CH 648 050 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 648 050 A5

(51) Int. Cl.⁴: C 08 J 9/14

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 6462/81

(22) Anmeldungsdatum: 08.10.1981

(30) Priorität(en): 09.10.1980 US 195457

(24) Patent erteilt: 28.02.1985

(45) Patentschrift veröffentlicht: 28.02.1985

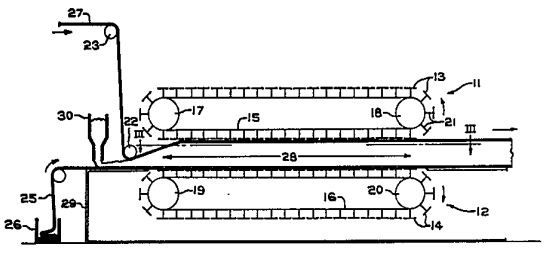
(73) Inhaber:
Koppers Company, Inc., Pittsburgh/PA (US)

(72) Erfinder:
Doerge, Herman P., Oakmont/PA (US)

(74) Vertreter:
Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich

(54) Verfahren zum Herstellen von Phenolschäumen unter Druck sowie nach diesem Verfahren hergestellte Schäume.

(57) Das Verfahren zum Herstellen von Phenolschäumen unter Druck dient insbesondere zur Herstellung von für Isolationszwecke geeigneten Phenolschäumen mit einem günstigen Ausgangs-K-Wert und guten Eigenschaften der K-Wertbeständigkeit über die Zeit. Das Verfahren besteht darin, dass eine schäumbare phenolische Resolharz aufweisende Zusammensetzung in ein, im wesentlichen geschlossenes Gefäss gebracht wird. Danach wird die Zusammensetzung in dem Gefäss schäumen gelassen, wobei ein Druck grösser als 14 kg/cm^2 auf der Aussenfläche des Schaumes in dem im wesentlichen geschlossenen Gefäss entsteht. Als geschlossenes Gefäss lassen sich Formen oder kontinuierlich beschickte Formförderbänder verwenden. Besonders vorteilhaft ist ein Manometerdruck von grösser als etwa 35 kg/cm^2. Die schaumbildende Zusammensetzung besteht bevorzugt aus einem phenolischen Resolharz, einem Blasmittel, einem oberflächenaktiven Mittel, Wasser und einer Katalysatorsäure. Halogenhaltige Blasmittel, insbesondere fluorhaltige Blasmittel sind bevorzugt.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Herstellen von Phenolschäumen unter Druck, dadurch gekennzeichnet, dass in einen im wesentlichen geschlossenen Behälter eine schäumbare phenolische Resolharz aufweisende Zusammensetzung eingebracht und die Zusammensetzung im Behälter schäumen gelassen wird, wobei sich ein Druck von über 14 kg/cm^2 auf der Aussenfläche des Schaumes in dem im wesentlichen geschlossenen Behälter entwickelt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zunächst unter umgebendem atmosphärischem Druck schäumen gelassen wird bis der Schaum im wesentlichen den geschlossenen Behälter füllt.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck, bestimmt als Manometerdruck, grösser als 35 kg/cm^2 ist.

4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die schäumbare phenolische Resolharz aufweisende Zusammensetzung ein phenolisches Resolharz, ein Blasmittel, ein oberflächenaktives Mittel, Wasser und eine Katalysatorsäure enthält.

5. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Blasmittel mindestens ein halogenhaltiges Blasmittel ist.

6. Verfahren nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das halogenhaltige Blasmittel ein fluorhaltiges Blasmittel ist.

7. Verfahren nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das halogenhaltige Blasmittel aus einer Mischung aus Trichlormonofluormethan und 1,2,3-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan besteht.

8. Verfahren nach einem der Patentansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das phenolische Resolharz ein Phenol-Aldehyd-Resolharz ist.

9. Verfahren nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Aldehyd des Phenol-Aldehyd-Resolharzes Formaldehyd, Paraformaldehyd oder eine Mischung aus diesen ist.

10. Nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 1 hergestellter Phenolschaum, dadurch gekennzeichnet, dass er bei Alterung bei Raumtemperatur einen K-Faktor bis zu 0,15 nach 10 Tagen und bis zu 0,22 nach 60 Tagen aufweist.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Phenolschäumen unter Druck sowie nach diesem Verfahren hergestellte Phenolschäume.

Die Verwendung von phenolischen Harzen für durchgehende Gussstücke, Formstücke und Überzugsfilme ist in der Überzugs- und Kunstharzindustrie allgemein bekannt. Ferner sind freischäumende Schäume, welche aus phenolischen Resolharzen hergestellt sind, ebenfalls bekannt. Obwohl die Verwendung von phenolischen Schäumen für eine mögliche Verwendung bei Wärmeisolationsaufgaben attraktiv erscheint, war eine derartige Verwendung bisher erheblich durch die allgemeinen unterlegenen Isolationseigenschaften bekannter phenolischer Schäume begrenzt, vergleicht man diese beispielsweise mit Polyurethanschäumen.

Die Wärmeisolationsfähigkeit eines geschäumten Materials kann allgemein durch die Wärmeleitfähigkeit oder den «K-Faktor» bewertet werden. Die Wärmeleitfähigkeit oder K-Faktor eines speziellen Isolationsmaterials wird entsprechend der ASTM-Methode C-518 Revised gemessen und dimensionsmässig als (BTU × Zoll)/(Stunde × Quadratfuss × °F) ausgedrückt. Je niedriger der K-Faktor ist, desto besser ist die Isolationsqualität des jeweiligen Isolationsmaterials. Hinzu kommt, dass je länger das Material, wie beispielsweise ein Isolationsschaum, einen niedrigen K-Faktor halten kann, desto besser ist der Isolationswirkungsgrad des Materials über die Zeit gesehen.

Allgemein bekannte Phenolschäume, die aus Zusammensetzungen von Phenol-Formaldehyd-Resolharzen, Katalysatorsäuren, oberflächenaktiven Mitteln und Blasmitteln hergestellt sind, weisen allgemein einen unannehmbaren ursprünglichen K-Faktor auf und eine Unfähigkeit, einen niedrigen K-Faktor über annehmbare Zeitspannen zu halten.

Obwohl die speziellen Gründe sowohl für den schlechten ursprünglichen K-Faktor wie für die Zunahme des K-Faktors über die Zeitspanne im grössten Masse unbekannt sind, wird angenommen, dass diese zumindest teilweise dem prozentualen Anteil geschlossener Zellen in dem Phenolschaum und der Fähigkeit der Zellwandungen, die nach aussen gerichtete Diffusion des in den Zellen eingeschlossenen, als Blasmittel verwendeten Gases sowie die nach innen gerichtete Diffusion von Luftbestandteilen in die Zellen zu verhindern zugerechnet werden können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von phenolischen Schäumen anzugeben, welche, wie aus der folgenden Beschreibung ersichtlich, wesentlich verbesserte Eigenschaften aufweisen.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist in Patentanspruch 1 definiert.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigt:

Figur 1a und 1b skizzenhafte, teilweise geschnittene Ansichten von im wesentlichen geschlossenen Formen,

Figur 2 eine skizzenhafte Seitenansicht einer Schaumformmaschine in Schnittdarstellung,

Figur 3 einen skizzenhaften Teilschnitt längs der Linie III–III von Figur 2,

Figur 4 eine skizzenhafte Querschnittsansicht längs der Linie IV–IV von Figur 3, und

Figur 5 eine skizzenhafte Schnittansicht längs der Linie V–V von Figur 4.

In den Zeichnungen bezeichnen gleiche Bezugszeichen entsprechende Teile.

Das Verfahren nach der Erfindung besteht darin, in ein im wesentlichen geschlossenes Gefäss eine schäumbare phenolische Resolharz-Zusammensetzung einzubringen und die Zusammensetzung in diesem Gefäss schäumen zu lassen, wobei ein Druck grösser als etwa 14 kg/cm^2 innerhalb des Gefässes erreicht wird. Dieser Druck wird auf der Oberfläche der Zusammensetzung gemessen, welche die Aussenfläche des Schaumes bildet, es wird jedoch angenommen, dass dieser Druck im wesentlichen gleichmässig durch das Gesamtvolumen der Zusammensetzung verteilt ist.

Bei einer Ausführungsform nach der Erfindung wird die schäumbare, phenolische Resolharzzusammensetzung in eine starre, im wesentlichen geschlossene Form eingebracht, wie sie beispielsweise in den Figuren 1a und 1b veranschaulicht ist, und zunächst unter im wesentlichen atmosphärischen Umgebungsdruck schäumen gelassen. Die Form 1 enthält allgemein Öffnungen 2, wie beispielsweise die engen Schlitze, wo die Teile der Form zusammengeklemmt sind. Während sich die schäumbare Zusammensetzung ausdehnt, um die Form zu füllen, werden diese Öffnungen durch die Zusammensetzung selbst verschlossen, während diese beim Aufsteigen die in der Form befindliche Luft verdrängt. Die phenolische schäumbare Zusammensetzung ist derartig formuliert, dass, wenn der Schaum sich ausgedehnt hat, um die Form zu füllen und abzudichten, er einen Druck auf die Wandungen der Form erzeugt, der über 14 kg/cm^2 liegt. Dieser Druck kann beispielsweise durch ein Druckmessgerät 3 gemessen werden, welches an einer Wandung der Form angebracht ist, wobei das Messgerät geeignet ist, auf einen Druck anzusprechen, der

in der Form vorherrscht, in dem beispielsweise eine flexible Membran 4 vorgesehen ist, wie sie in Figur 1a veranschaulicht ist oder in dem ein beweglicher Kolben 8 vorgesehen ist, wie er in Figur 1b veranschaulicht ist, der in Berührung mit dem in der Form enthaltenen Schaum steht. Der durch den in der Form enthaltenen Schaum erzeugte Druck liegt über 14 kg/cm^2, typischerweise über etwa 35 kg/cm^2 und vorzugsweise über etwa 42 kg/cm^2 Manometerdruck.

