



19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 686 517 A5

51 Int. Cl.⁶: C 08 F 020/16
C 08 J 009/30
C 08 L 033/12
C 08 K 003/36

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 01202/94

22 Anmeldungsdatum: 20.04.1994

30 Priorität: 27.04.1993 DE A4313715.6

24 Patent erteilt: 15.04.1996

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.04.1996

73 Inhaber:
Röhm GmbH, Kirschenallee, Postfach 42 42,
D-64275 Darmstadt (DE)

72 Erfinder:
Ittmann, Günter, Gross-Umstadt (DE)
Krieg, Manfred, Dr., Darmstadt (DE)

74 Vertreter:
Bovard AG, Optingenstrasse 16, 3000 Bern 25 (CH)

54 Hochgefülltes, geschäumtes Polymermaterial.

57 Im Verfahren zur Herstellung hochgefüllter, geschäumter Polymermaterialien auf Polymethylmethacrylatbasis wird eine Vorlösung aus 5–70 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 1 bis 15 Gew.-Teilen Polymethylmethacrylat-Präpolymerisat hergestellt. In die erhaltene Lösung wird unter hochtourigem Rühren unter Bildung einer Suspension ein partikelförmiger, anorganischer Füllstoff in Anteilen von 30 bis 80 Gew.-% bezogen auf die Suspension eingetragen. Dabei wird in die Vorlösung oder in die Suspension gasförmiges oder festes CO₂ in feiner Verteilung gleichmässig eingebracht. Durch externes Erwärmen oder durch die Wärmetönung der durch einen Redox-Initiator ausgelösten Polymerisationsreaktion wird das Kohlendioxid während der Polymerisation ausgetrieben. Nach Abschluss der Polymerisation wird eine Entformung vorgenommen.

Das Material kann als Plattenmaterial im Bausektor oder auf dem Sanitärgebiet, bspw. für Küchenspülen, verwendet werden.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein hochgefülltes, geschäumtes Polymermaterial auf Polymethacrylatbasis.

Hochgefüllte Giessharze z.B. auf PMMA-Basis sind bereits seit längerer Zeit erfolgreich auf dem Markt eingeführt worden (vgl. EP 218 866; US-PS 3 847 865; US-PS 4 221 697, US-PS 4 251 576, US-PS 4 826 901; US-PS 4 786 660). Derartig mit mineralischen Füllstoffen angereicherte Polymer-Materialien, die z.B. für Küchenspülen, auf dem Sanitärgebiet sowie allgemein als Plattenmaterial auf dem Bausektor eingesetzt werden können, kommen insbesondere in den moderneren Ausführungsarten zwar in der Regel den Ansprüchen der Technik hinsichtlich Aussehen, Haltbarkeit, Bearbeitbarkeit, usw. nahe, es handelt sich aber um vergleichsweise schwere Werkstoffe. So kann zum Beispiel bei PMMA mit einem Füllstoffgehalt von 60–70 Gew.-% Siliciumdioxid bzw. Aluminiumhydroxid von einer Dichte um 1,8 g/cm³ ausgegangen werden.

Man hatte ziemlich frühzeitig Versuche zur Gewinnung von geschäumtem Polymermaterial angestellt.

