

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

21. August 2014 (21.08.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/124774 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08J 9/16 (2006.01) C08F 220/06 (2006.01)
C08J 9/20 (2006.01) C08F 220/44 (2006.01)
C08L 33/20 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08F 2/16 (2006.01) C08J 9/02 (2006.01)
C08F 2/20 (2006.01) C08J 9/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/050658

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Januar 2014 (15.01.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13155413.1 15. Februar 2013 (15.02.2013) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1 - 11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **RICHTER, Thomas** [DE/DE]; Viktoriastr. 66, 64293 Darmstadt (DE). **SCHWARZ-BARAC, Sabine** [DE/DE]; Im Meerchen 18a, 64560 Riedstadt (DE). **BERNHARD, Kay** [DE/DE]; Erzhäuserstraße 41, 64291 Darmstadt (DE). **PIOTROWSKI, Ina** [DE/DE]; Uhlandstraße 10, 64347 Griesheim (DE). **SCHNABEL, Michael** [DE/DE]; Danziger Str. 2, 64584 Biebesheim (DE). **SCHWEITZER, Sabrina** [DE/DE]; Schlegelgasse 14a, 68647 Biblis (DE).

POPPE, Dirk [DE/DE]; Buchrainstr. 9, 60599 Frankfurt am Main (DE). **VORHOLZ, Johannes** [DE/DE]; Am Pavillon 5, 63755 Alzenau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: BEAD POLYMER FOR PRODUCING PMI FOAMS

(54) Bezeichnung : PERLPOLYMERISAT ZUR HERSTELLUNG VON PMI-SCHÄUMEN

(57) Abstract: The invention relates to a foamable bead polymer consisting of (meth)acrylonitrile, (meth)acrylic acid, copolymerizable latent expanding agents and optionally (meth)acrylic acid esters, to the production of said polymer by means of suspension polymerization and to the use thereof for producing foams. Using a bead polymer of this type it is possible, for example, to carry out a simple in-mould foaming process to produce products directly in the form of the desired workpiece. These workpieces are particularly suitable for use as components in spacecraft, aircraft, water and land craft and for other construction elements.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein schäumbares Perlpolymerisat bestehend aus (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylsäure, copolymerisierbaren latenten Treibmitteln und optional (Meth)acrylsäureestern, dessen Herstellung über Suspensionspolymerisation sowie dessen Verwendung für die Herstellung von Schäumen. Mit einem solchen Perlpolymerisat ist es zum Beispiel möglich, auf einfache Art und Weise ein In-Mould-Foaming durchzuführen und somit Produkte direkt in der Form des angestrebten Werkstücks herzustellen. Diese Werkstücke eignen sich hervorragend als Bauelemente in Raum-, Luft-, Wasser- und Landfahrzeugen und für sonstige Konstruktionselemente.



WO 2014/124774 A1

Perlpolymerisat zur Herstellung von PMI-Schäumen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein schäumbares Perlpolymerisat bestehend aus (Meth)acrylnitril,
5 (Meth)acrylsäure, copolymerisierbaren latenten Treibmitteln und optional
(Meth)acrylsäureestern, dessen Herstellung über Suspensionspolymerisation sowie dessen
Verwendung für die Herstellung von Schäumen. Mit einem solchen Perlpolymerisat ist es
zum Beispiel möglich, auf einfache Art und Weise ein In-Mould-Foaming durchzuführen und
somit Produkte direkt in der Form des angestrebten Werkstücks herzustellen. Diese
10 Werkstücke eignen sich hervorragend als Bauelemente in Raum-, Luft-, Wasser- und
Landfahrzeugen und für sonstige Konstruktionselemente.

Stand der Technik

Poly(meth)acrylimid Schaumstoffe basierend auf (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylnitril und
15 optional (Meth)acrylsäureestern sind bekannt für ihre hohe Druckfestigkeit und
Temperaturbeständigkeit. Hergestellt werden diese Schaumstoffe standardmäßig durch die
Polymerisation der entsprechenden Monomere in Anwesenheit von Treibmitteln in Form von
Gussplatten, welche nach erfolgter Polymerisation durch Temperaturbehandlung zu
Schaumplatten aufgeschäumt werden. Nach Stand der Technik müssen in einem weiteren
20 Verfahrensschritt diese Platten zu Formteilen zugeschnitten werden. Dieser Vorgang geht
naturgemäß mit einem hohen Ausbeuteverlust einher.

Um diesen Materialverlust durch das Zuschneiden zu vermindern, wurde mit der WO
2012/013393 ein Verfahren zum In-Mould-Foaming zur Verfügung gestellt. Hierbei werden
die Gussplatten vor dem Aufschäumen zu einem Granulat gemahlen. Dieses Granulat wird
25 anschließend in eine Form gebracht und dort formgetreu aufgeschäumt. Dieses Verfahren
hat jedoch weiterhin den Nachteil, dass mit dem Granulieren ein im Vergleich zum
Zuschneiden zwar einfacherer, jedoch weiterhin zusätzlicher Prozessschritt benötigt wird.
Weiterhin ist das mit dieser Methode hergestellte Formteil gegenüber einem aus einem Block
zugeschnittenen Formteil mechanisch weniger belastbar. Dies ist auf die Grenzflächen
30 zwischen den aus einzelnen Granulatteilchen gebildeten Schaumbereichen zurückzuführen.

2

Um die Haftung an den Grenzflächen zu verbessern, wird in der internationalen Patentanmeldung mit dem Anmeldeaktenzeichen PCT/EP2012/068885 ein analoges unter Zuhilfenahme eines Haftvermittlers beschrieben. Auf diese Weise lassen sich zwar die mechanischen Eigenschaften verbessern. Das Niveau eines aus einem Block hergestellten Schaumformteils erreichen jedoch auch diese nicht.

DE 1817156 beschreibt die Herstellung einer verschäumbaren Formmasse, u.a. bestehend aus einem Polymerisat aus (Meth)acrylsäure und Methacrylnitril, welche Formamid oder Alkylformamid als Treibmittel enthält, als Suspensionspolymerisat oder als zu granulierendes Gusspolymerisat. Dabei wird bezüglich der Durchführung der Suspensionspolymerisation einzig Wert darauf gelegt, dass große Durchmesser von mindestens 0,6 mm erzielt werden und bevorzugt toxikologisch bedenkliches Formamid als Treibmittel verwendet wird. Suspensionspolymerisate gemäß DE 1817156 mit einem Durchmesser zwischen 0,6 und 1,0 mm stellen jedoch einen Nachteil bei der Befüllung von sehr komplexen Formen dar. Es wird dabei aufgezeigt, dass die Polymerisation unabhängig von dem Verteilersystem und der Monomierzusammensetzung funktionieren würde. Dies gelte für anorganische wie auch für organische Verteile, wie z.B. Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon oder Mischpolymerisate der Acrylsäure. Dem ist jedoch nicht so. Allein der hohe Anteil organischer Säuren wie (Meth)acrylsäure ist schon in zweierlei Hinsicht problematisch. Zum einen liegt ein großer Teil dieser Monomere in der wässrigen Phase vor und steht damit der Polymerisation nicht zur Verfügung. Zum anderen führen die gebildeten säurehaltigen Polymere zu Grenzflächeneffekten, die eine stabile Durchführung der Suspensionspolymerisation unmöglich machen.