Bei einer anderen Ausführungsform nach der Erfindung, bei welcher eine kontinuierliche Herstelltechnik zur Anwendung gelangt, wird der phenolische Resolharzschaum unter Druck in einer Maschine einer Bauart hergestellt, wie sie schematisch in Figur 2 veranschaulicht ist. Die schäumbare Zusammensetzung wird auf ein unteres Abdeckmaterial 25 wie beispielsweise Pappe oder dergleichen mit einer dünnen Schicht Aluminium darauf, einer Glasmatte, einem starren Substrat wie Hartpapier oder eine Vinylhaut, aufgebracht, wobei das Material aus einem Behälter 26 austritt und sich längs eines Tisches 29 mittels eines unteren Förderers 12 bewegt. Die schäumbare Zusammensetzung wird mittels einer Verteilereinrichtung 30 aufgebracht, welche sich in einer Hin- und Herbewegung quer zur Bewegungsrichtung des unteren Abdeckmaterials 25 bewegt, wobei jedoch auch irgendwelche anderen zweckdienlichen Einrichtungen zur gleichmässigen Verteilung der Zusammensetzung wie beispielsweise Mehrfachmischköpfe verwendet werden können.

Während die schäumbare Zusammensetzung stromabwärts bewegt wird, beginnt sie aufzuschäumen und gelangt in Berührung mit einem oberen Abdeckmaterial 27, welches mittels Walzen 22 und 23 in den Bereich geleitet wird, wo die schäumbare Zusammensetzung in einem sehr frühen Zustand der Ausdehnung befindlich ist. Während die schäumbare Zusammensetzung beginnt, sich anfänglich im wesentlichen unter umgebenden atmosphärischem Druck auszudehnen, wird sie in eine Aushärthöhlung 28 getragen, welche durch den unteren Teil eines oberen Förderers 11 und den oberen Teil des unteren Förderers 12 und zwei feststehende starre Seitenwandungen gebildet ist, welche in Figur 2 nicht veranschaulicht sind, sondern als 41 und 42 aus Figur 3 ersichtlich sind. Die Dicke des Schaumes wird durch die Entfernung des oberen Förderers 11 von dem unteren Förderer 12 festgelegt. Der obere Förderer 12 kann durch irgendwelche zweckdienliche Hubeinrichtungen (nicht dargestellt) senkrecht bezüglich des unteren Förderers 12 bewegt werden, welcher selbst nicht angehoben oder abgesenkt werden kann. Wenn der obere Förderer 11 angehoben oder abgesenkt wird, bewegt er sich zwischen den feststehenden starren Seitenwandungen 41 und 42, wie dies in Figur 3 veranschaulicht ist, wobei diese Wandungen unmittelbar an den Seiten des oberen Förderers 11 liegt. Die Oberflächen der Förderer, welche mit dem oberen und unteren Abdeckmaterial in Berührung stehen, bestehen aus einer Vielzahl von Druckplatten 13 und 14, die mittels starrer Befestigungseinrichtungen 21 an den Förderern befestigt sind. Die Druckplatten sind allgemein durch Heissluft erwärmt, welche mittels in den Zeichnungen nicht dargestellten Luftleitungen in den oberen und unteren Förderer eingeführt und in diesen im Kreislauf geführt wird.

Gleichzeitig mit den oberen und unteren Abdeckpapieren können seitliche Papiere 43 und 44 wie in Figur 3 veranschaulicht, welche ein Schaumtrennmittel oder Material enthalten, wie beispielsweise ein Dünnfilm aus Polyethylen, in die Aushärthöhlung mittels Walzen 45 und 46 und Vorrichtungen wie beispielsweise Führungsstangen 47 und 50 in die Aushärthöhlung eingeführt werden. Jede der Führungsstangen ist unmittelbar vor der Aushärthöhlung 28 derart angeordnet, dass die Seitenabdeckpapiere 43 und 44, ehe sie mit den Seitenwandungen 41 und 42 in Berührung gelangen, das obere und untere Abdeckmaterial überlappen, wie dies beispielsweise in Figur 4 veranschaulicht ist. Wenn dann die seitlichen Abdeckpapiere 43 und 44 mit den Seitenwandungen 41 und 42 in Berührung gelangen, werden sie, wie in Figur 5 veranschaulicht, abgeplattet.

Wenn sich der Schaum ausgedehnt hat und den Querschnitt der Aushärthöhlung führt, wird eine weitere Ausdehnung beispielsweise durch die Druckplatten 13 und 14 wie in Figur 2 veranschaulicht, und die Seitenwandungen 41 und 42 wie in Figur 3 veranschaulicht, verhindert, so dass durch den Schaum auf die Druckplatten und die Seitenwandungen Druck in einer Grösse ausgeübt wird, wie er für die Durchführung der vorliegenden Erfindung zweckdienlich ist und welcher über 14 kg/cm^2, typischerweise über 35 kg/cm^2 und vorzugsweise über 42 kg/cm^2 liegt.

Bei der praktischen Durchführung der Erfindung können die Verfahrensparameter, wie beispielsweise die Mengen der Bestandteile der schäumbaren Zusammensetzung, die Strömungsgeschwindigkeit und Menge der Zusammensetzung von der Verteilereinrichtung, die Temperatur der im Kreislauf innerhalb der Förderer bewegten Luft und die Geschwindigkeit der Förderer in weiten Grenzen geändert werden, derart, dass der Druck, welcher innerhalb der Aushärthöhlung auf der Aussenfläche des Schaumes erzeugt wird, in den erwünschten Grenzen liegt.

Nachdem der phenolische Schaum die Aushärthöhlung verlässt, werden die Seitenpapiere 43 und 44 beispielsweise mittels Walzen 48 und 49 entfernt, wie dies in Figur 3 veranschaulicht ist. Je nach beabsichtigter Verwendungsart kann der Schaum dann auf die gewünschten Längen geschnitten werden.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte phenolische Schäume weisen allgemein Gesamtdichten (d.h. einschliesslich der Schaumhaut) auf, welche zwischen etwa 1,5 und etwa 5,0 Pfund pro Kubikfuss (etwa 24 bis etwa 80 kg pro Kubikmeter) liegen und welche vorzugsweise zwischen etwa 2,0 und etwa, 3,5 Pfund pro Kubikfuss (etwa 32 bis etwa 56 kg pro Kubikmeter) liegen sowie Kerndichten (d.h. ohne Schaumhaut), welche etwa zwischen 1,5 bis etwa 4,5 Pfund pro Kubikfuss (etwa 24 bis etwa 72 kg pro Kubikmeter) und vorzugsweise zwischen etwa 2,0 bis 3,0 Pfund pro Kubikfuss (etwa 32 bis etwa 48 kg pro Kubikmeter) liegen. Die Phenolschäume sind im wesentlichen geschlossenzellige Schäume, welche allgemein mindestens 85% geschlossener Zellen typischerweise mindestens 90% geschlossener und vorzugsweise mehr als 90% geschlossener Zellen enthalten, wobei diese Werte beispielsweise mittels eines Luftpycnometers gemäss der Untersuchungsmethode ASTM-D2856-70 (1976) gemessen werden.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte phenolische Schäume weisen sowohl einen anfänglich niedrigen K-Faktor als auch die Fähigkeit auf, einen niedrigen K-Faktor über lange Zeitspannen zu halten. Ein «niedriger K-Faktor» bezeichnet einen K-Faktor unterhalb etwa 0,22, was etwa der K-Faktor eines Luft enthaltenden Schaumes ist. Ein «anfänglich niedriger K-Faktor» bezeichnet die Tatsache dass der K-Faktor kleiner als etwa 0,22 ist, wenn er etwa 24 Stunden nach Herstellung des Schaumes gemessen wird. Nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Phenolschäume weisen allgemein einen anfänglichen K-Faktor von etwa 0,15 oder weniger, typischerweise etwa 0,14 oder weniger, vorzugsweise etwa 0,13 oder weniger auf. Hinzu kommt, dass die Phenolschäume, wenn sie nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt sind, einen K-Faktor nach etwa 10 Tagen Alterung bei Raumtemperatur von etwa 0,15 oder weniger, typischerweise 0,14 oder weniger und vorzugsweise 0,13 oder weniger aufweisen. Der im Rahmen der vorliegenden Beschreibung und der Ansprüche verwendete Ausdruck für Phenolschäume mit «einer wesentlichen K-Fak-

tor-Haltbarkeit» bezeichnet die Tatsache, dass ein K-Faktor von etwa 0,15 oder weniger nach Alterung bei Raumtemperatur über 10 Tage erhalten bleibt. Der Schaum weist einen K-Faktor von weniger als etwa 0,22 bei Alterung bei Raumtemperatur nach etwa 60 Tagen, insbesondere nach etwa 90 Tagen oder länger, auf. Je länger der Schaum einen niedrigen K-Faktor beibehält, desto besser ist er als Wärmeisolationsmaterial geeignet.

Die schäumbare phenolische Resolharzzusammensetzung, die bei dem Verfahren nach vorliegender Erfindung Verwendung findet, enthält allgemein ein phenolisches Resolharz, ein Blasmittel, ein oberflächenaktives Mittel, eine Katalysatorsäure und Wasser. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass bei der praktischen Durchführung der Erfindung in deren breitesten Gesichtspunkt diese nicht auf die spezielle Formulierung der schäumbaren phenolischen Resolharzzusammensetzung beschränkt ist, vorausgesetzt, dass die schäumbare phenolische Resolharzzusammensetzung derart formuliert und hinsichtlich der Mengen ihrer Einzelbestandteile zusammengesetzt ist, dass ein Druck in dem im wesentlichen geschlossenen Volumen entsteht, der in den obenstehenden Grössenordnungen liegt.

Das phenolische Resolharz kann durch allgemein bekannte Verfahren hergestellt werden, welche die Reaktion einer oder mehrerer phenolischer Verbindungen unter alkalinen Bedingungen mit einem oder mehreren Aldehyden einschliessen. Allgemein findet ein Molverhältnis von phenolischer Bestandteile zu Aldehyd Anwendung, welches etwa zwischen 1:1 und etwa 1:2, vorzugsweise zwischen etwa 1:1,4 und etwa 1:1,6 liegt.

