

19



Octrooiraad
Nederland

11

Publikatienummer: **9400413**

12 A TERINZAGELEGGING

21 Aanvraagnummer: **9400413**

51

Int.Cl.⁵:
**C08F 265/06, C08F 2/44,
C08J 9/12**

22 Indieningsdatum: **16.03.94**

30 Voorrang:
27.04.93 DE P 4313715

71

Aanvrager(s):
**Röhm GmbH te Darmstadt, Bondsrepubliek
Duitsland**

43 Ter inzage gelegd:
16.11.94 I.E. 94/22

72

Uitvinder(s):
**Günther Ittmann te Gross-Umstadt, Bondsrepubliek
Duitsland. Manfred Krieg te Darmstadt,
Bondsrepubliek Duitsland**

74

Gemachtigde:
**Ir. L.C. de Bruijn c.s.
Nederlandsch Octrooibureau
Scheveningseweg 82
2517 KZ 's-Gravenhage**

54 **Sterk gevuld, opgeschuimd polymeermateriaal op basis van polymethacrylaat**

57 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van sterk gevulde, opgeschuimde polymeermaterialen op basis van polymethylmethacrylaat in een geschikte vorm, waarbij men een vooroplossing van 5-70 gew.dln methylmethacrylaat en 1 tot 15 gew.dln polymethylmethacrylaat-prepolymeer bereidt, waarin onder roeren met een hoog toerental onder vorming van een suspensie van de deeltjesvormige, anorganische vulstof in hoeveelheden van 30 tot 80 gew.%, betrokken op de gevormde suspensie, wordt ingebracht, met dien verstande, dat in de vooroplossing of in de suspensie gasvormig of vast koolzuur in een fijne verdeling gelijkmatig wordt ingebracht, waarna door extern verwarmen of door de reactiewarmte van het door een redox-initiator ingeleide polymerisatieproces het kooldioxyde wordt uitgedreven terwijl de polymerisatie verloopt en dat men na afsluiting van de polymerisatie een uit de vorm nemen uitvoert.

NL A 9400413

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Sterk gevuld, opgeschuimd polymeermateriaal op basis van polymethacrylaat.

De uitvinding heeft betrekking op een sterk gevuld, opgeschuimd
5 polymeermateriaal op basis van polymethacrylaat.

Sterk gevulde gietharsen, bijvoorbeeld op PMMA-basis, zijn reeds lange tijd met succes op de markt verkrijgbaar (vergelijk EP-218.866; US-A-3.847.865; US-A-4.221.697, US-A-4.251.576, US-A-4.826.901; US-A-4.786.660). Op een dergelijke wijze met minerale vulstoffen verrijkte
10 polymeer-materialen, die bijvoorbeeld voor het spoelen in de keuken, op sanitair gebied, alsmede algemeen als plaatmateriaal in de bouwsector kunnen worden toegepast, komen in het bijzonder in de moderne uitvoeringstechnieken weliswaar in de regel in de buurt van de eisen van de techniek met betrekking tot uiterlijk, houdbaarheid, bewerkbaarheid,
15 enz., maar het gaat om vergelijkenderwijze zware materialen. Zo kan bijvoorbeeld bij PMMA van een gehalte aan vulstof van 60-70 gew.% siliciumdioxide respectievelijk aluminiumhydroxide met een dichtheid van 1,8 g/cm³ worden uitgegaan. Men heeft tamelijk vroeg proeven voor het winnen van opgeschuimd polymeermateriaal uitgevoerd.