Das DE-P 1 017 784 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung poröser, überwiegend aus PMMA bestehenden Formkörper, wobei dem aus Polymerisat und Monomeren bestehenden Gemisch wenigstens zur teilweisen Erreichung der vorgeschriebenen tiefen Temperatur und gleichzeitig zur Erzielung einer porigen Struktur des bei der Polymerisation entstehenden Gebildes Kohlendioxidschnee einverleibt wird. In dem gleichen Patent wird erwähnt, dass der polymerisationsfähigen Masse Farbstoffe, Pigmente und bzw. oder Füllstoffe zugesetzt werden können. Eine allgemeine anwendbare Methode zur Herstellung poröser Formkörper besteht laut FR-PS 1 055 058 darin, thermoplastische Kunststoffe, die Gase gelöst enthalten, über ihren Erweichungspunkt zu erhitzen, wobei die Kunststoff-Matrix durch die sich expandierenden Gase aufgebläht wird. Weitere Schutzrechte betreffen geschäumtes Polymermaterial, bei dem das Treibgas durch Einwirkung einer wasserhaltigen Polymerkomponente auf eine Calciumcarbid-haltige Polymerkomponente erzeugt wird (Südafr. Patent 6 808 312) oder Polymermaterialien, die mittels peroxidischer Verbindungen geschäumt werden (Japan-Kokai 78, 105 565; Chem. Abstr. 90, 39 662a; Japan Kokai 75, 151 278, Chem. Abstr. 84, 151 530h).

Aus dem EP 0 503 156 ist es bekannt, zur Herstellung von Giessharzen in eine gefüllte Suspension von Methylmethacrylat bis zu 50 Gew.-% Wasser zu emulgieren. Nach der Härtung wird der Wasseranteil durch Erhitzen aus dem Giessling ausgetrieben. Es hinterbleibt ein schaumartiges, hochgefülltes Material.

Die Herstellung hochgefüllten, geschäumten Polymethylmethacrylats, d.h. eines Materials mit mindestens 40 und bis zu 80 Gew.-% Anteil eines anorganischen Fillers, stellt die Technik vor qualitativ andere Aufgaben als beispielsweise die Herstellung «poröser, überwiegend aus Polymethacrylsäuremethylester bestehender Formkörper» gemäss der DE-PS 1 017 784. Es handelt sich dabei um eine Variante des Kammer-Polymerisationsverfahrens, wobei dem üblichen initiatorhaltigen Praepolymerisat unter Rühren Kohlendioxidschnee in möglichst homogener Verteilung untergemischt und diese Mischung in die formgebende Kammer verfüllt wird. Unterhalb 0 Grad C ist die Mischung giessbar, beim Erwärmen geliert sie zu einer festen Masse. Der Stand der Technik eröffnete somit keinen unmittelbar gangbaren Weg zur Herstellung geschäumten, hochgefüllten Polymermaterials auf PMMA-Basis. Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es erlaubt hochgefüllte, geschäumte Polymermaterialien aus Polymethylmethacrylatbasis herzustellen unter Beibehaltung der von Giessharzen zu fordernden Eigenschaften und unter Anlehnung an bewährte Technologien. Es wurde nun gefunden, dass sich das erfindungsgemässe Verfahren zur Lösung der gestellten Aufgabe gut eignet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochgefüllter, geschäumter Polymermaterialien auf Polymethylmethacrylatbasis in einer geeigneten Form unter Verwendung von festem Kohlendioxid, wobei man von einer Vorlösung VL, hergestellt aus 70 bis 95 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 5 bis 30 Gew.-Teilen Polymethylmethacrylat-Praepolymerisat PP und 0 bis 5, gegebenenfalls 0,05–5 Gew.-Teilen eines bifunktionellen Vernetzers und 0 bis 5, gegebenenfalls 0,5 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-Teilen eines Silanisierungsmittels SI-M ausgeht. Zu dieser Vorlösung VL werden unter hochtourigem Rühren der partikelförmige anorganische Füllstoff FS in Anteilen von 30 bis 80 Gew.-% (bezogen auf das geschäumte Material als Endprodukt) eingetragen und darin Kohlendioxid in Form von Kohlendioxidschnee bzw. Kohlendioxideis (zerkleinert/gemahlen) in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-% bezogen auf die gebildete Suspension bzw. als gasförmige Kohlendioxid gleichmässig verteilt und anschliessend durch externes Erwärmen oder durch die Wärmetönung infolge des Polymerisationsvorgangs vorzugsweise mittels eines Redox-Initiator-Systems das Kohlendioxid austreibt während die Polymerisation abläuft und nach Abschluss der Polymerisation Entformung vornimmt. Die Einführung des Kohlendioxids kann in die Vorlösung VL oder in die gebildete Suspension erfolgen.

