

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08J 9/00, C08L 33/24	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/63280 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Oktober 2000 (26.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03243 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. April 2000 (12.04.00) (30) Prioritätsdaten: 199 17 987.5 21. April 1999 (21.04.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RÖHM GMBH [DE/DE]; Kirschenallee, D-64293 Darmstadt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SERVATY, Sabine [DE/DE]; Wiesenstrasse 36, D-64331 Weiterstadt (DE). GEYER, Werner [DE/DE]; Schlossgartenstrasse 4, D-64367 Mühlthal (DE). RAU, Norbert [DE/DE]; Zum Bärloch 6, D-67551 Worms (DE). KRIEG, Manfred [DE/DE]; Kesselhutweg 19, D-64289 Darmstadt (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BLOCK-SHAPED POLYMETHACRYLIMIDE FOAMED MATERIALS		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BLOCKFÖRMIGEN POLYMETHACRYLIMIDSCHAUMSTOFFEN		
(57) Abstract		
<p>The invention relates to a method for producing block-shaped and plate-shaped polymethacrylimide foamed materials by copolymerizing methylacrylic acid and methylacryl nitrile, by subjecting the copolymerizate to a post-polymerization and cyclization in order to form polyimide, and by converting the same into a foamed material. The invention is characterized in that the copolymerization is carried out in the presence of a mixture containing at least three initiators with graduated half-life periods. The polymerization can be controlled especially well and yields polymerizate plates with thicknesses of up to 80 mm which can be easily foamed. The invention makes it possible to produce filling materials, especially plates and blocks containing electrically conductive particles.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung von blockförmigen und plattenförmigen Polymethacrylimidschaumstoffen durch Copolymerisation von Methacrylsäure und Methacrylnitril, Nachpolymerisation und Zyklisierung des Copolymerisats zum Polyimid und Umwandlung in einen Schaumstoff beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Copolymerisation in Gegenwart von einem Gemisch umfassend mindestens drei Initiatoren mit abgestuften Halbwertszeiten durchführt. Die Polymerisation lässt sich sehr gut kontrollieren und liefert Polymerisatplatten mit Dicken bis zu 80 mm, die sich gut verschäumen lassen. Die Herstellung von Füllmitteln, insbesondere von elektrisch leitfähige Partikel enthaltenden Platten und Blöcken ist möglich.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von blockförmigen Polymethacrylimidschaumstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylimidschaumstoffen sowie Blöcke, Platten und dergleichen aus derartigen Polymethacrylimidschaumstoffen sowie die als Zwischenprodukte auftretenden Formkörper aus dem Copolymerisat aus Methacrylsäure und Methacrylnitril.

Es ist bekannt, Polymethacrylimidschaumstoffe in Form von Blöcken herzustellen. Dabei wird zunächst aus Methacrylsäure und Methacrylnitril durch Copolymerisation ein Vorprodukt hergestellt, das bereits in entsprechender Plattenform erhalten wird. Anschließend wird das Copolymerisat zum Imid zyklisiert. Ein im Reaktionsgemisch vorhandenes Teibmittel sorgt beim Erhitzen für die entsprechende Schaumbildung.

Bisher war es nur möglich, entsprechende Polymerisatplatten mit einer Dicke bis zu 30 mm direkt herzustellen. Da es unbedingt erforderlich ist, einen gleichmäßigen und sicheren Polymerisationsablauf zu gewährleisten, muß während der Polymerisation alternierend abgekühlt und aufgeheizt werden, insbesondere, weil bei einer zu starken Erhitzung die Polymerisation nicht mehr kontrolliert werden kann und es zu ungleichmäßigen Strukturen kommt. Diese alternierenden Abkühl- und Heizphasen sind natürlich umständlich und bringen zudem einen hohen Energie- und Wasserverbrauch mit sich.

Zudem weisen Polymerisatplatten mit nur bis zu 30 mm Dicke eine ganze Reihe von Nachteilen auf. Einmal müssen, wenn Schaumblöcke von größerer Dicke verlangt sind, mehrere geschäumte Platten zusammengeklebt werden. Außerdem ist der bei der Konfektionierung anfallende Abfall aus den Randbereichen sehr hoch.

In der deutschen Patentschrift Nr. 1 817 156 wird bereits ein Verfahren beschrieben, nach welchem verschäumbare Kunststoffe in Plattenform hergestellt werden, indem man Gemische aus Methacrylnitril und Methacrylsäure zwischen zwei Glasplatten, welche mit einer flexiblen Schnur abgedichtet sind, polymerisiert. Dem Ausgangsgemisch ist bereits ein Treibmittel, nämlich Formamid oder Monoalkylformamid, zugegeben. Ferner sind Radikalbildner zugegeben, beispielsweise als Zweikomponentengemisch aus tert.-Butylperpivalat und Benzoylperoxid.

Die Polymerisation findet bei Temperaturen von beispielsweise 40, 45 oder 48 °C statt und dauert etwa 15 bis 40 Stunden. Anschließend wird bei etwa 100 °C getempert und sodann auf 170-300 °C erhitzt. Bei den letzteren Temperaturen findet die Zyklisierung zu Imid und die Schaumbildung statt.

Es ist schwierig, die Polymerisation gleichförmig zu gestalten, da die Temperatur sehr leicht die Solltemperatur übersteigen kann. Temperaturschwankungen müssen deshalb sehr genau kontrolliert werden und durch alternierende Abkühl- oder Aufwärmphasen ausgeglichen werden.

Platten mit einer Dicke von über 30 mm lassen sich nach diesem Verfahren nicht herstellen, da es dabei immer wieder zu Temperaturerhöhungen kommt und die entstehende Wärme nicht schnell genug abgeführt werden kann, weil die thermische Leitfähigkeit des Polymerisationsgemisches relativ schlecht ist. Unkontrollierbare und nicht steuerbare Temperaturerhöhungen führen natürlich zu weiterer erhöhter Radikalbildung, so daß die Reaktion sehr leicht außer Kontrolle gerät.

In der EP 0 356 714 A1 wird ein ähnliches Verfahren wie in der deutschen Patentschrift Nr. 1 817 156 beschrieben. Als Radikalbildner wird beispielsweise

Azo-bis-isobutyronitril verwendet, dem zu polymerisierenden Gemisch werden 0,1 - 10 Gew.-% an elektrisch leitfähigen Partikeln zugesetzt.

Auch bei diesem Verfahren stellen sich die vorstehend genannten Probleme ein, und die gemäß Beispiel 1 dieser europäischen Patentanmeldung erhaltenen Polymerisatplatten weisen lediglich eine Dicke von 25 mm auf.

Obwohl bereits eine ganze Reihe von Verfahren zur Herstellung von geschäumten Platten aus Polymethacrylimiden bekannt ist, besteht noch ein Bedarf an verbesserten Verfahren zur Herstellung derselben und auch an verbesserten Polymethacrylimidplatten.

Insbesondere besteht somit ein Bedarf an dicken Schaumblöcken und insbesondere an einem Verfahren, mit dem derartige Blöcke hergestellt werden können, ohne daß man mehrere Blöcke zusammenkleben müßte.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, derartige Blöcke insbesondere in Plattenform zur Verfügung zu stellen sowie ein Verfahren zur Herstellung derselben, mit dem ein einheitlicher Block mit Dicken bis zu 80 mm und mehr in einem hergestellt werden kann, das einen sicheren und kontrollierten Polymerisationsablauf erlaubt und das mit reduziertem Wasser- und Energiebedarf arbeitet und das Blöcke liefert, bei denen beim Konfektionieren relativ wenig Abfall anfällt. Aufgabe der Erfindung ist es ferner, ein entsprechendes Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem das temperierende Bad, insbesondere das temperierende Wasserbad weitgehend mit konstanter Temperatur gefahren werden kann.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von blockförmigen Polymethacrylimidschaumstoffen durch Copolymerisation von Methacrylsäure und Methacrylnitril sowie ggf. weiterer copolymerisierbarer Monomeren in Gegenwart von radikalbildenden Initiatoren, Nachpolymerisation

und Zyklisierung des Copolymerisats zum Polyimid und Umwandlung in einen Schaumstoff, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Copolymerisation in Gegenwart von einem Gemisch, umfassend mindestens drei Initiatoren mit abgestuften Halbwertszeiten durchführt.