Obwohl Phenol selbst als phenolischer Bestandteil für das Resolharz vorzugsweise verwendet wird, wird darauf hingewiesen, dass die Lehre vorliegender Erfindung ebenfalls auf phenolische Resolzusammensetzungen anwendbar ist, welche aus anderen phenolischen Bestandteilen abgeleitet sind. Beispielsweise können andere Verbindungen, welche eine phenolische Hydroxylgruppe und zwischen zwei und drei unsubstituierten Kohlenstoff-Ringatomen in der Ortho- und Parastellung zu der Phenol-hydroxyl-Gruppe aufweisen, zweckdienlich verwendet werden. Derartige Verbindungen schliessen mononukleare Phenolverbindungen, wie auch polynukleare Verbindungen ein, obwohl mononukleare Phenolverbindungen bevorzugt sind und Phenol selbst besonders bevorzugt ist. Polynukleare Verbindungen sind Verbindungen, die mehr als einen Benzen-Nukleus aufweisen, mit welchem eine phenolische Hydroxylgruppe verbunden ist.

Beispiele zweckdienlicher mononuklearer Phenole schliessen die folgenden Stoffe ein: Phenol, Resorcinol, Katechol, Hydroquinon, Ortho-, Meta- und Para-Kresole; 2,3-, 3,5-, 3,4- und 3,5-Xylenole, 3-Ethylphenol; 3,5-Diethylphenol und ähnliche. Beispiele zweckdienlicher dinuklearer Phenolverbindungen schliessen die folgenden ein: 2,2-bis (4-Hydroxyphenol) Propan; 2,2-bis (4-Hydroxyphenyl) Butan; und 2,2-bis (4-Hydroxy-3-methylphenyl) Propan und ähnliche. Es wird darauf hingewiesen, dass die obenstehenden phenolischen Reaktionspartner einzeln oder in der Kombination zur Herstellung der phenolischen Resolharze zur Verwendung im Rahmen vorliegender Erfindung anwendbar sind.

Beispiele zweckdienlicher Aldehyde zur Herstellung der phenolischen Resolharze schliessen Formaldehyd, Acetaldehyd, Furfural, Glyoxal und Benzaldehyd ein. Ferner können Formaldehyde als freie Formaldehyde, beispielsweise in der Form einer wässrigen Lösung, wie Formalin oder in Form der Polymere niedrigen Molekulargewichts, wie beispielsweise Paraformaldehyd, verwendet werden. Andere Substanzen, welche freie Formaldehyde unter den Bedingungen der Kondensationsreaktion während der Resolformation abgeben können, können ebenfalls verwendet werden. Von den obenstehenden Aldehyden ist Formaldehyd, insbesondere als Paraformaldehyd, bevorzugt.

Es ist besonders überraschend, dass nach dem Verfahren gemäss vorliegender Erfindung im wesentlichen geschlossenzellige phenolische Schäume mit einem guten anfänglichen K-Faktor und guter K-Faktor-Haltbarkeit hergestellt werden können und zwar im wesentlichen aus Phenol selbst und aus Formaldehyd. Beispielsweise zeigen erfindungsgemäss hergestellte Schäume unter Verwendung von Resolharz, welches aus Phenol selbst und Paraformaldehyd hergestellt wurde bessere thermische Isolationseigenschaften als z.B. bekannte freischäumende Schäume, die im wesentlichen aus Phenol/Paraformaldehyd-Resolharzen hergestellt wurden.

Die Viskosität des phenolischen Resolharzes, welches im Rahmen vorliegender Erfindung verwendet wird, liegt im allgemeinen zwischen etwa 50 bis etwa 5000 cPa.s. bei 25 °C. Vorzugsweise liegt die Viskosität zwischen etwa 400 bis etwa 1000 cPa.s. bei 25 °C.

Die Menge des in schäumbaren Zusammensetzungen vorhandenen phenolischen Resolharzes, wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Erzeugung von im wesentlichen geschlossenzelligen Phenolschäumen Verwendung finden, kann sich innerhalb weiter Grenzen ändern, vorausgesetzt, dass die Menge ausreicht, einen derartigen Schaum zu erzeugen. Allgemein liegt die Menge des phenolischen Resolharzes, welches in der schäumbaren Zusammensetzung vorhanden ist, zwischen etwa 40% bis etwa 90% auf der Basis des Gewichtes der Zusammensetzung. Typischerweise liegt die Menge des phenolischen Resolharzes zwischen etwa 50 bis etwa 80 Gewichts-% der Zusammensetzung. Eine Menge in dem Bereich zwischen etwa 55 bis 65 Gew.-% der schäumbaren Zusammensetzung wird bevorzugt.

Das Blasmittel kann jedes zweckdienliche Blasmittel sein. Allgemein besteht das Blasmittel aus einem halogenhaltigen Blasmittel. Beispiele zweckdienlicher, halogenhaltiger Blasmittel schliessen die folgenden Stoffe ein: Methylenchlorid; Chloroform; Kohlenstoff-Tetrachlorid; Monochlorodifluormethan; Dichlorodifluoromethan; 1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethan; 1,1,1-Trichloro-2,2,2-trifluoroethan; 1,2-Difluoroethan; Trichloromonofluoromethan; 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethan; 1,1,2,2-Tetrachloro-1,2-difluoroethan und 1,1,1,2-Tetrachloro-2,2-difluoroethan. Es wird bevorzugt, dass das Blasmittel durch ein fluorhaltiges Blasmittel gebildet ist. Das Blasmittel kann ein einziges Blasmittel sein oder es kann aus einer Mischung derartiger Verbindungen bestehen. Üblicherweise weisen die halogenhaltigen Blasmittel, wie sie verwendet werden, bei atmosphärischem Druck einen Siedepunkt im Vergleich zum absoluten Druck von 17332 Pa. (760 mm Quecksilbersäule) im Bereich zwischen etwa −5 °C bis etwa 55 °C auf. Ein Siedepunkt bei atmosphärischem Druck im Bereich zwischen etwa 20 °C bis etwa 50 °C ist typisch. Das bevorzugte Blasmittel besteht aus einer Mischung aus Trichloromonofluoromethan und 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethan. Es ist besonders bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis des Trichloromonofluoromethan zu dem 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethan in der Mischung etwa 1:1 beträgt.

Das Blasmittel ist in der schäumbaren Zusammensetzung allgemein in einer Menge vorhanden, welche einen im wesentlichen geschlossenzelligen, phenolischen Schaum erzeugt, der einen anfänglich niedrigen K-Faktor aufweist. Die Menge des Blasmittels kann sich in weiten Grenzen ändern, liegt jedoch allgemein zwischen ungefähr 1 Gew.-% und ungefähr 20 Gew.-%, basierend auf der schäumbaren Zusammensetzung. Eine Menge des Blasmittels im Bereich zwischen etwa 5 Gew.-% und etwa 15 Gew.-% der schäumbaren Zusammensetzung ist typisch. Eine Menge im Bereich zwischen etwa 8 Gew.-% bis etwa 13 Gew.-% wird bevorzugt.

Das oberflächenaktive Mittel sollte Eigenschaften aufweisen, welche es ermöglichen, dass es effektiv die Bestandteile der schäumbaren Zusammensetzung emulgiert. Um einen guten Schaum zu erzeugen, sollte das oberflächenaktive Mittel insbesondere die Oberflächenspannung senken und während der Expansion die Schaumzellen stabilisieren. Üblicherweise wird ein Silikon als oberflächenaktives Mittel verwendet, obwohl jedes andere oberflächenaktive Mittel, welches die erforderlichen Eigenschaften aufweist, wie sie oben beschrieben wurden, verwendet werden kann. Spezielle Beispiele zweckdienlicher, oberflächenaktiver Mittel schliessen ein L-7003 Silikonmittel, L-5340 Silikonmittel und L-5310 Silikonmittel ein, welche sämtlich von der Firma Union Carbide Corporation erhältlich sind, und das SF-1066 Silikonmittel der Firma General Electric Company.

Das oberflächenaktive Mittel, welches in der schäumbaren Zusammensetzung verwendet wird, kann ein Einzelmittel oder eine Mischung derartiger Mittel sein. Das oberflächenaktive Mittel wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung im allgemeinen in einer Menge verwendet, welche ausreicht, eine Emulsion zu erzeugen. Allgemein liegt die Menge des oberflächenaktiven Mittels zwischen etwa 0,1 und etwa 10 Gew.-% der schäumbaren Resolharzzusammensetzung. Typischerweise liegt die Menge des oberflächenaktiven Mittels zwischen etwa 1 und etwa 6 Gew.-% der Zusammensetzung. Eine Menge des oberflächenaktiven Mittels zwischen etwa 2 und etwa 4 Gew.-% der Zusammensetzung wird bevorzugt.

Üblicherweise ist etwas Wasser in der schäumbaren Zusammensetzung vorteilhaft, um die Viskosität der Zusammensetzung derart einzustellen, wie sie für die Herstellung von Schäumen vorteilhaft ist. Obwohl das vorhandene Wasser in der schäumbaren Zusammensetzung normalerweise verdampft und zu der Erzeugung des Druckes in dem im wesentlichen geschlossenen Volumen beiträgt, wird Wasser nicht als besonders vorteilhaft in der Verwendung als Blasmittel angesehen. Folglich wird im Rahmen der vorliegenden Beschreibung der Ausdruck «Blasmittel» derart aufgefasst, dass er Wasser nicht einschliesst. Das Wasser kann in Mischung mit einigen oder sämtlichen anderen Bestandteilen der schäumbaren Zusammensetzung zugegeben werden. Das Wasser kann direkt als solches oder in Kombination mit irgendeinem der oben beschriebenen Bestandteile zugegeben werden. Üblicherweise wird etwas Wasser in Mischung mit dem phenolischen Resolharz der Mischung beigegeben und etwas Wasser in Mischung mit der Katalysatorsäure eingeführt.

Wenn Wasser in der schäumbaren Zusammensetzung vorhanden ist, liegt dieses in einer Menge vor, die der Einstellung der Viskosität dient. Allgemein liegt die Wassermenge zwischen etwa 2 bis etwa 40 Gew.-% der schäumbaren Zusammensetzung. Typischerweise liegt die Wassermenge zwischen etwa 5 und etwa 30 Gew.-% der Zusammensetzung. Eine Wassermenge zwischen etwa 10 und etwa 25 Gew.-% der schäumbaren Zusammensetzung wird bevorzugt.