Als Praepolymerisat PP kommen z.B. die einschlägig verwendeten PMMA-Polymerisate in Frage, die gegebenenfalls untergeordnete Anteile, bis etwa 15 Gew.-% an zweckmässig ausgewählten Comonomeren wie z.B. Methylacrylat enthalten können. Die Praepolymerisate haben üblicherweise eine Molmasse im Bereich 2×10^4 bis 4×10^5 Dalton [Bestimmt durch Size Exclusion Chromatography (SEC)]. Gegebenenfalls kann der Vorlösung auch ein Vernetzer, z.B. in Form des (Meth)acrylsäureesters mehrwertiger Alkohole in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf die Monomeren zugesetzt werden.

Als Füllstoffe FS eignen sich die einschlägig für Giessharze verwendeten feinteiligen anorganischen oder organischen Materialien. Zweckmässig wird eine Korngrösse von 200 µm Durchmesser, vorzugs-

weise 50 µm nicht überschritten. Bei Anwendung von Cristobalit als Filler sollen vorzugsweise mindestens 95% der Teilchen < 10 µm gross sein. Teilchen mit einer Grösse von ≤ 0,1 µm sollen nach Möglichkeit nicht mehr als 10% der gesamten Teilchenzahl ausmachen. Die Teilchengrösse wird gemäss den üblichen Verfahren bestimmt (vgl. B. Scarlett in «Filtration & Separation» pg. 215, 1965). Zur Teilchengrössenbestimmung werden die jeweils grössten Abmessungen der Partikel herangezogen. Bevorzugt werden kornförmige Partikel. Gelegentlich kann es vorteilhaft sein, die Partikel durch Erhitzen, etwa auf 150 Grad C, von adsorptiv gebundener Feuchtigkeit zu befreien. Die Füllstoffe FS können Naturprodukte oder synthetisch hergestellt sein. Die mechanischen Eigenschaften wie Härte, elastischer Schermodul bemessen sich nach dem vorgesehenen Anwendungszweck der Giessharze. Dabei kann die Einstellung eines elastischen Schermoduls von wenigstens 5 GNm⁻² vorteilhaft sein. Geeignet sind z.B. Mineralien wie Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide und Derivate z.B. Alkali- und Erdalkalidoppeloxyde und Erdalkalihydroxide, Tone, Siliciumdioxid in seinen verschiedenen Modifikationen, Silikate, Aluminosilikate, Carbonate, Phosphate, Sulfate, Sulfide, Oxide, Kohle, Metalle und Metallegierungen. Ferner sind synthetische Materialien wie Glasmehl, Keramik, Porzellan, Schlacke, feinverteiltes synthetisches SiO₂ geeignet. Genannt seien Kieselsäuremodifikationen wie Quarz (Quarzmehl) Tridymit und Cristobalit, sowie Kaolin, Talcum, Glimmer, Feldspat, Apatit, Baryte, Gips, Kreide, Kalkstein, Dolomit. Gegebenenfalls können auch Gemische von Füllstoffen angewendet werden. Der Füllstoffanteil an den Giessharzen beträgt vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%. Im allgemeinen wird ein Anteil von 80 Gew.-% nicht überschritten. Als Richtwert sei ein Füllstoffgehalt der Giessharze von > 50 und bis 80 Gew.-% angegeben. Die Herstellung der Füllstoffe in den zweckmässigen Korngrössen kann nach den bekannten Verfahren erfolgen z.B. durch Brechen und Mahlen. Besonders bevorzugt ist Cristobalit neben Aluminiumhydroxid.

