



(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 027 244.5**

(22) Anmeldetag: **26.06.2009**

(43) Offenlegungstag: **30.12.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C08J 9/12 (2006.01)**
C08J 9/30 (2006.01)

(71) Anmelder:
Evonik Röhm GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:
**Scherble, Jonas, Dr., 64380 Roßdorf, DE; Lang,
Uwe, 34329 Nieste, DE; Bernhard, Kay, Dr., 64291
Darmstadt, DE; Couet, Julien, Dr., 64295
Darmstadt, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Schaumstoffteils aus vernetzten Poly(meth)acrylaten sowie der Schaumstoff und dessen Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schaumstoffteils aus vernetzten Poly(meth)acrylaten, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

- a. Polymerisation einer polymerisierbaren Monomermischung, die sich im Wesentlichen aus nicht vernetzenden (Meth)acrylatmonomeren, Vernetzern und einem Initiatorsystem zusammensetzt, im Gusspolymerisationsverfahren zu einem Pre-Polymerisat,
- b. Beladung des Pre-Polymerisats mit einem inerten Gas als Treibmittel bei einem Druck im Bereich von 2 bis 200 bar,
- c. Absenkung des Drucks und Expansion des Pre-Polymerisats zum Schaumstoffteil bei einer Temperatur, bei der das Treibmittel-beladene Pre-Polymerisat schäumbar ist,
- d. Fixierung des Schaumstoffteils durch Absenken der Temperatur.

Die Erfindung betrifft weiterhin das Schaumstoffteil und dessen Verwendungen.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schaumstoffteils, insbesondere eines geschlossenporigen Schaumstoffteils, durch Expansion aus Pre-Polymerisaten aus vernetzten Poly(meth)acrylaten, die im Gußpolymerisationsverfahren hergestellt werden.

Stand der Technik

[0002] Hart-Schaumstoffe aus Kunststoff sind seit langer Zeit bekannt und finden wegen ihrer ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und ihres geringen Gewichts eine breite Anwendung, insbesondere bei der Herstellung von Schichtwerkstoffen, Laminaten, Composites oder Schaumstoffverbundkörpern. Hierbei werden häufig langfaserverstärkte Deckschichten z. B. aus Kohlefasern mit Hilfe von Klebearzen formschlüssig und dauerhaft mit Kernwerkstoffen aus Hart-Schaumstoffen verbunden. Als Hart-Schaumstoffe werden z. B. Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe unter der Marke ROHACELL® von der Evonik Röhm GmbH in den Handel gebracht. Beispielsweise werden Schichtwerkstoffe als steife, leichte Bauteile im Flugzeugbau, im Schiffsbau, im Automobilbau oder in den Flügeln von Windkraftwerken eingesetzt.

[0003] Autoklavenverfahren zur Herstellung von Schaumstoffen sind im Prinzip bekannt. Resultierende Schaumstoffe sind in der Regel jedoch nicht mechanisch stabil genug um als Kernwerkstoffe für stark belastete Schichtwerkstoffe eingesetzt werden zu können.

Aufgabe und Lösung

[0004] Es wurde als Aufgabe gesehen ein Verfahren zu entwickeln, das es ermöglicht Schaumstoffteile mit guten mechanischen Eigenschaften herzustellen, das bei niedrigem Materialeinsatz eine kostengünstige Herstellung ermöglicht. Insbesondere soll eine besonders feine Steuerung der Größe und Gleichmäßigkeit der Ausbildung der Porenstruktur möglich sein. Das Verfahren soll eine besonders gleichmäßige Verteilung des Polymers über die Zellwände des geschäumten Kunststoffs ermöglichen.

[0005] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Schaumstoffteils aus vernetzten Poly(meth)acrylaten, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte

- a. Polymerisation einer polymerisierbaren Monomermischung, die sich im Wesentlichen aus nicht vernetzenden (Meth)acrylatmonomeren, Vernetzern und einem Initiatorsystem zusammensetzt, im Gusspolymerisationsverfahren zu einem Pre-Polymerisat,
- b. Beladung des Pre-Polymerisats mit einem inerten Gas als Treibmittel bei einem Druck im Bereich von 2 bis 200 bar,
- c. Absenkung des Drucks und Expansion des Pre-Polymerisats zum Schaumstoffteil bei einer Temperatur, bei der das Treibmittelbeladene Pre-Polymerisat schäumbar ist,
- d. Fixierung des Schaumstoffteils durch Absenken der Temperatur

Ausführung der Erfindung

[0006] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schaumstoffteils, insbesondere eines geschlossenporigen Schaumstoffteils, durch Expansion aus Pre-Polymerisaten aus vernetzten Poly(meth)acrylaten, die im Gußpolymerisationsverfahren hergestellt werden.

Poly(meth)acrylate

[0007] Poly(meth)acrylate im Sinne der Erfindung sind Polymere, die sich überwiegend, z. B. zu mindestens 60, mindestens 70, mindestens 80, mindestens 90 Gew.-%, oder ganz aus polymerisierten Acrylaten und/oder Methacrylaten zusammensetzen und gegebenenfalls zu geringeren Teilen auch Comonomere enthalten können, die keine (Meth)acrylate sind. Unter (Meth)acrylaten sind sowohl Acrylsäure als auch Methacrylsäure sowie deren Derivate zu verstehen.