Gegenstand ist somit ein Verfahren gemäß der Lehre von Patentanspruch 1. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen werden in den Patentansprüchen 2 bis 7 beschrieben sowie entsprechend hergestellte Blöcke in den Ansprüchen 8 bis 9. Gegenstand der Erfindung sind ferner Verfahren gemäß Anspruch 10 sowie Polymerisatplatten gemäß Anspruch 11 und die Verwendung gemäß Anspruch 12.

Abgestufte Halbwertszeit im Rahmen der Erfindung bedeutet, daß die mindestens drei Initiatoren jeweils für sich bei einer bestimmten Temperatur unterschiedliche Halbwertszeiten besitzen bzw. die gleiche Halbwertszeit aufweisen, jedoch in unterschiedlichen Temperaturbereichen. Vorzugsweise werden Initiatoren verwendet, die jeweils eine Halbwertszeit von einer halben Stunde in Temperaturbereichen aufweisen, die mindestens 10 °C auseinander liegen.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Initiatorengemisch verwendet, das Niedrig-, Mittel- und Hochzerfallser umfaßt, die eine Halbwertszeit von 1 Stunde in den Bereichen 40 bis 80, 80 bis 110 und 110 bis 200 °C, vorzugsweise 110 bis 150 °C aufweisen.

Vorzugsweise werden Initiatorgemische verwendet, die mindestens vier Initiatoren mit jeweils einer Halbwertszeit in der Größenordnung von einer Stunde in unterschiedlichen Temperaturbereichen umfassen.

Die Menge des verwendeten Initiatorgemischs kann in verhältnismäßig weiten Grenzen variiert werden; es kann damit die Polymerisationszeit gesteuert werden, auch läßt sich die Polymerisationstemperatur durch die Menge der verwendeten Initiatoren beeinflussen. Die im Rahmen der Erfindung verwendeten

Mengenangaben sind in Gewichtsteile Initiator pro 100 Gewichtsteile Monomere angegeben. Vorteilhaft ist es, eine Gesamtmenge an Initiatorgemisch von etwa 0,2 bis 0,3 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Monomere einzusetzen, vorzugsweise 0,21 bis 0,24 Gewichtsteile.

Das Gewichtsverhältnis der einzelnen Initiatoren zueinander im Initiatorgemisch kann ebenfalls innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen variiert werden; bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis der einzelnen Initiatoren zueinander im Bereich von 1:1 bis 1:10, vorzugsweise 1:1 bis 1:4. Geeignete Mengen und Mischungsverhältnisse können anhand einfacher Vorversuche bestimmt werden.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Schaumblöcke, insbesondere Schaumplatten mit einer Dicke bis zu 80 mm, die nach einem der vorstehend angegebenen Verfahren erhältlich sind.

Zur Herstellung der blockförmigen Schaumstoffe werden zunächst Monomergemische, welche Methacrylsäure und Methacrylnitril, vorzugsweise in einem Molverhältnis zwischen 2 : 3 und 3 : 2 als Hauptbestandteile enthalten, hergestellt. Zusätzlich können weitere Comonomeren verwendet werden, wie z.B. Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, Styrol, Maleinsäure oder Itaconsäure bzw. deren Anhydride, Vinylpyrrolidon usw. Dabei sollte der Anteil der Comonomeren nicht mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% der beiden Hauptbestandteile betragen. Geringe Mengen von vernetzenden Monomeren, wie z.B. Allylacrylat, können mitverwendet werden. Die Mengen sollten jedoch vorzugsweise höchstens von 0,05 bis 1 Gew.-% betragen. Das Polymerisationsgemisch enthält ferner mindestens drei Initiatoren, die jeweils eine Halbwertszeit in der Größenordnung von einer Stunde in unterschiedlichen Temperaturbereichen aufweisen. Es ist vorteilhaft, wenn entsprechende Initiatoren aus mindestens vier Temperaturbereichen eingesetzt werden. Geeignete Temperaturbereiche sind beispielsweise 50 bis 57 °C als erster Bereich, 60 bis 80

°C als zweiter Bereich, 85 bis 105 °C als dritter Bereich sowie 115 bis 125 °C als vierter Bereich. Als Initiator aus den einzelnen Temperaturbereichen können jeweils eine einzige Verbindung als Initiator verwendet werden, es ist jedoch auch möglich, jeweils zwei oder mehrere Initiatoren mit den entsprechenden Halbwertszeiten aus den entsprechenden Temperaturbereichen einzusetzen.

Als geeignete Initiatoren, die erfindungsgemäß in einem mindestens drei Initiatoren umfassenden Gemisch verwendet werden, können an sich üblich Initiatoren verwendet werden, wie sie für die Radikalbildung bei radikalisch initiierten Polymerisation verwendet werden. Dazu gehören Verbindungen wie organische Peroxide, wie Dicumylperoxid, Peroxydicarbonate wie Diisopropylperoxydicarbonat, Perester wie Tert-butylperoxy-2-ethylhexanoat und dgl.. Auch weitere Verbindungstypen, welche Radikale bilden können, sind im Rahmen der Erfindung geeignet. Hierzu gehören insbesondere Azo-Verbindungen wie Azo-bis-(isobutyronitril) und Azo-bis-(2,4,-dimethylvaleronitril).

Im Rahmen der Erfindung sind besonders Initiatorengemische geeignet, deren Komponenten ausgewählt sind aus folgenden Initiatoren: Azo-bis-(isobutyronitril), t-Butylperoctoat, t-Butylperbenzoat, t-Butylperpivalat, Azo-bis-(2,4-dimethylvaleronitril), t-Butylperneodecanoat, Dibenzoylperoxid, bis-(4-t-butylcyclohexyl)-peroxidicarbonat, Cumylperoxi-neodecanoat, 1,4-Di(2-neodecanoylperoxy-isopropyl)benzol und dgl.

Der Tabelle 1 sind geeignete Initiatoren zu entnehmen, für die jeweils auch die Temperaturen für Halbwertszeiten für 10 Stunden, 1 Stunde und 1 Minute angegeben sowie die Halbwertszeit in Stunden für eine Reihe von Temperaturen. In Tabelle 2 wird die Abhängigkeit von Halbwertszeit und Temperatur graphisch dargestellt. Anhand dieser Graphik lassen sich auf einfache Weise Initiatorgemische zusammenstellen.

In Tabelle 3 werden Azo-Verbindungen aufgezählt, die im Rahmen der Erfindung als Initiatoren geeignet sind.

In Tabelle 4 werden Halbwertszeiten von verschiedenen Azo-Verbindungen graphisch dargestellt.

Die Halbwertszeit der verwendbaren Initiatoren wird im allgemeinen bereits von der Herstellerfirma angegeben. Sie läßt sich leicht analytisch bestimmen, wobei sich als Lösungsmittel im allgemeinen Benzol als geeignet erwiesen hat. Die Bestimmung erfolgt im allgemeinen mit einer 0,1-molaren Lösung

Das Gemisch für die Copolymerisation enthält ferner Treibmittel, die sich bei Temperaturen von etwa 150 bis 250 °C entweder zersetzen oder verdampfen und dabei eine Gasphase bilden. Als Treibmittel seien beispielsweise genannt die stickstoffhaltigen Verbindungen Harnstoff, Monomethyl- oder N,N'-Dimethylharnstoff, Formamid oder Monomethylformamid. Weitere stickstofffreie Treibmittel sind Ameisensäure, Wasser oder einwertige aliphatische Alkohole insbesondere solche mit drei bis acht Kohlenstoffatomen. Die Treibmittel werden im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-% bezogen auf die eingesetzten Monomeren verwendet.

Die Polymerisation findet zweckmäßig in Blockform statt. Bei der Herstellung von flachen, z.B. in flachen Schichten mit Dicken bis zu 80 mm, befindet sich das Monomergemisch zwischen zwei Glasplatten, die am Rand jeweils abgedichtet sind und eine Art Flachkammer bilden. Diese Flachkammer ist von einem Wasserbad umgeben, das auf die gewünschte Polymerisationstemperatur eingestellt wird.