Bei einer bevorzugten Ausführungsart liegt die durchschnittliche Teilchengrösse im Bereich 60–0,5 µm. Vorzugsweise liegt die Härte (nach Mohs: vgl. Römpf's Chemie-Lexikon, 9. Auflage, S. 1700, Georg Thieme Verlag 1990) der Füllstoffe FS im Falle des Cristobalits bei ≥ 6, im Falle des Aluminiumhydroxids bei 2,5–3,5. Die Silanisierungsmittel SI-M dienen in an sich bekannter Weise als Haftvermittler zwischen Füllstoff und organischer Phase. Es können somit die aus dem Stand der Technik bekannten Organosilicium-Verbindungen eingesetzt werden (vgl. D. Skudelny Kunststoffe 77, 1153–1156 (1987); Kunststoffe 68 (1978); Firmenschrift Dynasilan®, Haftvermittler der Dynamit Nobel, Chemie). In erster Linie handelt es sich um funktionelle Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe im Molekül. Der die ethylenisch ungesättigte Gruppe tragende funktionelle Rest ist im allgemeinen über ein C-Atom mit dem zentralen Siliciumatom verknüpft. Die verbleibenden Liganden am Silicium sind in der Regel Alkoxyreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (wobei sich noch Etherbrücken im Alkylrest befinden können). Genannt seien z.B. die Vinyltrialkoxysilane. Die CC-Doppelbindung kann auch über ein oder mehrere Kohlenstoffatome mit dem Si-Atom verbunden sein, z.B. in Form der Allyltrialkoxysilane oder der α-Methacryloyloxypropyltrialkoxysilane. Auch Dialkoxysilane können verwendet werden, wobei am Si-Atom ein weiterer funktioneller Rest mit einer CC-Doppelbindung, meist des gleichen Typs, oder ein Alkylrest mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen gebunden ist. Es können auch verschiedene Typen von Organosiliciumverbindungen in der Organosilicium-Komponente vorhanden sein. Genannt seien z.B. das Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(methoxyethoxy)silan, Divinyldimethoxysilan, Vinylmethylmethoxysilan, Vinyltrichlorsilan, – Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan oder α-Methacryloyloxypropyltris(methoxyethoxy)silan. Vorteilhafterweise werden die Organosiliciumverbindungen zusammen mit Katalysatoren vom Amintyp, insbesondere vom Typ der Alkylamine, mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, speziell mit n-Butylamin angewendet. Als Richtwert für die Anwendung des Amin-Katalysators kann 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% der Organosiliciumkomponente angenommen werden.

Im allgemeinen beträgt das Gewichtsverhältnis anorganischer Füllstoffe zu Organosiliciumverbindung 500:1 bis 20:1, vorzugsweise 50 ± 25:1.

Die Durchführung des Verfahrens kann in Anlehnung an an sich bekannte technische Vorgehensweisen erfolgen. Das erfindungsgemässe Verfahren umfasst zunächst die Herstellung der Vorlösung VL in an sich bekannter Weise.

Die Vorlösung enthält zweckmässig die Aminkomponente und das Silanisierungsmittel SI-M. Dann wird mit Hilfe eines Dissolvers der Füllstoff FS in die Vorlösung eingetragen und anschliessend wird am Dissolver die auf diese Weise erhaltene Suspension dispergiert. Nach Beendigung der Silanisierungsreaktion wird zweckmässig der Suspension ein Teil der Redox-Komponente des Redox-Initiators (vgl. H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1967) zugesetzt und mit Hilfe einer Flügelrührers verteilt. Man kann – in Anlehnung an übliche Praktiken – auch einen Polymerisationsinhibitor wie z.B. ein sterisch gehindertes Phenol (vgl. Ullmanns Encyclopedia of Technology, 5th Ed. Vol. 20A, pg. 459–507, VCH 1992) und/oder ein Gleitmittel wie einen Phthalsäurediester oder Stearinsäure zusetzen. Anschliessend wird Kohlendioxid zugegeben. Kohlendioxid kann sowohl als Kohlendioxeschnee, als gemahlenes CO₂-Eis bzw. als Gas zugesetzt werden, wobei auf eine gleichmässige Verteilung Wert zu legen ist. Bei der Zugabe von Gas muss die günstigste Menge ermittelt werden. Ein Schluss von festem CO₂ auf die Gasmenge kann nicht direkt vorgenommen werden, da bei der Verwendung von festem CO₂ ein nicht unerheblicher Teil gasförmig aus der Suspension in den Luftraum austritt.