Pre-Polymerisat

[0008] Die Bezeichnung Pre-Polymerisat im Sinne der Erfindung kennzeichnet die anspruchsgemäß polyme-

risierte Monomermischung, die vor dem Aufschäumvorgang in Form eines festen Kunststoffteils vorliegt. Das Pre-Polymerisat ist somit ein intermediäres Polymerisat bzw. ein nicht (noch nicht) geschäumter Kunststoffkörper.

Vernetzte Poly(meth)acrylate

[0009] Vernetzte Poly(meth)acrylate sind insbesondere vernetzte Polymethyl(meth)acrylate oder vernetzte Poly(meth)acrylimide.

Pre-Polymerisat aus vernetzten Polymethyl(meth)acrylaten

[0010] Pre-Polymerisate aus vernetzten Polymethyl(meth)acrylaten im Sinne der Erfindung sind erhältlich durch Polymerisation einer polymerisierbaren Monomermischung, die sich im Wesentlichen aus Methylmethacrylat als nicht vernetzendem (Meth)acrylatmonomeren, Vernetzern und einem Initiatorsystem zusammensetzt, im Gusspolymerisationsverfahren.

[0011] Im Wesentlichen bedeutet, dass die genannten Stoffe zur Herstellung eines Polymerisats obligatorisch sind und dass aber außer den genannten Stoffen weitere optionale Komponenten oder Zusatzstoffe enthalten sind, die aber den Charakter des Polymethyl(meth)acrylats nicht wesentlich beeinflussen. In einer bevorzugten Ausführungsform können weiterhin Treibmittel, die keine inerten Gase sind, in der polymerisierbaren Monomermischung zusätzlich vorhanden sein.

[0012] Eine geeignete polymerisierbare Monomermischung für Polymethyl(meth)acrylate kann beispielsweise bestehen aus:

Mindestens 60, mindestens 70, mindestens 80, mindestens 90 Gew.-%, Methylmethacrylat, sowie bis zu 40, bis zu 30 bis zu 20 bis zu 10 Gew.-% an weiteren vinylisch ungesättigten nicht vernetzenden Monomeren,
0,01–10 Gew.-% Vernetzern
0,01 bis 5 Gew.-% Polymerisationsinitiatoren und
0 bis 20 Gew.-% üblichen Zusatzstoffen
0 bis 10 Gew.-% weitere Treibmittel

[0013] Grundsätzlich ergänzen sich alle enthaltenen Komponenten zu 100 Gew.-%

Weitere vinylisch ungesättigte, nicht vernetzende Monomere für Polymethyl(meth)acrylate

[0014] Geeignete weitere vinylisch ungesättigte nicht vernetzende Monomere sind z. B. Methacrylsäure und Ester der Methacrylsäure (z. B. Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat), Acrylsäure und Ester der Acrylsäure (z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, Cyclohexylacrylat) oder Styrol und Styrolerivate, wie beispielsweise α -Methylstyrol oder p-Methylstyrol, sowie Methacrylnitril und Acrylnitril, Methacrylamid und Acrylamid und substituierte Methacrylamide und substituierte Acrylamide.

Vernetzer für Polymethyl(meth)acrylate

[0015] Als geeignete Vernetzer werden beispielsweise (Meth)acrylester von Diolen, wie beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat oder 1,4-Butandiol dimethacrylat, aromatische Verbindungen mit zwei Vinyl- oder Allylgruppen, wie beispielsweise Divinylbenzol, oder andere Vernetzer mit zwei ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten, wie z. B. Allylmethacrylat eingesetzt. Als Vernetzer mit drei oder mehr ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen, wie Allylgruppen oder (Meth)acrylgruppen, seien beispielhaft Triallylcyanurat, Trimethylolpropan-triacrylat und -trimethacrylat sowie Pentaerythrit-tetraacrylat und -tetramethacrylat genannt. Weitere Beispiele sind z. B. in US 4,513,118 angegeben.

[0016] Als weitere Gruppe kommen ionische Vernetzer in Betracht. Dies sind mehrwertige Metallkationen, die ionische Brücken zwischen den Säuregruppen der Copolymere ausbilden. Beispiele sind unter anderem die Acrylate oder Methacrylate der Erdalkalimetalle oder des Zinks. Bevorzugt sind Zn- und Mg-(meth)acrylat. Die (Meth)acrylatsalze können auch durch Auflösen z. B. von ZnO oder MgO im Monomeransatz hergestellt werden. Der Einsatz von ionischen Vernetzern setzt voraus, dass säuregruppenhaltige Monomere, z. B. Acrylsäure oder bevorzugt Methacrylsäure mit einpolymerisiert werden.

Polymerisationsinitiatoren für Polymethyl(meth)acrylate

[0017] Die Polymerisation wird im allgemeinen mit bekannten Radikalinitiatoren gestartet. Zu den bevorzugten Initiatoren gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN und 1,1-Azobiscyclohexanarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Dilaurylperoxyd, Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

[0018] Diese Verbindungen werden häufig in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt.