Die Polymerisation kann weitgehend oder über weite Bereiche unter isothermen Bedingungen durchgeführt werden, d.h. bei konstanter Wasserbadtemperatur. In vielen Fällen ist es möglich von Anfang bis zum Ende der Polymerisation die

Wasserbadtemperatur konstant zu halten. Ggf. kann die Wasserbadtemperatur aber auch zunächst über lange Zeit konstant gehalten werden und nach einer bestimmten Zeit erhöht werden, um einen Teil der Polymerisation bei einer höheren Temperatur durchzuführen.

Auch in dieser nächsten, bei einer höheren Temperatur durchgeführten Polymerisationsphase kann die Wasserbadtemperatur konstant gehalten werden.

Die gewählte Wasserbadtemperatur hängt ab von der Dicke der Polymerisationskammer und der bei der Polymerisation verwendeten Rezeptur. Dabei ist es im allgemeinen vorteilhaft, mit steigender Dicke der herzustellenden Platte die Polymerisationstemperatur und damit auch die Temperatur des Wasserbads zu niedrigeren Werten zu verschieben.

Die geeignete Temperatur für Rezeptur und Dicke kann jeweils durch einfache Vorversuche optimiert werden.

Es versteht sich von selbst, daß die Temperatur auf die Dicke der Kammer und der Rezeptur so eingestellt wird, daß die bei der Polymerisation frei werdende Wärme in ausreichendem Maße abgeführt werden kann, ohne daß es während der Polymerisation zu unerwünschten Temperaturen im Polymerisationsgemisch kommt. Nach Abschluß des Polymerisationsvorgangs, der von dem umgebenden Wasserbad gesteuert wird, wird eine Nachpolymerisation in einem Wärmeschrank durchgeführt. Die Nachpolymerisation findet im allgemeinen bei Temperaturen von 38 bis 140 °C statt. Für die Endpolymerisation im Temperschrank reichen im allgemeinen 10 bis 1000 °C Stunden aus.

Nach Abschluß der Polymerisation wird der Block auf eine Temperatur von etwa 180 bis 250 °C erhitzt, bei welcher Temperatur die Zyklisierung zur Imidstruktur und die Schaumbildung stattfindet.

Im allgemeinen reichen Zeiten von 3 bis 5 Stunden für diese thermische Nachbehandlung aus.

Die dabei erhaltenen Blöcke zeichnen sich durch eine homogene gleichmäßige Struktur aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisatplatten durch Copolymerisation von Methacrylsäure und Methacrylnitril sowie ggf. weiterer copolymerisierbarer Monomeren in Gegenwart von radikalbildenden Initiatoren und Nachpolymerisation, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Copolymerisation in Gegenwart von einem Gemisch umfassend mindestens drei Initiatoren mit abgestuften Halbwertszeiten durchführt.

Diese Polymerisatplatten entstehen als Zwischenprodukt bei der Herstellung der blockförmigen Methacrylimidschaumstoffe gemäß der Erfindung. Gegenstand der Erfindung sind ferner Polymerisatplatten erhältlich nach dem vorstehend angegebenen Verfahren.

Es war besonders überraschend, daß es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, isotherm, d.h. bei konstanter Temperatur, die Polymerisation durchzuführen und dabei Polymerisatblöcke mit Dicken bis zu 80 mm zu erhalten, die ein einheitliches Eigenschaftsprofil durch die gesamte Dicke des Blockes aufweisen, was ein Zeichen für eine gleichmäßige homogene Polymerisation ist. Die daraus hergestellten Schaumblöcke können als solche konfektioniert werden, wobei an den Randbereichen nur sehr wenig Abfall anfällt. Es ist auf diese Weise möglich, Formkörper entsprechender Dicke herzustellen unter Einsatz nur eines einzigen Blockes, wozu früher mehrere zusammengeklebte Blöcke erforderlich waren. Die erhaltenen einstückig geschäumten Blöcke bzw. Platten haben bevorzugt Dicken von 80 bis 300 mm.

Die Schaumplatten bzw. Schaumblöcke gemäß der Erfindung sind sehr wertvolle Werkstoffe und können insbesondere als Bauteile beim Flugzeugbau zum Einsatz gelangen. Die gemäß der Erfindung hergestellten Polymerisatblöcke zeichnen sich durch eine sehr gleichmäßige Struktur aus, sie können beliebig lang gelagert werden und ggf. von Fall zu Fall in Schaumplatten durch entsprechenden Erhitzen umgewandelt werden.

Die Erfindung wird anhand folgender Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

Ein Gemisch aus 61 Teilen Methacrylsäure, 39 Teilen Methacrylnitril, 4,7 Teilen Formamid und 4,2 Teilen Propanol-2 und einem Iniatorengemisch von 0,3 Teilen t-Butylperpivalat, 0,04 Teilen t-Butylper-2-ethylhexanoat, 0,07 Teilen t-Butylperbenzoat und 0,077 Cumylperneodecanoat wird zwischen zwei Glasplatten, die einen Abstand von 23 mm aufweisen und die durch eine Abdichtungsschnur abgedichtet sind, 66 Stunden bei einer Wasserbadtemperatur von 38 °C polymerisiert, anschließend wird 24 Stunden in einem Wärmeschrank bei einer Temperatur von 115 °C nachpolymerisiert. Es werden gleichmäßige Platten erhalten. Während der Polymerisation, die durch das Wasserbad gesteuert wird, finden praktisch keine oder nur geringfügige Temperaturschwankungen statt, die nicht ein Umstellen der Wasserbadtemperatur erforderlich machen.

Die erhaltenen Platten lassen sich problemlos durch eine Hitzebehandlung bei einer Temperatur von 170 bis 200 °C in geschäumte Platten umwandeln.

Beispiel 2:

Ein gleiches Gemisch wie in Beispiel 1 wird in einer Flachkammer mit einem Abstand der Glasplatten von 30 mm polymerisiert. Dabei wird das Wasserbad 92 Stunden auf 33 °C, 10 Stunden auf 33 bis 38 °C und 14 Stunden auf 38 °C

gehalten. Die Temperung im Wärmeschrank bei Temperaturen von 115 °C wird innerhalb von 40 Stunden durchgeführt.

Die Platten weisen eine gleichmäßige Struktur auf und lassen sich problemlos in geschäumte Materialien umwandeln.

Beispiel 3:

Eine gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1 wird in einer Flachkammer polymerisiert, deren Glasplatten von 50 mm aufweisen. Das Wasserbad wird 198 Stunden auf 28 °C, 30 Stunden auf 28 bis 37 °C und 24 Stunden auf 37 °C gehalten. Die Nachpolymerisation wird bei einer Temperatur von 115 °C innerhalb 50 Stunden durchgeführt.

Beispiele 4 bis 6:

In den folgenden Beispielen wird ein Polymerisationsgemisch polymerisiert, das folgende Zusammensetzung hat: 56 Teile Methacrylsäure, 44,0 Teile Methacrylnitril, 1,0 Formamid, 3,3 Teile Propanol-2, 0,31 Teile Allylmethacrylat, 0,03 Teile t-Butylperpivalat, 0,03 Teile t-Butylper-2-ethylhexanoat, 0,1 Teile t-Butylperbenzoat und 0,077 Teile Cumylperneodecanoat. Die Polymerisation wird jeweils in Flachkammern mit einem Glasplattenabstand von 23 mm, 30 mm und 50 mm durchgeführt. Dabei beträgt die Polymerisationszeit bei 23 mm 80 Stunden bei 37 °C und eine Nachpolymerisation im Wärmeschrank 32 Stunden; bei 30 mm Abstand 114 Stunden bei 32 °C, 10 Stunden bei 32 bis 38 °C und 24 Stunden bei 38 °C sowie einer Nachpolymerisation im Wärmeschrank von 45 Stunden; bei 50 mm Abstand beträgt die Polymerisationszeit 198 Stunden bei 27 °C, 24 Stunden bei 27 bis 37 °C und 24 Stunden bei 37 °C. Die Nachpolymerisation im Wärmeschrank dauert 57 Stunden. Alle Platten zeigen gleichförmigen Aufbau und lassen sich ohne weiteres zu geschäumten Materialien verarbeiten.