Sobald kein aus der Suspension austretendes Gas mehr wahrgenommen wird, können die restlichen Redoxkomponenten der Suspension unter Rühren zugesetzt werden. Während der nun einsetzenden, exothermen Redoxpolymerisation oder – falls ausschliesslich mit peroxidischen Initiatoren (s. Rauch-Puntigam, loc.cit) gearbeitet wird – als Folge externer Wärmezufuhr schäumt die Suspension während der Härtung auf.

Abschliessend kann dann Entformung erfolgen. Insbesondere bei kontinuierlicher Herstellung des geschäumten Polymermaterials kann das Kohlendioxid auch der Vorlösung VL zugesetzt werden.

Die Suspensions-Herstellung erfolgt in den dafür geeigneten Mischaggregaten. Geeignete Typen stellen z.B. die Firmen Respecta/Düsseldorf/BRD oder Coudenhove & Hübner/Wien her.

Die Zugabe der Initiatoren kann vor dem Ausgang des Mischaggregats erfolgen.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren wird ein in der Regel geschlossen-porig geschäumtes PMMA gewonnen. Nach bisherigen Ergebnissen zu urteilen, liegt die Dichte des geschäumten Kunststoffes, verglichen mit nicht-geschäumtem PMMA bei gleichem Filler-Anteil erheblich niedriger, gegebenenfalls bei der Hälfte.

Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens kann in relativ einfacher Weise und im Anschluss an bewährte Technologie ein hochgefülltes, geschäumtes PMMA-Material erhalten werden.

Durch die geringere Dichte dieses Materials ergeben sich zahlreiche interessante Anwendungsmöglichkeiten.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

BEISPIELE

A. Herstellung einer hochgefüllten Suspension

Beispiel A-1

In 266,97 g Methylmethacrylat (MMA) und 0,03 g 2,4-Dimethyl-6-tert.butylphenol werden 60 g eines MMA-Polymerisats (η spez/c = 130–140, Mw ca. 400 000, Produkt PLEXIGUM® M 920 der Fa. Röhm GmbH) bei ca. 50 Grad C innerhalb 5 Stunden gelöst und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. In dem so erhaltenen Sirup werden 5,0 g Stearinsäure und 3,0 g Glykoldimethacrylat gelöst. Am Dissolver (Produkt Dispermat® der Fa. VMA Getzmann/BRD) werden unter mässigem Rühren 332,5 g Aluminiumhydroxid mit einer mittleren Teilchengrösse von 45 μ m (Produkt ALCOA® C33 der Fa. ALCOA/USA) und danach 332,5 g Aluminiumhydroxid mit einer mittleren Teilchengrösse von 8 μ m (Produkt ALCOA® C333) in den Sirup eingetragen. Anschliessend wird die Suspension mit dem Dissolver mit 12,5 m/s ca. 10 Minuten dispergiert.

B. Herstellung des geschäumten Polymermaterials

Beispiel B-1

In einem Polyethylenbecher ($\varnothing$ = 9 cm, H = 15 cm) werden 700 g der hochgefüllten Suspension gemäss Beispiel A-1 abgewogen. Unter Rühren mit einem Flügelrührer werden bei ca. 25 Grad C 7 g Di-benzoylperoxid, 50%ig in Di-Butylphthalat (Produkt INTEROX® BP-50-FT der Fa. Peroxid Chemie GmbH) und 3,5 g Azo-bis-iso-butyronitril (Produkt INTEROX® NN IBN) zugegeben und gelöst. Unter Rühren werden anschliessend 7,0 g CO₂-Schnee zur Suspension zugesetzt. Nach einer Rührzeit von 5 Minuten wird die Temperatur der Suspension gemessen.