Übliche Zusatzstoffe für Polymethyl(meth)acrylate

[0019] Dem Fachmann sind zahlreiche geeignete, übliche Hilfs- oder Zusatzstoffe bekannt. Hierzu gehören beispielsweise Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren, UV-Absorber und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher.

Weitere Treibmittel für Polymethyl(meth)acrylate

[0020] In einer weiteren Ausführungsform kann die polymerisierbare Monomermischung zusätzlich weitere Treibmittel enthalten. Die weiteren Treibmittel sind verschieden von den inerten Gasen, die im Sinne der Erfindung ebenfalls als Treibmittel eingesetzt werden. Bevorzugt werden der polymerisierbaren Monomermischung jedoch keine oder nur in unwesentlichen Mengen weitere Treibmittel zugesetzt.

[0021] Als Treibmittel können z. B. folgende Verbindungen oder Gemische verwendet werden: Formamid, Ameisensäure, Harnstoff, Itakonsäure, Zitronensäure, Dicyandiamid, Wasser, Monoalkylharnstoffe, Dimethylharnstoff, 5,5'-Azo-bis-5-äthyl-1,3-dioxan, 2,2'-Azo-bis-isobuttersäurebutylamid, 2,2'-Azo-bis-isobuttersäure-N-diethylamid, 2,2',4,4',4'-Hexamethyl-2,2'-azopentan, 2,2'-Azo-bis-2-methyl-propan, Dimethylcarbonat, Di-tert-butylcarbonat, Acetoncyanhydrincarbonat, Oxi-isobuttersäuremethylester-carbonat, N-Methylurethan, N-Ethylurethan, N-tert-butylurethan, Urethan, Oxalsäure, Maleinsäure, Oxi-isobuttersäure, Malonsäure, Cyanformamid, Dimethylmaleinsäure, Methantetracarbonsäuretetraäthylester, Oxamidsäure-n-butylester, Methantricarbonsäuretrimethylester, Methantricarbonsäuretriäthylester, sowie einwertige Alkohole aus 3-8 Kohlenstoffatomen wie z. B. Propanol-1, Propanol-2, Butanol-1, Butanol-2, tert-Butanol und iso-Butanol.

[0022] Als weiteres, einpolymerisierendes Treibmittel kann tert.-Butylmethacrylat oder tert.-Butylacrylat genannt. Als Comonomere eingesetzt spalten diese Verbindungen beim Erhitzen des Pre-Polymerisats das Treibmittel Isobuten ab.

Pre-Polymerisat aus vernetzten Poly(meth)acrylimiden

[0023] Pre-Polymerisate aus vernetzten Poly(meth)acrylimiden im Sinne der Erfindung entstehen durch thermische Umwandlung von vernetzten Copolymerisaten aus Methacrylsäure und Methacrylnitril. Bei der thermischen Umwandlung werden etwa 60 bis 80% der Methacrylsäure- und Methacrylnitril-Einheiten zu cyclischen Imidstrukturen umgesetzt. Man findet im Polymerisat nicht umgesetzte Methacrylsäure- und Methacrylnitril-Einheiten, sowie zusätzlich auch cyclische Anhydrid-Strukturen, Polyimin-Leiterpolymer-Einheiten. Die vernetzten Copolymerisate aus Methacrylsäure und Methacrylnitril werden erhalten durch Polymerisation im Gußpolymerisationsverfahren einer polymerisierbaren Monomermischung, die sich im Wesentlichen aus Methacrylsäure und Methacrylnitril als nicht vernetzenden (Meth)acrylatmonomeren, Vernetzern und einem Initiatorsystem zusammensetzt.

[0024] Im Wesentlichen bedeutet, dass die genannten Stoffe zur Herstellung eines Polymerisats obligatorisch sind und dass aber außer den genannten Stoffen weitere optionale Komponenten oder Zusatzstoffe enthalten sein können, die aber den Charakter des Copolymerisats bzw. des daraus hervorgehenden Poly(meth)acrylimids nicht wesentlich beeinflussen. In einer bevorzugten Ausführungsform können weiterhin Treibmittel, die

keine inerten Gase sind, in der polymerisierbaren Monomermischung zusätzlich vorhanden sein.

[0025] Eine geeignete polymerisierbare Monomermischung für Poly(meth)acrylimide kann beispielsweise bestehen aus:

30–70	Gew.-% Methacrylsäure,
30–60	Gew.-% Methacrylnitril,

0–30 Gew.-% weiteren nicht vernetzenden, vinylisch ungesättigten Monomeren,

0,01–10	Gew.-% Vernetzer,
0,01 bis 2	Gew.-% Polymerisationsinitiatoren und
0 bis 20	Gew.-% üblichen Zusatzstoffen
0 bis 10	Gew.-% weitere Treibmittel

[0026] Grundsätzlich ergänzen sich alle enthaltenen Komponenten zu 100 Gew.-%

Nicht vernetzende (Meth)acrylatmonomere für Poly(meth)acrylimide

[0027] 30 bis 70 Gew.-% Methacrylsäure und 30 bis 60 Gew.-% Methacrylnitril bilden als wichtigste Monomere die Grundstruktur des späteren Poly(meth)acrylimids, das aus dem ursprünglichen Polymerisat, das bei niedriger Temperatur von z. B. 30 bis 60°C im Gußverfahren erhalten wird, bei höheren Temperaturen, z. B. im Bereich von 150 bis 250°C, durch Reaktion benachbarter Einheiten der Methacrylsäure und des Methacrylnitrils cyclische Imidstrukturen ausbildet, hervorgeht.