Weitere Beispiele sind tabellarisch in Tabelle A zusammengefaßt.

Tabelle A

Initiatoren	Dicke (mm)	Polymerisations- temperatur (°C)	ΔT (°C)
DIPND:V77:V69:V73			
0,083;0,03:0,04:0,07	23	38	2,0
0,078:0,03:0,04:0,07	23	38	1,4
0,09:0,03:0,04:0,07	23	38	2,3
0,09:0,03:0,04:0,07	30	35	3,4
0,09:0,03:0,04:0,07	50	29	2,3

ΔT bedeutet die maximale Temperaturdifferenz zwischen Wasserbad und Polymerisationsgemisch während der Polymerisation.

DIPND = 1,4-Di(2-neodecanoylperoxy-isopropyl)benzol

TBPP = t-Butylperpivalat

TBPEH = t-Butylperoctoat

TBPB = t-Butylperbenzoat

Die auf diese Weise erhaltenen Polymerisatplatten weisen eine einheitliche gleichmäßige Struktur auf. Während der Polymerisation, die durch eine gleichbleibende Wasserbadtemperatur (Polymersationstemperatur) gesteuert wird, bleibt auch die Temperatur innerhalb der Polymerisationsmasse praktisch konstant. Die Abweichungen in der Polymersationsmasse betragen nur wenige Grad, maximal 3,4 °C. Die Temperatur wird während der Polymerisation durch eine in die Polymerisationsmasse eingeführtes Thermoelement kontrolliert. Die

geringfügigen Temperaturschwankungen sind vernachlässigbar und sind weit von den Temperaturschlägen entfernt, die man erhält, wenn man nur mit einem oder zwei Initiatoren arbeitet und versucht, mit einem isothermen Wasserbad die Reaktion zu kontrollieren. Dabei kommen Temperaturschläge von 13 °C und mehr zustande, wodurch die Polymerisation unkontrollierbar wird und es zu beschleunigter Polymerisation kommt und Platten erhalten werden, die entweder Minderqualitäten sind oder Ausschußware.

Es war ferner überraschend, daß sich das erfindungsgemäße Verfahren auch auf die Herstellung von Polymerisatplatten bzw. den entsprechenden plattenförmigen oder blechförmigen Schaumstoffen anwenden läßt, die Füllmittel enthalten. So lassen sich Platten herstellen, die übliche Füllmittel enthalten. Vorzugsweise lassen sich gemäß der Erfindung auch Schaumstoffe herstellen, die elektrisch leitfähige Partikel enthalten, insbesondere Kohlenstoffpartikel wie Leitruß, z.B. das Handelsprodukt Ketjenblack 600EC, Hersteller Akzo Nobel Chemie. Außer Ruß lassen sich auch Carbonfasern als Füllmittel entweder allein oder zusätzlich zu weiteren Füllmitteln verwenden.

Beispiel 7:

Herstellung von mit Ruß gefüllten Polymerisatplatten

In 41901,18g Methacrylsäure, 32656,08g Methacrylnitril, 2982,29g Propanol-2, 149,11g MgO und 1,4911g Allylmethacrylat wird 1680,00g Ruß (Ketjenblack 600EC) 50 Minuten lang dispergiert. Sodann werden die gelösten Initiatoren eingerührt und die Polymerisationslösung 30 Minuten lang evakuiert. Die Polymerisationslösung ist ferner mit 50 ppm Chinon stabilisiert.

Auf gleiche Weise wird eine zweite Kammer gefüllt, wobei jedoch 45 Minuten dispergiert und 40 Minuten evakuiert wird. Mit der gleichen Zusammensetzung wird eine dritte Kammer gefüllt, wobei jedoch unter Vakuum dispergiert wird während 25 Minuten und noch 20 Minuten weiter evakuiert wird. (Bitte noch die Maße der Kammer angeben, insbesondere die Dicke der Platte, die hergestellt

werden soll.) Die Polymerisation wurde in allen drei Fällen bei 34 °C durchgeführt, wozu 73,25 Stunden benötigt wurden. Anschließend wurde 13 Stunden bei 34 bis 60 °C, 3 Stunden bei 60 °C, 10 Stunden bei 60 bis 100 °C, 5 Stunden bei 100 bis 115 °C und 3 Stunden bei 115 °C getempert. Die erhaltenen Polymerisatplatten weisen einwandfreie Qualität auf. Die Temperaturabweichungen während der Polymerisation sind vernachlässigbar.

Tabelle 1 (1/2)

Halbwertszeiten von organischen Peroxiden

0,1 molar in Benzol (sofern nicht anders angegeben)

Nr.	INTEROX-Chiffre	Chemische Bezeichnung	Aktivierungsenergie [KJ/mol]	Temperatur [°C] für eine HWZ von		
				10 h	1h	1 min. ⁵⁾
1	ASCP	ACETYL-CYCLOHEXAN-SULFONYL-PEROXID	124	31	46	75
2	DIPND	1,4-DI(2-NEODECANOYLPEROXY-ISOPROPYL)BENZOL ¹⁾	114	37	54	85
3	CUPND	CUMYLPEROXY-NEODECANOAT	115	38	55	90
4	*)	PEROXY-DICARBONATE	124	41	57	90
5	IPPC	DIISOPROPYL-PEROXY-DICARBONAT	119	44	61	95
6	TAPND	tert.AMYLPEROXY-NEODECANOAT	113	44	62	100
7	TBPND	tert.BUTYLPEROXY-NEODECANOAT	121	47	64	100
8	TAPPI	tert.AMYLPEROXY-PIVALAT	121	53	71	110
9	DCLBP	DI(2,4-DICHLORBENZOYL)PEROXID	121	54	72	110
10	TBPPI	tert.BUTYLPEROXY-PIVALAT	121	56	74	110
11	INP	DI(3,5,5-TRIMETHYL-HEXANOYL)PEROXID	117	59	78	120
12	DP	DIDECANOYL-PEROXID	126	62	80	120
13	LP	DILAUROYL-PEROXID	126	62	80	120
14		DI(2-METHYLBENZOYL)PEROXID	119	62	81	120
15	DHPEH	2,5-DIMETHYL-2,5-DI(2-ETHYLHEXANOYLPEROXY)HEXAN	137	67	84	125
16	PMBP	DI(4-METHYLBENZOYL)PEROXID	125	70	89	130
17	BP	DIBENZOYL-PEROXID	126	72	91	130
18	TAPEH	tert.AMYLPEROXY-2-ETHYLHEXANOAT	126	72	91	130
19	TBPEH	tert.BUTYLPEROXY-2-ETHYLHEXANOAT	135	74	92	130
20		tert.BUTYLPEROXY-ISOBUTYRAT	130	77	96	135
21	TBPM	tert.BUTYL-MONOPEROXY-MALEAT	116	82	104	150
22	TMCH	1,1-DI(tert.BUTYLPEROXY)3,3,5-TRIMETHYL-CYCLOHEXAN ²⁾	143	95	114	155
23	CH	1,1-DI(tert.BUTYLPEROXY)CYCLOHEXAN ²⁾	138	97	117	160
24		tert.BUTYLPEROXY-ISOPROPYLCARBONAT	138	97	117	160
25	TBPIN	tert.BUTYLPEROXY-3,5,5-TRIMETHYL-HEXANOAT	147	100	119	160
26	DHPBZ	2,5-DIMETHYL-2,5-DI(BENZOYLPEROXY)HEXAN	147	100	119	160
27	TBP'EHC	tert.BUTYLPEROXY(2-ETHYLHEXYL)CARBONAT ²⁾	128	100	122	175
28		tert.BUTYLPEROXY-ACETAT	149	102	121	160
29	TABP	tert.AMYLPEROXY-BENZOAT ⁴⁾	143	102	122	160
30	TBPB	tert.BUTYLPEROXY-BENZOAT	143	104	124	165
31	BU	2,2-DI(tert.BUTYLPEROXY)BUTAN ⁴⁾	143	104	124	165
32	NBV	n-BUTYL-4,4-DI(tert.BUTYLPEROXY)VALERAT	141	110	131	175
33	EBU	ETHYL-3,3-DI(tert.BUTYLPEROXY)BUTYRAT ³⁾	144	114	135	180
34	DCUP	DICUMYL-PEROXID	152	116	136	175
35	BCUP	tert.BUTYLCUMYL-PEROXID	154	118	138	180
36	DTAP	DI(tert.AMYL)PEROXID ⁴⁾	129	118	142	190
37	DIPP	DI(2-tert.BUTYLPEROXY-ISOPROPYL)BENZOL	142	120	142	190
38	DHBP	2,5-DIMETHYL-2,5-DI(tert.BUTYLPEROXY)HEXAN	142	120	142	190
39	DTBP	DI(tert.BUTYL)PEROXID	152	125	146	190
40	DYBP	2,5-DIMETHYL-2,5-DI(tert.BUTYLPEROXY)HEXAN-3	154	128	149	195
41	HMCN	3,3,6,6,9,9-HEXAMETHYL-1,2,4,5-TETRAOXA-CYCLONONAN ⁴⁾	146	135	158	205
42	TBHP	tert.BUTYL-HYDROPEROXID	149	173	200	260
43	CC DFH	3,4-DIMETHYL-3,4-DIPHENYL-HEXAN	150	182	210	270
44	CC DFB	2,3-DIMETHYL-2,3-DIPHENYL-BUTAN	195	210	234	285