20 Het Duitse octrooischrift 1.017.784 beschrijft een werkwijze voor de bereiding van poreuze, overwegend uit PMMA bestaande gevormde lichamen, waarbij in het uit polymeer en monomeren bestaande mengsel ten minste voor een gedeeltelijke verrijking bij de voorgeschreven lage temperatuur en tegelijkertijd voor het bereiken van een poreuze structuur van de bij
25 de polymerisatie ontstaande vorming koolzuursneeuw opgenomen wordt. In hetzelfde octrooischrift wordt vermeld, dat aan de tot polymerisatie in staat zijnde massa kleurstoffen, pigmenten en respectievelijk of vulstoffen kunnen worden toegevoegd. Een algemeen toepasbare methode voor de vervaardiging van poreuze vormlichamen bestaat volgens het Franse oc-
30 trooischrift 1.055.058 in het feit, dat thermoplastische kunststoffen, die gassen opgelost bevatten, boven het verwekingspunt ervan worden verhit, waarbij de kunststof-matrix door de zich expanderende gassen opgeschuimd wordt. Verdere beschermingsrechten betreffen opgeschuimd polymeermateriaal, waarbij het stuwgas door opname van een water bevattende
35 polymeercomponent in een calciumcarbide bevattende polymeercomponent geproduceerd wordt (Zuid-Afrikaans octrooischrift 68.08312) of polymeer-materialen, die met behulp van peroxidische verbindingen worden opgeschuimd (Japan-Kokai 78.105.565; Chem. Abstr. 90, 39 662a; Japan Kokai 75.151.278, Chem. Abstr. 84, 151 530h).

Uit de Europese octrooipublikatie 0.503.156 is het bekend voor de bereiding van gietharsen in een gevulde suspensie van methylnmethacrylaat tot 50 gew.% water te emulgeren. Na de harding wordt het gedeelte aan water door verhitten uit het gietstuk uitgedreven. Er blijft een schuim-
5 achtig, sterk gevuld materiaal achter.

De bereiding van sterk gevuld, opgeschuimd polymethylmethacrylaat, d.w.z. van een materiaal met ten minste 40 tot 80 gew.% gehalte van een anorganische vulstof, stelt de techniek voor kwalitatief andere problemen dan bijvoorbeeld de vervaardiging van "poreuze, hoofdzakelijk uit polyme-
10 thacrylzuurmethylester bestaande vormlichamen" volgens het Duitse octrooischrift 1.017.784. Het gaat daarbij om een variant van de kamerpolymerisatiewerkwijze, waarbij bij het gebruikelijke initiator bevattende prepolymer onder roeren koolzuursneeuw in een zo homogeen mogelijke verdeling bijgemengd en dit mengsel in de vormgevende kamer gevuld wordt.
15 Beneden 0°C is het mengsel gietbaar, bij verwarmen geleert het tot een vaste massa. De stand der techniek opent derhalve geen onmiddellijk toegankelijke weg voor de bereiding van opgeschuimd, sterk gevuld polymeermateriaal op basis van PMMA. Er bestond derhalve de doelstelling een werkwijze ter beschikking te stellen, die het mogelijk maakt sterk ge-
20 vulde, opgeschuimde polymeermaterialen op basis van polymethylmethacrylaat te bereiden onder aanhouding van de aan gietharsen te eisen eigenschappen en onder navolging van goed gebleken technologieën.

Gevonden werd nu, dat de werkwijze volgens de uitvinding voor het oplossen van het gestelde doel goed geschikt is.

25 De uitvinding betreft een werkwijze voor de bereiding van sterk gevulde, opgeschuimde polymeermaterialen op basis van polymethylmethacrylaat in een geschikte vorm onder toepassing van vast kooldioxide, waarbij men van een vooroplossing, bereid uit 70 tot 95 gew.dln methylnmethacrylaat en 5 tot 30 gew.dln polymethylmethacrylaat-voorpolymer en 0 tot 5,
30 eventueel 0,05-5 gew.dln van een tweewaardig verknopingsmiddel en 0 tot 5, eventueel 0,5 tot 5, bij voorkeur 0,5 tot 1,5 gew.dln van een silaniseringsmiddel SI-M uitgaat. Aan deze vooroplossing worden onder roeren met hoog toerental van de deeltjesvormige anorganische vulstof in hoeveelheden van 30 tot 80 gew.% (betrokken op het opgeschuimde materiaal
35 als eindprodukt) ingebracht en daarin kooldioxide in de vorm van koolzuursneeuw respectievelijk koolzuurijs (verkleind/gemalen) in hoeveelheden van 0,5 tot 30 gew.%, betrokken op de gevormde suspensie respectievelijk als gasvormig koolzuur gelijkmatig verdeeld en vervolgens door uitwendig verwarmen of door de reactiewarmte als gevolg van het polymerisa-

tieproces bij voorkeur met behulp van een redox-initiator-systeem het kooldioxide uitdrijft terwijl de polymerisatie verloopt en na afsluiting van de polymerisatie het uit de vorm nemen uitvoert. Het invoeren van het kooldioxide kan in de vooroplossing of in de gevormde suspensie geschieden.