Der Bestandteil der Katalysatorsäure dient dazu, die Reaktion des Resolharzes zu katalysieren, um während der Schaumbildung ein warmgehärtetes Polymer zu bilden. Die Katalysatorsäure kann eine allgemein bekannte anorganische Säure oder eine organische Säure zum sauren Katalysieren der phenolischen Schaumzusammensetzung sein. Beispiele zweckdienlicher Katalysatorsäuren schliessen die folgenden ein: Salzsäure, Schwefelsäure, Fluoborsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Mischungen saurer Katalysatoren auf der Basis von Borsäure oder deren Anhydride mit organischen Hydroxysäuren, welche eine Hydroxylgruppe oder ein Kohlenstoffatom aufweisen, wobei nicht mehr als ein Kohlenstoffatom von der Carboxylgruppe fehlt, wie beispielsweise Oxalsäure, wie sie in der US-PS 3 298 973 beschrieben ist, und andere saure Katalysatoren, wie sie auf diesem Gebiet der Technik bei der Herstellung von Phenolschäumen bekannt sind. Beispiele anderer zweckdienlicher Katalysatorsäuren schliessen organische Sulfonsäuren, wie beispielsweise Benzen-Sulfonsäure, Toluen-Sulfonsäure, Xylen-Sulfonsäure, Butan-Sulfonsäure u.ä. ein, wie auch Harzsulfonsäuren, wie beispielsweise das Phenol/Schwefelsäure/Formaldehyd-Reaktionsprodukt, wie es in dem britischen Patent 1 288 113 beschrieben ist.

Bevorzugte Katalysatorsäuren schliessen eine aromatische Sulfonsäure aus der aus Phenolsulfonsäure, Cresol-Sulfonsäure, Xylen-Sulfonsäure und Mischungen aus diesen gebildeten Gruppe sowie eine Alkan-Sulfonsäure aus der aus Methan-Sulfonsäure, Ethan-Sulfonsäure und Mischungen aus diesen bestehenden Gruppe ein. Vorzugsweise besteht die im Rahmen vorliegender Erfindung verwendete Katalysatorsäure im wesentlichen aus der aromatischen Sulfonsäure und der Alkan-Sulfonsäure, insbesondere Phenol-Sulfonsäure und Methan-Sulfonsäure.

Allgemein beträgt die Menge an aromatischer Sulfonsäure, falls vorhanden, zwischen etwa 30 und etwa 95 Gew.-% der Katalysatorsäure, wobei eine Menge zwischen etwa 50% und etwa 80% der Katalysatorsäure bevorzugt ist. Allgemein beträgt die Menge der Alkan-Sulfonsäure, falls vorhanden, zwischen etwa 5% und etwa 70 Gew.-% der Katalysatorsäure, wobei eine Menge zwischen etwa 20 und etwa 50 Gew.-% der Katalysatorsäure bevorzugt sind.

Eine einzige aromatische Sulfonsäure kann als aromatischer Sulfonsäurebestandteil der Katalysatorsäure oder eine Mischung derartiger Säuren verwendet werden. Wenn eine Mischung verwendet wird, können die einzelnen aromatischen Sulfonsäuren aus der gleichen Klasse stammen, wie beispielsweise das sämtliche Phenol-Sulfonsäuren, Cresol-Sulfonsäuren oder Xylenol-Sulfonsäuren sind, oder sie können auch aus verschiedenen Klassen stammen. Die bevorzugte aromatische Sulfonsäure ist Phenol-Sulfonsäure. Besonders bevorzugt ist die auf dem Markt erhältliche Phenol-Sulfonsäure, welche hauptsächlich aus einer Mischung aus o-Phenol-Sulfonsäure und p-Phenol-Sulfonsäure besteht, wobei möglicherweise etwas m-Phenol-Sulfonsäure ebenfalls vorhanden ist.

Der Alkan-Sulfonsäurebestandteil der Katalysatorsäure kann Methan-Sulfonsäure, Ethan-Sulfonsäure oder eine Mischung dieser beiden Säuren sein.

Die in der schäumbaren Zusammensetzung vorhandene Menge an Katalysatorsäure kann sich in weiten Grenzen ändern, liegt jedoch allgemein zwischen etwa 2 bis etwa 35 Gew.-% der Zusammensetzung. Typischerweise liegt die Menge an Katalysatorsäure zwischen etwa 5 und etwa 30 Gew.-% der schäumbaren Zusammensetzung. Eine Menge an Katalysatorsäure zwischen etwa 6 und etwa 20 Gew.-% der Zusammensetzung ist bevorzugt.

Wenn, wie bevorzugt, die Katalysatorsäure im wesentlichen aus der aromatischen Sulfonsäure und der Alkan-Sulfonsäure besteht, ist die aromatische Sulfonsäure üblicherweise in einer Menge im Bereich von etwa 0,6 bis 33,25 Gew.-% der schäumbaren Zusammensetzung vorhanden, und die Alkan-Sulfonsäure ist üblicherweise in einer Menge in dem Bereich zwischen etwa 0,1 bis etwa 24,5 Gew.-% der schäumbaren Zusammensetzung vorhanden. Typischerweise liegt die Menge der vorhandenen aromatischen Sulfonsäure in dem Bereich zwischen etwa 1,5 bis 28,5 Gew.-% der schäumbaren Zusammensetzung und die Menge der Alkan-Sulfonsäure in dem Bereich zwischen etwa 0,25 und etwa 21 Gew.-% der Zusammensetzung. Vorzugsweise liegt die Menge an verwendeter aromatischer Sulfonsäure in dem Bereich zwischen etwa 3% bis etwa 16 Gew.-% der schäumbaren Zusammensetzung

und die Menge der Alkan-Sulfonsäure in dem Bereich zwischen etwa 1,2 bis etwa 10 Gew.-% der Zusammensetzung.

Die Proportionen und Mengen an Katalysatorsäuren und ihre oben beschriebenen Bestandteile sind bezüglich des Säureanhydrids berechnet.

Andere auf diesem Gebiet der Technik bekannten Materialien können in ihren üblichen Mengen und zu ihren üblichen Zwecken hinzugefügt werden, solange sie nicht eine gute Schäumpraxis behindern.

Im Rahmen der Erfindung kann jeder im wesentlichen geschlossene Behälter verwendet werden. Die diesen Behälter definierenden Wandungen können jede Form, Grösse und Material haben, vorausgesetzt, dass sie den innerhalb des Behälters bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung auftretenden Drücken widerstehen können. Es wird ein Druck über 14 kg/cm^2 auf den diesen Behälter definierenden Wandungen erreicht. Typischerweise wird ein Druck über etwa 35 kg/cm^2 erreicht. Vorzugsweise wird ein Druck erreicht, der über 42 kg/cm^2 liegt. Falls nicht anders angegeben, bezeichnen die im Rahmen der vorliegenden Beschreibung angegebenen Druckwerte Manometerdrücke, d.h. Drücke, die über einem atmosphärischen Umgebungsdruck von etwa 1 Atmosphäre liegen. Einige spezielle Beispiele zweckdienlicher, im wesentlichen geschlossener Behälter zur Durchführung der vorliegenden Erfindung schliessen eine im wesentlichen geschlossene Form oder Aushärthöhlung in einer kontinuierlichen Schaumformmaschine ein.

Der Maximaldruck, welcher durch die schaumbildende Zusammensetzung in dem im wesentlichen geschlossenen Behälter entsteht, kann sich ändern, was beispielsweise von der Dichte des erzeugten Phenolschaumes abhängt.

Allgemein wird ein Maximaldruck erreicht, der bis zu 210 kg/cm^2 typischerweise bis zu etwa Manometerdruck betragen kann.

Die Aushärtung der schäumbaren Zusammensetzung ist exotherm und die Temperatur während des Aushärtens kann sich ändern. Allgemein wird die Aushärtung bei einer Temperatur im Bereich zwischen etwa 4 °C bis etwa 122 °C durchgeführt. Aushärttemperaturen von etwa 15 °C bis etwa 99 °C sind bevorzugt. Das Verfahren nach vorliegender Erfindung ist zweckdienlich bei der Herstellung von aus phenolischen Schäumen bestehenden Wärmeisolationen für die unterschiedlichsten Anwendungen in Haushalt und Industrie. Die Erfindung ist von besonderem Vorteil als ein Verfahren zur Herstellung phenolischer Schäume mit ausgezeichneten Isolationseigenschaften aus schäumbaren Zusammensetzungen auf der Basis von Resolharzen, welche aus vergleichsweise kostengünstigen Phenol und Formaldehyd, vorzugsweise als Paraformaldehyd, herstellbar sind. Nach dem Verfahren gemäss der Erfindung hergestellte phenolische Schäume weisen nicht nur einen guten anfänglichen K-Wert, sondern ebenfalls eine gute Haltbarkeit des K-Wertes im Vergleich mit bisher bekannten phenolischen Schäumen auf. Folglich wird durch die Erfindung ein lange angestrebtes, jedoch bisher nicht erreichtes Ziel erreicht, nämlich, phenolische Schäume herzustellen, die sowohl gute anfängliche K-Werte und eine gute K-Werthaltbarkeit aufweisen, und zwar aus phenolischen Resolharzen, wie beispielsweise einfach Phenol/Formaldehyd-Resolharzen, so dass die Erfindung einen wichtigen Fortschritt auf dem Gebiet der phenolischen Schäume darstellt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von einigen praktischen Beispielen näher erläutert. Die Anteile und Prozentangaben sind Gewichtsprozent und Gewichtsanteile, falls nicht anders angegeben.

Beispiel I

(a) Herstellung eines Phenol-formaldehyd-Resolharzes

Ein mit einem Thermometer, einen Rührwerk, einem Heizer und einem Refluxkondensator ausgestatteter Reaktor wurde mit 1.500 g einer wässrigen 90%-igen Phenollösung (14,4 mol Phenol) und 1690 g einer wässrigen 37%-igen Formaldehydlösung (20,8 mol Formaldehyd) beschickt. Die Phenol-Formaldehyd-Mischung wurde auf 40 °C erwärmt und 36 g einer wässrigen 12,5%-igen Natriumhydroxydlösung zugegeben. Die Mischung wurde dann langsam 86 Minuten lang auf eine Temperatur von 98 °C erwärmt und anschliessend weitere 36 g der wässrigen 12,5%-igen Natriumhydroxydlösung zugegeben. Die Temperatur wurde bei 98 °C 15 Minuten lang gehalten und anschliessend weitere 36 g der 12,5%-igen Natriumhydroxydlösung zugegeben. Die Temperatur wurde weitere 5 Minuten lang in Grenzen von 1 °C gesteuert und anschliessend eine vierte Menge von 36 g der 12,5%-igen Natriumhydroxydlösung zugegeben. Die Temperatur der Mischung wurde bei 99 °C 59 Minuten lang gehalten und anschliessend auf 80 °C in 5 Minuten abgekühlt. Die Mischung wurde bei 80 °C eine Stunde lang gehalten und danach in 18 Minuten auf 30 °C abgekühlt, worauf 37,8 ml einer wässrigen 45%-igen Ameisensäurelösung zugegeben wurden. Die Mischung wurde dann 17 Minuten lang bei 30° umgerührt und eine pH-Wertbestimmung von 5,4 durchgeführt. Das resultierende Phenol-Formaldehyd-Resolharz wurde dann unter Stickstoff bei verringertem Druck abgestreift. Das Harz wies eine Brookfield-Viskosität bei 20 °C von 430 Pa.s. auf. Das Harz hatte einen verbleibenden Formaldehydgehalt von 0,7%, einen Hydroxylwert von 659, ein Wassergehalt von 16,3% und einen Feststoffgehalt von 81,01%.