Dann werden unter Rühren der Suspension 7,0 g N,N-Dimethyl-p-toluidin als 50%ige Lösung in MMA zugesetzt. Nach einminütiger Rührzeit wird der Rührer entfernt. Man erhält einen Polymerschaum, der in Tabelle 1 charakterisiert ist.

Beispiel B-2

Verfahren analog B-1. Anstelle von 7,0 g CO₂-Schnee werden 35,0 g CO₂-Schnee der Suspension zugegeben.

Beispiel B-3

Verfahren analog B-1. Anstelle von 7,0 g CO₂-Schnee werden 70,0 g CO₂-Schnee der Suspension zugesetzt.

Beispiel B-4

Verfahren analog B-1. Anstelle von 7,0 g CO₂-Schnee werden 140 g CO₂-Schnee der Suspension zugesetzt.

Tabelle 1
Angaben zu den Beispielen B-1 bis B-4

Beisp.	Zusatz CO ₂ -Schnee (%)	Temp. nach 5 min Rührzeit (Grad C)	Aushärungszeit (min)	Dichte des Schaums (g/cm ³)
B-1	1,0	+ 12	12	1,12
B-2	5,0	+ 10	15	0,84
B-3	10,0	- 5	20	0,66
B-4	20,0	- 15	Schaum bricht vor Aushärtung in sich zusammen	

Eigenschaften der geschäumten Polymermaterialien: Nach dem erfindungsgemässen Vorgehen werden überwiegend geschlossenporige Schäume erhalten.

Wie die Abbildungen 1-3 zeigen, (Abb. 1: mit 5 Gew.-% CO₂-Schnee; Abb. 2: mit 5 Gew.-% CO₂-Eis, gemahlen; Abb. 3: mit 10 Gew.-% CO₂-Schnee) steigt die durchschnittliche Porengrösse mit zunehmendem CO₂-Gehalt an. Aus der Abb. 4 geht die Abhängigkeit der Schaumstoff-Dichte von der CO₂-Zugabe hervor.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung hochgefüllter, geschäumter Polymermaterialien auf Polymethylmethacrylatbasis in einer geeigneten Form unter Verwendung von Kohlendioxid, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Vorlösung aus 5-70 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 1 bis 15 Gew.-Teilen Polymethylmethacrylat-Präpolymerisat herstellt, in die unter hochtourigem Rühren unter Bildung einer Suspension der partikelförmige, anorganische Füllstoff in Anteilen von 30 bis 80 Gew.-% bezogen auf die gebildete Suspension eingetragen wird, mit der Massgabe, dass in die Vorlösung oder in die Suspension gasförmige oder feste Kohlensäure in feiner Verteilung gleichmässig eingebracht wird, worauf durch externes Erwärmen oder durch die Wärmetönung des durch einen Redox-Initiator ausgelösten Polymerisationsvorgangs das Kohlendioxid ausgetrieben wird während die Polymerisation abläuft und dass man nach Abschluss der Polymerisation die Entformung vornimmt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass feste Kohlensäure als Kohlensäureschnee oder als gemahlenes Kohlensäureeis in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-% bezogen auf die gebildete Suspension eingebracht wird.

3. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Füllstoff Aluminiumhydroxid eingesetzt wird.

4. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Füllstoff Cristobalit eingesetzt wird.