*) EHPC
CEPC
MYPC
CHPC
BCHPC

Di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat
Dicetyl-peroxydicarbonat
Dimyrystyl-peroxydicarbonat
Dicyclohexyl-peroxydicarbonat
Di(4-tert.butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat

1) 0,1 molar in Toluol
2) 0,1 molar in Isododecan
3) 0,1 molar in Mineralöl
4) 0,1 molar in Styrol
5) extrapolierte Richtwerte

Tabelle 1 (2/2)

Halbwertszeiten von organischen Peroxiden

(Halbwertszeit in Stunden)

Nr.	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°	190°
1	57	11	2,4	0,5														
2	-	40	7,3	1,9	0,5													
3	-	40	7,3	1,9	0,5													
4	-	55	12	2,7	0,7													
5	-	-	18	4,2	1,2													
6	-	-	19	4,7	1,4													
7	-	-	28	6,5	1,8	0,5												
8	-	-	-	16	4,0	1,1												
9	-	-	-	17	4,5	1,2												
10	-	-	-	21	5,7	1,5	0,5											
11	-	-	-	31	8,8	2,3	0,8											
12	-	-	-	42	12	3,2	1,0											
13	-	-	-	42	12	3,2	1,0											
14	-	-	-	42	12	3,5	1,1											
15	-	-	-	68	20	6,0	2,1											
16	-	-	-	-	37	10	3,3	1,0										
17	-	-	-	-	48	13	3,8	1,2										
18	-	-	-	-	-	13	4,0	1,3										
19	-	-	-	-	-	16	4,5	1,3										
20	-	-	-	-	-	23	6,7	1,8	0,6									
21	-	-	-	-	-	-	13	4,2	1,6	0,6								
22	-	-	-	-	-	-	-	18	5,8	1,7								
23	-	-	-	-	-	-	-	21	6,9	2,2								
24	-	-	-	-	-	-	-	23	7,3	2,3	0,7							
25	-	-	-	-	-	-	-	33	10	2,8	0,8							
26	-	-	-	-	-	-	-	-	10	2,5	0,7							
27	-	-	-	-	-	-	-	-	10	3,7	1,3							
28	-	-	-	-	-	-	-	-	13	3,7	1,1							
29	-	-	-	-	-	-	-	-	15	3,9	1,3							
30	-	-	-	-	-	-	-	-	18	5,3	1,6	0,5						
31	-	-	-	-	-	-	-	-	18	5,4	1,5	0,5						
32	-	-	-	-	-	-	-	-	30	10	3	1,1						
33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19	5,6	2,2	0,7					
34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21	5,7	1,8	0,6					
35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	7,6	2,3	0,8					
36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28	7,9	3,4	1,3					
37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32	10	3,3	1,2					
38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32	10	3,3	1,2					
39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18	6,3	2,1	0,7					
40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24	8,2	2,8	0,9					
41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18	6,0	2,3	0,9				
42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	13	5,3		
43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33	13	5,3	
44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75

Tabelle 2 (1/3)

Nr.	INTEROX-Chiffre	Chemische Bezeichnung
1	ASCP	ACETYL-CYCLOHEXAN-SULFONYL-PEROXID
2	DIPND	1,4-Di(2-NEODECANOYLPEROXY-ISOPROPYL)BENZOL
3	CUPND	CUMYLPEROXY-NEODECANOAT
4		PEROXY-DICARBONATE
5	IPPC	DIISOPROPYL-PEROXY-DICARBONAT
6	TAPND	tert.AMYLPEROXY-NEODECANOAT
7	TBPND	tert.BUTYLPEROXY-NEODECANOAT
8	TAPPI	tert.AMYLPEROXY-PIVALAT
9	DCLBP	DI(2,4-DICHLORBENZOYL)PEROXID
10	TBPPI	tert.BUTYLPEROXY-PIVALAT
11	INP	DI(3,5,5-TRIMETHYL-HEXANOYL)PEROXID
12	DP	DIDECANOYL-PEROXID
13	LP	DILAUROYL-PEROXID
14		DI(2-METHYLBENZOYL)PEROXID
15	DHPEH	2,5-DIMETHYL-2,5-DI(2-ETHYLHEXANOYLPEROXY)HEXAN
16	PMBP	DI(4-METHYLBENZOYL)PEROXID
17	BP	DIBENZOYL-PEROXID
18	TAPEH	tert.AMYLPEROXY-2-ETHYLHEXANOAT
19	TBPEH	tert.BUTYLPEROXY-2-ETHYLHEXANOAT
20		tert.BUTYLPEROXY-ISOBUTYRAT
21	TBPM	tert.BUTYL-MONOPEROXY-MALEAT
22	TMCH	1,1 -DI(tert.BUTYLPEROXY)3,3,5-TRIMETHYLCYCLOHEXAN
23	CH	1,1 -DI(tert.BUTYLPEROXY)CYCLOHEXAN
24		tert.BUTYLPEROXY-ISOPROPYLCARBONAT
25	TBPIN	tert.BUTYLPEROXY-3,5,5-TRIMETHYL-HEXANOAT
26	DHPBZ	2,5-DIMETHYL-2,5-DI(BENZOYLPEROXY)HEXAN
27	TBP'EHC	tert.BUTYLPEROXY(2-ETHYLHEXYL)CARBONAT
28		tert.BUTYLPEROXY-ACETAT
29	TABP	tert.AMYLPEROXY-BENZOAT
30	TBPB	tert.BUTYLPEROXY-BENZOAT
31	BU	2,2-DI(tert.BUTYLPEROXY)BUTAN
32	NBV	n-BUTYL-4,4-DI(tert.BUTYLPEROXY)VALERAT
33	EBU	ETHYL-3,3-DI(tert.BUTYLPEROXY)BUTYRAT
34	DCUP	DICUMYL-PEROXID
35	BCUP	tert.BUTYLCUMYL-PEROXID
36	DTAP	DI(tert.AMYL)PEROXID
37	DIPP	DI(2-tert.BUTYLPEROXY-ISOPROPYL)BENZOL
38	DHBP	2,5-DIMETHYL-2,5-DI(tert.BUTYLPEROXY)HEXAN
39	DTBP	DI(tert.BUTYL)PEROXID
40	DYBP	2,5-DIMETHYL-2,5-DI(tert.BUTYLPEROXY)HEXIN-3
41	HMCN	3,3,6,6,9,9-HEXAMETHYL-1,2,4,5-TETRAOXA-CYCLONONAN
42	TBHP	tert.BUTYL-HYDROPEROXID
43	CC DFH	3,4-DIMETHYL-3,4-DIPHENYL-HEXAN
44	CC DFB	2,3-DIMETHYL-2,3-DIPHENYL-BUTAN

Tabelle 2 (2/3)