Als prepolymer komen bijvoorbeeld de gewoonlijk toegepaste PMMA-polymeren in aanmerking, die eventueel ondergeschikte hoeveelheden, tot ongeveer 15 gew.% bij voorkeur uitgekozen comonomeren, zoals bijvoorbeeld methylacrylaat kunnen bevatten. De prepolymeren hebben gewoonlijk een molmassa in het traject van 2×10^4 tot 4×10^5 Dalton [bepaald door grootte-uitsluitings-chromatografie (SEC)]. Eventueel kan aan de vooroplossing ook een verknopingsmiddel, bijvoorbeeld in de vorm van de (meth)acrylzuurester van meerwaardige alcoholen in hoeveelheden van 0,1 tot 1,5 gew.%, betrokken op de monomeren, toegevoegd worden.

Als vulstoffen zijn de gewoonlijk voor gietharsen gebruikte fijnverdeelde anorganische of organische materialen geschikt. Bij voorkeur wordt een korrelgrootte van 200 μm diameter, bij voorkeur 50 μm niet overschreden. Bij toepassing van cristoballiet als vulstof moet bij voorkeur ten minste 95% van de deeltjes $< 10 \mu\text{m}$ groot zijn. Deeltjes met een grootte van $\leq 0,1 \mu\text{m}$ moeten zo mogelijk niet meer dan 10% van het totale aantal deeltjes uitmaken. De deeltjesgrootte wordt volgens de gebruikelijke werkwijzen bepaald (vergelijk B. Scarlett in "Filtration & Separation" blz. 215, 1965). Voor de bepaling van de deeltjesgrootte worden de telkens grootste afmetingen van de deeltjes genomen. De voorkeur wordt gegeven aan korrelvormige deeltjes. Soms kan het van voordeel zijn de deeltjes door verhitten, bijvoorbeeld op 150°C , van adsorptief gebonden vocht te bevrijden. De vulstoffen kunnen natuurlijke produkten of synthetisch bereid zijn. De mechanische eigenschappen, zoals hardheid, elastische schuifmodulus, worden afgemeten volgens het beoogde toepassingsdoel van de gietharsen. Daarbij kan het instellen van een elastische afschuifmodulus van ten minste 5 GNm^{-2} voordelig zijn. Geschikt zijn bijvoorbeeld minerale stoffen, zoals aluminiumoxiden, aluminiumhydroxiden en derivaten, bijvoorbeeld alkali- en aardalkalimetaaldubbeloxiden en aardalkalimetaalhydroxiden, kleiaarden, siliciumdioxide in de meest verschillende modificaties ervan, silicaten, aluminosilicaten, carbonaten, fosfaten, sulfaten, sulfiden, oxiden, koolsoorten, metalen en metaallegeringen. Verder zijn synthetische materialen, zoals glasmeel, keramiek, porselein, slakken, fijnverdeeld synthetisch SiO_2 geschikt. Genoemd worden kiezelzuurmodificaties, zoals kwarts (kwartsmeel), tridymiet en cristoballiet,

alsmede kaolien, talk, mica, veldspaat, apatiet, bariet, gips, krijt, kalksteen, dolomiet. Eventueel kunnen ook mengsels van vulstoffen worden toegepast. Het gehalte aan vulstof in de gietharsen bedraagt bij voorkeur ten minste 40 gew.%. In het algemeen wordt een gehalte van 80 gew.% niet
5 overschreden. Als richtwaarde wordt een gehalte aan vulstof van de giet-harsen >50 en tot 80 gew.% aangegeven. De bereiding van de vulstoffen in de bij voorkeur toegepaste korrelgroottes kan volgens de bekende werkwijzen plaatsvinden, bijvoorbeeld door breken en malen. In het bijzonder wordt de voorkeur gegeven aan cristoballiet naast aluminiumhydroxide.

