en plast-folie, og alle 4 vertikale hjørner ble slisset opp, noe som gjorde det mulig å brette ut sidene til en horisontal stilling, dvs. hvilende på gulvet. Kassens 4 sider ble holdt i

30 en vertikal stilling (for å danne en kasse) inntil esingen startet, noe som inntrådte i løpet av mindre enn 1 min. Kassens sider fikk deretter være ustøttet, og ble hurtig skjøvet ut til en vertikal stilling av det ekspanderende skum. Det var bemerkelsesverdig at det ustøttede skum eks-

35 panderte i alle retninger, bibeholdt omtrent dets før-esingsform, og endte opp i en fullt ekspandert blokk med

størrelse 1,2 x 1,2 x 0,6 m, med nesten vertikale sider. En prøve av skummet ble skåret ut og funnet å ha en densitet på 42 kg/m³.

- Idet modifikasjoner innenfor rammen av oppfinnelsen
- 5 lett kan utføres av fagfolk på området, skal det forstås at oppfinnelsen ikke er begrenset til den spesielle utførelsesform som er beskrevet ved hjelp av eksemplene ovenfor.

P A T E N T K R A V.

5

1. Polymert komposittskum som omfatter en kontinuerlig fase av en furanpolymer eller en fenol- og furanpolymer og en dispers fase av skummet polystyrenpolymer, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at komposittskummet fremstilles
10 ved omdanning av et væskeformet, skumbart materiale som omfatter 5-50 vekt% skumbare, uekspanderte polystyrenperler og 50-95 vekt% av en harpiks eller harpiksblanding valgt blant gruppen av en furanharpiks, en fenolharpiks og en furanharpiks, og en fenolharpiks og en furfurylalkohol; og
15 en effektiv mengde av en syrekatalysator, hvor det omdannete, skumbare materialet oppnår temperaturer som er tilstrekkelige til å polymerisere nevnte harpiks eller harpiksblanding og ekspandere polystyrenpolymeren uten behov for anvendelse av eksterne varme- eller energikilder.

20

2. Polymert komposittskum i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at furanharpiksen inneholder furfurylalkohol eller reaksjonsprodukter av furfurylalkohol.

25

3. Polymert komposittskum i samsvar med krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at vekt% polystyrenpolymeren i komposittskummet er i området 5-50 vekt%.

30

4. Polymert komposittskum i samsvar med krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at vekt% polystyrenpolymeren i komposittskummet er 10-40 vekt%.

5. Polymert komposittskum i samsvar med et av kravene 1-
35 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at komposittskummet har en densitet i området 25-200 kg/m³.

6. Polymert komposittskum i samsvar med krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at komposittskummet har en densitet i området 25-50 kg/m³.
- 5
7. Polymert komposittskum i samsvar med krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at komposittskummet har en densitet i området 50-200 kg/m³.
- 10 8. Polymert komposittskum i samsvar med et av kravene 1-7, k a r a k t e r i s e r t v e d at furanharpiksen eller fenol- og furanharpiksen i den kontinuerlige fase er oppskummet.
- 15 9. Anvendelse av en polymert kompositt i samsvar med et av de foregående krav som en kjerne i et stålklednings-isolasjonspanel.
10. Anvendelse i samsvar med krav 9, hvor vektforholdet av
20 den kontinuerlige fase i forhold til den disperse fase er minst 1.
11. Anvendelse i samsvar med krav 9 eller 10, hvor furan-harpiksen eller fenol- og furanharpiksen er oppskummet.
- 25
12. Fremgangsmåte til fremstilling av en masse av polymert komposittskum ifølge et av kravene 1-8, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at et væskeformet, skumbart materiale som omfatter 5-50 vekt% skumbare polystyrenperler
30 og 50-95 vekt% av en fenol og/eller furanharpiks og en effektiv mengde av en syrekatalysator tilsettes til en midlertidig form med massens form, og at den midlertidige form fjernes etter at det væskeformede materialet begynner å ekspandere, hvor det skumbare materialet oppnår
35 temperaturer som er tilstrekkelige til å polymerisere fenol og/eller furanharpiksen og ekspandere polystyrenpolymeren

uten behov for anvendelse av eksterne varme- eller energikilder.

13. Fremgangsmåte i samsvar med krav 12, k a r a k -
5 t e r i s e r t v e d at fenol- og/eller furanharpiksen
blandes med furfurylalkohol.

14. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 10-12,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den midlertidige
10 form anbringes på en ytre form, hvor den ytre form
definerer komposittskummets form etter ekspansjon.

15. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 12-14,
k a r a k t e r i s e r t v e d at fenol- og/eller
15 furanharpiksen oppskummes.

16. Polymert komposittskum i samsvar med et av kravene
1-8, k a r a k t e r i s e r t v e d at det
katalyserte, skumbare materialet når minst 80°C.

20

17. Polymert komposittskum i samsvar med krav 16,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det katalyserte
skumbare materialet når minst 90°C.

25 18. Polymert komposittskum i samsvar med krav 17,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det katalyserte
skumbare materialet når minst 100°C.

19. Polymert komposittskum i samsvar med et av kravene
30 1-8, og 16-118 k a r a k t e r i s e r t v e d at det
inneholder et tilsetningsmiddel valgt blant brannhemmende
midler, ekspanderbar grafitt, esende tilsetningsmidler og
fyllstoffer.

35

20. Polymert komposittskum i samsvar med krav 19,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det brannhemmende
middel frigjør ammoniakkgass når det utsettes for brann.