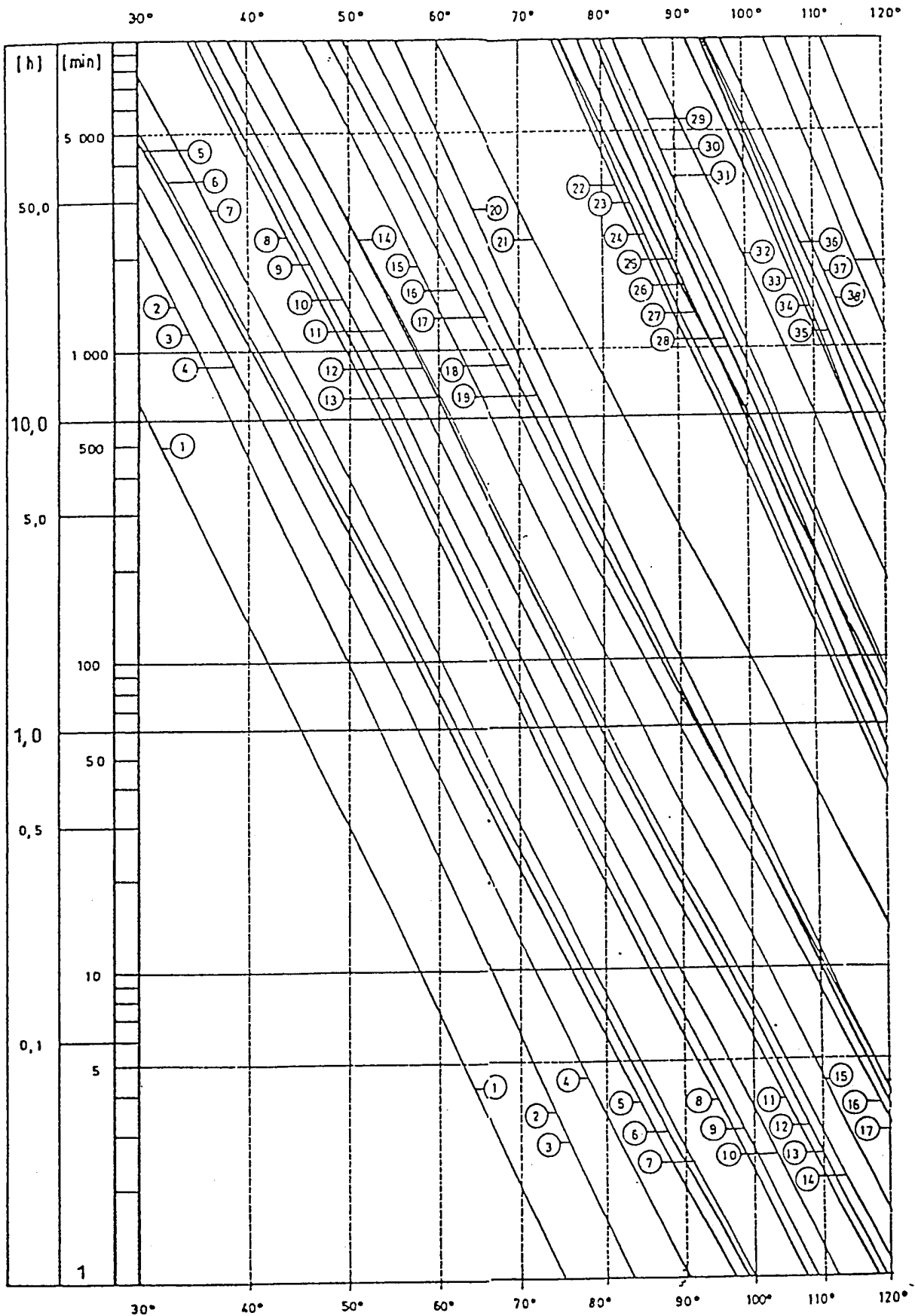


Tabelle 2 (3/3)

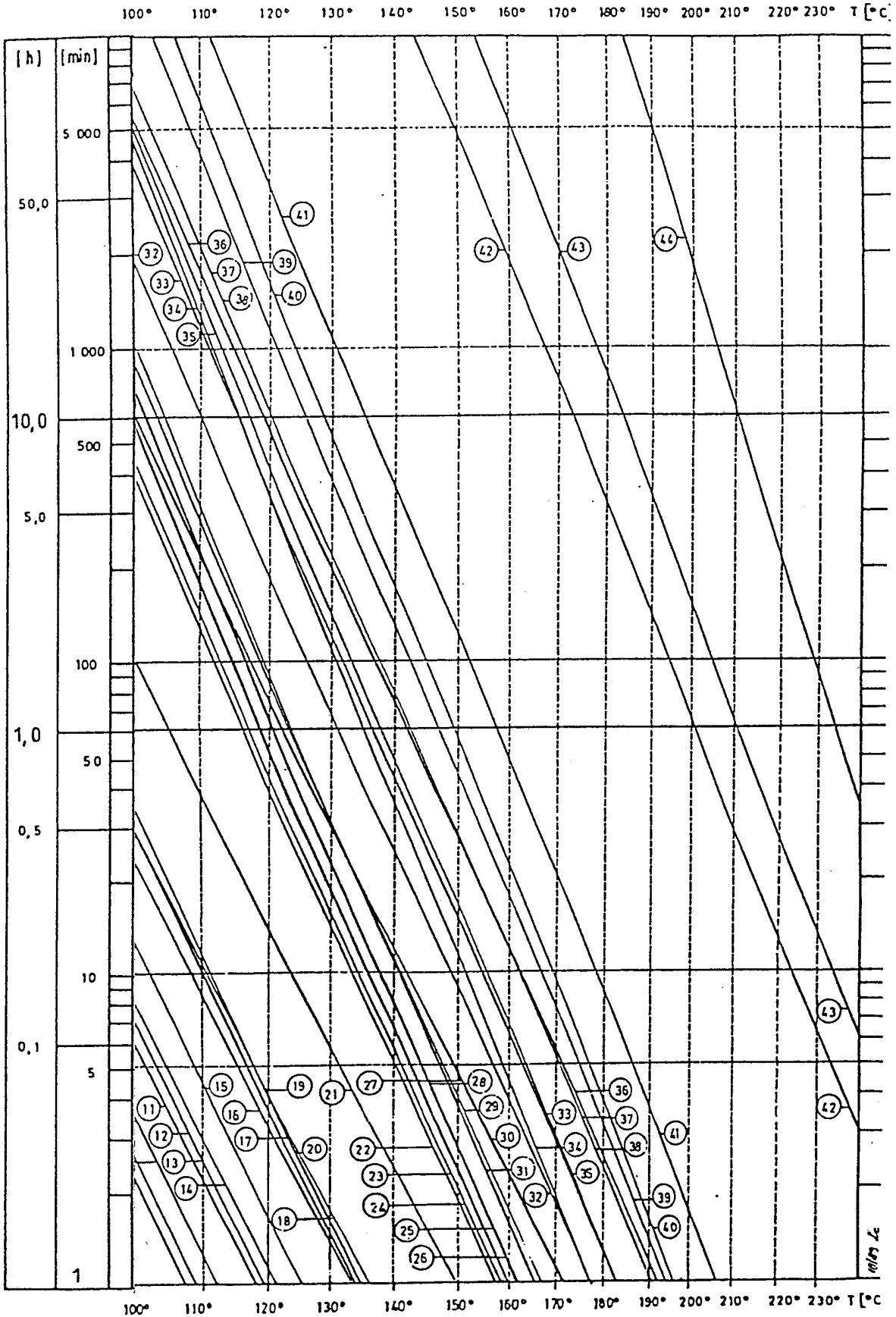


Tabelle 3 (1/3)