[0028] Außer Methacrylsäure und Methacrylnitril können optional 0 bis 30 Gew.-% weitere vinylisch ungesättigte Monomere enthalten sein: Acryl- oder Methacrylsäure sowie deren Ester mit niedrigen Alkoholen mit 1-4 C-Atomen, Styrol, Maleinsäure oder deren Anhydrid, Itakonsäure oder deren Anhydrid, Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid. Der Anteil der Comonomere, die sich nicht oder nur sehr schwer zu Anhydrid oder Imid cyclisieren lassen, soll 30 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, nicht übersteigen.

Vernetzer für Poly(meth)acrylimide

[0029] Den Rezepturen müssen geringe Mengen Vernetzer zugesetzt werden. Geeignete Mengen sind z. B. 0,01 bis 10, 0,01 bis 2, 0,01 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomermischung.

[0030] Eine leichte Vernetzung stabilisiert den Schaum während des Schäumvorgangs und ermöglicht so die Herstellung von homogenen Schäumen. Gleichzeitig werden die Wärmeformbeständigkeit und das Kriechverhalten des Schaums durch Vernetzer verbessert.

[0031] Mögliche Vernetzer können in zwei Gruppen unterteilt werden: kovalente Vernetzer und ionische Vernetzer.

[0032] Kovalente Vernetzer sind einpolymerisierbare mehrfach ungesättigte Verbindungen. Als derartige Monomere können z. B. Allylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylamid, Allylmethacrylamid, Methylen-bis-acrylamid oder -methacrylamid, Diethylenbis(allylcarbonat), Ethylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat oder dimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat oder -dimethacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat oder -dimethacrylat, Neopentylidioldiacrylat oder -dimethacrylat, Hexandiol-1,6-diacrylat oder -dimethacrylat, Trimethylolpropan-diacrylat oder -dimethacrylat, Trimethylolpropan-triacrylat oder -trimethacrylat, Pentaerythrit-triacrylat oder -trimethacrylat, Pentaerythrit-tetraacrylat oder -tetramethacrylat, die Pentaerythritderivate jeweils ggf. auch als technisches Gemisch aus tri- und tetrafunktionellen Verbindungen, sowie Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat verwendet werden.

[0033] Als weitere Gruppe kommen ionische Vernetzer in Betracht. Dies sind mehrwertige Metallkationen, die ionische Brücken zwischen den Säuregruppen der Copolymere ausbilden. Beispiele sind unter anderem die Acrylate oder Methacrylate der Erdalkalimetalle oder des Zinks. Bevorzugt sind Zn- und Mg-(meth)acrylat. Die (Meth)acrylatsalze können auch durch Auflösen z. B. von ZnO oder MgO im Monomeransatz hergestellt werden. Der Einsatz von ionischen Vernetzern setzt voraus, dass säuregruppenhaltige Monomere, z. B. Acrylsäure oder bevorzugt Methacrylsäure mit einpolymerisiert werden.

Polymerisationsinitiatoren für Poly(meth)acrylimide

[0034] Als Initiatoren können Verbindungen und Initiatorsysteme verwendet, die radikalische Polymerisationen in Gang setzen können. Bekannte Verbindungsklassen sind Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Perketale, Peroxiester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxodicarbonat, Dilaurylperoxid, Methyläthylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Di-tert-butylperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, t-Butylperoctanoat, tert-Butylper-2-ethylhexanoat, tert-Butylperneodecanoat, tert-Amylperpivalat, tert-Butylperpivalat, tert-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat, Azoisobutyronitril, 2,2-Azobisiso-2,4-dimethylvaleronitril, 2,2-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4'-Azobis(cyanovaleriansäure). Gleichfalls geeignet sind Redoxinitiatoren (H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer, Heidelberg, 1967 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 286 ff, John Wiley & Sons, 1 New York, 1978). Es kann günstig sein, Initiatoren und Initiatorsysteme mit unterschiedlichen Zerfallseigenschaften bezüglich Zeit und Temperatur zu kombinieren. Bevorzugt werden die Initiatoren in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,15 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomermischung eingesetzt.

Optionale Zusatzstoffe für Poly(meth)acrylimide

[0035] Des Weiteren können den Gemischen übliche Zusatzstoffe zugesetzt werden. Geeignete Mengen sind z. B. 0 bis 20, 0 bis 10 oder 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Monomermischung.

[0036] Die üblichen Zusatzstoffe sind verschieden von den genannten Monomeren, Vernetzer, Treibmitteln oder Initiatoren.