Das gleiche gilt für die Treibmittel. Die in der DE 1817156 beschriebenen Treibmittel weisen sämtlich eine so hohe Wasserlöslichkeit auf, dass nur ein Teil in die Suspensionspolymerisate eingebaut wird und das Abwasser belastet wird. Dies führt jedoch zu mehreren Nachteilen. So ist die zu verwendende Menge Treibmittel abhängig von der Prozessführung, insbesondere von der Monomierzusammensetzung, dem Verhältnis zwischen Monomer- und Wasserphase und der Temperatur, bei der die Suspensionspolymerisation durchgeführt wird. Dies spielt insbesondere auf die später angestrebten Porengrößen im PMI-Schaum eine große Rolle. So können nur Dichten von über 120 kg/m³ gezeigt werden. Weiterhin müsste das Abwasser nach der Polymerisation aufwendig gereinigt werden. DE 1817156 schlägt daher vor, dass treibmittelfreies Polymerisat hergestellt wird, welches in einem weiteren Schritt mit Treibmittel angequollen wird. Dies stellt jedoch einen zusätzlichen Prozessschritt dar.

Grundsätzlich jedoch hätten solche Suspensionspolymerisate gegenüber Granulaten einen großen Vorteil für den Schäumungsvorgang. Die kleineren und einheitlicheren Partikel würden zu einem gleichmäßigeren Schaum führen. Zum anderen spart man unter Verwendung eines solchen Materials einen ganzen Prozessschritt, zum Beispiel die Granulation ein.

Die Beschreibung der DE 1817156 aus dem Jahr 1969 wurde im Stand der Technik dennoch nicht wieder aufgegriffen, obwohl es sich bei PMI-Schäumen um wichtige Werkstoffe handelt. Die technischen Probleme waren jedoch offensichtlich zu groß. Einzig in der JP 2005-364784 / EP 1964903A1 (Ejiri, Kureha Corp.) werden thermisch schäumbare Mikrokugeln mit einem Kern-Schale Aufbau beschrieben, deren Schale ein Copolymer bildet, welches eine Polymethacrylimid Struktur ausbilden kann und eine Treibmittel im inneren der Schale verkapselt. Das Copolymer welches die Schale bildet ist ein Copolymerisat aus Methacrylnitril und Methacrylsäure. Die beschriebenen schäumbaren Kern-Schale Mikrokugeln werden durch Suspensionspolymerisation erhalten und werden zur Nutzung als Additive vorgeschlagen. Dies betrifft aber ein grundsätzlich anderes Gebiet der Technik und die Lehre der JP2005-364784 ist nicht dazu geeignet, Suspensionspolymerisate zur Herstellung von PMI-Schaumwerkstücken zur Verfügung zu stellen.

Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Suspensionspolymerisate, die zum In-Mould-Aufschäumen (Foaming) von Poly(meth)acrylimid (PMI), zur Herstellung von PMI-Schaumwerkstücken geeignet sind, zur Verfügung zu stellen. Dabei sollen diese Suspensionspolymerisate auch mit Durchmessern kleiner 0,6 mm realisierbar sein.

Insbesondere lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Polymerpartikel herzustellen, welche schäumbar sind und dabei zu Schäumen mit hoher Druckfestigkeit und Temperaturbeständigkeit führen. Dabei sollte ein Verfahren gewählt werden, welches den Schritt des Mahlens von Polymerisatplatten umgeht und in einem Schritt schäumbares, partikuläres Material zur Verfügung stellt. Insbesondere solle auf den Einsatz von als toxikologisch bedenklich zu bewertenden Formamid-Derivaten verzichtet werden.

Insbesondere war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, entsprechende Suspensionspolymerisate zur Verfügung stellen, die nach dem In-Mould-Aufschäumen zu einer definierten und gleichmäßigen Porengröße des Schaumwerkstoffs führen.

5 Dabei war es besonders Aufgabe der vorliegenden Erfindung In-Mould-Schäume auf Basis von Suspensionspolymerisaten mit einer Dichte kleiner 100 kg/m^3 zur Verfügung stellen zu können.

10 Darüber hinaus war es Aufgabe der Vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mittels dessen die Herstellung von Leichtbau-Crash-Elementen aus Kunststoffschäumverbundformkörpern, von Formteilen und Profilstrukturen mit Schaumkern und einer Deckschicht oder mehreren Deckschichten, von flächigen Kunststoffschäumverbundformkörpern, von Integralbauteilen mit krafteinleitenden (Inserts) oder verbindenden oder versteifenden Strukturen oder die In-situ Herstellung von Schaumfolien möglich ist.

15 Weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegen, können sich aus der Beschreibung, den Beispielen oder den Ansprüchen ergeben.

Lösung

20 Gelöst werden die gestellten Aufgaben mittels eines neuen Verfahrens zur Herstellung von Suspensionspolymerisaten und durch ein Folgeverfahren zum Aufschäumen dieser Suspensionspolymerisate, sowie durch die mittels des Verfahrens hergestellten Suspensionspolymerisate selbst.

25 Um schäumbares, partikelförmiges Material zu erzeugen, welches sich in einer Form zu druckfesten und temperaturbeständigen Partikelschaumkörpern verarbeiten lässt, wird erfindungsgemäß eine Copolymerisation von (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylsäure und thermisch labilen (Meth)acrylsäureestern in einer Suspensionspolymerisation ggf. in Gegenwart weiterer organischer Verbindungen wie z.B. Alkoholen gewählt. Zusätzlich können vernetzende Komponenten oder weitere mit (Meth)acrylnitril copolymerisierbare Monomere in das Polymer eingebaut werden.

5

Insbesondere werden die Aufgaben durch ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Suspensionspolymerisaten zum späteren Aufschäumen gelöst, wobei ein organischer Verteiler verwendet wird und die Suspensionspolymerisation bei einer Temperatur zwischen 60 °C und 100 °C durchgeführt wird. Die organische Phase der Suspensionspolymerisation enthält dabei zwischen 30 und 70 Gew% (Meth)acrylsäure, zwischen 30 und 60 Gew% (Meth)acrylnitril, zwischen 0,01 und 15 Gew% tert-Butyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat und/oder Cyclohexyl(meth)acrylat und zwischen 0,01 und 2 Gew% Initiatoren. Weiterhin kann die organische Phase bis zu 10 Gew% Vernetzer und bis zu 30 Gew% weiterer Alkyl(meth)acrylate und/oder Styrol enthalten.