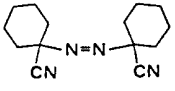
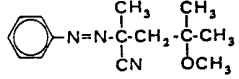
	Chemical Name	Structural Formula	
V-70	2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile)	$\begin{array}{cccc} \text{OCH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{OCH}_3 \\ & & & \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CN} & \text{CN} & \text{CH}_3 \end{array}$	M.W. 308.42
V-65	2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitrile)	$\begin{array}{cccc} & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \\ & & & \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CN} & \text{CN} & \text{CH}_3 \end{array}$	M.W. 248.37
V-60	2,2'-Azobisisobutyronitrile	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \\ & & \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ & & \\ \text{CN} & \text{CN} & \end{array}$	M.W. 164.21
V-601	Dimethyl 2,2'-azobis-isobutyrate	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \\ & & \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ & & \\ \text{COOCH}_3 & \text{COOCH}_3 & \end{array}$	M.W. 230.26
V-59	2,2'-Azobis(2-methylbutyronitrile)	$\begin{array}{cccc} & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \\ & & & \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ & & & \\ & \text{CN} & \text{CN} & \end{array}$	M.W. 192.26
V-40	1,1'-Azobis(1-cyclohexanecarbonitrile)		M.W. 244.34
V-30	2-(Carbamoylazo)-isobutyronitrile	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & & \\ & & \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CONH}_2 \\ & & \\ \text{CN} & & \end{array}$	M.W. 140.14
VR-110	2,2'-Azobis(2,4,4-trimethylpentane)	$\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$	M.W. 254.46
V-19	2-Phenylazo-2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitrile		M.W. 245.32
VR-160	2,2'-Azobis(2-methylpropane)	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \\ & & \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \end{array}$	M.W. 142.24

Tabelle 3 (2/3)

	Appearance	Melting Range	10 hour half-life decomposition temperature
V-70	White crystalline powder	50 - 96°C (Decomposition)	30°C in toluene
V-65	White crystals	45 - 70°C	51°C in toluene
V-60	White crystalline powder	100 - 103°C	65°C in toluene
V-601	Pale yellow wax	22 - 28°C (Decomposition point 85 - 87°C)	66°C in toluene
V-59	White crystalline powder	55 - 57°C (Decomposition point 84 - 87°C)	67°C in toluene
V-40	White crystals	113 - 115°C	88°C in toluene
V-30	Pale yellow crystals	76 - 78°C	104°C in toluene
VR-110	Pale yellow crystals or pale yellow liquid	23 - 24°C	110°C in diphenylether
V-19	Transparent yellow liquid	(Boiling point 149 - 150°C/1mmHg)	122°C in xylene
VR-160	Pale yellow liquid	(Boiling point 109 - 110°C)	160°C gas phase

Table 3 (3/3)

	Solubility at 20°C (g/100 g solvent)				
	Toluene	n-Hexane	Ethanol	Methanol	Water
V-70	3.3 (Benzene)	1 at 25°C	—	2.1 at 25°C	●
V-65	72	4	20.5 at 25°C	22	●
V-60	7 at 25°C	—	3 at 25°C	7.5 at 25°C	●
V-601	○	○	○	○	●
V-59	○	—	○	○	●
V-40	33 (Benzene)	0.9	—	3.2	●
V-30	—	—	○	○	○
VR-110	○	○	○	—	●
V-19	○	—	○	○	●
VR-160	○	○	○	○	●

Tabelle 3 Fortsetzung (1/3)

	Chemical Name	Structural Formula	
VA-044	2,2'-Azobis (N,N'-dimethyleneisobutyramidine) dihydrochloride		M.W. 323.27
V-50	2,2'-Azobis (2-amidino-propane) dihydrochloride		M.W. 271.19
VA-061	2,2'-Azobis (N,N'-dimethyleisobutyramidine)		M.W. 250.35
V-501	4,4'-Azobis (4-cyano-pentanoic acid)		M.W. 280.28
VA-080	2,2'-Azobis {2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl] propionamide}		M.W. 408.45
VA-082	2,2'-Azobis {2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl) ethyl] propionamide}		M.W. 376.45
VA-086	2,2'-Azobis [2-methyl-N-(2-hydroxyethyl) propionamide]		M.W. 288.35
VA-088	2,2'-Azobis(isobutyramide) dihydrate		M.W. 236.27

Tabelle 3 Fortsetzung (2/3)

	Appearance	Melting Range	10 hour half-life decomposition temperature
VA-044	White to pale yellow crystals or crystalline powder	188 - 193°C (Decomposition)	44°C in water
V-50	White or off-white granular	160 - 169°C (Decomposition)	56°C in water
VA-061	Pale yellow powder	115 - 125°C (Decomposition)	61°C in methanol
V-501	White crystalline powder	120 - 123°C (Decomposition)	69°C in water
VA-080	Pale yellow crystalline powder	150 - 155°C (Decomposition)	80°C in water
VA-082	Pale yellow crystalline powder	156 - 161°C (Decomposition)	82°C in water
VA-086	Pale yellow crystalline powder	140 - 145°C (Decomposition)	86°C in water
VA-088	Pale yellow crystalline powder	88 - 92°C (Decomposition)	88°C in water

Tabelle 3 Fortsetzung (3/3)

Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

	Solubility at 20°C (g/100g solvent)				
	Toluene	n-Hexane	Ethanol	Methanol	Water
VA-044	●	●	0.02	1.6	35.2
V-50	●	●	-	2.1	23.2
VA-061	●	-	2.8	9.4	0.5
V-501	●	-	○	-	1
VA-080	●	●	-	1.8	2.0
VA-082	●	●	-	5.1	0.6
VA-086	●	●	-	4.5	2.4
VA-088	●	●	3.6	9.6	0.8

○ Readily soluble
 ● Insoluble

Tabelle 4 (1/2)