10 Bij een bij voorkeur toegepast uitvoeringstype ligt de gemiddelde deeltjesgrootte in het traject 60-0,5 μm . Bij voorkeur ligt de hardheid (volgens Mohs: vergelijk Römpp's Chemie-Lexikon, 9de druk, blz. 1700, Georg Thieme Verlag 1990) van de vulstoffen in het geval van het cristoballiet bij ≥ 6 , in het geval van aluminiumhydroxide bij 2,5-3,5. De sila-
15 niseringsmiddelen SI-M dienen op op zichzelf bekende wijze als hechthulpmiddel tussen vulstof en organische fase. Derhalve kunnen de uit de stand der techniek bekende organosilicium-verbindingen worden toegepast [verge-
lijk D. Skudelny, Kunststoffe 77, 1153-1156 (1987); Kunststoffe 68 (1978); de firma-brochure Dynasilan^R, hechthulpmiddelen van Dynamit
20 Nobel, Chemie]. Op de eerste plaats gaat het om functionele organosili-
ciumverbindingen met ten minste een ethenisch onverzadigde groep in het molecuul. De functionele rest, die de ethenisch onverzadigde groep draagt, is in het algemeen via een C-atoom met het centrale siliciumatoom verbonden. De overblijvende liganden aan het silicium zijn als regel
25 alkoxyresten met 1 tot 6 koolstofatomen (waarbij nog etherbruggen in de alkylresten aanwezig kunnen zijn). Genoemd worden bijvoorbeeld de vinyl-trialkoxysilanen. De dubbele CC-binding kan ook via een of meer koolstof-
atomen met het Si-atoom gebonden zijn, bijvoorbeeld in de vorm van de allyltrialkoxysilanen of de α -methacryloyloxypropyltrialkoxysilanen. Ook
30 dialkoxysilanen kunnen toegepast worden, waarbij aan het Si-atoom een verdere functionele rest met een dubbele CC-binding, meestal van hetzelfde type, of een alkylrest met bij voorkeur 1 tot 6 koolstofatomen gebonden is. Ook kunnen verschillende types van organosiliciumverbindingen in de organosilicium-component aanwezig zijn. Genoemd worden bijvoorbeeld
35 het vinyltrimethoxysilaan, vinyltriethoxysilaan, vinyltris(methoxyethoxy)silaan, divinyl-dimethoxysilaan, vinylmethyldimethoxysilaan, vinyl-trichloorsilaan, α -methacryloyloxypropyltrimethoxysilaan of α -methacryloyloxypropyltris(methoxyethoxy)-silaan. Met voordeel worden de organosiliciumverbindingen tezamen met katalysatoren van het aminetype, in

het bijzonder van het type van de alkylaminen met 3 tot 6 koolstofatomen, speciaal met n-butylamine toegepast. Als richtwaarde voor de toepassing van de amine-katalysator kan 0,05 tot 10 gew.%, bij voorkeur 1 tot 5 gew.% van de organosiliciumcomponent worden aangenomen.

- 5 . . . In het algemeen bedraagt de gewichtsverhouding van anorganische vulstoffen tot organosiliciumverbinding 500:1 tot 20:1, bij voorkeur 50±25:1.