Als Treibmittel dienen hierbei copolymerisierbare (Meth)acrylsäureester, insbesondere tert-Butyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat und/oder Cyclohexyl(meth)acrylat, welche bei Erwärmen gasförmige Produkte abspalten können. Zusätzlich können bezogen auf die organische Phase 0,1 bis 15 Gew% weitere Treibmittel, die nicht copolymerisiert werden und nach der Polymerisation atomar in den Suspensionspartikeln enthalten sind, zugesetzt werden. Diese weisen bevorzugt eine deutlich bessere Löslichkeit in der organischen als in der wässrigen Phase auf. Insbesondere handelt es sich bei diesen optionalen zusätzlichen Treibmitteln um Alkohole, bevorzugt um C₃-C₇-Alkohole und ganz besonders bevorzugt um n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, tert-Butanol, Pentanole oder Hexanole. Weniger bevorzugt sind Ameisensäure oder Treibmittel mit Amidstruktur, wie Harnstoff, Monomethyl- oder N,N'-Dimethylharnstoff, Formamid oder Monomethylformamid. Eine zusätzliche Wirkung als Treibmittel können kleine Mengen Wasser, die während der Suspensionspolymerisation in den Polymerpartikel diffundieren und dort auch nach einem Trocknen verbleiben, haben.

Durch die Verwendung der aufgezeigten Treibmittel ist es überraschen möglich, Suspensionspolymerisate herzustellen, die einen gegenüber dem Stand der Technik deutlich kleineren Durchmesser aufweisen. Die erfindungsgemäß hergestellten Suspensionspolymerisate weisen bevorzugt einen Durchmesser zwischen 0,1 und 1,0 mm auf. Besonders bevorzugt und insbesondere gegenüber dem Stand der Technik überraschend weisen diese Suspensionspolymerisate einen Durchmesser zwischen 0,2 und 0,8 mm auf, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,4 und unter 0,6 mm, insbesondere unter 0,58 mm auf. Die bei dem Schäumen dieses Suspensionspolymerisats gebildeten Poren haben dabei bevorzugt einen Durchmesser zwischen 10 und 500 µm, besonders bevorzugt zwischen 20 und 250 µm und insbesondere bevorzugt zwischen 50 und 100 µm.

Bei der erfindungsgemäßen Suspensionspolymerisation werden die Monomere und ggf. weitere organische Verbindungen und vernetzende Komponenten in Gegenwart von einem Verteiler und dem Initiator in Wasser unter Rühren polymerisiert, wobei Polymerpartikel, in welchen ggf. weitere organische Verbindungen, wie weitere Treibmittel, gelöst sind, erhalten werden. In der Wasserphase können Salze gelöst sein, um die Löslichkeit der Monomere und der optionalen weiteren Treibmittel in der Wasserphase zu verringern. Bei dem für die Suspensionspolymerisation verwendeten Verteiler handelt es sich bevorzugt um eine Poly(meth)acrylsäure.

Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist darin zu sehen, dass die diskutierten Probleme des Standes der Technik durch den erfindungsgemäßen Einsatz von thermisch labilen (Meth)acrylsäureestern als Treibmittel umgangen werden. Überraschend wurde gefunden, dass das Treibmittel als Monomer in einer Suspensionspolymerisation in das Polymer eingebaut wird und damit eine genaue Einstellung des Treibmittelgehaltes über die Monomerzusammensetzung möglich ist. Somit ist eine gezielte Einstellung der Porengröße auch für mittels Suspensionspolymerisation hergestellte schäumbare Polymere möglich. Weiterhin ist kein zweiter Prozessschritt zum Beladen des Polymers mit Treibmittel erforderlich.

Die Größe der Partikel ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in weiten Grenzen einstellbar. Die Größe kann insbesondere durch Wahl des eingesetzten Verteilers, das Verhältnis von organischer Phase (insbesondere Monomere) zu Wasserphase, die Reaktionstemperatur oder ganz besonders die Rührgeschwindigkeit eingestellt werden. Die Variation dieser Prozessparameter ist für den Fachmann grundsätzlich bekannt und kann für die spezifische Monomermischung jeweils mit wenigen Versuchen optimiert werden. Die Partikelgröße an sich hat bei einem späteren Aufschäumen einen direkten Einfluss auf die Verteilung der Partikel in einer Form oder die Homogenität des Schaums. Kleinere Partikel lassen sich gleichmäßiger verteilen, während größere Partikel zu einem mechanisch etwas stabileren Schaumwerkstoff führen. Die Wahl der Partikelgröße ist somit vor allem anwendungsabhängig. Bevorzugt haben die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Partikel eine Größe zwischen 100 µm und 5 mm, bevorzugt zwischen 500 µm und 3 mm.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders relevant zur Herstellung von Poly(meth)acrylimidschäumen (PMI-Schäumen), die mittels weiterer, weiter unten beschriebene Verfahrensschritte erhältlich sind. Die in Klammern gesetzte Schreibweise soll

ein optionales Merkmal kennzeichnen. So bedeutet beispielsweise (Meth)acryl sowohl Acryl als auch Methacryl und Mischungen aus beiden Verbindungen.

Die Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Hartschaumstoffen ist an sich bekannt und beispielsweise in DE 1 817 156 (US 3 627 711), DE 27 26 259 (US 4 139 685) oder DE 199 17 987 offenbart.

Wie ausgeführt können die erfindungsgemäß eingesetzten Monomermischungen weitere mit (Meth)acrylnitril copolymerisierbare Monomere enthalten. Dabei kann es sich beispielsweise um Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere mit niedrigen Alkoholen mit C₁-bis C₄-Resten, Styrol, Maleinsäure oder deren Anhydrid, Itakonsäure oder deren Anhydrid, Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, bevorzugt um Alkyl(meth)acrylate und/oder Styrol handeln. Der Anteil der Comonomeren, die sich nicht oder nur sehr schwer cyclisieren lassen, soll 30 Gew %, vorzugsweise 20 Gew% und besonders bevorzugt 10 Gew%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, nicht übersteigen.

Als weitere Monomere können in ebenfalls bekannter Weise geringe Mengen an Vernetzern, wie z. B. Allylacrylat, Allylmethacrylat, Ethylenglycoldiacrylat oder -dimethacrylat oder mehrwertige Metallsalze der Acryl- oder Methacrylsäure, wie Magnesium-Methacrylat vorteilhaft verwendet werden. Die Mengenanteile dieser Vernetzer liegen häufig, wenn eingesetzt, im Bereich von 0,005 Gew% bis 10 Gew%, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew%, bezogen auf die Gesamtmenge an polymerisierbaren Monomeren.

Des Weiteren können optional Metallsalzzusätze verwendet werden, die vielfach rauchgasmindernd wirken. Hierzu gehören unter anderem die Acrylate oder Methacrylate der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Zinks, Zirkons oder Bleis. Bevorzugt sind Na-, K-, Zn-, und Mg-(Meth)acrylat. Mengen von 2 bis 5 Gew% dieser Monomere bewirken eine deutliche Minderung der Rauchgasdichte bei der Brandprüfung gemäß FAR 25.853a.