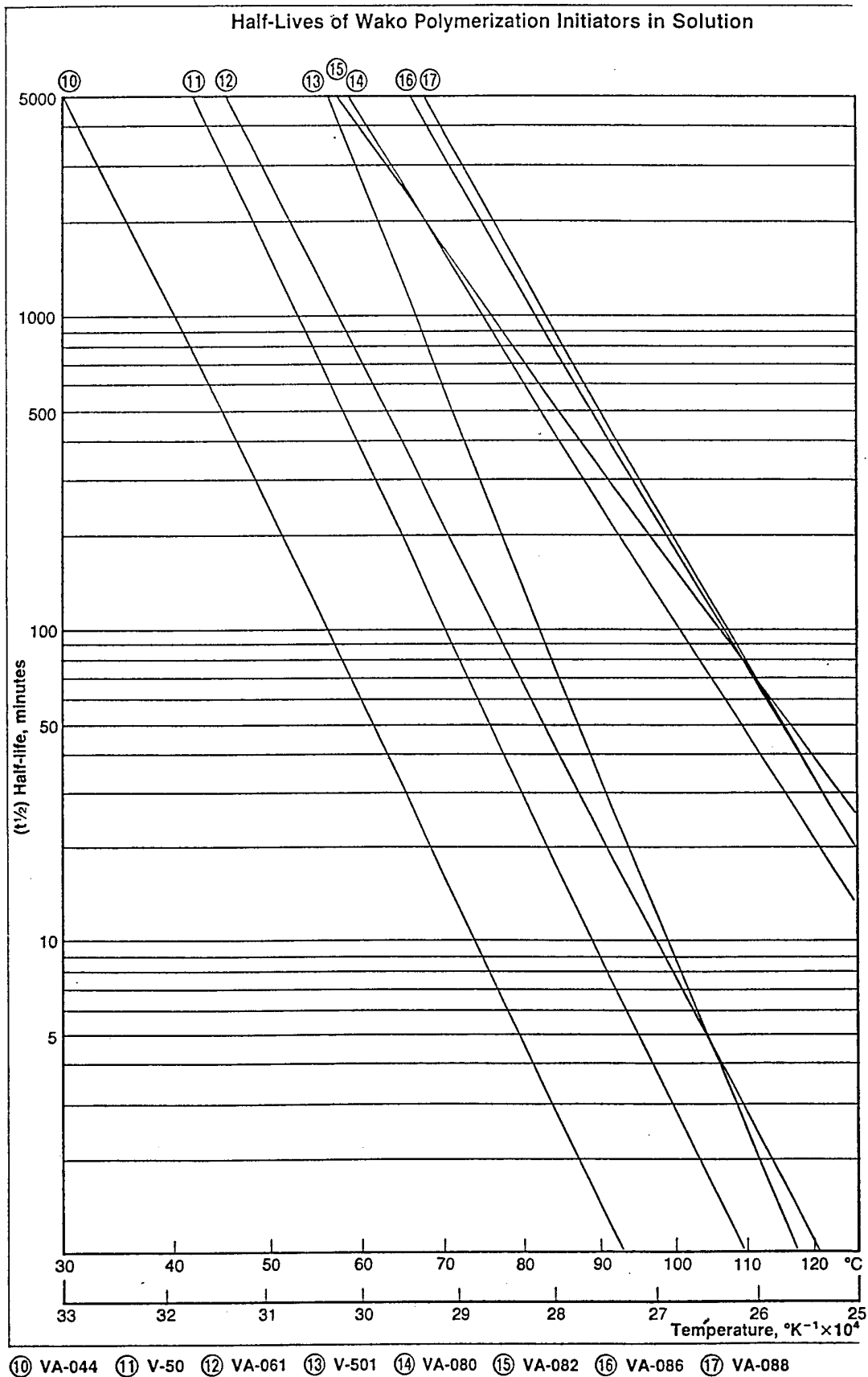
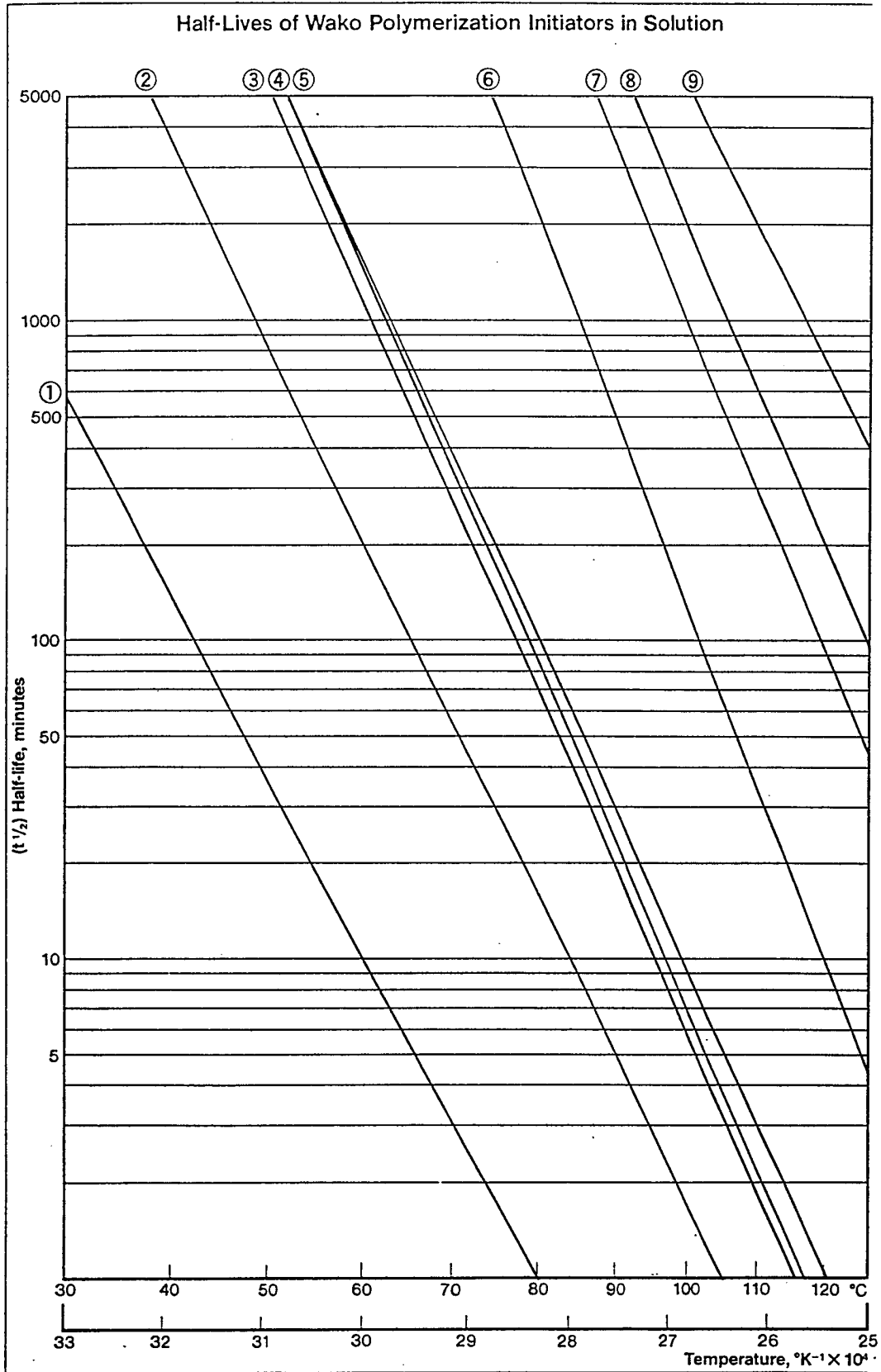


Tabelle 4 (2/2)



① V-70 ② V-65 ③ V-60 ④ V-601 ⑤ V-59 ⑥ V-40 ⑦ V-30 ⑧ VR-110 ⑨ V-19

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von blockförmigen oder plattenförmigen Polymethacrylimidschaumstoffen durch Copolymerisation von Methacrylsäure und Methacrylnitril sowie ggf. weiterer copolymerisierbarer Monomeren in Gegenwart von radikal bildenden Initiatoren, Nachpolymerisation und Zyklisierung des Copolymerisats zum Polyimid und Umwandlung in einen Schaumstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Copolymerisation in Gegenwart von einem Gemisch umfassend mindestens drei Initiatoren mit abgestuften Halbwertszeiten durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Initiatoren verwendet, die eine Halbwertszeit von einer halben Stunde bei Temperaturen aufweisen, die mindestens 10 °C jeweils auseinander liegen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Initiatoren Gemische von Niedrig-, Mittel- und Hochzerfallerverwendet, die eine Halbwertszeit von einer Stunde in den Bereichen 40 bis 80, 80 bis 110 und 110 bis 200, vorzugsweise 110 bis 150 °C aufweisen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation ganz oder abschnittsweise mittels eines Wasserbads temperiert wird, dessen Temperatur während der ganzen Polymerisationszeit oder jeweils für die Teilabschnitte konstant ist.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens vier Initiatoren für jeweils unterschiedliche Temperaturbereiche verwendet werden.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisationsgemisch Füllmittel enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisationsgemisch elektrisch leitfähige Partikel insbesondere Kohlenstoffasern enthält.
8. Geschäumte Blöcke oder Platten aus Polymethacrylimid, erhältlich nach einem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Einstückig geschäumte Blöcke oder Platten nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Dicke von bis zu 80 bis 300 mm.
10. Verfahren zur Herstellung von Polymerisatplatten durch Copolymerisation von Methacrylsäure und Methacrylnitril sowie ggf. weiterer copolymerisierbarer Monomeren in Gegenwart von radikalbildenden Initiatoren sowie Nachpolymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß man die Copolymerisation in Gegenwart von einem Gemisch umfassend mindestens drei Initiatoren mit abgestuften Halbwertszeiten durchführt.
11. Polymerisatplatten erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 10.
12. Verwendung der geschäumten Blöcke oder Platten nach Anspruch 8 oder 9 als Bauteile beim Flugzeugbau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08J9/00 C08L33/24

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)

IPC 7 C08J

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 874 019 A (ROEHM GMBH) 28 October 1998 (1998-10-28) examples <p style="text-align: center;">-----</p>	1-4, 8, 9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 document 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

31 July 2000

Date of mailing of the international search report

08/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03243

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0874019 A	28-10-1998	DE 19717483 A	29-10-1998
		JP 10306169 A	17-11-1998
		US 5928459 A	27-07-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03243

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08J9/00 C08L33/24

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

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

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 874 019 A (ROEHM GMBH) 28. Oktober 1998 (1998-10-28) Beispiele -----	1-4, 8, 9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" älteres Dokument, 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 anderen 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

31. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03243

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0874019 A	28-10-1998	DE 19717483 A JP 10306169 A US 5928459 A	29-10-1998 17-11-1998 27-07-1999