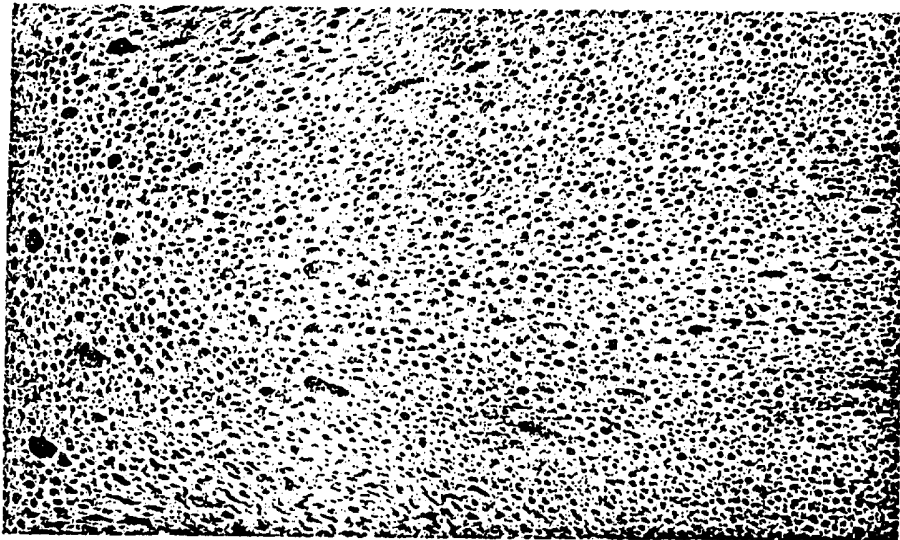
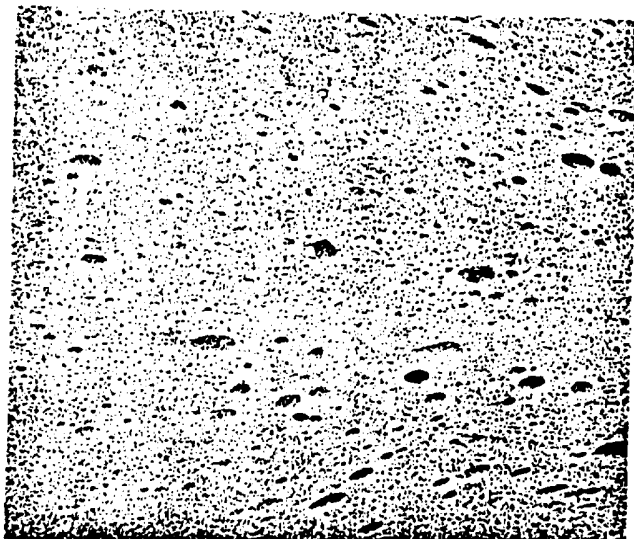


Abb. 2 10 % CO_2 -Schnee



5 % CO_2 -Schnee
Abb. 1

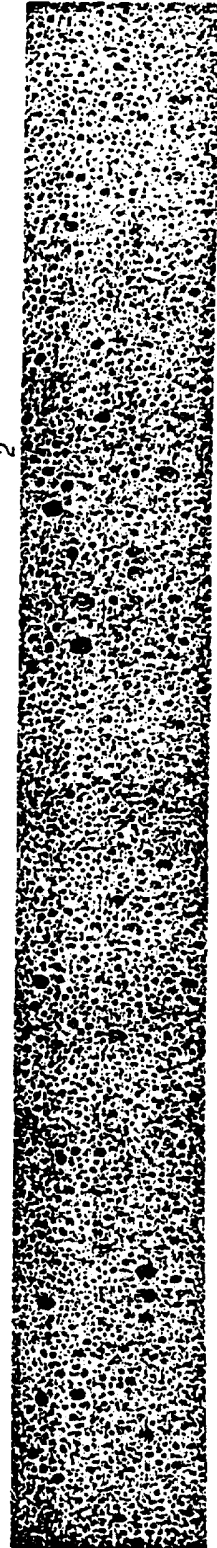


Abb. 3 5 % CO_2 -Eis (gemahlen)