Die erfindungsgemäße Suspensionspolymerisation wird mit organischen Verteilern durchgeführt. Bevorzugt werden dabei Poly(meth)acrylsäuren, Polyvinylalkohole oder Poly(meth)acrylate mit einem hohen Anteil (Meth)acrylsäure und/oder anderen mit (Meth)acrylaten copolymerisierbaren Säuren eingesetzt. Optional können diese polymeren Säuren vor der Verwendung mit einer Base wie Ammoniak, Natrium- bzw. Kaliumhydroxid oder Aminen teilweise zu Salzen umgesetzt werden.

Als Polymerisationsinitiatoren werden die an sich für die Polymerisation von (Meth)acrylaten üblichen verwandt, beispielsweise Azoverbindungen, wie Azodiisobutyronitril, sowie Peroxide, wie Dibenzoylperoxid oder Dilauroylperoxid, oder auch andere Peroxidverbindungen, wie beispielsweise t-Butylperoctanoat oder Perketale, wie auch
5 gegebenenfalls Redoxinitiatoren (vgl. hierzu beispielsweise 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, New York, 1978). Bevorzugt werden die Polymerisationsinitiatoren in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsstoffe, eingesetzt. Die Initiatoren können auch als Mischung
10 verschiedener Initiatoren eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den Initiatoren können zur Einstellung des Molekulargewichts Regler zugesetzt werden. Beispiele für solche Regler sind n-Butylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptoethanol oder 2-Ethylhexylthioglycolat. Im allgemeinen werden diese Regler in Mengen von 0,01 bis 5 Gew%, bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew% und besonders bevorzugt in
15 Mengen von 0,2 bis 1 Gew% bezogen auf das Monomergemisch eingesetzt.

Des Weiteren können die Suspensionspolymerisate übliche Zusatzstoffe enthalten. Hierzu gehören unter anderem Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Füllstoffe, Haftvermittler, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, und Weichmacher.
20 Bevorzugt haben diese Zusatzstoffe eine verminderte Wasserlöslichkeit, so dass sie nach der Polymerisation in den Polymerpartikeln vorliegen. Alternativ können diese Zuschlagsstoffe auch zu einem späteren Zeitpunkt dem Produkt zugesetzt werden. Ein solcher Zeitpunkt wäre beispielsweise vor einer Trocknung oder vor dem Einfüllen in eine Form zum Aufschäumen. Entformungsmittel können beispielsweise auch auf der Oberfläche
25 der Form vorgelegt werden.

In einem auf die erfindungsgemäße Suspensionspolymerisation folgenden Verfahrensschritt wird das Polymer nach der Suspensionspolymerisation abgefiltert und bevorzugt bei einer Temperatur von maximal 100 °C getrocknet. Diese Temperaturbeschränkung ist bevorzugt, um ein Vorschäumen bei der Trocknung zu unterbinden. Dabei hängt die genaue
30 Trocknungstemperatur von den verwendeten Treibmitteln ab.

Anschließend wird das getrocknete Suspensionspolymerisat bei einer Temperatur zwischen 110 und 130 °C optional getempert.

Abschließend wird das hergestellte Suspensionspolymerisat als Feststoff in eine Form gegeben und in dieser Form bei einer Temperatur zwischen 150 und 250 °C, bevorzugt zwischen 220 und 250 °C aufgeschäumt. Optional wird diese Form, zur Gewährleistung eines vollständigen Ausschäumens derselben, während des Aufschäumens gedreht, geschüttelt oder rotiert. Zur Abführung des freigesetzten Treibmittels ist die Form bevorzugt mit einem oder mehreren Druckausgleichen, z.B. in Form von Öffnungen oder Ventilen, versehen.

Die Schäumdauer liegt üblicherweise zwischen 1 Minute und 1,5 Stunden, bevorzugt zwischen 2 und 45 Minuten und ganz besonders bevorzugt zwischen 3 und 30 Minuten. Die Schäumdauer hängt dabei vor allem von dem verwendeten Treibmittel, der Schäumtemperatur und damit der angestrebten Dichte ab. Ein weiterer Einflussfaktor ist in der Bauteildicke zu sehen. Nach dem Abkühlen kann der Kunststoffschäumverbundkörper aus der Form entnommen werden.

Überraschend wurde gefunden, dass der Prozess des Schäumens erfindungsgemäß hergestellter Suspensionspolymerisate oben aufgeführter Zusammensetzung in einer Form zu Schaumkörpern führt, welche sowohl druckfest als auch temperaturbeständig sind. Dabei ist die Temperaturbeständigkeit mit Materialien des Standes der Technik, die aus aufgeschäumten PMI-Platten gesägt oder gefräst wurden vergleichbar, während die Druckfestigkeit überraschenderweise nur geringfügig schlechter ist, als die dieser sehr aufwendig hergestellten Substanzpolymerisate.

In einer Variante der vorliegenden Erfindung wird vor dem Einfüllen der Suspensionspolymerisate eine Deckschicht in die Form eingelegt werden. Gegebenenfalls kann zwischen Form und Deckschicht ein Trennmittel aufgebracht werden, um das Entformen des Kunststoffschäumverbundkörpers zu erleichtern. Auf diese Weise erhält man einen geformten Kunststoffschäumverbundkörper. Entsprechende Verfahrensparameter und mögliche Deckschichtmaterialien können in WO 2012/013393 nachgelesen werden.

Neben dem beschriebenen Verfahren sind auch Schaumformkörper, die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. auf Basis der erfindungsgemäß hergestellten Suspensionspolymerisate erhältlich sind, Bestandteile der vorliegenden Erfindungen.

Diese gleichfalls erfinderischen Schaumformkörper sind dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Dichte zwischen 20 und 300 kg/m³, bevorzugt zwischen 30 und 200 kg/m³ aufweisen.

Von Schaumformkörpern des Standes der Technik, die entweder aus geschnittenen Schaumplatten oder aus größeren Granulaten hergestellt wurden, sind diese Produkte durch ihre Mikrostruktur zu unterscheiden. Die erfindungsgemäßen Schaumwerkstoffe zeigen mikroskopisch feststellbare, sehr gleichmäßige „Grenzflächen“, die die ursprünglichen Polymerpartikel abbilden. Überraschenderweise haben diese „Grenzflächen“ jedoch nur einen geringen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften wie die Druckfestigkeit. Gegenüber aufgeschäumten Suspensionspolymerisaten mit ausschließlich nicht copolymerisierten Treibmitteln, insbesondere Formamid, wie sie gleichfalls im Stand der Technik beschrieben sind, unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Schaumwerkstoffe durch eine gleichmäßigere und optional kleinere Porengröße und somit durch deutlich bessere mechanische Eigenschaften.