De uitvoering van de werkwijze kan volgens op zichzelf bekende technische uitvoeringswijzen plaatsvinden. De werkwijze volgens de uitvinding
10 omvat eerst de bereiding van de vooroplossing op op zichzelf bekende wijze. De vooroplossing bevat bij voorkeur de aminecomponent en het silaniseringsmiddel SI-M. Dan wordt met behulp van een oplosinrichting de vulstof in de vooroplossing gebracht en aansluitend wordt in de oplos-
inrichting de op deze wijze verkregen suspensie gedispergeerd. Na beëin-
15 diging van de silaniseringsreactie wordt bij voorkeur aan de suspensie een deel van de redox-component van de redox-initiator (vergelijk H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1967) toegevoegd en met behulp van een schoepenroerder verdeeld.
Men kan - in navolging van gebruikelijke praktijken - ook een polymerisa-
20 tie-inhibitor, zoals bijvoorbeeld een sterisch gehinderd fenol (vergelijk Ullmanns Encyclopedia of Technology, 5de druk, vol. 20A, blz. 459-507, VCH 1992) en/of een glijmiddel, zoals een ftaalzuurdiëster of stearine-
zuur, toevoegen. Aansluitend wordt kooldioxide toegevoegd. Kooldioxide
25 kan zowel als koolzuursneeuw, als gemalen CO₂-ijs respectievelijk als gas worden toegevoegd, waarbij waarde gehecht moet worden aan een gelijkmati-
ge verdeling. Bij de toevoer van gas moet de meest gunstige hoeveelheid worden bepaald. Een beslissing met betrekking tot vast CO₂ ten opzichte
van de gashoeveelheid kan niet direct worden uitgevoerd, aangezien bij de
toepassing van vast CO₂ een niet onaanzienlijk deel gasvormig uit de
30 suspensie in de luchtruimte uittreedt.

Zodra geen uit de suspensie uittredend gas meer wordt waargenomen, kunnen de resterende redoxcomponenten van de suspensie onder roeren worden toegevoegd. Tijdens de nu beginnende, exotherme redox-polymerisatie of - indien uitsluitend met peroxidische initiatoren (zie Rauch-Puntigam,
35 loc. cit) gewerkt wordt - als gevolg van uitwendige warmtetoevoer schuimt de suspensie tijdens de harding op. Tenslotte kan dan het uit de vorm nemen worden uitgevoerd. In het bijzonder bij continue bereiding van het opgeschuimde polymeermateriaal kan het kooldioxide ook aan de vooroplos-
sing toegevoegd worden.

De bereiding van de suspensie geschiedt in de daarvoor geschikte mengaggregaten. Geschikte typen zijn bijvoorbeeld de apparaten van de firma's Respecta/Düsseldorf/BRD of Coudenhove & Hübner/Wenen. De toevoeging van de initiatoren kan voorafgaande aan het uittreden van het meng-
5 aggregaat plaatsvinden.

Volgens de werkwijze van de uitvinding wordt een als regel met gesloten poriën opgeschuimd PMMA gewonnen. Te oordelen naar de tot dusverre verkregen resultaten, ligt de dichtheid van de opgeschuimde kunststof, vergeleken met niet-opgeschuimd PMMA bij een gelijk gehalte aan vulstof
10 aanzienlijk lager, eventueel bij de helft.

Met behulp van de werkwijze volgens de uitvinding kan op relatief eenvoudige wijze en in aansluiting op de goed gebleken technologie een sterk gevuld, opgeschuimd PMMA-materiaal verkregen worden.

Door de geringere dichtheid van dit materiaal blijken ook talrijke
15 interessante toepassingsmogelijkheden.

In de volgende voorbeelden wordt de uitvinding nader toegelicht.

VOORBEELDEN

A. Bereiding van een sterk gevulde suspensie

20 Voorbeeld A-1

In 266,97 g methylmethacrylaat (MMA) en 0,03 g 2,4-dimethyl-6-tert-butylfenol wordt 60 g van een MMA-polymeer ($\eta_{\text{spec.}/c} = 130-140$, Mw ongeveer 400.000, produkt PLEXIGUM® M 920 van de firma Röhm GmbH) bij ongeveer 50°C in 5 uur opgelost en daarna tot kamertemperatuur afgekoeld. In de zo
25 verkregen stroop worden 5,0 g stearinezuur en 3,0 g glycoldimethacrylaat opgelost. In een oplosinrichting (produkt Dispermat® van de firma VMA Getzmann/BRD) wordt onder matig roeren 332,5 g aluminiumhydroxide met een gemiddelde deeltjesgrootte van 45 µm (produkt ALCOA® C33 van de firma ALCOA/USA) en daarna 332,5 g aluminiumhydroxide met een gemiddelde deeltjesgrootte van 8 µm (produkt ALCOA® C333) in de stroop gebracht. Aan-
30 sluitend wordt de suspensie in een oplosinrichting met 12,5 m/s ongeveer 10 minuten gedispergeerd.