(b) Herstellung eines Schaumes

Eine schäumbare Zusammensetzung wurde dadurch hergestellt, dass 55 Teile des oben beschriebenen Phenol-Formaldehyd-Resolharzes, 1,4 Teile eines L-5310 Silikonmittels, 4,6 Teile an 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethan, 2,3 Teile an Trichloromonofluoromethan, 3,2 Teile einer wässrigen 50%-igen Schwefelsäure und 3,2 Teile an Äthylenglycol zugegeben wurden. 160 g der schäumbaren Zusammensetzung wurden 20 Sekunden lang umgerührt und in eine 30 × 30 × 2,5 cm (12 Zoll × 12 Zoll × 1 Zoll) messende Form gegeben, welche auf 37,8 °C vorgeheizt war. Die Form wurde geschlossen geklemmt, wobei schmale Öffnungen lediglich an den Kanten der Form belassen wurden. Die Form wurde in einen Aushärtofen bei 54,4 °C 24 Stunden lang eingesetzt, wobei die schäumbare Zusammensetzung sich ausdehnte, um die Öffnungen zu verschliessen und einen Druck grösser als etwa 14 kg/cm^2 auf die Wandungen der Form zu erzeugen.

Der resultierende Schaum hatte eine Dichte von 65,4 kg/m^3, einen anfänglichen K-Wert von 0,127, einen K-Wert nach Alterung von 12 Tagen von 0,148 und einen K-Wert nach 31 Tagen Alterung von 0,221.

Beispiel II

(a) Herstellung von zwei Phenol-Formaldehyd-Resolharzen

1.) Teil (a) von Beispiel I wurde bis zur Zugabe der ersten 36 g des wässrigen 12,5%-igen Natriumhydroxyd wiederholt. Die Mischung wurde dann langsam 1 Stunde und 35 Minuten lang auf eine Temperatur von 99 °C erwärmt und eine zweite Menge von 36 g wässrigen 12,5%-igen Natriumhydroxyd zugegeben. Die Temperatur wurde 15 Minuten lang bei 99 °C gehalten und anschliessend eine dritte Menge von 36 g 12,5%-igen Natriumhydroxyd zugegeben. Die Temperatur wurde weitere 15 Minuten lang innerhalb 1 °C gesteuert und anschliessend eine vierte Menge von 36 g 12,5%-igen Natriumhydroxyd zugegeben. Die Mischung wurde in einer Zeitspanne von 30 Minuten auf 92 °C abgekühlt, wo dann die Temperatur weitere 30 Minuten lang gehalten wurde. Die Mischung wurde anschliessend in 2 Minuten auf 80 °C abgekühlt und bei 80 °C eine Stunde lang gehalten. Anschliessend

wurde die Mischung innerhalb 18 Minuten auf 30 °C abgekühlt und die Gesamtmenge von 34 ml einer wässrigen 48,5%-igen Ameisensäurelösung zugegeben. Das Phenol-Formaldehyd-Resolharz wurde anschliessend unter Stickstoff bei verringertem Druck abgestreift. Das Harz wies eine Viskosität von 6.000 Centipoise bei 20 °C, einen Rest Formaldehydgehalt von 0,65%, einen Hydroxylwert von 673, einen Wassergehalt von 16,3% und einen Feststoffgehalt von 76,0% auf.

2.) Ein mit einem Thermometer, einem Rührwerk, einer Heizung und einem Refluxkondensator ausgestatteter Reaktor wurde mit 1500 g einer wässrigen 90%-igen Phenollösung und 24 g Barium-Hydroxyd beschickt. Die Mischung wurde auf 40 °C erwärmt und 330 g an 91%-igen Paraformaldehyd zugegeben. Die Mischung wurde dann in 25 Minuten auf eine Temperatur von 105 °C erwärmt und anschliessend in einer Zeitspanne von 90 Minuten auf 85 °C abgekühlt. Anschliessend wurden weitere 330 g des 91%-igen Paraformaldehyds zugegeben und die Temperatur bei 85 °C eine Stunde lang gehalten. Die Mischung wurde dann in 15 Minuten auf 30 °C abgekühlt und 6 g an wässriger 48,5%-igen Ameisensäure zugegeben. Das Phenolformaldehyd-Resolharz wurde dann unter Stickstoff bei verringertem Druck abgestreift. Das Harz wies eine Viskosität von 420 cPa.s. bei 20 °C, einen restlichen Formaldehydgehalt von 3,2%, einen Hydrosylwert von 807, einen Wassergehalt von 3,9% und einen Feststoffgehalt von 72,74% auf.

(b) Herstellung eines Schaumes.

Eine schäumbare Zusammensetzung wurde dadurch hergestellt, dass 105 Teile des Phenol-Formaldehyd-Resolharzes, wie es in Teil (a–1) oben beschrieben ist, 45 Teile des Phenol-Formaldehydharzes, wie es in Teil (a–2) oben beschrieben ist, 3,6 Teile an L-5310 Silikon-oberflächenaktives Mittel, 15,0 Teile an 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethan, 9,6 Teile an Äthylenglycol und 14,4 Teile an wässriger 50%-iger Schwefelsäure gemischt wurden. Die Mischung wurde 15 Sekunden lang umgerührt und in eine 30 × 30 × 2,5 cm (12 Zoll × 12 Zoll × 1 Zoll) Aluminiumform bei Raumtemperatur eingegossen. Die Form wurde zugeklemmt, wobei schmale Öffnungen lediglich an den Kanten der Form freigelassen wurden. Die schäumbare Zusammensetzung wurde bei Raumtemperatur 1 Minute lang ausdehnen gelassen, um die Öffnungen in der Form zu verschliessen. Die Form wurde anschliessend in einen Aushärtofen bei 76,7 °C 16 Stunden und 15 Minuten lang eingesetzt, wobei ein Druck grösser als etwa 14 kg/cm^2 erreicht wurde.

Der ausgehärtete Schaum enthielt 85% geschlossene Zellen, welche unter Verwendung eines Luftpyknometers nach dem Testverfahren ASTN-D2856-70 gemessen wurden und ferner eine Dichte von 56 kg/m^3. Der Schaum wies einen Anfangs-K-Wert von 0,121 auf.

Die K-Werte des Schaumes nach Alterung sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle I

Alterungs-Zeitraum	K-Wert
12 Tage	0,116
13 Tage	0,120
33 Tage	0,134
61 Tage	0,197

Ein Vergleich der Werte gemäss Beispiel II zeigt, dass der K-Wert über eine kurze Zeitspanne nach der anfänglichen Messung abnahm. Obwohl die für diese Abnahme verantwortlichen Faktoren nicht vollständig bekannt sind, wird angenommen, dass bei Bildung des Schaumes die Zellen nicht nur halogenhaltige Gase, sondern auch Wasser in Form von Dampf, Flüssigkeit oder einer Mischung von Dampf und Flüssigkeit enthalten. Da die Wassermoleküle kleiner sind als die Moleküle der halogenhaltigen Gase, können die Wassermoleküle nach aussen schneller diffundieren. Ferner, da Wasser eine höhere Wärmeleitfähigkeit als die halogenhaltigen Gase aufweist, ist das Resultat eine anfängliche Abnahme des beobachteten K-Werts des Schaumes. Während die Wirkung der Diffusion der Wassermoleküle abnimmt, wird die Wirkung der langsameren Diffusion der halogenhaltigen Gase durch eine allmähliche Zunahme des K-Wertes bei weiterer Alterung manifestiert. Ob die zeitweilige Abnahme des K-Wertes beobachtet wird oder nicht, hängt von den Beobachtungszeiten bezüglich der Zeitdauer dieses Effektes ab.

Beispiel III

(a) Herstellung von zwei Phenol-Formaldehydharzen.

1) Teil (1) von Beispiel I wurde bis zur Zugabe der ersten 36 g an wässrigem 12,5%-igem Natriumhydroxyd wiederholt. Die Mischung wurde dann langsam in 90 Minuten auf eine Temperatur von 99 °C erwärmt und eine zweite Menge von 36 g von 12,5%-igem Natriumhydroxyd zugegeben. Die Temperatur wurde zwischen 99 °C und 98 °C 15 Minuten lang gehalten und anschliessend eine dritte Menge von 36 g an 12,5%-igem Natriumhydroxyd zugegeben. Die Temperatur wurde in Temperaturgrenzen von 2 °C weitere 15 Minuten lang gesteuert und schliesslich eine vierte Menge von 36 g des 12,5%-igen Natriumhydroxyds zugegeben. Die Temperatur der Mischung fiel dann langsam in 1 Stunde auf 92 °C und auf 80 °C und wurde dann bei etwa 80 °C eine weitere Stunde lang gehalten. Die Mischung wurde dann auf 30 °C abgekühlt und 34 ml wässriger 48,5%-iger Ameisensäure zugegeben, so dass die Mischung einen pH-Wert von 6,54 aufwies. Das Phenol-Formaldehyd-Resolharz wurde unter Stickstoff bei verringertem Druck abgestreift. Das Harz wies eine Viskosität von 680 cPa.s. bei 20 °C, einen Restgehalt an Formaldehyd von 0,62%, einen Hydroxylwert von 661, einen Wassergehalt von 11% und einen Feststoffgehalt von 82,4% auf.