Die erfindungsgemäßen Schaumformkörper weisen noch weitere überraschende Vorteile auf:

- Im gesamten Schaumformkörper liegt eine relativ homogene, nahezu 100% geschlossenzellige Schaumstruktur und eine gleichmäßige Zellgrößenverteilung ohne signifikante Vorzugsrichtung vor.
- Über das erfindungsgemäße Schaumverfahren wird eine sehr gute Formgebung realisiert. Dreidimensionale Geometrien mit sehr geringen Radien können abgeformt werden. dabei liegt eine sehr gute Abformung der dreidimensionalen Geometrie vor.
- Im Falle eines Verbundformkörpers mit Deckschichten liegt eine sehr gute Anbindung an den Deckschichten vor. Dabei ist die Kraft, die zur Ablösung der Deckschicht erforderlich ist (Meßmethode, Norm: Trommel-Schälversuch nach DIN 53295), z.B. größer ist als materialtypische Schälmomente der Schaumwerkstoffe. Diese liegen für einen handelsüblichen PMI-Schaum (ROHACELL[®]) im Bereich von 10 bis 80 Nmm/mm. der Kunststoffverbundformkörper hat dabei hohe Biege- und Torsionssteifigkeiten, hohe Knicklasten und ein sehr gutes Beulverhalten.

Die nach den erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Schaumformkörper oder auch die als Variante erhältlichen Kunststoffschäumverbundformkörper eignen sich auf Grund ihres geringen Gewichts und ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften beispielsweise als Bauteil in Raum-, Luft-, See- und Landfahrzeugen, ohne dass diese beispielhafte Aufzählung in irgendeiner Form einschränkend zu verstehen wäre.

Beispiele

Beispiele 1 und 2 werden ohne Vernetzer durchgeführt:

Beispiel 1

- 5 Wässrige Phase: 500,0 g Wasser, 120,0 g Natriumsulfat und 7,4 g Degapas 8105S; Mw: 580 000 g/mol; 13,5%ige Lösung in Wasser

Bei Degapas 8105S handelt es sich um eine Polyacrylsäure der Firma Österreichische Chemiewerke

- 10 Organische Phase: 114 g, Methacrylsäure, 76 g Methacrylnitril, 10 g tert-Butylmethacrylat, 0,9 g AIBN, 0,9g Dilaurylperoxid, 0,2 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat

- In einem 1L Schmixoreaktor mit Porzellanblattrührer, Kühler und Thermoelement wurde das Wasser vorgelegt und das Natriumsulfat darin bei Raumtemperatur gelöst. Die Lösung wurde auf 75°C aufgeheizt und die Monomerphase (Lösung der Monomere und Initiatoren) innerhalb von 35 min unter Rühren (170U/min) zugetropft. Anschließend wurde das Gemisch
15 noch 1,5 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde innerhalb 2 min der Verteiler zugetropft. 4 h nach Reaktionsbeginn war eine Exothermie zu erkennen. Danach wurde das Gemisch noch 1 h bei 90°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurden 100 g einer 4%igen Natriumpercarbonatlösung. zugetropft. Der Ansatz wurde über Nacht bei RT stehen gelassen und am nächsten Tag über ein Metallsieb (450µm) die
20 Mutterlauge abgetrennt. Das Perlprodukt wurde in eine Porzellanfilternutsche überführt und dort mit Wasser gewaschen (insgesamt 2L). Das Produkt wurde abschließend insgesamt 20h im Vakuumtrockenschrank bei 70°C getrocknet.

Beispiel 2

- 25 Wässrige Phase: 706,50 g Wasser, 176,47 g Natriumsulfat, 42,52 g Degapas 8105S, 13,5%ige Lösung in Wasser

Organische Phase: 159,26 g Methacrylsäure, 120,14 g Methacrylnitril, 14,70 g tert-Butylmethacrylat, 1,28 g AIBN, 1,28 g Dilaurylperoxid, 0,29 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat

In einem 1L Schmizoreaktor mit Porzellanblattrührer, Kühler und Thermoelement wurde das Wasser vorgelegt und das Natriumsulfat darin gelöst (ca. 75°C Innentemperatur). Die Umgebungsluft im Reaktor wurde mittels Trockeneis verdrängt. Die Rührgeschwindigkeit betrug 170 U/min. Dann wurde innerhalb von 30 min die organische Phase zugetropft. Nach 5 2 h Reaktionszeit bei ca. 77°C Innentemperatur wurde der Verteiler zugesetzt. 4 h nach Reaktionsbeginn wurde eine leichte Exotherme beobachtet. Der Ansatz wurde 1h bei 89.5°C Innentemperatur gerührt. Das Thermoelement wurde entfernt. Nach 1h Nachreaktionszeit wurde der Ansatz auf RT abgekühlt und über ein 450 µm Metallsieb filtriert. Der grobe Anteil wurde entsorgt (Koagulat, Verbackungen), der Rest mit 7l VE Wasser gewaschen. Das 10 Polymerisat wurde mehrere Tage bei 70°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: > 2mm: 147,94 g (50,3% der theoretischen Ausbeute)

< 2mm: 122,18 g (41,5% der theoretischen Ausbeute)

Beispiel 3: Monomermischung mit Allylmethacrylat als Vernetzer

15 Wässrige Phase: 706,50 g Wasser, 176,47 g Natriumsulfat, 42,52 g Degapas 8105S;
13,5%ige Lösung in Wasser

Organische Phase: 164,46 g Methacrylsäure, 124,23 g Methacrylnitril, 5,74 g tert-Butylmethacrylat, 0,294 g Allylmethacrylat, 1,28 g AIBN, 1,28 g Dilaurylperoxid, 0,29 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat

20 In einem 1L Schmizoreaktor mit Porzellanblattrührer, Kühler und Thermoelement wurde das Wasser vorgelegt und das Natriumsulfat darin gelöst (ca. 75°C Innentemperatur). Die Umgebungsluft im Reaktor wurde mittels Trockeneis verdrängt. Die Rührgeschwindigkeit betrug 170 U/min. Dann wurde innerhalb von 30 min die organische Phase zugetropft. Nach 2 h Reaktionszeit bei ca. 77°C Innentemperatur wurde der Verteiler zugesetzt. Nach 4h 25 Reaktionszeit (Exotherme 79,9°C, Badtemperatur 79,2°C) wurde die Reaktionstemperatur auf 85°C Innentemperatur erhöht und das Gemisch 1h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und über ein 450µm Metallsieb abfiltriert, mit ca. 7 L Wasser nachgewaschen. Der Rückstand wurde in eine Porzellanfilternutsche mit Papierrundfilter überführt und dort nochmals mit etwa 2 L Wasser 30 gewaschen. Nach Absaugen wurde das Perlprodukt in eine Kristallisierschale überführt und im Vakuumtrockenschrank bei 70°C getrocknet.