B. Bereiding van het opgeschuimde polymeermateriaal

35 Voorbeeld B-1

In een beker van polyetheen ($\phi = 9$ cm, H = 15 cm) wordt 700 g van de sterk gevulde suspensie volgens voorbeeld A-1 afgewogen. Onder roeren met een schoepenroerder worden bij ongeveer 25°C 7 g dibenzoylperoxide, 50%'s in di-butylftalaat (produkt INTEROX® BP-50-FT van de firma Peroxid Chemie

9 4 0 0 4 1 3

GmbH) en 3,5 g azo-bis-isobutyronitril (produkt INTEROX® NN IBN) toegevoegd en opgelost. Onder roeren wordt vervolgens 7,0 g CO₂-sneeuw aan de suspensie toegevoegd. Na een roertijd van 5 minuten wordt de temperatuur van de suspensie gemeten. Dan wordt onder roeren aan de suspensie 7,0 g N,N-dimethyl-p-toluidine als 50%'s oplossing in MMA toegevoegd. Na een roertijd van 1 minuut wordt de roerder verwijderd. Men verkrijgt een polymerschium, dat in tabel A wordt gekenmerkt.

Voorbeeld B-2

10 Werkwijze analoog aan B-1. In plaats van 7,0 g CO₂-sneeuw wordt 35,0 g CO₂-sneeuw aan de suspensie toegevoegd.

Voorbeeld B-3

15 Werkwijze analoog aan B-1. In plaats van 7,0 g CO₂-sneeuw wordt 70,0 g CO₂-sneeuw aan de suspensie toegevoegd.

Voorbeeld B-4

20 Werkwijze analoog aan B-1. In plaats van 7,0 g CO₂-sneeuw wordt 140 g CO₂-sneeuw aan de suspensie toegevoegd.

TABEL A

Gegevens met betrekking tot de voorbeelden B-1 t/m B-4

Voorb.	Toevoeging CO ₂ -sneeuw (%)	Temp. na 5 min roertijd (°C)	Uithardings-tijd (min)	Dichtheid van het schuim (g/cm ³)
25 B-1	1,0	+ 20	12	1,12
B-2	5,0	+ 10	15	0,84
B-3	10,0	- 5	20	0,66
B-4	20,0	- 15	Schuim breekt samen vóór uitharding	

30 Eigenschappen van de opgeschuimde polymere materialen: volgens de werkwijze van de uitvinding worden overwegend schuimen met gesloten poriën verkregen.

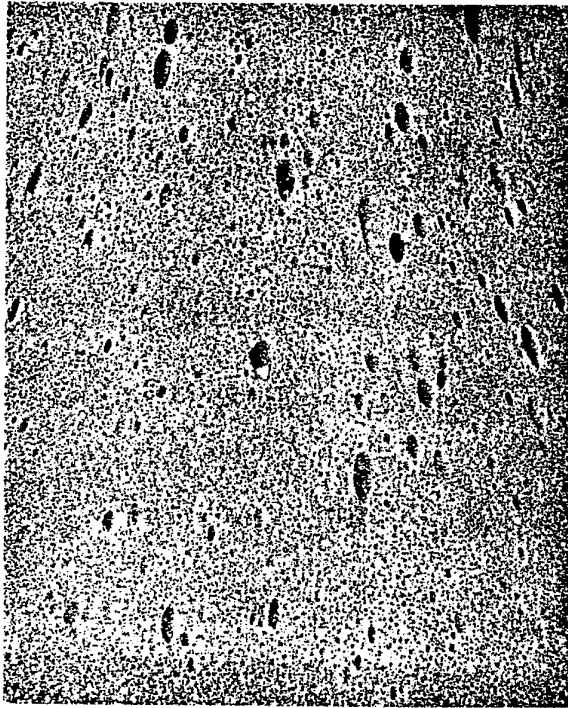
Zoals de afbeeldingen 1-3 tonen (afb. 1: met 5 gew.% CO₂-sneeuw;

afb. 2: met 5 gew.% CO₂-ijs, gemalen; afb. 3: met 10 gew.% CO₂-sneeuw) stijgt de gemiddelde poriëngrootte met toenemend CO₂-gehalte. Uit afb. 4 blijkt de afhankelijkheid van de schuim-dichtheid van de toevoeging van CO₂.