[0037] Hierzu gehören unter anderem Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, Trennmittel, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher. Weitere mögliche Zusätze sind Flammenschutzmittel. Neben halogenhaltigen Flammenschutzmitteln, die teilweise Antimonoxide enthalten, können auch phosphorhaltige Verbindungen eingesetzt werden. Phosphorhaltige Verbindungen sind wegen der geringeren Rauchgastoxizität im Brandfall bevorzugt. Zu den Phosphorverbindungen gehören unter anderem Phosphane, Phosphanoxide, Phosphoniumverbindungen, Phosphonate, Phosphite und/oder Phosphate. Diese Verbindungen können organischer und/oder anorganischer Natur sein, wie beispielsweise Phosphorsäuremonoester, Phosphonsäuremonoester, Phosphorsäurediester, Phosphonsäurediester und Phosphorsäuretriester sowie Polyphosphate.

Weitere Treibmittel für Poly(meth)acrylimide

[0038] In einer weiteren Ausführungsform kann die polymerisierbare Monomermischung zusätzlich weitere Treibmittel enthalten. Die weiteren Treibmittel sind verschieden von den inerten Gasen, die im Sinne der Erfindung ebenfalls als Treibmittel eingesetzt werden. Bevorzugt werden der polymerisierbaren Monomermischung jedoch keine oder nur in unwesentlichen Mengen weitere Treibmittel zugesetzt.

[0039] Als Treibmittel können z. B. folgende Verbindungen oder Gemische verwendet werden: Formamid, Ameisensäure, Harnstoff, Itakonsäure, Zitronensäure, Dicyandiamid, Wasser, Monoalkylharnstoffe, Dimethylharnstoff, 5,5'-Azo-bis-5-äthyl-1,3-dioxan, 2,2'-Azo-bis-isobuttersäurebutylamid, 2,2'-Azo-bis-isobuttersäure-N-diethylamid, 2,2',4,4',4'-Hexamethyl-2,2'-azopentan, 2,2'-Azo-bis-2-methylpropan, Dimethylcarbonat, Di-tert-butylcarbonat, Acetoncyanhydrincarbonat, Oxi-isobuttersäuremethylester-carbonat, N-Methylurethan, N-Ethylurethan, N-tert-butylurethan, Urethan, Oxalsäure, Maleinsäure, Oxi-isobuttersäure, Malonsäure, Cyanformamid, Dimethylmaleinsäure, Methantetracarbonsäuretetraäthylester, Oxamidsäure-n-butylester, Methantricarbonsäuretrimethylester, Methantricarbonsäuretriäthylester, sowie einwertige Alkohole aus 3-8 Kohlenstoffatomen wie z. B. Propanol-1, Propanol-2, Butanol-1, Butanol-2, tert-Butanol und iso-Butanol.

[0040] Als weiteres, einpolymerisierendes Treibmittel kann tert.-Butylmethacrylat oder tert.-Butylacrylat genannt. Als Comonomere eingesetzt spalten diese Verbindungen beim Erhitzen des Pre-Polymerisats das Treibmittel Isobuten ab.

Inertes Gas als Treibmittel

[0041] Als Treibmittel dient ein inertes Gas. Inerte Gase im Sinne der Erfindung sind Gase, die auch bei er-

höhten Druck und erhöhter Temperatur keine chemischen Reaktionen mit dem Pre-Polymerisat eingehen. Eine Reihe von Gasen, wie z. B. Wasserstoff, Propan, Butan oder Pentan, die diese Anforderung erfüllen, sind unter praktischen Gesichtspunkten, erhöhtem anlagentechnischem Aufwand um den Explosionsschutz zu gewährleisten, wenig geeignet, sollen aber nicht schon deshalb vom Schutzzumfang ausgeschlossen sein. Bevorzugt sind unbrennbare Gase. Insbesondere bevorzugt sind Stickstoff oder Kohlendioxid.

Expansion

[0042] Bei der Expansion des Pre-Polymerisats zum Schaumstoffteil in seiner endgültigen Form erfolgt eine Volumenzunahme z. B. um den Faktor 5 bis 100, bevorzugt um den Faktor 8 bis 30. Unter einer leichten Expansion des Pre-Polymerisats, wie sie bei einigen Bevorzugten Verfahrensvarianten in einem Zwischenschritt erfolgt, wird eine Volumenzunahme um den Faktor größer null bis 4, bevorzugt von 0,5 bis 3 verstanden.

Molekulargewicht des Pre-Polymerisat

[0043] Die hervorragenden mechanischen Eigenschaften des erfindungsgemäß hergestellten Schaumstoffteils resultieren insbesondere auch aus dem vergleichsweise hohen Molekulargewicht des Pre-Polymerisats. Das vergleichsweise hohe Molekulargewicht des Prepolymerisats wird durch seine Herstellung im Gusspolymerisationsverfahren bedingt. Da das Pre-Polymerisat aufgrund seiner Vernetzung ein praktisch unendlich hohes Molekulargewicht aufweist, wird sein Molekulargewicht näherungsweise durch das Molekulargewicht der Molekülketten in unvernetzten Zustand angegeben. Diese sind beträchtlich länger als Molekulargewichte von Molekülketten, die in anderen Verfahren z. B. bei der Polymerisation von Formmassen erhalten werden.

[0044] Das Molekulargewicht des Pre-Polymerisats kann charakterisiert werden durch ein Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) von mindestens 1.000.000, bevorzugt mindestens 3.000.000 g/mol das bei Polymerisation der Monomerenmischung unter ansonsten gleichen Bedingungen jedoch ohne den Vernetzer erhalten wird.