2) Teil (a)2) von Beispiel II wurde bis zur Zugabe der 330 g 91%-igem Formaldehyd bei 40 °C wiederholt. Die Mischung wurde in 30 Minuten auf eine Temperatur von 110 °C erwärmt und in den nächsten 5 Minuten auf 85 °C abkühlen gelassen. Die Temperatur der Mischung wurde bei etwa 85 °C 1 1/2 Stunden lang gehalten, wonach eine zweite Menge an 330 g 91%-igen Paraformaldehyd zugegeben wurden. Die Temperatur wurde bei etwa 85 °C 1 Stunde lang gehalten und anschliessend auf 30 °C abgekühlt. Das Phenol-Formaldehydharz wurde dann unter Stickstoff bei verringertem Druck abgestreift. Das Harz wies eine Viskosität von 1800 Centipoise bei 20 °C, einen Formaldehyd-Restgehalt von 3,95%, einen Wassergehalt von 3,6% und einen Feststoffgehalt von 61,8% auf.

(b) Herstellung eines Schaumes.

Eine schäumbare Zusammensetzung wurde dadurch hergestellt, dass 105 Teile des obenstehend unter (a)1) beschriebenen Phenol-Formaldehyd-Resolharzes, 45 Teile des oben unter Teil (a)2) beschriebenen Phenolformaldehydharzes, 3,6 Teile des L-5310 silikon-oberflächenaktiven Mittels, 1,5 Teile an 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethan, 9,6 Teile an Äthylenglycol und 14,4 Teile an wässriger 50%-iger Schwefelsäure gemischt wurden. Die schäumbare Zusammensetzung wurde 15 Sekunden lang umgerührt und in eine 30 × 30 × 2,5 cm messende Aluminiumform eingegossen, welche auf 71,1 °C vorgeheizt war. Die Form wurde zugeklemmt, wobei schmale Öffnungen lediglich an den Kanten der Form freigelassen wurden. Die Form wurde 17 Stunden lang in einem Aushärtofen bei 71,1 °C eingesetzt, wobei die schäumbare Zusammensetzung sich ausdehnte, um die Öffnungen abzudichten und um

erfindungsgemäss einen Druck auf die Wandungen der Form zu erzeugen.

Der resultierende Schaum wies eine Dichte von 61 kg/m³ und einen Anfangs-K-Wert von 0,123 auf. Die K-Werte des Schaumes nach Alterung sind in der folgenden Tabelle II zusammengefasst:

Tabelle II

Alterungs-Zeitraum	K-Wert
12 Tage	0,117
31 Tage	0,128
62 Tage	0,144
160 Tage	0,190

Beispiel IV

(a) Herstellung von zwei Phenol-Formaldehyd-Resolharzen

1) Ein mit einem Thermometer, einem Rührwerk, einer Heizung und einem Refluxkondensator ausgestatteter Reaktor wurde mit 450 g festem Phenol, 220 g an 91%-igem wässrigen Paraformaldehyd, 90 g Wasser und 6 g wässriger 50%-iger Natriumhydroxydlösung beschickt. Die Mischung wurde auf 100 °C erwärmt. Anschliessend wurde die Mischung auf 125 °C in 3 Minuten nach Erreichen von 100 °C exothermiert und auf 100 °C abgekühlt. Anschliessend fiel in 57 Minuten die Temperatur der Mischung auf 95 °C ab, worauf sie auf 80 °C abgekühlt wurde und anschliessend auf 80 °C weitere 35 Minuten lang gekühlt wurde. Bei 80 °C wurden 7,0 g wässriger 45,5%-iger Ameisensäure zugegeben, wonach die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen gelassen wurde. Das resultierende Phenol-Formaldehyd-Resolharz wies eine Viskosität von 520 cPa.s. einen restlichen Formaldehydgehalt von 0,75%, einen Wassergehalt von 12,7%, einen Hydroxylwert von 685 und einen Feststoffgehalt von 81,3% auf.

2) Ein Reaktor der oben beschriebenen Ausstattung wurde mit einer Mischung aus 1690 g an wässrigem 37%-igem Formaldehyd und 24 g Bariumhydroxyd beschickt. Die Mischung wurde auf 40 °C erwärmt und anschliessend 375 g an wässrigem 90%-igem Phenol zugegeben. Diese Mischung wurde 105 Minuten lang auf eine Temperatur von 99 °C erwärmt, wonach weitere 375 g an 90%-iger Phenollösung zugegeben wurden. Die Mischung wurde 30 Minuten lang auf 85 °C abgekühlt, wonach weitere 375 g der 90%-igen Phenollösung zugegeben wurden. Die Temperatur wurde bei etwa 85 °C 30 Minuten lang gehalten, wonach eine weitere letztliche Menge an 375 g der 90%-igen Phenollösung zugegeben wurden. Diese Mischung wurde in dem Temperaturbereich zwischen 85 °C und 80 °C 90 Minuten lang gehalten und anschliessend auf 30 °C abgekühlt, wonach 6 ml an wässriger 48,5%-iger Ameisensäure zugegeben wurden. Das resultierende Phenol-Formaldehyd-Resolharz wies nach Abstreifen unter Stickstoff bei verringertem Druck eine Viskosität von 40 cPa.s., einen restlichen Formaldehydgehalt von 3,4%, einen Wassergehalt von 3,4%, einen Hydroxylwert von 747 und einen Feststoffgehalt von 43,7% auf.

(b) Herstellung eines Schaumes.

Eine schäumbare Zusammensetzung wurde dadurch hergestellt, dass 120 Teile des unter Teil (a)1) beschriebenen Phenol-Formaldehydharzes, 30 Teile des unter Teil (1)2) beschriebenen Phenol-Formaldehydharzes, 3,6 Teile an L-5310 silikonoberflächenaktivem Mittel, 15 Teile an 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethan, 9,6 Teile an Äthylenglykol und 14,4 Teile an wässriger 50%-iger Schwefelsäure gemischt wurden. Die Mischung wurde 12 Sekunden lang umgerührt und in eine 30 × 30 × 2,5 cm messende Aluminiumform eingegossen, die auf 70 °C vorgeheizt war. Die Form wurde, wie in Beispiel I b) geschlossen und in einen Aushärtofen bei 70 °C 16 Stunden lang eingesetzt, wobei die schäumbare Zusammensetzung sich ausdehnte, um die Öffnungen abzudichten und um den gewünschten Druck auf die Wandungen der Giessform zu erzeugen.

Der ausgehärtete Schaum wies eine Dichte von etwa 59 kg/m³ auf. Der Schaum hatte einen anfänglichen K-Wert von 0,126. Die K-Werte des Schaumes nach Alterung sind in der folgenden Tabelle III zusammengefasst:

Tabelle III

Alterungs-Zeitraum	K-Wert
11 Tage	0,120
64 Tage	0,125
90 Tage	0,130
120 Tage	0,129
156 Tage	0,132
305 Tage	0,140
341 Tage	0,143
363 Tage	0,142
500 Tage	0,154

Beispiel V

(a) Eine Katalysatorzusammensetzung wurde dadurch hergestellt, dass 6 g an Kaliumhydroxydpellets von etwa 85% Reinheit und 3,6 g Wasser gemischt wurden.

Eine Beschickungszusammensetzung wurde dadurch hergestellt, dass 1044 g an wässrigem 90%-igem Phenol und 9,6 g der obenstehenden Katalysatorzusammensetzung vermengt wurden.

Ein mit einem Thermometer, einem Rührwerk, einer Heizung und einem Refluxkondensator ausgestatteter Reaktor wurde mit 1044 g an 90%-igem Phenol, 990 g an 91%-igem Paraformaldehyd beschickt und es wurden 100 Milliliter der Beschickungskomposition zugefügt. Anschliessend erfolgten die Zugaben an Beschickungszusammensetzung nach dem folgenden Schema:

Zeitspanne nach letzter Zugabe	Temperatur (°C) der Reaktionsmischung	Zugeführte Beschickung (Milliliter)
10	70	100
10	70	100
10	70	100
10	80	100
10	80	100
10	80	100
10	80	100
10	80	100
10	80	100

Fünf Minuten später lag die Temperatur bei 90 °C. Die Reaktionsmischung wurde dann 5¾ Stunden lang bei 90 °C gehalten. Am Abschluss dieser Zeitspanne wurde mit dem Abkühlen begonnen. 25 Minuten später betrug die Temperatur 78 °C und das Abkühlen wurde unterbrochen. Die Reaktionsmischung wurde bei 78 °C bis 79 °C zwei Stunden und 5 Minuten erhalten. Eine Zugabe von 4,5 g an wässriger 90%-iger Ameisensäure erfolgte, und die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und unter Kühlung gespeichert. Das resultierende Phenolformaldehyd Resolharz wies eine Viskosität von 680 cPa.s. bei 25 °C auf.

(b) Herstellung eines Schaumes

Eine schäumbare Zusammensetzung wurde dadurch hergestellt, dass 74,6 Teile des oben beschriebenen Phenolformaldehyd Resolharzes, 3,4 Teile an L-7003 Siliconmittel, 5 Teile an 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethan, 5 Teile an Trichloromonofluoromethan, 9 Teile 65%iger wässriger Phenolsulfonsäure und 3 Teile wässriger 70%iger Methansulfonsäure gemischt wurden. Die Mischung wurde in eine vorgewärmte 26,7 × 35,6 × 3,8 cm (10½ × 14 × 1½ Zoll) messende Aluminiumform gegossen, welche mit einem Formtrennmittel überzogen war. Die Form wurde wie in Beispiel 1b geschlossen geklemmt und 15 Minuten lang in einen Ofen bei 71,1 °C eingesetzt, wobei sich die schäumbare Zusammensetzung ausdehnte, um die Öffnungen abzudichten und erfindungsgemäss den Druck auf die Wandungen der Form zu erzeugen.

Der ausgehärtete Schaum wies eine Dichte von 56 kg/m³ und einen Anfangs K-Wert von 0,124 auf. Die K-Werte des Schaumes nach der Alterung sind in der folgenden Tabelle IV zusammengefasst.

Tabelle IV

Alterungszeitraum	K-Wert
100 Tage	0,139
100 Tage	0,144
183 Tage	0,147

Beispiel VI

(a) Vorbereitung eines Phenolformaldehyd Resolharzes

Eine Katalysatorzusammensetzung wurde dadurch hergestellt, dass 403,2 g an Kaliumhydroxyd von etwa 85% Reinheit mit 241,9 g Wasser gemischt wurden.