Conclusies

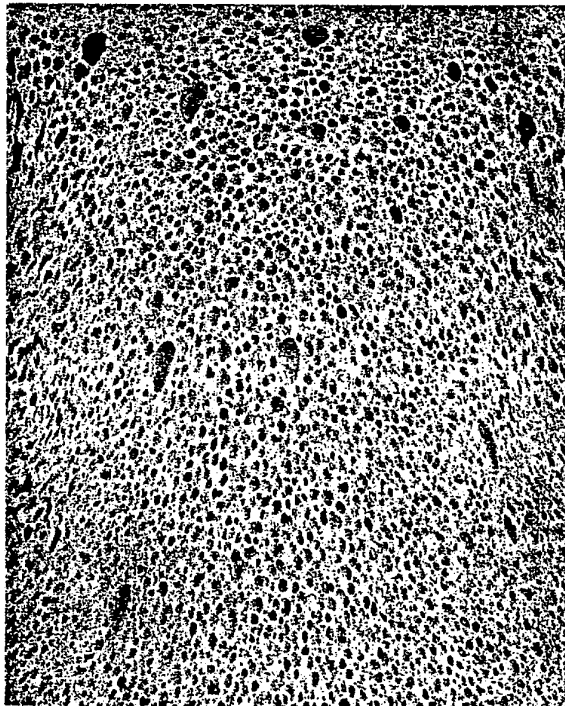
1. Werkwijze voor de bereiding van sterk gevulde, opgeschuimde polymermaterialen op basis van polymethylmethacrylaat in een geschikte vorm onder toepassing van kooldioxide, met het kenmerk, dat men een vooroplossing van 5-70 gew.dln methylmethacrylaat en 1-15 gew.dln polymethylmethacrylaat-prepolymeer bereidt, waarin onder roeren met hoog toerental onder vorming van een suspensie de deeltjesvormige, anorganische vulstof in hoeveelheden van 30-80 gew.%, betrokken op de gevormde suspensie, wordt ingebracht, met dien verstande, dat in de vooroplossing of in de suspensie gasvormig of vast koolzuur in een fijne verdeling gelijkmatig wordt ingebracht, waarna door extern verwarmen of door de reactiewarmte van de door een redox-initiator ingeleide polymerisatietrap het kooldioxide wordt uitgedreven terwijl de polymerisatie verloopt en dat men na afsluiting van de polymerisatie een uit de vorm nemen uitvoert.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat vast koolzuur als koolzuursneeuw of als gemalen koolzuurijs in hoeveelheden van 0,5-30 gew.%, betrokken op de gevormde suspensie, wordt toegevoegd.
3. Werkwijze volgens conclusies 1 en 2, met het kenmerk, dat als vulstof aluminiumhydroxide wordt gebruikt.
4. Werkwijze volgens conclusies 1 en 2, met het kenmerk, dat als vulstof cristoballiet wordt toegepast.
5. Gevormd voortbrengsel, geheel of ten dele bestaande uit een met toepassing van de werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies verkregen polymeermateriaal.