Ausbeute: >2mm: 11,37 g

<2mm: 278,80 g

Beispiel 4: Monomermischung mit Allylmethacrylat als Vernetzer

- 5 Wässrige Phase: 706,50 g Wasser, 176,47 g Natriumsulfat, 42,52 g Degapas 8105S;
13,5%ige Lösung in Wasser

Organische Phase: 163,94 g Methacrylsäure, 123,69 g Methacrylnitril, 5,74 g tert-Butylmethacrylat, 0,735 g Allylmethacrylat, 1,28 g AIBN, 1,28 g Dilaurylperoxid, 0,29 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat

- 10 Durchführung analog Beispiel 3

Ausbeute: >2mm: 35,85 g

<2mm: 268,7 g

Beispiel 5: Monomermischung mit Allylmethacrylat als Vernetzer

- 15 Wässrige Phase: 706,50 g Wasser, 176,47 g Natriumsulfat, 42,52 g Degapas 8105S;
13,5%ige Lösung in Wasser

Organische Phase: 163,61 g Methacrylsäure, 123,40 g Methacrylnitril, 5,74 g tert-Butylmethacrylat, 1,47 g Allylmethacrylat, 1,28 g AIBN, 1,28 g Dilaurylperoxid, 0,29 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat

- 20 Durchführung analog Beispiel 3

Beispiel 6: Monomermischung mit Ethylenglycoldimethacrylat als Vernetzter

Wasserphase: 684,95 g Wasser, 175,38 g Natriumsulfat, 63,64 g Degapas 8105S

Organische Phase: 160,02 g Methacrylsäure, 120,86 g Methacrylnitril, 14,80 g tert-Butylmethacrylat, 0,30 g Ethylenglycoldimethacrylat, 1,27 g AIBN, 1,27 g Dilaurylperoxid,
5 0,30 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat

Durchführung analog Beispiel 3

Das Natriumsulfat und Wasser wurde unter Rühren und Stickstoffüberleitung vorgelegt und gelöst. Dann wurde Degapas8105S zugegeben und auf 75°C erhitzt. Bei 75°C wurde die Monomerphase zugeben. Die Rührgeschwindigkeit betrug dabei 300 U/min. In den nächsten
10 4 h und 46 min. stieg die Innentemperatur auf 76,7°C. Nach dem Temperaturmaximum wurde die Innentemperatur auf 85°C erhöht und 1 h reagieren gelassen. Anschließend wurde der Ansatz auf 20°C abgekühlt und über einen Metallfilter mit 10 L entionisiertes Wasser gewaschen. Das Perlpolymerisat wurde etwa 3 Tage bei 70°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

15 Ansatzgröße: 296 g; Ausbeute: 211,8 g (entspricht 71,55 % der Theorie)

Beispiel 7: Monomermischung mit Ethylenglycoldimethacrylat als Vernetzter

Wässrige Phase: 684,95 g Wasser, 175,38 g Natriumsulfat, 63,64 g Degapas 8105S;
13,5%ige Lösung in Wasser

20 Organische Phase: 152,62 g Methacrylsäure, 120,86 g Methacrylnitril, 22,20 g tert-Butylmethacrylat, 0,30 g Ethylenglycoldimethacrylat, 1,27 g AIBN, 1,27 g Dilaurylperoxid, 0,30 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat

Durchführung analog Beispiel 6. Das Produkt wurde jedoch im Wirbelschichttrockner getrocknet.

Beispiel 8: Organische Phase mit Ethylenglycoldimethacrylat als Vernetzer und tert-Butanol als zusätzliches Treibmittel

Wässrige Phase: 684,95 g Wasser, 175,38 g Natriumsulfat, 63,64 g Degapas 8105S;
13,5%ige Lösung in Wasser

- 5 Organische Phase: 152,62 g Methacrylsäure, 120,86 g Methacrylnitril, 22,20 g tert-Butylmethacrylat, 0,30 g Ethylenglycoldimethacrylat, 1,27 g AIBN, 1,27 g Dilaurylperoxid, 0,30 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat, 7,40 g tert-Butanol

Durchführung analog Beispiel 6. Das Produkt wurde jedoch im Wirbelschichttrockner getrocknet.

10

Beispiel 9: Organische Phase mit Ethylenglycoldimethacrylat als Vernetzer und tert-Butanol als zusätzliches Treibmittel

Wässrige Phase: 684,95 g Wasser, 175,38 g Natriumsulfat, 63,64 g Degapas 8105S;
13,5%ige Lösung in Wasser

- 15 Organische Phase: 152,62 g Methacrylsäure, 120,86 g Methacrylnitril, 22,20 g tert-Butylmethacrylat, 0,30 g Ethylenglycoldimethacrylat, 1,27 g AIBN, 1,27 g Dilaurylperoxid, 0,30 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat, 14,80 g tert-Butanol

Durchführung analog Beispiel 6. Das Produkt wurde jedoch im Wirbelschichttrockner getrocknet.

20

Vergleichsbeispiele

Vergleichsbeispiel 1: Suspensionspolymerisation mit anorganischem („Pickering“) Verteiler und ohne Vernetzer

Wässrige Phase: 480 g Natriumsulfatlösung, 35%ig in Wasser

- 25 Verteiler: 13 g Aluminiumhydroxid, reinst

Organische Phase: 45,9 g Methacrylsäure, 56,1 g Methacrylnitril, 18,0 g Methylmethacrylat, 0,6 g AIBN, 0,6 g Dilaurylperoxid, 0,30 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat, 14,80 g tert-Butanol

In einem Schmixoreaktor wurden 168 g Natriumsulfat bei Raumtemperatur in 312 g Wasser suspendiert und bei 90°C gelöst. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wurde das Aluminiumhydroxid unter Rühren zugegeben. Die
5 Rührgeschwindigkeit wurde auf 600 U/min heraufgesetzt. Es wurde nun die organische Phase zugesetzt und das Gemisch auf 81°C Außentemperatur erhitzt. Ab einer Außentemperatur von 81°C wurde die Zeit als Reaktionszeit gezählt. Nach 3h Reaktionszeit begann der Ansatz zu koagulieren, indem sich die Phasen trotz Rührung trennten. Die
10 Monomerphase ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht auspolymerisiert. Die Reaktion wurde abgebrochen.