Ein mit einem Thermometer, einem Rührwerk, einer Heizung, einem Kühler und einem Totalrefluxkondensator ausgestatteter Reaktor wurde mit 67,95 kg an wässrigem 90%-igem Phenol und 64,5 kg an 91%-igem Paraformaldehyd in Flockenform gefüllt. Der Reaktor wurde dann mit 15 Pfund an 90%-igem Phenol und 40 Millilitern der oben beschriebenen Katalysatorzusammensetzung beschickt. Die eingesetzten Materialien wurden auf 66,1 °C erwärmt und weitere 6,8 kg an wässrigem 90%-igem Phenol und 40 Milliliter der oben stehenden Katalysatorzusammensetzung wurden zugegeben. Nach 15 Minuten wurden weitere 15 Pfund an 90%-igem Phenol und 40 Milliliter des Katalysators zugegeben, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung 68,9 °C betrug. Die Reaktionsmischung wurde 15 Minuten lang auf 73,3 °C erwärmt und weitere 15% an 90%-igem Phenol und 40 Milliliter Katalysator zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann auf 82,2 °C über 5 Minuten lang erhitzt und eine weitere Zugabe an Phenol und Katalysator in gleichen Mengenverhältnissen durchgeführt. Vier weitere Zugaben an Phenol und Katalysator in den gleichen Proportionen wie oben wurden in 10 minütigen Abständen durchgeführt, wobei die Temperaturen 80,0, 82,8, 83,3 bzw. 82,2 °C betrugen. Am Ende eines zusätzlichen 10-Minuten Intervalls wurden 6,7 kg an 90%-igem Phenol und 40 ml des obenstehenden Katalysators zugegeben, wobei die Temperatur 82,8 °C betrug. Die Reaktionsmischung wurde dann 10 Minuten lang auf eine Temperatur von 87,8 °C erwärmt. Während der nächsten 3 Stunden und 55 Minuten wurde die Reaktionsmischung bei einer Temperatur im Bereich zwischen 85,6 °C und 89,4 °C gehalten und anschliessend innerhalb der nächsten einen Stunde und 50 Minuten auf eine Temperatur von 80 °C abgekühlt; wobei zu diesem Zeitpunkt dann 282,3 g wässrige 90%-iger Ameisensäure zugegeben wurde.

(b) Herstellung von 6 Schäumen.

Eine schäumbare Zusammensetzung wurde hergestellt, indem 68,6 Teile des unter Teil (a) beschriebenen Phenolformaldehyd-Harzes, 3,4 Teile des L-7003 Siliconmittels, 6 Teile an Ortho-Cresol, 5 Teile an 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethan, 5 Teile an Trichloromonofluoromethan, 3 Teile an wässriger 70%-iger Methansulfonsäure und 9 Teile an wässriger 65%-iger Phenolsulfonsäure gemischt wurden.

Die Mischungen wurden in mit Formtrennmitteln überzogene Giessformen eingefüllt. Die Formen waren mit einem Druckmessgerät ausgestattet, wie es schematisch in Figur 1a veranschaulicht ist. Die Formen wurden zugeklemmt, wobei schmale Öffnungen lediglich an den Kanten der Formen offengelassen wurden, und bei 71,1 °C 15 Minuten lang in einen Aushärtofen eingesetzt. Die schäumbare Zusammensetzung dehnte sich aus, um die Öffnungen abzudichten und um Druck auf die Wandungen der Form auszuüben. Die gemessenen Druckablesungen wurden aufgezeichnet, nachdem die Formen in den Aushärteofen eingesetzt waren, wobei diese abgelesenen Drücke und Zeitpunkte in der folgenden Tabelle V zusammengefasst sind. Die Gesamtdichten des Schaumes, die Kerndichten und die K-Werte der ausgehärteten Schäume sind ebenfalls in der Tabelle V angegeben.

Schaum Nr.	Druckanzeige lb/sq. inch	Druckanzeige N/cm²	Zeit min.	Gesamtdichte (lbs./ cu. ft.)	Gesamtdichte (Kg/m²)	Kerndichte lbs./cu. ft.	Kerndichte (Kg/m²)	K-Wert (3 Tage gealtert)	K-Wert (10 Tage gealtert)	K-Wert (30 Tage gealtert)
1*	8	5.5	6	3	48	2.084	33.38	0.128	0.131	0.132
2*	9	6	5	3.5	56	2.431	38.99	0.138	0.164	NM
3**	9	6	4	3.0	48	2.084	33.38	0.137	0.157	0.182
4**	10.5	7.24	4	3.5	56	2.51	40.2	0.138	0.155	0.183
5**	9	6	6	3.0	48	2.136	34.21	0.147	0.188	NM
6**	6	4	6	2.7	43	1.954	31.30	0.133	0.149	0.178

* = gemessen auf 42 kg/cm² – Messgerät
** = gemessen auf 105 kg/cm² – Messgerät
NM = nicht gemessen

Beispiel VII

(a) Herstellung von 2 Phenolformaldehyd-Resolharzen

1. Eine Katalysatorzusammensetzung wurde dadurch hergestellt, dass 8,46 Teile Kaliumhydroxyd von etwa 85% Reinheit und 7,52 Teile destiliertem Wasser gemischt wurden.

Eine Beschickungskomposition wurde dadurch hergestellt, dass 1425 Teile wässrigen 90%igen Phenols und 15,98 Teile der obenstehenden Katalysatorkomposition vermengt wurden.

Ein mit einem Thermometer, einem Rührwerk, einer Hei-

zung, einem Kühler und einem Totalrefluxkondensator ausgestatteter Reaktor wurde mit 1425 Teile wässrigen 90%igen Phenols und 1352,7 Teilen an 91%-igem Paraformaldehyd in Flockenform beschickt. Die eingesetzten Materialien wurden auf 79,4 °C erhitzt. In einer Zeitspanne von 2 Stunden und 55 Minuten, während die Temperatur im Bereich zwischen 71,1 °C bis 86,7 °C lag, wurden 1440,98 Teile der oben erwähnten Beschickungskomposition zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann 10 Minuten lang auf 83,9 °C erwärmt und anschliessend in den Bereich zwischen 82,8 °C und 86,1 °C sieben Stunden und 15 Minuten lang gehalten. Die Reaktionsmischung wurde dann zwei Stunden und 10 Minuten lang auf 71 °C abgekühlt und 5,92 Teile an wässriger 90%-iger Ameisensäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde weiter eine Stunde lang auf 54,4 °C abgekühlt und 190 Teile an flüssigem Orthocresol zugegeben.

Das Produkt, ein Phenolformaldehyd-Resolharz, wies eine Viskosität von 3000 Centipoises bei 25 °C auf.

2. Teil (1) oben wurde bis zu der Füllung des Reaktors mit 1425 Teilen an 90%-igem Phenol und 1352,7 Teilen an 91%-igem Paraformaldehyd in Flockenform wiederholt.

Die eingesetzten Materialien wurden auf 79,4 °C erwärmt. Über eine Zeitspanne von 3 Stunden und 35 Minuten, während die Temperatur in den Bereich zwischen 73,9 °C und 82,2 °C befindlich war, wurden 1440,98 Teile der oben erwähnten Beschickungskomposition zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann 25 Minuten lang auf 85 °C erwärmt und anschliessend in dem Bereich zwischen 79,4 °C und 86,1 °C 8 Stunden und 15 Minuten lang gehalten. Die Reaktionsmischung wurde dann in einer Zeitspanne von 10 Minuten auf 77,2 °C abgekühlt und 5,92 Teile an wässriger 90%-iger Ameisensäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann in einer Zeitspanne von 65 Minuten auf 54,4 °C abgekühlt und 190 Teile an flüssigem Orthocresol zugegeben.

Das Produkt, ein Phenolformaldehyd-Resolharz wies eine Viskosität von 350 cPa.s. bei 25 °C auf.

(b) Schaumherstellung

Eine Resolharzbeschickungskomposition wurde hergestellt, indem gleiche Teile der beiden Phenolformaldehyd-Resolharze gemäss Teilen (a)(1) und (a)(2) oben gemischt und anschliessend 67,1 Teile der resultierenden Mischung mit 2,4 Teilen des L-7003 Siliconmittels gemischt wurden.

Eine Katalysatorbeschickungskomposition wurde dadurch hergestellt, dass 10 Teile an wässriger 65%-iger Phenolsulfonsäure, 6 Teile wässriger 70%-iger Methansulfonsäure, 1,5 Teile wässrigen, 50%-igen Resorcinol und 1 Teil an L-7003 Siliconmittel gemischt wurden.

Die Resolharzbeschickungskomposition, die Katalysatorbeschickungskomposition und ein Blasmittel, welches 6 Teile an 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethan, 6 Teile an Trichloromonofluoromethan und 1 Teil an L-7003 Siliconmittel enthielt, wurden getrennt in eine Verteilereinrichtung eingebracht und in dieser gemischt, die einer Phenolschäummaschine gemäss der schematischen Darstellung von Figur 2 zugehörig war.

Die Resolharzbeschickungskomposition, die Katalysatorbeschickungskomposition und das Blasmittel wurden bei Temperaturen in den Bereichen von 15,6 bis 21,1 °C, 15,6 bis 18,3 °C bzw. 4,4 °C gehalten, ehe sie in der Verteilereinrichtung gemischt wurden.

Die schäumbare Zusammensetzung wurde kontinuierlich eine Stunde und 42 Minuten lang einem unteren Abdeckblatt aus mit Aluminium bedeckter Pappe zugeführt, welche durch den unteren Förderer bewegt wurde. Ein oberes Abdeckblatt gleichen Materials und Seitenpapiere, die mit Polyethylen überzogen waren, wurden der Maschine unmittelbar vor der Aushärthöhlung gemäss den Figuren 2 und 3 zugeführt. Während der nächsten 1 Stunde und 10 Minuten wurde die Maschine angehalten, während die Auftragseinrichtung ersetzt wurde. Die Maschine wurde wieder anlaufen gelassen und die schäumbare Zusammensetzung kontinuierlich eine weitere Stunde und 33 Minuten lang zugeführt.

Die Relativmengen an Resolharz, Katalysator und Blasmittel in der schäumbaren Zusammensetzung wurden zu 8 Zeitpunkten während der gesamten 4 Stunden und 25 Minuten dauernden Betriebszeit (einschliesslich 1 Stunde und 10 Minuten Unterbrechung) gemessen und in der folgenden Tabelle VI zusammengefasst.