fig-1



5 % CO₂ - Sneeuw

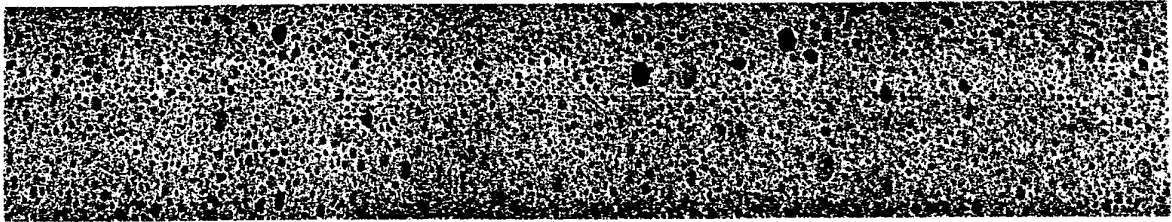
fig-2



10 % CO₂ - Sneeuw

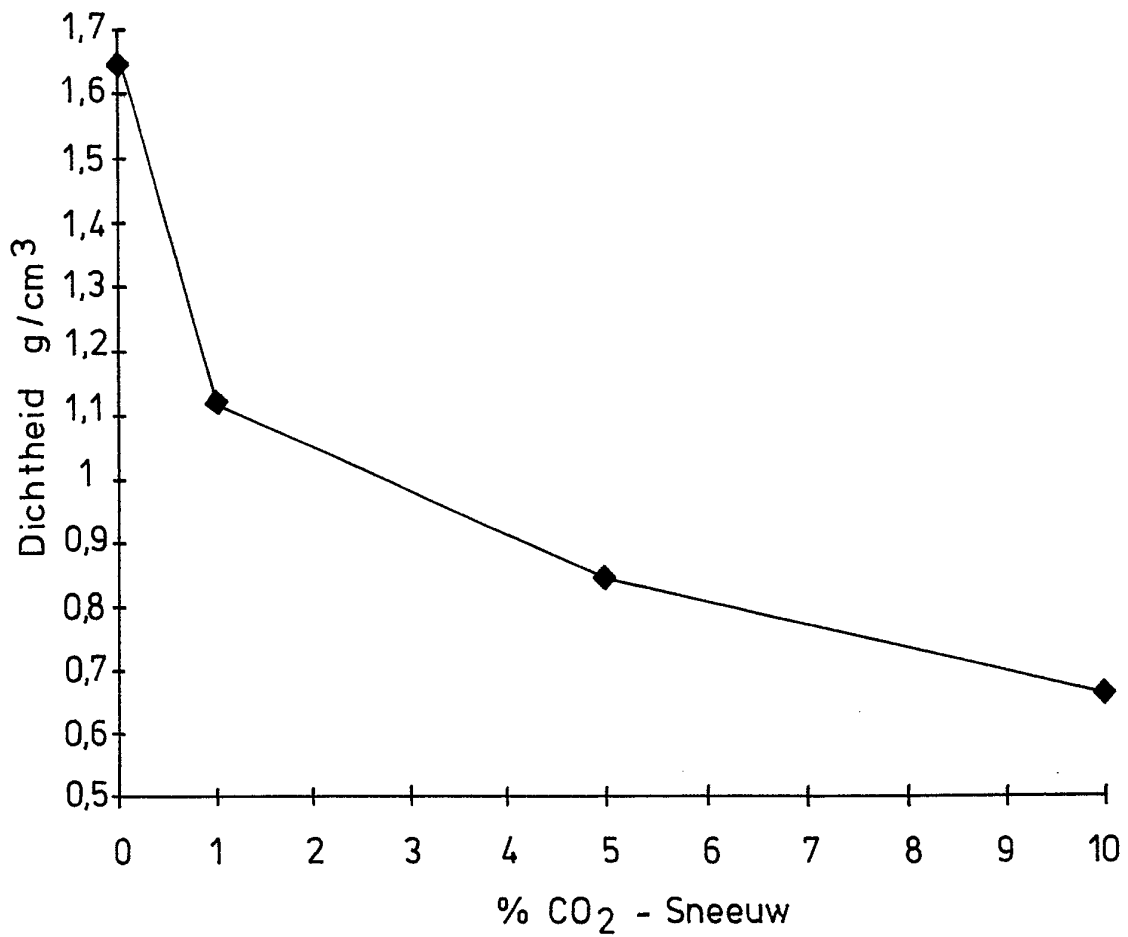
9400413

fig - 3



5% CO₂-IJs (gemalen)

fig - 4



9400413