[0045] Die Bestimmung des Molekulargewichts M_w (Gewichtsmittel) kann beispielsweise per Gelpermeationschromatographie oder per Streulichtmethode erfolgen (siehe z. B. H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd. Edition, Vol. 10, Seiten 1 ff., J. Wiley, 1989).

Verfahren

Verfahrensschritt a

[0046] Der Verfahrensschritt (a) umfasst die Polymerisation einer polymerisierbaren Monomermischung, die sich im Wesentlichen aus nicht vernetzenden (Meth)acrylatmonomeren, Vernetzern und einem Initiatorsystem zusammensetzt, im Gusspolymerisationsverfahren zu einem Pre-Polymerisat.

[0047] Das Gusspolymerisationsverfahren ist dem Fachmann bestens bekannt und kann beispielsweise wie folgt ablaufen

[0048] Die Polymerisationskammer, in der die polymerisierbare Flüssigkeit polymerisiert wird, ist in der Regel eine Flachkammer. Diese besteht z. B. aus zwei planparallelen Formplatten und einem die Formplatten abdichtenden Distanzhalter. Dies kann eine elastische Schnur oder eine elastische Dichtung sein.

[0049] In der Praxis hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die zu polymerisierende Flüssigkeit anzupolymerisieren, d. h. vor dem Füllen in die Polymerisationskammer einen Umsetzungsgrad der Monomere von 5 bis 50% zu erzeugen. Dies hat den Vorteil, dass die Viskosität des Gemisches stark ansteigt, wodurch ein Austritt des Gemisches aus dem Polymerisationsgefäß besser vermieden werden kann und wodurch das Abfüllen des Gemisches erleichtert wird. Zudem muss nicht mehr die ganze Polymerisationswärme im Polymerisationsgefäß abgeführt werden, was von Vorteil ist.

[0050] Die zu polymerisierende Flüssigkeit (vgl. hierzu beispielsweise die Polymerisation von Methylmethacrylat im Kammerverfahren: Vieweg Esser, Kunststoff-Handbuch, Band 9, Seiten 43 bis 55, Carl Hanser, München 1975) wird in die an drei Seiten dichtgeschlossene, gegebenenfalls evakuierte Kammer von der noch offenen vierten Seite her verfüllt. Die Polymerisation wird gewöhnlich in einer solchen Anordnung der Kammern durchgeführt, welche eine Temperaturkontrolle bzw. Wärmeabfuhr gewährleistet, so können die – etwa horizontal in Gestellen liegenden – Kammern beispielsweise in Heißluftöfen mit hoher Luftgeschwindigkeit, in Autoklaven unter Anwendung von Sprühwasser oder in wassergefüllten Becken unter Polymerisationsbedingungen

gen gehalten werden. Die Polymerisation wird durch Erwärmen und/oder durch Bestrahlung in Gang gebracht. Zur Abführung der beträchtlichen Polymerisationswärme, speziell im Gelbereich, ist gezieltes Kühlen notwendig. Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise zwischen 15 und 70°C bei Normaldruck. Im Autoklaven betragen sie zweckmäßig ca. 90 bis 100°C. Die Verweilzeit der Polymerisationskammer im Temperiermedium variiert entsprechend der Art und Weise des Polymerisationsansatzes und der Durchführung zwischen wenigen Stunden und mehreren Tagen.

[0051] Im Interesse einer möglichst weitgehenden Umsetzung (> 97% Polymerisat) kann die Temperatur gegen Ende des Polymerisationsvorgangs noch einmal für kurze Zeit erhöht werden, beispielsweise auf über 100°C, etwa auf 120°C. Man lässt zweckmäßigerweise langsam abkühlen, wobei sich die Polymerisatplatten von den Formplatten trennen und entnommen werden können.

Druck- und Temperaturführung in den Verfahrensschritten (b) und (c)

[0052] Dem Fachmann ist bekannt, dass das Verhalten von realen Gasen durch das ideale Gasgesetz genähert werden kann. Mit dem idealen Gasgesetz lassen sich Bereiche auffinden, in denen geeignete Kombinationen von Druck und Temperatur herrschen, unter denen das Pre-Polymerisat entweder aufschäumt oder die Schäumung unterdrückt wird. Ein Fachmann kann somit in Kenntnis der Erfindung den Aufschäumvorgang wesentlich durch die Wahl von Druck und Temperatur steuern. Ein weiterer Parameter wird durch die Verweilzeiten gebildet.

Verfahrensschritt b

[0053] Der Verfahrensschritt (b) umfasst die Beladung des Pre-Polymerisats mit einem inerten Gas als Treibmittel bei einem Druck im Bereich von 2 bis 200, bevorzugt 2 bis 50, insbesondere 4 bis 30 bar. Die Beladung kann in einer Druckkammer bzw. in einem Autoklaven erfolgen. Während der Beladung diffundiert das inerte Gas in das Pre-Polymerisat hinein. Um diesen Vorgang zu beschleunigen erfolgt die Beladung des Pre-Polymerisats bevorzugt bei erhöhter Temperatur.

[0054] Bevorzugt erfolgt die Beladung des Pre-Polymerisat mit dem inerten Gas bei einer Temperatur, die um 50°C unter- oder oberhalb der Erweichungstemperatur des Pre-Polymerisats liegt.