Vergleichsbeispiel 2:

Apparatur: 1L Schmixoreaktor mit Rührung; Kühler; Stickstoffeinleitung und Thermostat,
15 sowie Thermoelement

Wässrige Phase: 425 g Natriumsulfatlösung, 35%ig in Wasser

Verteiler: 9,74 g Aluminiumsulfat Hydrat = 8,12% Feststoff bezogen auf die organische Phase

Fällung: 39,84 g Sodalösung (10%ig) = 3,32% Feststoff bezogen auf die Monomere, 9,74 g
20 Natrium-C₁₅-Paraffinsulfonat-Lösung (1%ig; entspricht 1% bezogen auf die Aluminiumsulfat Hydrat), 9,74 g Polyethylenglycol (Molgewicht 5000-6000) (1%ig; entspricht 1% bezogen auf Aluminiumsulfat Hydrat)

pH-Wert nach Fällung des Aluminiumhydroxids: 5,00 -5,50

Organische Phase: 56,1 g Methacrylnitril, 45,9 g Methacrylsäure, 18,00 g
25 Methacrylsäuremethylester, 0,60 g Dilaurylperoxid (entspricht 0,5% bezogen auf die organische Phase), 0,60 g AIBN (entspricht 0,5% bezogen auf die organische Phase)

Umsetzen des Aluminiumhydroxides zum Sulfat nach Polymerisationsende

Verhältnis Wasser : Monomere = 4 : 1

Durchführung:

Zu der am Vortag hergestellten 35%igen Natriumsulfatlösung (bei 80°C gelöst; dann auf RT abgekühlt) wurden das Alusulfat gegeben und das Gemisch bei 40°C gerührt. Dabei löste sich das Sulfat. Dann wurde das Hydroxid mittels Sodalsg. gefällt und die Hilfverteiler
5 zugesetzt. Anschließend wurde die initiierte Monomerlsg. zugesetzt und die Emulsion auf 81°C Außentemp. erhitzt. Das Gemisch wurde die ganze Zeit bei 600U/min gerührt. Nach 3h koagulierte der Ansatz. Nach 5h wurde die Reaktion abgebrochen und das Gemisch verworfen.

10 Vergleichsbeispiel 3 (mit Harnstoff):

Wässrige Phase: 120,0 g Natriumsulfat, 480,4 g Wasser

Verteiler: 29,6 g Degapas 8105S; 13,5%ige Lösung in Wasser

Organische Phase: 80,0 g Methacrylnitril, 120,0 g Methacrylsäure, 20,0 g Harnstoff, 0,90 g Dilaurylperoxid, 0,90 g AIBN

15

Durchführung:

In einem 1L Schmizo mit Porzellanblattrührer, Kühler und Thermoelement wurde das Wasser mit dem Degapas vorgelegt und das Natriumsulfat darin bei Raumtemperatur gelöst. Kurze Zeit später bildete sich ein zusammenhängender Niederschlag, der jedoch als das Gemisch
20 auf 75°C Innentemperatur aufgeheizt wurde, wieder gelöst wurde. Bei 170 U/min Rührgeschwindigkeit wurde die organische Phase bei 75°C Innentemperatur innerhalb von 30 min zugetropft. Der Reaktor wurde vorher mit Trockeneis inertisiert. 9 min nach Reaktionsbeginn trübte sich das Gemisch ein. 4 h nach Reaktionsbeginn wurde eine Polymerexotherme beobachtet. Nach 11 Stunden wurde das Gemisch auf Raumtemperatur
25 abgekühlt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde das Gemisch (bestehend hauptsächlich aus Suspensionspolymerisaten mit einem Durchmesser von etwa 0,5 mm) über eine Porzellanfilternutsche abgesaugt und fünfmal mit jeweils ca. 400 g Wasser gewaschen. Das Perlprodukt mit etwas Koagulatanteil wurde im Exsikkator ca. 15 h bei Raumtemperatur und über Kieselgel im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: Koagulat: 21 g (9,5%); Perlprodukt gesiebt über 1,4mm Metallsieb: 189,3 g (86,0%)

Vergleichsbeispiel 4:

Gleiche Mengen wie in Vergleichsbeispiel 3 jedoch mit Zugabe des Verteilers nach Anpolymerisieren der Monomerphase.

- In einem 1L Schmirorreaktor mit Porzellanblattrührer, Kühler und Thermoelement wurde das
- 5 Wasser vorgelegt und das Natriumsulfat darin bei Raumtemperatur gelöst. Bei der Herstellung der organischen Phase löste sich der Harnstoff unter leichtem Erwärmen in der organischen Phase. Bei 170 U/min Rührgeschwindigkeit wurde die organische Phase bei 75°C Innentemperatur innerhalb von 35 min zugetropft. Der Reaktor wurde vorher mit Trockeneis inertisiert. Dann wurde das Gemisch 1,5 h bei dieser Temperatur bei 170U/min
- 10 gerührt. Der Ansatz trübte sich ein und es waren kleine „Tröpfchen“ zu erkennen. Es wurde anschließend innerhalb 2 min der Verteiler zugetropft. 4 h nach Reaktionsbeginn war eine Exotherme zu erkennen. Danach wurde das Gemisch noch 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Gemisch wurde 4 Tage stehen gelassen. Anschließend wurden 100 g einer 4%igen Natriumpercarbonatlösung zugetropft.
- 15 Das Gemisch schäumte etwas auf. Der Ansatz wurde über Nacht bei RT stehen gelassen und am nächsten Tag über ein Metallsieb (450µm) die Mutterlauge abgetrennt. Das Perlprodukt wurde in eine Porzellanfilternutsche überführt und dort mit Wasser gewaschen (insgesamt 2 l). Das Produkt wurde dann insgesamt 20 h im Vakuumtrockenschrank bei 70°C getrocknet.
- 20 Ausbeute: 190,4 g (86,3% der Theorie)

Schäumung der Perlpolymerisate:

Die Formschäumung der Perlpolymerisate erfolgte in einer beheizten Presse bei den in der Tabelle aufgelisteten Bedingungen. Die Druckfestigkeiten der resultierenden Schäumkörper (bestimmt bei 3% Verformung) sind der Tabelle zu entnehmen.

5

Perlpolymerisat aus Beispiel	Schäumungsparameter Temperatur (°C) - Zeit (min)	Dichte (kg/m ³)	Druckfestigkeit bei 3% Verformung (MPa)
Beispiel 6	240 - 30	111	1,11
Beispiel 6	240 - 40	106	1,26
Beispiel 7	240 - 30	107	0,8
Beispiel 7	240 - 40	102	0,85
Beispiel 8	240 - 30	105	0,77
Beispiel 8	240 - 40	104	0,83
Beispiel 9	240 - 30	103	0,81
Beispiel 9	240 - 40	101	0,83
Vergleichsbeispiel 3	240 – 30	n.b.	n.b.
Vergleichsbeispiel 4	240 – 40	n.b.	n.b.

Die aufgeschäumten Produkte der erfindungsgemäß hergestellten Beispiele zeigten eine sehr einheitliche Struktur und hohe Druckfestigkeit – auch bei geringen Dichten.

Die Schäumung der Suspensionspolymerisate aus den Vergleichsbeispielen 3 und 4 führte dagegen zu instabilen, sehr heterogenen Produkten relativ hoher Dichte. Das heißt, dass nur eine sehr geringe Schäumung erfolgt ist. Diese Materialien waren nicht druckfest und wurden verworfen.