Tabelle VI

Nummer	Gesamtzeit	Anteile Harz	Anteile Katalysator	Anteile Blasmittel
1.	5 Min.	72,9	16,2	10,9
2.	10 Min.	71,9	16,8	11,3
3.	97 Min.	68,2	20,7	11,1
4.	177 Min.	67,4	21,0	11,6
5.	192 Min.	68,9	20,4	10,8
6.	222 Min.	67,0	21,6	11,4
7.	242 Min.	62,6	25,8	11,6
8.	252 Min.	63,6	25,6	10,8

Die Temperatur der Förderer wurde in den Bereich zwischen 58,3 °C und 67,2 °C während des Betriebes gehalten.

Die schäumbare Zusammensetzung wurde auf das untere Abdeckmaterial aufgebracht und die Geschwindigkeit des Förderers derart eingestellt, dass, nachdem einmal der Schaum expandiert hat, um im wesentlichen die Aushärthöhlung zu füllen, eine weitere Expansion verhindert war, und dass somit in der Aushärthöhlung Druck erzeugt wurde.

Eine Druckmessung, welche nach etwa 3 Stunden in der Aushärthöhlung während des Laufes etwa 3/4 des Weges vom Eingang zur Aushärthöhlung entfernt vorgenommen wurde, zeigte einen Manometerdruck, welcher von dem Schaum in der Höhlung erzeugt wurde, der in der Grössenordnung von 8,3 Newton/cm^2 lag. Temperaturmessungen des Schaumes unmittelbar nach dem Austreten aus der Aushärthöhlung wurden während der ersten 3 Stunden und 2 Minuten des Laufes gemessen und die erzielten Tempraturen lagen zwischen 96 °C und 101 °C.

Sechzehn Proben des Schaumes wurden in Zweiergruppen geschnitten, wobei jede Gruppe sehr genau den erzeugten Schaum aus den schäumbaren Zusammensetzungen repräsentiert, wie sie unter den Nummern 1 bis 8 der Tabelle VI zusammengefasst sind. Die anfänglichen K-Werte, die K-Werte nach Alterung und die Kerndichten der Schaumprobengruppen, welche aus den 8 schäumbaren Zusammensetzungen gemäss Tabelle VI hergestellt wurden, sind in der folgenden Tabelle VII zusammengefasst.

Tabelle VII

Probe-gruppe Nr.	Kerndichte 16/ft^3	Kerndichte Kg/m^3	K-Wert (1 Tag gealtert)	K-Wert (10 Tage gealtert)	K-Wert (30 Tage gealtert)	K-Wert (58 Tage gealtert)	K-Wert (90 Tage gealtert)	K-Wert (160 Tage gealtert)
1	2.15	34.4	0.120	*	*	0.165	0.177	0.191
	2.17	34.8	0.117	0.122	0.149	0.169	0.176	0.207
2.	2.12	34.0	0.117	*	*	0.127	0.187	0.162
	2.18	34.9	0.117	0.147	0.158	0.164	0.164	0.198
3	2.43	38.9	0.127	*	*	0.121	0.123	0.152
	2.48	39.7	0.120	0.109.	0.110	0.120	0.121	0.144
4	2.51	40.2	0.127	*	*	0.121	0.123	0.146
	2.52	40.4	0.122	0.110	0.110	0.117	0.125	0.150
5	2.59	41.5	0.128	*	*	0.164	0.174	0.207
	2.76	44.2	0.127	0.145	0.172	0.183	0.188	0.226
6	2.68	42.9	0.122	*	*	0.116	0.122	0.146
	2.71	43.4	0.130	0.164	0.190	0.196	0.200	0.230
7	2.78	44.5	0.127	*	*	0.134	0.144	0.164
	2.85	45.7	0.123	0.113	0.120	0.135	0.135	0.153
8	2.94	47.1	0.117	*	*	0.119	0.122	0.142
	2.93	46.9	0.126	0.115	0.126	0.141	0.138	0.162**

* = nicht gemessen
** = 161 Tage gealtert
Zusätzlich wurde der Prozentanteil geschlossener Zellen für die Probengruppe Nr. 4 gemessen und betrug 93% geschlossener Zellen.

Sämtliche aus der Beschreibung, den Ansprüchen und den Zeichnungen hervorgehenden Merkmale und Vorteile der Erfindung, einschliesslich konstruktiver Einzelheiten und räumlicher Anordnungen, können sowohl für sich als auch in beliebiger Kombination erfindungswesentlich sein.

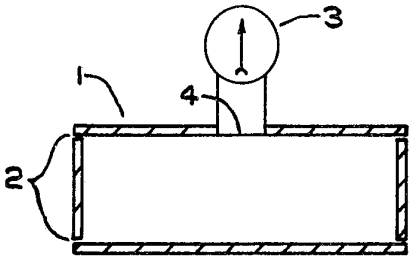


FIG. 1A

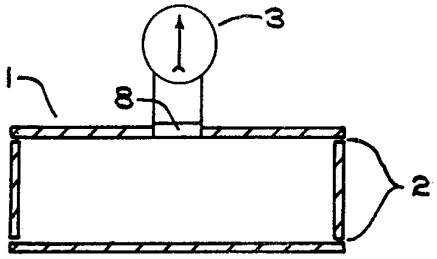


FIG. 1B

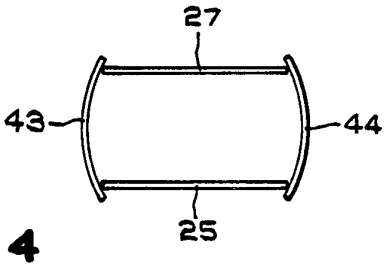


FIG. 4

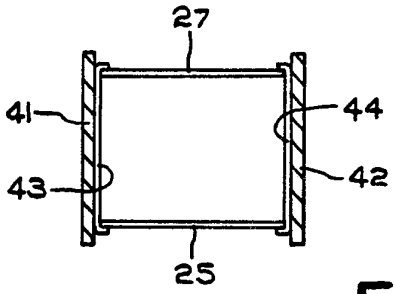


FIG. 5

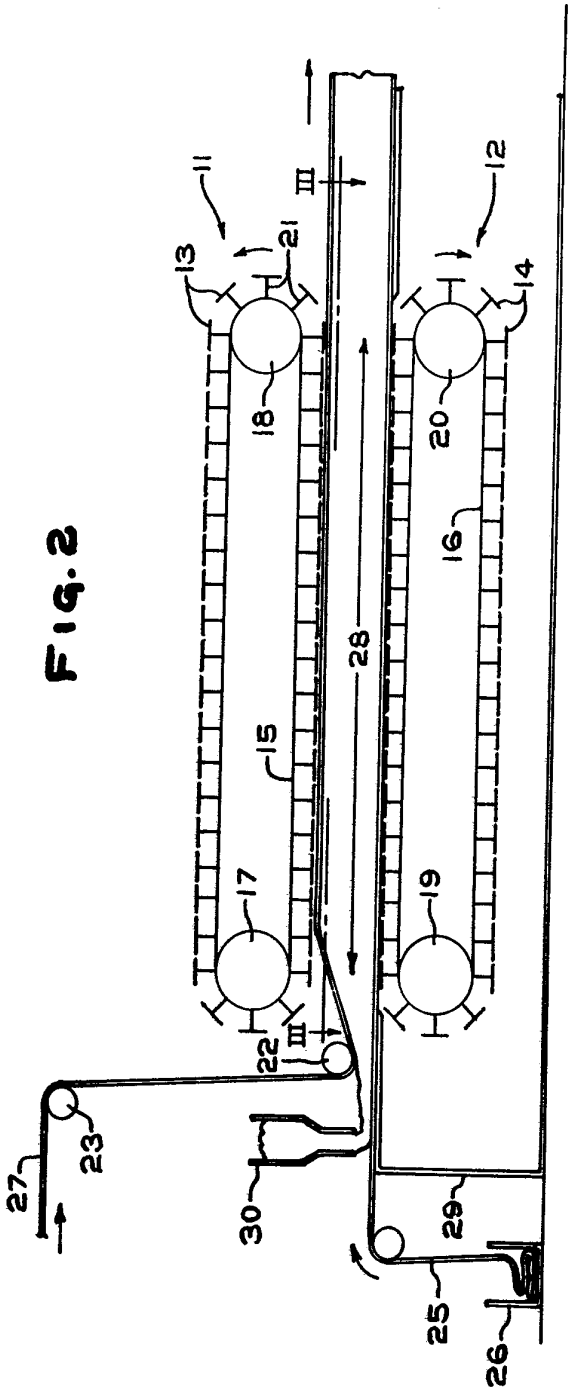

11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
25
26
27
28
29
30
III

Fig. 2

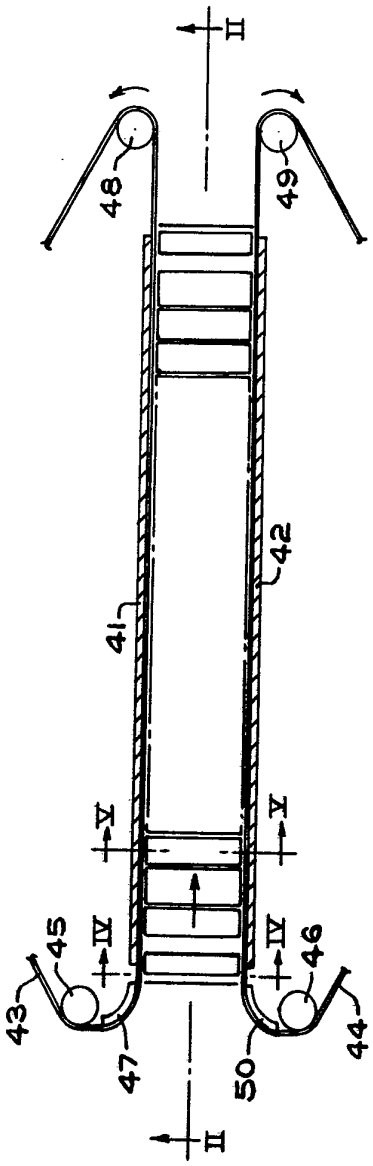

II
IV
V
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50

Fig. 3