[0055] Unter der Erweichungstemperatur wird insbesondere die Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306-B50) verstanden.

[0056] Die Erweichungstemperatur bzw. VET von vernetzter Poly(meth)acrylate liegt typischer Weise im Bereich von etwa 120°C. Die Beladung erfolgt demnach im Bereich von 70 bis 170°C.

[0057] Die Erweichungstemperatur bzw. VET der vernetzter Poly(meth)acrylimide liegt typischer Weise im Bereich von etwa 170°C. Die Beladung erfolgt demnach im Bereich von 120 bis 220°C.

[0058] Die Dauer der Beladung hängt von der Temperatur ab. Als Richtwert in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und der Dicke bzw. der spezifischen Oberfläche des Pre-Polymerisats können z. B. 6 bis 24 Stunden angegeben werden. Je höher die Temperatur, desto weicher ist das Pre-Polymerisat und desto geringer ist die Beladungszeit. Das Pre-Polymerisat darf allerdings auch nicht zu weich sein, da es sonst z. B. an der Autoklavenwand kleben könnte, was das Verfahren behindert. Ein Fachmann kann in Kenntnis der vorliegenden Erfindung jeweils für spezifische Pre-Polymerisate günstige Drücke, Temperaturen und Beladungszeiten wählen oder experimentell ermitteln.

[0059] Bevorzugt kann nach der Beladung des Pre-Polymerisats mit dem inerten Gas Druck und Temperatur abgesenkt werden, so dass keine oder lediglich eine leichte Expansion des Pre-Polymerisats eintritt und dass das Verfahren durch erneutes Anheben von Druck und Temperatur und den abschließenden Verfahrensschritt c) fortgeführt wird. Dies hat den Vorteil, dass das der Verfahrensschritt (b) und der Verfahrensschritt (c) in räumlich getrennten Gerätschaften vorgenommen werden können, was insgesamt zu einer besseren Anlagenausnutzung und Kostensenkung beiträgt.

Verfahrensschritt c

[0060] Der Verfahrensschritt (c) umfasst die Absenkung des Drucks und Expansion des Pre-Polymerisats zum Schaumstoffteil bei einer Temperatur, bei der das Treibmittelbeladene Pre-Polymerisat schäumbar ist.

[0061] Die Temperatur, bei der das treibmittelbeladene Pre-Polymerisat schäumbar ist, hängt von einer Reihe von Faktoren ab. Die Konsistenz und Schäumbarkeit des Pre-Polymerisat hängt z. B. von dessen Zusammensetzung ab. Je geringer der Vernetzungsgrad, desto leichter ist die Schäumbarkeit. Je höher die Temperatur, desto weicher ist das Pre-Polymerisat und lässt sich umso leichter schäumen. Der Druck wirkt wiederum als Gegenkraft zur Schäumkraft. Zusätzlich wirkt der Druck dem Ausdiffundieren des inerten Gases entgegen und es wird die Ausbildung einer nur dünnen Schäumhaut erzielt. Als Schäumhaut bezeichnet man einen oberflächennahen Bereich des Schaumstoffteils mit deutlich erhöhter Dichte. Die Schäumhaut wird deshalb als Abfall abgetrennt. Man ist daher bestrebt die Schäumhautbildung möglichst gering zu halten. Die geeigneten Temperaturbereiche erstrecken sich daher über einen weiten Bereich von etwa 50 bis 250, bevorzugt 100 bis 220°C.

[0062] Ein Temperaturbereich, bei der das treibmittelbeladene Pre-Polymerisat vernetzter Poly(meth)acrylate schäumbar ist, kann z. B. grob mit 50 bis 180, bevorzugt mit 100 bis 150°C angegeben werden.

[0063] Ein Temperaturbereich, bei der das Treibmittelbeladene Pre-Polymerisat vernetzter Poly(meth)acrylimide schäumbar ist, kann z. B. grob mit 100 bis 250, bevorzugt mit 150 bis 220°C angegeben werden.

[0064] Bevorzugt erfolgt die Expansion des Pre-Polymerisats zum Schaumstoffteil bei einem niedrigeren Druck als bei der Beladung des Pre-Polymerisats aber oberhalb des Normaldrucks. Dadurch kann eine bessere Kontrolle über den Expansionsvorgang ausgeübt werden und ein unkontrolliertes Aufschäumen, das zu unregelmäßigen Schaumstoffstrukturen führt, vermieden werden.

Verfahrensvariante

[0065] Bevorzugt kann die polymerisierbare Monomermischung zusätzlich weitere Treibmittel enthalten. In diesem Falle können nach der Beladung des Kunststoffformkörpers mit dem inerten Gas Druck und Temperatur abgesenkt werden, so dass keine oder lediglich eine leichte Expansion des Pre-Polymerisats eintritt. Anschließend wird die endgültige Expansion durch das Anheben der Temperatur ohne Anhebung des Drucks bewirkt, wobei die Schäumkraft zumindest teilweise auf das zusätzlich weitere Treibmittel zurückzuführen ist. Dies ist vorteilhaft, da eine Steuerung des mittleren Porendurchmessers so vorgenommen werden kann.