10

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Suspensionspolymerisaten zum späteren Aufschäumen, dadurch gekennzeichnet, dass als Verteiler ein organischer Verteiler verwendet wird, dass die Suspensionspolymerisation bei einer Temperatur zwischen 60 °C und 100 °C durchgeführt wird und dass die organische Phase der Suspensionspolymerisation
5 zwischen 30 und 70 Gew% (Meth)acrylsäure,
zwischen 30 und 60 Gew% (Meth)acrylnitril,
zwischen 0 und 10 Gew% Vernetzer,
10 zwischen 0,01 und 15 Gew% tert-Butyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat und/oder Cyclohexyl(meth)acrylat als copolymerisierbares Treibmittel,
zwischen 0 und 30 Gew% weiterer Alkyl(meth)acrylate und/oder Styrol,
und zwischen 0,01 und 2 Gew% Initiatoren enthält.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischung zur Suspensionspolymerisation, bezogen auf die organische Phase, zusätzlich 0,1 bis 15 Gew% eines C₃-C₇-Alkohols als zweites Treibmittel zugesetzt wird.
15
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Verteiler um eine Poly(meth)acrylsäure handelt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer nach der Suspensionspolymerisation abgefiltert und bei einer Temperatur von maximal 100 °C getrocknet wird.
20
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das getrocknete Suspensionspolymerisat bei einer Temperatur zwischen 110 und 130 °C getempert wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Suspensionspolymerisat einen Durchmesser zwischen 0,2 und unter 0,6 mm aufweist.
25

- 5 7. Verfahren zur Herstellung eines Schaumformkörpers, dadurch gekennzeichnet, dass ein gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestelltes Suspensionspolymerisat als Feststoff in einer Form gegeben wird und in dieser Form bei einer Temperatur zwischen 150 und 250 °C aufgeschäumt wird.
8. Verfahren zur Herstellung eines Schaumformkörpers gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Form während des Aufschäumens gedreht, geschüttelt oder rotiert wird.
- 10 9. Schaumformkörper, dadurch gekennzeichnet, dass dieser mittels eines Verfahrens gemäß eines der Ansprüche 6 oder 7 erhältlich ist.
10. Schaumformkörper gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Schaumformkörper eine Dichte zwischen 20 und 300 kg/m³ aufweist.
11. Schaumformkörper gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Schaumformkörper eine Dichte zwischen 30 und 200 kg/m³ aufweist.
- 15 12. Schaumformkörper gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Schaumformkörper einen Porendurchmesser zwischen 20 und 250 µm aufweist.
13. Verwendung eines Schaumformkörpers gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 12 als Bauteil in Raum-, Luft-, See- und Landfahrzeugen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/050658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08J9/16 C08J9/20 C08L33/20 C08F2/16 C08F2/20
C08F220/06 C08F220/44 C08F2/44 C08J9/02 C08J9/14

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J C08L C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 18 17 156 A1 (ROEHM & HAAS GMBH) 16 July 1970 (1970-07-16) cited in the application page 5, line 21 - page 8, line 18 example 13 -----	1-13
X	WO 2005/047377 A1 (ROEHM GMBH [DE]; SCHERBLE JONAS [DE]; GEYER WERNER [DE]; SEIBERT HERMA) 26 May 2005 (2005-05-26)	9-13
Y	page 8, paragraph 2-5 page 12 - page 13; examples 2-6; table 2 claims 1-12 -----	1-13
X	EP 0 532 023 A1 (MITSUBISHI RAYON CO [JP]; MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 17 March 1993 (1993-03-17)	8-11
Y	page 3, line 53 - page 5, line 29 example 3; table 14 claims 1-3 -----	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 April 2014

Date of mailing of the international search report

16/04/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mayer, Anne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/050658

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1817156	A1	16-07-1970	DE 1817156 A1 16-07-1970
		FR 2027211 A1 25-09-1970	
		GB 1262209 A 02-02-1972	
		NL 6919405 A 30-06-1970	
		US 3627711 A 14-12-1971	

WO 2005047377	A1	26-05-2005	AT 384095 T 15-02-2008
		CA 2544043 A1 26-05-2005	
		CN 1856531 A 01-11-2006	
		DE 10350971 A1 02-06-2005	
		DK 1678244 T3 13-05-2008	
		EP 1678244 A1 12-07-2006	
		ES 2299854 T3 01-06-2008	
		HK 1096111 A1 03-04-2009	
		IL 175244 A 31-01-2011	
		JP 4996252 B2 08-08-2012	
		JP 2007513213 A 24-05-2007	
		KR 20060130574 A 19-12-2006	
		PT 1678244 E 22-04-2008	
		TW 1343928 B 21-06-2011	
		WO 2005047377 A1 26-05-2005	

EP 0532023	A1	17-03-1993	DE 69216014 D1 30-01-1997
		DE 69216014 T2 07-05-1997	
		EP 0532023 A1 17-03-1993	
		JP 3007979 B2 14-02-2000	
		JP H0570618 A 23-03-1993	
		US 5225449 A 06-07-1993	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/050658

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08J9/16 C08J9/20 C08L33/20 C08F2/16 C08F2/20
C08F220/06 C08F220/44 C08F2/44 C08J9/02 C08J9/14

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08J C08L C08F

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 18 17 156 A1 (ROEHM & HAAS GMBH) 16. Juli 1970 (1970-07-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 21 - Seite 8, Zeile 18 Beispiel 13	1-13
X	----- WO 2005/047377 A1 (ROEHM GMBH [DE]; SCHERBLE JONAS [DE]; GEYER WERNER [DE]; SEIBERT HERMA) 26. Mai 2005 (2005-05-26)	9-13
Y	Seite 8, Absatz 2-5 Seite 12 - Seite 13; Beispiele 2-6; Tabelle 2 Ansprüche 1-12 ----- -/-	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. April 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/04/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mayer, Anne

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/050658

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 532 023 A1 (MITSUBISHI RAYON CO [JP]; MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 17. März 1993 (1993-03-17)	8-11
Y	Seite 3, Zeile 53 - Seite 5, Zeile 29 Beispiel 3; Tabelle 14 Ansprüche 1-3 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/050658

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1817156	A1	16-07-1970	DE 1817156 A1 16-07-1970
			FR 2027211 A1 25-09-1970
			GB 1262209 A 02-02-1972
			NL 6919405 A 30-06-1970
			US 3627711 A 14-12-1971

WO 2005047377	A1	26-05-2005	AT 384095 T 15-02-2008
			CA 2544043 A1 26-05-2005
			CN 1856531 A 01-11-2006
			DE 10350971 A1 02-06-2005
			DK 1678244 T3 13-05-2008
			EP 1678244 A1 12-07-2006
			ES 2299854 T3 01-06-2008
			HK 1096111 A1 03-04-2009
			IL 175244 A 31-01-2011
			JP 4996252 B2 08-08-2012
			JP 2007513213 A 24-05-2007
			KR 20060130574 A 19-12-2006
			PT 1678244 E 22-04-2008
			TW 1343928 B 21-06-2011
			WO 2005047377 A1 26-05-2005

EP 0532023	A1	17-03-1993	DE 69216014 D1 30-01-1997
			DE 69216014 T2 07-05-1997
			EP 0532023 A1 17-03-1993
			JP 3007979 B2 14-02-2000
			JP H0570618 A 23-03-1993
			US 5225449 A 06-07-1993