Verfahrensschritt d

[0066] Der Verfahrensschritt (d) umfasst die Fixierung des Schaumstoffteils durch Absenken der Temperatur. Nach erfolgter Expansion wird der geschäumte Zustand fixiert. Der fertige Schaumstoff kann den Gerätschaften entnommen werden und steht bereit zur Veredelung durch Abtrennung der Schaumhäute und weitere Konfektionierungsschritte oder insbesondere für die Weiterverarbeitung zu Kernwerkstoffen für Sandwichkonstruktionen aller Art.

Schaumstoffteil

[0067] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Schaumstoffteile aus vernetzten Poly(meth)acrylaten herstellbar.

[0068] Die Dichte eines Schaumstoffteils, z. B. eines Poly(meth)acrylimidschaums, liegt bevorzugt im Bereich von 20 kg/m³ bis 320 kg/m³, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 110 kg/m³.

[0069] Die Dicke der Kernschicht eines erfindungsgemäßen Schaumstoffteils für industrielle Anwendungen kann nach Abtrennung der Schaumhäute kann z. B. im Bereich von 1 bis 200 mm, insbesondere im Bereich von 5 bis 100 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 70 mm liegen

Verwendungen

[0070] Die Erfindung umfasst die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Schaumstoffteile als Teil oder Bestandteil von Teilen, insbesondere als Kernwerkstoffe für Sandwichkonstruktionen für Kraftfahrzeuge, Schienenfahrzeuge, Luftfahrzeuge, Wasserfahrzeuge, Raumfahrzeuge, Maschinenteile, Antennen, Röntgenische, Lautsprecher, Rohre und Flügel von Windkraftwerken.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 4513118 [\[0015\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer, Heidelberg, 1967 [\[0034\]](#)
- Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 286 ff, John Wiley & Sons, 1 New York, 1978 [\[0034\]](#)
- H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd. Edition, Vol. 10, Seiten 1 ff., J. Wiley, 1989 [\[0045\]](#)
- Vieweg Esser, Kunststoff-Handbuch, Band 9, Seiten 43 bis 55, Carl Hanser, München 1975 [\[0050\]](#)
- ISO 306-B50 [\[0055\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schaumstoffteils aus vernetzten Poly(meth)acrylaten, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte
 - a. Polymerisation einer polymerisierbaren Monomermischung, die sich im Wesentlichen aus nicht vernetzenden (Meth)acrylatmonomeren, Vernetzern und einem Initiatorsystem zusammensetzt, im Gusspolymerisationsverfahren zu einem Pre-Polymerisat,
 - b. Beladung des Pre-Polymerisats mit einem inerten Gas als Treibmittel bei einem Druck im Bereich von 2 bis 200 bar,
 - c. Absenkung des Drucks und Expansion des Pre-Polymerisats zum Schaumstoffteil bei einer Temperatur, bei der das Treibmittelbeladene Pre-Polymerisat schäumbar ist
 - d. Fixierung des Schaumstoffteils durch Absenken der Temperatur
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den vernetzten Poly(meth)acrylaten um vernetzte Polymethyl(meth)acrylate oder um vernetzte Poly(meth)acrylimide handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als inertes Gas Stickstoff oder Kohlendioxid eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Expansion des Pre-Polymerisats zum Schaumstoffteil eine Volumenzunahme um den Faktor 5 bis 100 erfolgt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht des Pre-Polymerisats charakterisiert ist durch ein Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) von mindestens 1.000.000 g/mol, das bei Polymerisation der Monomerenmischung unter ansonsten gleichen Bedingungen jedoch ohne den Vernetzer erhalten wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Expansion des Pre-Polymerisats zum Schaumstoffteil bei einem niedrigeren Druck als bei der Beladung des Pre-Polymerisats aber oberhalb des Normaldrucks erfolgt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Beladung des Pre-Polymerisats mit dem inerten Gas bei einer Temperatur erfolgt, die um 50°C unter- oder oberhalb der Erweichungstemperatur des Pre-Polymerisats liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Beladung des Pre-Polymerisats mit dem inerten Gas Druck und Temperatur abgesenkt werden, so dass keine oder lediglich eine leichte Expansion des Pre-Polymerisats eintritt und dass das Verfahren durch erneutes Anheben von Druck und Temperatur und den abschließenden Verfahrensschritt c) fortgeführt wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisierbare Monomermischung zusätzlich weitere Treibmittel enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Beladung des Kunststoffformkörpers mit dem inerten Gas Druck und Temperatur abgesenkt werden, so dass keine oder lediglich eine leichte Expansion des Pre-Polymerisats eintritt und anschließend die endgültige Expansion durch das Anheben der Temperatur ohne Anhebung des Drucks bewirkt wird.
11. Schaumstoffteil aus vernetzten Poly(meth)acrylaten, herstellbar nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.
12. Verwendung eines Schaumstoffteils nach Anspruch 11 als Teil oder Bestandteil von Teilen für Kraftfahrzeuge, Schienenfahrzeuge, Luftfahrzeuge, Wasserfahrzeuge, Raumfahrzeuge, Maschinenteile, Antennen, Röntgentische, Lautsprecher, Rohre oder Flügel von Windkraftwerken.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen