



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 23 355 T2 2006.07.20**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 299 463 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 23 355.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/31400**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 978 695.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/008321**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.11.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **31.01.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.04.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **19.10.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.07.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08J 9/28 (2006.01)**

C08K 9/00 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

A61L 15/24 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

614574 12.07.2000 US

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**THUNHORST, Kristin L., Saint Paul, US; HANGGI,
Douglas A., Saint Paul, US**

(54) Bezeichnung: **SCHÄUME WELCHE FUNKTIONALISIERTE METALLOXIDNANOPARTIKEL ENTHALTEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft durch Polymerisation von funktionalisierte Metalloxidnanopartikel enthaltenden Emulsionen sowohl nach thermischen als auch nach Photopolymerisationsmethoden hergestellte Schaumstoffe. Die Emulsionen umfassen eine reaktive Phase und eine nicht mischbare Phase, wobei die reaktive Phase oder beide Phasen kontinuierlich sind. Die resultierenden Schaumstoffe können je nach der anfänglichen Emulsionsmikrostruktur geschlossen- oder offenzellig sein.

KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Erzeugung von Schaumstoffen aus Wasser-in-Öl-Emulsionen, die funktionalisierte Metalloxidnanopartikel enthalten. Die Schaumstoffe können aus Emulsionen mit hohem Anteil an interner Phase (high internal phase emulsions, HIPEs) und anderen Wasser-in-Öl-Emulsionen unter Verwendung eines Photopolymerisationsverfahrens und/oder eines thermischen Polymerisationsverfahrens hergestellt werden. Die Schaumstoffe können nach einem diskontinuierlichen Verfahren oder einem kontinuierlichen Verfahren, bei dem die Emulsion auf einen sich bewegenden Träger aufgetragen werden kann, hergestellt werden. In jedem Fall wird der Schaumstoff durch Bestrahlung mit aktinischer Strahlung, durch Erwärmen oder mittels sowohl aktinischer Strahlung als auch Erwärmen polymerisiert und vernetzt. Das Polymerisationsverfahren mit aktinischer Strahlung ist schnell, was die Verwendung einer breiten Palette von Materialien erlauben kann, da die Emulsion nur eine kurze Zeit (Sekunden bis Minuten) stabil sein muß. Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines vernetzten Polymerschaumstoffs bereit, umfassend: a) Mischen einer reaktiven Phase, die mindestens ein polymerisierbares Material und mindestens ein funktionalisiertes Metalloxidnanopartikelmaterial (beispielsweise mit polymerisierbaren Gruppen funktionalisierte Siliziumdioxidnanopartikel) umfaßt, mit mindestens einem Initiator und einem mit der reaktiven Phase nicht mischbaren Fluid zur Bildung einer Emulsion, wobei das nicht mischbare Fluid eine diskontinuierliche oder mit der kontinuierlichen reaktiven Phase kokontinuierliche Phase bildet; b) Formen der Emulsion und c) Einwirken von aktinischer Strahlung oder thermischer Energie auf die Emulsion zur Bildung eines vernetzten Polymerschaumstoffs, der restliches nicht mischbares Fluid enthält.

[0003] Gewünschtenfalls kann das funktionalisierte Metalloxidnanopartikelmaterial als Emulgator und/oder Vernetzer fungieren. Gegebenenfalls kann neben dem funktionalisierten Metalloxidnanopartikelmaterial ein separater Emulgator und Vernetzer zu der reaktiven Phase gegeben werden.

[0004] Bei dem Verfahren kann man auf die Emulsion gleichzeitig oder nacheinander sowohl aktinische Strahlung als auch thermische Energie einwirken lassen.

[0005] Das polymerisierbare Material kann das gleiche wie der Vernetzer oder der Emulgator sein.

[0006] Die nicht mischbare Phase ist in der Regel Wasser, kann aber andere Fluide, wie Fluorkohlenstoffe oder organische Flüssigkeiten, umfassen. Das nicht mischbare Fluid kann 74 Volumenprozent oder mehr der Emulsion umfassen.

[0007] Die reaktive Phase kann z.B. nicht polymerisierbare Materialien und Materialien, die funktionelle Gruppen in den Schaumstoff inkorporieren können, enthalten.

[0008] Die Struktur des erfindungsgemäßen Schaumstoffs kann durch Altern der Emulsion vor der Polymerisation oder durch Wahl einer speziellen Rührmethode zur Herstellung der Emulsion gesteuert werden.

[0009] Die Emulsion kann Photoinitiatoren in der reaktiven oder nicht mischbaren Phase enthalten. Vorzugsweise werden die Photoinitiatoren durch ultraviolette oder sichtbare Strahlung von 300 bis 800 Nanometer aktiviert. Die Emulsion kann neben oder anstelle von Photoinitiatoren thermische Initiatoren enthalten. Die thermischen Initiatoren können entweder in der reaktiven Phase oder in der nicht mischbaren Phase vorliegen.

[0010] Die Polymerisation und Vernetzung der Emulsion kann in nur 10 Minuten oder gar 10 Sekunden erfolgen, insbesondere bei Verwendung von Photopolymerisation.

[0011] Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist eine Emulsion mit einer kontinuierlichen reaktiven Phase, die mindestens ein polymerisierbares Material und mindestens eine Art von funktionalisiertem Metalloxidnanopar-

tikel umfaßt, einer diskontinuierlichen oder kokontinuierlichen Phase, die ein mit der reaktiven Phase nicht mischbares Fluid und entweder einen Photoinitiator oder einen thermischen Initiator umfaßt.

[0012] Erfindungsgemäße Schaumstoffe können offen- oder geschlossenzellig sein. Aus HIPEs hergestellte erfindungsgemäße Schaumstoffe haben verhältnismäßig homogene Zellen. Die Zellen der offenzelligen erfindungsgemäßen Schaumstoffe können durch offene „Fenster“ oder Löcher, die benachbarte Zellen verbinden, verbunden sein. Alle erfindungsgemäßen Schaumstoffe enthalten funktionalisierte Metalloxidnanopartikel. Ein anderer Aspekt der Erfindung ist ein vernetzter Schaumstoff, der den Rest eines bei einer Wellenlänge von 300 bis 800 Nanometern absorbierenden Photoinitiators umfaßt. Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist ein vernetzter Schaumstoff, der den Rest eines thermischen Initiators umfaßt. Ferner können Schaumstoffe den Rest sowohl eines thermischen Initiators als auch eines Photoinitiators enthalten.

[0013] Die Schaumstoffe können in den Hohlräumen eines Materials aus der Gruppe bestehend aus Polymeren, Geweben, Vliesstoffen und Metallen vernetzt sein. Alternativ dazu kann der Schaumstoff nicht polymerisierbare Materialien aus der Gruppe bestehend aus Polymeren, Metallen, Partikeln und Fasern enthalten.

[0014] Einige der Schaumstoffe können bei Entfernung von Fluid kollabierbar sein.

[0015] Einen anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung bilden Gegenstände, hergestellt unter Verwendung der erfindungsgemäßen Schaumstoffe.

[0016] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung:

bedeutet „HIPE“ oder „Emulsion mit hohem Anteil an interner Phase“ eine Emulsion, die eine kontinuierliche reaktive Phase, in der Regel eine Ölphase, und eine mit der Ölphase nicht mischbare diskontinuierliche oder kokontinuierliche Phase, in der Regel eine Wasserphase, umfaßt, wobei die nicht mischbare Phase mindestens 74 Volumenprozent der Emulsion umfaßt;

bedeutet „Wasser-in-Öl-Emulsion“ eine Emulsion, die eine kontinuierliche Ölphase und eine diskontinuierliche Wasserphase enthält; die Ölphase und die Wasserphase können in einigen Fällen kokontinuierlich sein;

bedeutet „reaktive Phase“ oder „Ölphase“ die kontinuierliche Phase, die das Monomer oder die organische reaktive Spezies, das bzw. die gegenüber reaktiven propagierenden Spezies (z.B. denjenigen mit radikalischen oder kationischen Zentren) empfindlich sind, und polymerisiert oder vernetzt werden kann;

bedeutet „nicht mischbare Phase“ eine Phase, in der die reaktiven Komponenten eine begrenzte Löslichkeit aufweisen; die nicht mischbare Phase kann diskontinuierlich oder mit den Komponenten der reaktiven Phase kokontinuierlich sein;

bedeutet „stabil“, daß die Zusammensetzung und die Mikrostruktur der Emulsion sich im Laufe der Zeit nicht ändern;

bedeutet „funktionelle Gruppe“ eine chemische Einheit, die eine Reaktion eingehen kann, bei der es sich nicht um eine Polymerisation handelt;

bedeutet „funktionalisiertes Metalloxidnanopartikel“ ein aus kolloidalen Materialien aus der Gruppe Siliziumoxid, Zinkoxid, Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Vanadiumoxid, Chromoxid, Eisenoxid, Antimonoxid, Zinnoxid, anderen kolloidalen Metalloxiden und Mischungen davon hergestelltes und derart funktionalisiertes Nanopartikel, daß (a) die Nanopartikel sich in der reaktiven und/oder nicht mischbaren Phase lösen und (b) an die Nanopartikel gebundene chemische Einheiten polymerisationsfähig sind; diese Partikel können im wesentlichen ein einziges Oxid, wie Siliziumoxid, oder einen Kern aus einem Oxid einer Art (oder einen Kern aus einem Material), auf dem das Oxid des anderen Typs abgeschieden ist, umfassen;

bedeutet „Monomer“ polymerisationsfähige chemische Spezies und umfaßt Monomere und Oligomere;

bedeutet „reaktives Tensid“ ein Tensid (d.h. einen Emulgator) mit ausreichender Reaktivität, um derart Polymerisationsreaktionen einzugehen, daß es zu einem Teil einer Polymerhauptkette wird;

bedeutet „offenzellig“ einen Schaumstoff, in dem die Mehrzahl benachbarter Zellen in offener Kommunikation miteinander stehen; zu einem offenzelligen Schaumstoff gehören Schaumstoffe aus kokontinuierlichen Emulsionen, in denen die Zellstruktur nicht klar definiert ist, aber miteinander verbundene Kanäle vorliegen, die mindestens einen offenen Pfad durch den Schaumstoff erzeugen;

bedeutet „Fenster“ eine interzelluläre Öffnung;

bedeutet „Formen“ Informbringen und umfaßt Gießen, Auftragen und Spenden;

werden „Polymerisieren“ oder „Härten“ in der vorliegenden Anmeldung synonym verwendet und bezeichnen eine chemische Reaktion, in der Monomere, Oligomere, Polymere oder funktionalisierte Metalloxidnanopartikel sich unter Bildung einer Kette oder eines Netzwerks vereinigen, einschließlich durch Vernetzung;

bedeutet „Vernetzung“ die Bildung von chemischen Bindungen zwischen Polymerketten;

bedeutet „Vernetzter“ ein Material, das zu einer Polymerkette eine Stelle hinzufügt, welche zur Bildung einer Bindung an eine andere Polymerkette befähigt ist;

bedeutet „kationisch härtpbares Monomer“ ein polymerisationsfähiges Monomer, wobei kationische Spezies die Polymerisationsreaktion propagieren, und umfaßt Monomere mit z.B. Epoxid- oder Vinylethergruppierungen;

bedeutet „ethylenisch ungesättigt“ ein Monomer mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in seiner Molekularstruktur;

bedeutet „aktinische Strahlung“ photochemisch aktive Strahlung einschließlich von Nahinfrarotstrahlung, sichtbarem Licht und ultraviolettem Licht;

bedeutet „UV“ oder „Ultraviolett“ aktinische Strahlung mit einer Spektralausgabe zwischen etwa 200 und etwa 400 Nanometern;

bedeutet „sichtbares Licht“ aktinische Strahlung mit einer Spektralausgabe zwischen etwa 400 und etwa 800 Nanometern;

bedeutet „Nahinfrarot“ aktinische Strahlung mit einer Spektralausgabe zwischen etwa 800 und etwa 1200 Nanometern;

bedeutet „Photoinitiator“ eine zur selektiven Absorption von aktinischer Strahlung und Erzeugung von reaktiven Zentren, wie radikalen und kationischen Spezies, zugegebene Chemikalie;

bedeutet „thermischer Initiator“ eine Spezies, die nur bei Einwirkung von Wärme zur effizienten Induktion oder Bewirkung von Polymerisation oder Vernetzung befähigt ist;

bedeutet „Haftklebstoff“ oder „PSA“ einen Klebstoff, der auf verschiedenen unterschiedlichen Oberflächen schon bei bloßem Kontakt haftet, ohne daß mehr als Finger- oder Handdruck erforderlich ist; PSAs sind ausreichend kohäsiv und elastisch, so daß sie trotz ihrer aggressiven Klebrigkeit mit den Fingern gehandhabt und rückstandsarm oder rückstandslos von glatten Oberflächen entfernt werden können;

PSAs können nach dem „Dahlquist-Kriterium“ quantitativ beschrieben werden, das besagt, daß der Elastizitätsmodul dieser Materialien bei Raumtemperatur weniger als 10^6 Dyne/cm² beträgt. Siehe Pocius, A. V., Adhesion & Adhesives: An Introduction, Hanser Publishers, New York, NY, Erste Auflage, 1997, und

bedeutet „Hohlraum“ einen offenen Raum in einem Schaumstoff, wie Löcher, Zellen und Zwischenräume.

[0017] Ein Vorteil mindestens einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die mit der vorliegenden Erfindung hergestellten resultierenden Schaumstoffe und Gegenstände funktionalisierte Metalloxidnanopartikel enthalten, welche wünschenswerte Aktivität haben können.

[0018] Ein Vorteil mindestens einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß ein breites Spektrum von physikalischen Schaumstoff-Eigenschaften durch Manipulation der Art von Monomeren und Comonomeren, des Verhältnisses von Monomer zu Comonomer, der Zellgröße, des Prozentanteils offener Zellen, der Dichte des Schaumstoffs und der Mischmethoden erzeugt werden kann.

[0019] Ein Vorteil mindestens einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß Schaumstoffe je nach Monomer- und Tensidwahl bei der Herstellung hydrophil sein können. Infolgedessen braucht man keine Hydrophilisierungsmittel einzuarbeiten oder die Schaumstoffoberflächen zu behandeln, um sie hydrophil zu machen (z.B. bei Verwendung als Absorptionsmittel), wie es bei einigen thermisch polymerisierten Schaumstoffen auf Styrolbasis erforderlich ist.

[0020] Ein Vorteil mindestens einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Schaumstoffmaterialien für unzählige Anwendungen, wie Energie- und Fluidabsorption, Isolierung und Filtration, geeignet sind. Ein Vorteil mindestens einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß mehrschichtige Gegenstände, die eine oder mehrere Schaumstoffschichten umfassen, hergestellt werden können.

[0021] Ein Vorteil mindestens einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die nach der vorliegenden Erfindung hergestellten Schaumstoffe kein zugesetztes Tensid enthalten können, da die funktionalisierten Metalloxidnanopartikel ein bestimmtes Emulgiervermögen haben. Die funktionalisierten Metalloxidnanopartikel können als reaktives Tensid wirken. In diesem Fall ist in der Emulsion kein zusätzliches Tensid notwendig. Dieser Aspekt der Erfindung ist ferner vorteilhaft, da die funktionalisierten Metalloxidnanopartikel in die fertige Schaumstoffstruktur einpolymerisiert werden und bei Verwendung des Schaumstoffs eine verringerte Auslaugungsneigung aufweisen.

[0022] Andere Merkmale und Vorteile der Erfindung gehen aus den folgenden Zeichnungen, der folgenden näheren Beschreibung und den folgenden Ansprüchen hervor.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0023] Die Fig. 1a1c zeigen REM-Digitalmikroaufnahmen von Querschnitten eines photopolymerisierten Iso-

octylacrylatschaumstoffs mit funktionalisierten Siliziumoxidnanopartikeln. Die Dichte dieses Schaumstoffs ist höher als der in den **Fig. 2a–2c** gezeigte Schaumstoff. Die Zusammensetzung der zur Herstellung dieses Schaumstoffs verwendeten Emulsion (Probe 1B) ist die gleiche wie für Probe 1 in Tabelle 1, wobei jedoch der Emulsion bei der Herstellung von Probe 1B etwa 0,05 ml NH_4OH zugegeben wurden. Die Vergrößerung des Schaumstoffs nimmt von oben nach unten zu und beträgt 100, 500 bzw. 1000.

[0024] Die **Fig. 2a–2c** zeigen REM-Digitalmikroaufnahmen von Querschnitten eines photopolymerisierten Isooctylacrylatschaumstoffs mit funktionalisierten Siliziumoxidnanopartikeln. Die Zusammensetzung der zur Herstellung dieses Schaumstoffs verwendeten Emulsion wird in Probe 4 in Tabelle 1 offenbart. Die Vergrößerung des Schaumstoffs nimmt von oben nach unten zu und beträgt 100, 500 bzw. 1000.

[0025] Die **Fig. 3a–3c** zeigen REM-Digitalmikroaufnahmen von Querschnitten eines Flächengebilde aus einem porösen photopolymerisierten Isooctylacrylatschaumstoff mit funktionalisierten Siliziumoxidnanopartikeln. Die Zusammensetzung der zur Herstellung dieses Schaumstoffs verwendeten Emulsion wird in Tabelle 2 von Beispiel 5 offenbart. Die Vergrößerung des Schaumstoffs beträgt 150 für 3a und 3b und 35 für 3c.

[0026] Die **Fig. 4a–4c** zeigen REM-Digitalmikroaufnahmen von Querschnitten eines stabförmigen porösen thermisch polymerisierten Isooctylacrylatschaumstoffs mit funktionalisierten Siliziumoxidnanopartikeln. Die Zusammensetzung der zur Herstellung dieses Schaumstoffs verwendeten Emulsion wird in Tabelle 3 von Beispiel 6 offenbart. Die Vergrößerung des Schaumstoffs nimmt von oben nach unten zu und beträgt 15, 50 bzw. 150.

NÄHERE BESCHREIBUNG

[0027] Erfindungsgemäße Polymerschaumstoffe können durch Polymerisation von HIPEs (Emulsionen mit verhältnismäßig hohen Volumenverhältnissen von nicht mischbarer Phase zu reaktiver Phase von ungefähr 3:1 bis 15:1 oder darüber) und anderen Emulsionen hergestellt werden. Es können Verfahren verwendet werden, die mit thermischer Energie und/oder aktinischer Strahlung arbeiten. Wenngleich in der Regel Wasser als nicht mischbare Phase verwendet wird, könnte man jedes beliebige Fluid verwenden, das bei den Arbeitsbedingungen eine Flüssigkeit ist und mit den Komponenten der reaktiven Phase weitgehend nicht mischbar ist. Das Vorliegen einer nicht wässrigen nicht mischbaren Phase erlaubt die Verwendung von wasserlöslichen (nicht lediglich hydrophilen), ethylenisch ungesättigten Reaktanten in der reaktiven Phase. Außerdem kann eine nicht wässrige nicht mischbare Phase die Verwendung von wasserempfindlichen Polymerisationsmethoden, wie der kationischen Polymerisation, ermöglichen.

[0028] Für kationische Polymerisationen ist es oft von Nutzen, die Emulsion mit UV-Licht oder sichtbarem Licht (das die Photopolymerisation durch Aktivierung eines Katalysators startet) zu bestrahlen und daran einen Aktivierungsschritt mit etwas Erwärmen anzuschließen. Die propagierenden Spezies bei kationischen Polymerisationen sind viel langlebiger als diejenigen bei Radikalpolymerisationen und können ohne Bestrahlung (d.h. während des Erwärmungsschritts) weiter propagieren. Die reaktiven Spezies bei Radikalpolymerisationen sind in der Regel viel kurzlebiger und propagieren nach Entfernung der Lichtquelle nicht mehr in wesentlichem Maße. Der Vorteil der Durchführung eines Nacherwärmungsschritts an aus kationisch polymerisierenden Materialien hergestellten Schaumstoffen besteht darin, daß die Reaktivität der Materialien (z.B. Epoxide) durch Erwärmen unterstützt wird. Außerdem werden höhere Temperaturen für eine größere Diffusion in einem polymerisierenden System sorgen, was zu erhöhten Monomerumsätzen führt. Durch Nacherhitzen von kationisch polymerisierenden Systemen, die zunächst durch Photopolymerisation aktiviert wurden, können Verbesserungen der physikalischen Eigenschaften erzielt werden. Diese Effekte kann man auch durch Aufrechterhaltung von erhöhten Temperaturen bei einem Photopolymerisationsverfahren erhalten, anstatt einen separaten Nacherwärmungsschritt nach der Photopolymerisation durchzuführen. Radikalpolymerisationen können sogar zu höheren Umsatzgraden getrieben werden, wenn sie während des Photopolymerisationsschritts bei erhöhten Temperaturen gehalten werden.

[0029] Emulsionen mit kokontinuierlicher reaktiver und nicht mischbarer Phase können auch zur Herstellung von erfindungsgemäßen Schaumstoffen verwendet werden, z.B. eine Wasser-in-Öl-Emulsion mit einem Wasser/Öl-Verhältnis von weniger als 3:1.

[0030] Die erfindungsgemäßen Emulsionen können eine photoinitierende Spezies enthalten. Die photoinitierende Spezies kann in jeder der beiden Phasen vorliegen. Die Emulsionen können zusätzlich oder alternativ dazu eine thermisch initierende Spezies enthalten. Der thermische Initiator kann entweder in der reaktiven Phase oder der nicht mischbaren Phase vorliegen.

[0031] Nach der Bildung der Emulsionen können sie durch Einwirkung von aktinischer Strahlung, z.B. ultravioletter und sichtbarer Strahlung, oder Einwirkung von thermischer Energie vernetzt werden. In einigen Fällen kann die Entfernung der nicht mischbaren Phase eine offenzellige Schaumstoffstruktur zurücklassen. Erfindungsgemäß können auch geschlossenzellige Schaumstoffe hergestellt werden.

[0032] Die relativen Mengen der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionen verwendeten Mengen der Komponenten der nicht mischbaren und reaktiven Phase können neben zahlreichen anderen Parametern bei der Bestimmung der strukturellen, mechanischen und anwendungstechnischen Eigenschaften der resultierenden Polymerschaumstoffe wichtig sein. Das Volumenverhältnis von nicht mischbarer Phase zu reaktiver Phase kann Schaumstoffeigenschaften, wie Dichte, Zellgröße, Zellstruktur und Abmessungen von Verstrebungen, die die Schaumstoffstruktur bilden, beeinflussen. Die Dichte und Mikrostruktur des Schaumstoffs hängen auch von Aspekten des Emulsionsherstellungsverfahrens ab (Geschwindigkeit der Zugabe der nicht mischbaren Phase zu der reaktiven Phase, Rührmethode, Polymerisationsbedingungen usw.).

[0033] Einige der erfindungsgemäßen Emulsionen können schnell photopolymerisiert werden. Sie können in weniger als einer Stunde, weniger als 10 Minuten, weniger als 30 Sekunden, weniger als 10 Sekunden oder weniger als 1 Sekunde polymerisiert werden. Diese schnelle Polymerisation erlaubt die Verwendung einer breiten Palette von Zusammensetzungen. Da die Polymerisation mit dem erfindungsgemäßen Photopolymerisationsverfahren schnell erfolgen kann, braucht eine Emulsion nur kurze Zeit, z.B. bis zu einigen Minuten, stabil zu sein. Die erfindungsgemäßen Emulsionen können auch thermisch polymerisiert werden, was in der Regel kein so schneller Prozeß ist, wie die hier beschriebene Photopolymerisation. Die thermische Polymerisation kann innerhalb von Minuten Erwärmen erfolgen oder einige Stunden dauern. Diese längere Polymerisationszeit kann den Erhalt von unterschiedlichen Schaumstoffstrukturen ermöglichen, indem man die Emulsionsstruktur vor der Polymerisation sich in gewissem Maße zersetzen läßt. Emulsionen können entweder gleichzeitig oder nacheinander sowohl photopolymerisiert als auch thermisch polymerisiert werden.

[0034] Die Emulsionen können vor der Polymerisation auf Materialien aufgebracht oder in Materialien eingebracht werden, so daß die reaktive Phase der Emulsion in und um das Material polymerisiert und so das Material in die Schaumstoffstruktur inkorporiert. Die inkorporierten Materialien können dem Schaumstoff Festigkeit und andere wünschenswerte Eigenschaften verleihen. Geeignete Materialien sind u.a. poröse oder weitmaschig gewebte Materialien, wie Gewebe, Vliesstoffe, Fasern und Teilchen einschließlich Fadengittern. Die Schaumstoffe können auch auf nichtporösen Materialien, wie Papier-, Polymer- und Metallmaterialien und mikrostrukturierten Substraten aufgetragen und polymerisiert werden.

[0035] Wenn die erfindungsgemäßen Emulsionen photopolymerisiert werden, wird vorzugsweise Licht im sichtbaren und/oder ultravioletten Bereich (200 bis etwa 800 nm) verwendet. Aufgrund der Neigung von Emulsionen zur Streuung von Licht ist die Verwendung von langen Wellenlängen in diesem Bereich bevorzugt, da sie die Emulsionen besser durchdringen können. Die verwendeten Photoinitiatoren sollten bei mindestens einigen der Wellenlängen der verwendeten Lichtquelle absorbieren können. Das erfindungsgemäße Photopolymerisationsverfahren erlaubt die Herstellung von Emulsionen und Schaumstoffen ohne thermische Initiatoren oder Rückstände thermischer Initiatoren. Für einige Emulsionen kann es jedoch wünschenswert sein, eine thermische Polymerisation oder eine Kombination von Photo- und thermischer Polymerisation durchzuführen. Die thermische Polymerisation ist für Emulsionen, die Partikel, Polymere, Metalle, Fadengitter, Pigmente, Farbstoff und andere Komponenten enthalten, die die Photopolymerisationsreaktion unter Lichtabsorption stören könnten, zweckmäßig. Extrem dicke Schaumstoffabschnitte können leichter thermisch polymerisiert werden.

[0036] Nach der Polymerisation des Schaumstoffs liegt das Fluid der nicht mischbaren Phase in der Regel noch in dem Schaumstoff vor. Dieses restliche nicht mischbare Fluid kann durch Trocknen der Schaumstoffstruktur entfernt werden. Beispiele für geeignete Trocknungsmethoden sind Vakuumtrocknen, Gefrier-trocknen, Ausdrücktrocknen, Mikrowellentrocknen, Trocknen in einem Thermoofen, Trocknen mit Infrarot-leuchten oder eine Kombination dieser Techniken.

[0037] Die Emulsionen werden in der Regel unter niedriger Scherbelastung hergestellt, d.h. Methoden, die für sanftes Vermischen der kontinuierlichen und dispergierten Phase sorgen, wie Schütteln, Verwendung eines Impellerrührers oder Stiftmischers und Verwendung eines Magnetrührstabs. Hohe Scherbelastungen können z.B. mit einem Rotor-Stator-Mischer erreicht werden. Durch die zur Herstellung der Emulsionen verwendeten Rührmethoden oder Rührgeschwindigkeiten können Eigenschaften von erfindungsgemäßen Schaumstoffen, wie Zellgrößen, Zellgrößenverteilungen und Fensterzahl, beeinflußt werden. Die Zellgrößen hängen auch von Faktoren wie der Art des verwendeten Monomers bzw. der verwendeten Monomere und des verwendeten Ten-

sids bzw. der verwendeten Tenside, der Art der mitverwendeten funktionalisierten Metalloxidnanopartikel und dem Volumenverhältnis von nicht mischbarer Phase zu reaktiver Phase ab.

[0038] Erfindungsgemäße Emulsionen können nach kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren hergestellt werden. Beispiele für geeignete Apparaturen zur kontinuierlichen Herstellung der Emulsionen sind statische Mischer, Rotor-Stator-Mischer und Stiftmischer. Stärkeres Rühren kann man durch Erhöhen der Rührgeschwindigkeit oder mit Apparaturen, die zum feineren Dispergieren des Emulgators in der Emulsion während des Mischprozesses konzipiert sind, erzielen. Nach einem diskontinuierlichen Verfahren hergestellte Emulsionen können durch manuelles oder maschinelles Mischen oder Schütteln der vereinigten Bestandteile hergestellt werden. Bei einem diskontinuierlichen Verfahren kann man stärkeres Rühren z.B. mit einem getriebenen Impellermischer oder einer Dreipropellermischschaufel erzielen.

[0039] Die Schaumstoffmikrostruktur kann auch durch die zwischen der Herstellung der Emulsion und der Polymerisation verstrichene Zeit beeinflusst werden. In der Regel beginnt die Emulsion mit zunehmender verstrichener Zeit zusammenzubrechen, d.h. Zellen koaleszieren und/oder Zellwände kollabieren. Ein aus einer gealterten Emulsion hergestellter Schaumstoff kann größere und weniger Zellen enthalten als ein aus der gleichen Emulsion hergestellter, aber bald nach der Herstellung der Emulsion polymerisierter Schaumstoff. Die Alterung der Emulsion kann auch die Größe, Zahl und Position der Verbindungsfenster beeinflussen, was das Fluidaufnahmeverhalten des resultierenden Schaumstoffs verändern kann.

[0040] Die Zugabe eines Salzes zu der nicht mischbaren Phase kann die Zell- und Fensterstrukturen verändern, da dadurch das lipophile Monomer aus der nicht mischbaren Phase und in die reaktive Phase gezwungen wird, wodurch die Emulsionsstabilität verbessert wird, d.h. die Emulsion widersteht einem Zusammenbruch in separate Schichten aus reaktiver und nicht mischbarer Phase. Salze sind bei der vorliegenden Erfindung nicht notwendig, können aber verwendet werden. Salze werden in der Regel aufgrund der längeren erforderlichen Polymerisationszeiten bei thermisch polymerisierten Emulsionen bevorzugt.

[0041] Wie oben erwähnt, können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionen verschiedene Mischtechniken verwendet werden. Für ein gegebenes Verhältnis von reaktiver Phase zu nicht mischbarer Phase hat jede dieser Mischtechniken das Potential, eine etwas andere Emulsionsmikrostruktur zu produzieren. Die verschiedenen Mikrostrukturen liefern verschiedene Eigenschaften in bezug auf Druckverlust, Fluidstrom, Gewundenheit des Fluidpfads, Oberfläche usw. Durch die Fähigkeit zur Herstellung zahlreicher verschiedener Mikrostrukturen mit den gleichen Ausgangsstoffen ist dieses erfindungsgemäße Verfahren besonders vielseitig.

[0042] Einige aus HIPEs hergestellte erfindungsgemäße Polymerschaumstoffe können verhältnismäßig offenzellig sein. Das bedeutet, daß der größte Teil der Zellen oder alle Zellen in ungestörter Kommunikation mit benachbarten Zellen stehen, obwohl auch geschlossenzellige Schaumstoffe hergestellt werden können. Die Zellen in derartigen weitgehend offenzelligen Schaumstoffstrukturen haben interzelluläre Fenster, die in der Regel groß genug sind, um Fluidtransfer von einer Zelle zur anderen in der Schaumstoffstruktur zu erlauben.

[0043] Die weitgehend offenzelligen Schaumstoffstrukturen besitzen individuelle Zellen, die durch mehrere miteinander verbundene, dreidimensional verzweigte Gespinste definiert sind. Die diese verzweigten Gespinste bildenden Stränge von Polymermaterial können als Verstrebungen bezeichnet werden. Die Verstrebungen bilden in der Regel eine weitreichende makroskopische Struktur, im Gegensatz zu einem lose assoziierten Partikelnetzwerk.

[0044] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch geschlossenzellige Schaumstoffe hergestellt werden. Ob Schaumstoffzellen offen oder geschlossen sind, hängt größtenteils von einigen Aspekten ab, zu denen das Verhältnis von reaktiver zu nicht mischbarer Phase, Tensidart und -konzentration und Nanopartikelart und -konzentration gehören. Dieses Phänomen und der zum Erhalt eines geschlossenzelligen Schaumstoffs benötigte entsprechende Tensidgehalt werden beispielsweise in Williams, J. M., und Wroblewski, D. A., Spatial Distribution of the Phases in Water-in-Oil Emulsions, Open and Closed Microcellular Foams from Cross-Linked Polystyrene, Langmuir Band 4, Nr. 3, 1988, 656–662, beschrieben.

[0045] Da die funktionalisierten Metalloxidnanopartikel eine erheblich größere Dichte als die anderen in der reaktiven Phase verwendeten Monomere aufweisen können, hängt die Schaumstoffdichte von der Menge der Metalloxidsiliziumoxidnanopartikelmaterialien und den Verhältnissen von reaktiver zu nicht mischbarer Phase ab. Bei den hier angegebenen Dichtebereichen und den in den Komponenten- und Phasenbeschreibungen angegebenen Gewichtsprozentbereichen wird davon ausgegangen, daß die Dichte der reaktiven Phase ungefähr 1 g/cm^3 beträgt. Die Dichte von Schaumstoffen, die funktionalisierte Metalloxidnanopartikel enthalten, kann er-

heblich größer sein als oben angegeben. So können beispielsweise Siliziumoxidnanopartikel eine Dichte von 2 bis 4 g/cm³ aufweisen, so daß bei der Berechnung der Gewichtsanteile die Dichte des Schaumstoffs höher erscheint als die Dichte der Polymermatrix, während eine beträchtliche Porosität beibehalten wird. Schaumstoffzellen und insbesondere durch Polymerisation einer monomerhaltigen reaktiven Phase, die ein Tröpfchen aus relativ monomerfreier nicht mischbarer Phase umgibt, hergestellte Zellen sind im allgemeinen weitgehend kugelförmig. Zellgrößen liegen in der Regel im Bereich von 1 bis 200 µm und vorzugsweise unter 100 µm. Die HIPE-Schaumstoffe können 0 bis mehr als 100 interzelluläre Fenster pro Schaumstoffzelle aufweisen. Die Fenster haben vorzugsweise Durchmesser von 0,1 bis 25 µm und besonders bevorzugt 0,1 bis 10 µm. Die erfindungsgemäßen nicht-HIPE-Schaumstoffe haben in der Regel eine Struktur aus miteinander verbundenen Kanälen. Nicht-HIPE-Schaumstoffe enthalten in der Emulsion weniger als 74 Volumenprozent nicht mischbarer Phase. Geschlossenzellige Schaumstoffe und Schaumstoffe mit überwiegend geschlossenzelligem Charakter haben entweder keine Verbindungen oder Fenster zwischen den Schaumstoffzellen oder können sehr wenige und kleine Verbindungen aufweisen.

[0046] Die erfindungsgemäßen Schaumstoffmaterialien mit zwei parallelen Hauptoberflächen können für eine erfolgreiche Photopolymerisation eine Dicke von 0,05 bis 10 Millimeter und vorzugsweise 8 mm oder weniger aufweisen. Bei Verwendung von Photopolymerisation sollten die Emulsionen nicht in eine Form oder Dicke gebracht werden, die aktinische Strahlung daran hindert, sie mindestens bis zur Hälfte zu durchdringen (so daß die Emulsion durch Bestrahlung jeder Seite vollständig polymerisiert werden kann). Die zulässige Dicke hängt von den verwendeten Materialien, der Art der polymerisierenden aktinischen Strahlung, der Photoinitiatorart und der verwendeten Photoinitiatormenge ab. Eine Verringerung der Photoinitiatormenge kann je nach den Lichtstreuungseffekten der Emulsion die Lichtabsorption der Emulsion verringern und die Lichtpenetration erhöhen. Wenn Streueffekte dominieren, hat die Verringerung des Photoinitiatorgehalts kaum einen Effekt auf die Lichtpenetration. Schaumstoffe mit einer Dicke von mehr als 8 bis 10 mm können durch Photopolymerisation einer Abfolge von Schichten hergestellt werden, wobei jede neue Emulsionsschicht auf den vorher polymerisierten Schichten angeordnet wird und eine solche Dicke aufweist, daß sie vollständig von Licht durchdrungen werden kann.

[0047] Wenn die Emulsionen thermisch oder mit einer Kombination von Photo- und thermischen Methoden polymerisiert werden, sind sehr dicke Proben, z.B. einige Zoll, erhältlich, da die thermische Energie die gesamte Probe durchdringen kann.

Gegenstände

[0048] Die Schaumstoffe können zu Flächengebilden, Platten und anderen Formen verarbeitet werden. Die Dicke eines Gegenstands kann variieren und von Verfahrensbedingungen, wie der Zusammensetzung, der Art der Polymerisation und der Initiatorart und -menge abhängen.

[0049] Schichtartig aufgebaute Gegenstände können durch Photopolymerisation hergestellt werden, indem man die Emulsion mit anderen polymerisierbaren oder nicht polymerisierbaren Materialien schichtartig aufbaut, solange die verwendeten Materialien für die von dem Photoinitiator in der Emulsion absorbierte Wellenlänge ausreichend transparent sind oder solange der Schaumstoff eine Außenschicht aus einer solchen Struktur umfaßt, daß die Emulsion von einer ausreichenden Menge der Strahlung bei der verwendeten Wellenlänge vollständig durchdrungen werden kann. Für thermisch polymerisierte Gegenstände ist die Lichtabsorption und Transparenz von Schichten kein limitierender Faktor. Mehrschichtgegenstände können auch durch der Herstellung nachgeschaltete Verfahren, wie Laminieren, hergestellt werden. Die schichtförmigen Gegenstände können je nach der Zusammensetzung, der Raumdichte, der Zellgrößen, der Fenstergrößen usw. der Schaumstoffe unzählige verschiedene Eigenschaften aufweisen. Die Schichten können sich um mehr als 20% unterscheiden, beispielsweise bezüglich des Gehalts einer bestimmten Komponente und/oder der Dichte.

[0050] Mehrbereichsgegenstände können nach einer Reihe von Verfahren hergestellt werden. Sie können durch Hinzufügung von Stücken aus polymerisiertem Schaumstoff zu einer Emulsion, die anschließend gehärtet wird, hergestellt werden. Sie können auch durch vorsichtiges Mischen von zwei oder mehr Emulsionen vor dem Härten hergestellt werden. Die verschiedenen Bereiche in dem resultierenden Schaumstoffgegenstand können sich in bezug auf Zusammensetzung, Dichte, Farbe oder andere Eigenschaften unterscheiden.

[0051] Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe können zahlreiche wertvolle Eigenschaften aufweisen, u.a. beispielsweise Saugfähigkeit, Schall- und Wärmeisolierung, Filtervermögen, Schwimffähigkeit und Elastizität. Durch Variation des Ausgangsstoffs und der Verfahrensbedingungen kann die Schaumstoffstruktur auf bestimmte Eigenschaften, die für die vorgesehenen Verwendungszwecke geeignet sind, maßgeschneidert wer-

den.

[0052] Einige Schaumstoffe der vorliegenden Erfindung können bei Entfernung des nicht mischbaren Fluids kollabieren und nach Entfernung des nicht mischbaren Fluids in kollabiertem Zustand verbleiben.

[0053] Schaumstoffe aus Haftklebstoffen können klebende Schaumstoffartikel bereitstellen, die keine separate Aufbringung einer Klebstoffschicht erfordern. Dies ist bei einigen Anwendungen vorteilhaft, die das haften- de Aufbringen des Schaumstoffs auf einer anderen Oberfläche erfordern.

[0054] Bei Verwendung zur Absorption von wäßrigen Fluiden sind bevorzugte Polymerschaumstoffe ausreichend hydrophil, um zu erlauben, daß der Schaumstoff wäßrige Fluide absorbiert. Der Grad der Hydrophilie kann von dem Ausgangsstoff bzw. den Ausgangsstoffen abhängen. Aus einer Emulsion mit einer nicht misch- baren Phase, bei der es sich nicht um Wasser handelt, und wasserlöslichen Monomeren hergestellte Schaum- stoffe wären sehr hydrophil und könnten besser Wasser aufnehmen als mit wasserunlöslichen Monomeren hergestellte Schaumstoffe. Die Hydrophilie kann auch durch der Herstellung nachgeschaltete Verfahren, die in der Technik bekannt sind, modifiziert werden.

[0055] Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe können hydrophil sein und wünschenswerte Fluidhandha- bungseigenschaften wie gute Aufsaug- und Fluidverteilungseigenschaften, bereitstellen. Diese Eigenschaften unterstützen das vertikale Aufsaugen, d.h. das Aufsaugen von Fluid in einer zu einer Hauptoberfläche des Schaumstoffgegenstands hauptsächlich senkrechten Richtung. Dies ist ein wünschenswertes anwendungs- technisches Attribut für zahlreiche absorbierende Schaumstoffe, da jegliches aufgenommene Fluid schnell aus der Aufprallzone wegbewegt werden kann. Schaumstoffartikel, die vertikales Aufsaugen bereitstellen, erlau- ben die Bewegung von absorbiertem Fluid von der Schaumstoffoberfläche in tiefer in dem absorbierenden Kern des Gegenstands liegende Bereiche. Diese Eigenschaften helfen beim Abtransport von aufgenomme- nem Fluid aus der anfänglichen Aufprallzone in den ungebrauchten Rest der Schaumstruktur, so daß nachfol- gende Fluidströme zur anfänglichen Aufprallzone bewältigt werden können. Die Schaumstoffe können auch eine verhältnismäßig hohe Speicherkapazität sowie eine relativ hohe Fluidkapazität unter Belastung, d.h. unter Druckbelastung, aufweisen. Die Schaumstoffe können ausreichend flexibel und weich gemacht werden, um zur Verwendung auf der Haut geeignet zu sein.

[0056] Die Fluidhandhabungseigenschaften eines Schaumstoffs können mit der Kapillarstruktur des Schaum- stoffs zusammenhängen. Schaumstoffe mit größeren Zell- und Fenstergrößen nehmen im allgemeinen Fluid schnell auf, aber verteilen Fluid nicht ausreichend wegen des Einflusses der Schwerkraft und speichern außer- dem Fluid nicht effektiv. Umgekehrt können Schaumstoffe mit kleineren Zell- und Fenstergrößen Fluid gegen den Einfluß der Schwerkraft aufsaugen und das Fluid fest speichern, nehmen aber in der Regel langsamer Flu- id auf.

[0057] Erfindungsgemäße Schaumstoffe mit verschiedenen Absorptionseigenschaften können übereinan- dergeschichtet werden, um einen absorbierenden Gegenstand mit Schichten von für die Fluidaufnahme und -verteilung geeigneten Schaumstoffen und damit alternierenden Schichten von Schaumstoffen, die für die Flu- idspeicherung geeignet sind, herzustellen.

[0058] Erfindungsgemäß hergestellte geschlossenzellige Schaumstoffe bieten möglicherweise nicht die oben beschriebenen Fluidabsorptionseigenschaften. Die geschlossenzelligen Materialien bieten nicht die oben für die offenzelligen Schaumstoffe beschriebenen Aufsaugeigenschaften. Diese geschlossenzelligen Materialien können jedoch größere Elastizität und Schwimffähigkeit als ihre offenzelligen Analogen liefern.

[0059] Außerdem können strukturierte Schaumstoffgegenstände hergestellt werden, indem man die Emulsi- on in Kontakt mit einer mikrostrukturierten Oberfläche formt und härtet. Nach der Härtung wird der Schaumstoff von der mikrostrukturierten Oberfläche abgetrennt und behält das geometrische Muster der Oberfläche. Diese herkömmlichen Techniken werden in der US-PS 5,691,846 beschrieben. Die mikrostrukturierte Oberfläche kann aus einer breiten Palette von geometrischen Formen einschließlich Kavitäten, Kanälen, Pfosten oder Pro- filen ausgewählt werden. Das Muster kann je nach dem gewünschten Verwendungszweck des Schaumstoffs ausgewählt werden.

[0060] Einige erfindungsgemäße Schaumstoffe können zur Verwendung als Filter geeignet sein. Offenzellige Schaumstoffe können Fluide (einschließlich Luft und Flüssigkeiten) durchlassen, während die Zellen und Fenster Partikel abfangen können. Die optimale Schaumstoffstruktur eines offenzelligen Schaumstoffs ein- schließlich Zellgrößen und Fensterzahl hängt von dem filtrierten Fluid und der Größe der zu entfernenden Par-

tikel sowie davon ab, ob die Fluide gelöste oder lösliche Spezies enthalten, die mit dem Schaumstoff Wechselwirken können, oder nicht.

Emulsion

Reaktive Phase

[0061] Die kontinuierliche (reaktive) Phase einer erfindungsgemäßen Emulsion umfaßt Monomere, die nach der Polymerisation die Polymermatrix oder Verstrebungen der Schaumstoffstruktur bilden. Die reaktive Phase umfaßt mindestens ein polymerisierbares Material und mindestens eine Art von funktionalisierten Metalloxidnanopartikeln. Neben dem polymerisierbaren Material und den funktionalisierten Metalloxidnanopartikeln kann die reaktive Phase einen Emulgator und einen Vernetzer enthalten. Das polymerisierbare Material und der Vernetzer können jedoch das gleiche multifunktionelle Material sein. Außerdem können das polymerisierbare Material und der Emulgator das gleiche Material sein, wie in dem Fall, wenn der Emulgator ein reaktives Tensid ist. Ferner können die funktionalisierten Metalloxidnanopartikel sowohl als Emulgator als auch als Vernetzer in der reaktiven Phase fungieren.

[0062] Daher ist es besonders wünschenswert, daß die Oberfläche der anorganischen Nanopartikel durch Reaktion oder Absorption von geeigneten Reagenzien behandelt wird, um Selbstaggregation zu minimieren und die Löslichkeit in der gewünschten reaktiven oder nicht mischbaren Phase zu verbessern. Des weiteren dient die Oberflächenbehandlung der erfindungsgemäßen Nanopartikel auch zur Inkorporierung von chemischer Funktionalität zur kovalenten Reaktion mit Monomeren der reaktiven Phase.

[0063] Diese Oberflächenmodifikation kann nach verschiedenen Verfahren, die in der Technik bekannt sind, vorgenommen werden. (Siehe z.B. die in den US-Patentschriften 2,801,185 und 4,522,958 beschriebenen Oberflächenmodifikationstechniken.)

[0064] Ein reaktives Tensid kann je nach seiner Struktur einen Schaumstoff hydrophiler oder hydrophober machen, was auch für die funktionalisierten Metalloxidnanopartikel gilt. In der reaktiven Phase können auch sowohl photoals auch thermische Initiatoren vorhanden sein.

[0065] Die Wahl bestimmter Arten und Mengen von Monomeren und fakultativen Comonomeren, fakultativen Emulgatoren, funktionalisierten Metalloxidnanopartikeln und fakultativen multifunktionellen Vernetzern kann beim Erhalt eines Schaumstoffs mit der gewünschten Kombination von strukturellen, mechanischen und Fluidhandhabungseigenschaften wichtig sein, um die Schaumstoffmaterialien für ihre vorgesehenen Verwendungszwecke geeignet zu machen. Die Komponenten der reaktiven Phase sollten in der nicht mischbaren Phase weitgehend unlöslich sein. In der reaktiven Phase können auch Additive einschließlich von Materialien, die nicht an der Polymerisationsreaktion teilnehmen, mitverwendet werden.

Funktionalisierte Metalloxidnanopartikel

[0066] Siliziumoxidnanopartikel können mit einwertigen Alkoholen, Polyolen oder Gemischen davon (vorzugsweise einem gesättigten primären Alkohol) unter solchen Bedingungen behandelt werden, daß die Silanolgruppen an der Oberfläche der Teilchen sich chemisch mit Hydroxylgruppen verbinden, um oberflächengebundene Estergruppen zu produzieren. Die Oberfläche von Siliziumoxidpartikeln (oder Partikeln aus einem anderen Metalloxid) kann auch mit Organosilanen, z.B. Alkylchlorsilanen, Trialkoxyarylsilanen, olefinischen Silanen oder Trialkoxyalkylsilanen, oder mit anderen chemischen Verbindungen, z.B. Organotitanaten, die zur Anbindung an die Oberfläche der Partikel über eine chemische Bindung (kovalent oder ionisch) oder über eine starke physikalische Bindung befähigt und mit dem gewählten reaktiven Monomer bzw. den gewählten reaktiven Monomeren chemisch verträglich sind, behandelt werden. Metalloxidnanopartikel können auch so behandelt werden, daß die anhängenden kationisch polymerisierbaren Spezies an die Oberfläche der Nanopartikel gebunden werden. Für Siliziumoxidnanopartikel ist die Behandlung mit Organosilanen im allgemeinen bevorzugt.

[0067] Die erfindungsgemäßen Metalloxidnanopartikel umfassen vorzugsweise Siliziumoxidpartikel mit einem mittleren Durchmesser von weniger als etwa 500 Nanometer (nm). Besonders bevorzugt haben die primären (einzelnen) Siliziumoxidpartikel einen mittleren Durchmesser von weniger als etwa 300 nm, und ganz besonders bevorzugt beträgt der mittlere Durchmesser weniger als etwa 100 nm. Die Siliziumoxidpartikel können aggregiert sein, wobei das Aggregat mehrere kleinere Siliziumoxidpartikel umfaßt; es ist jedoch wünschenswert und vorzuziehen, daß die Aggregatgesamtgröße unter etwa 300 nm, vorzugsweise unter etwa 200

nm und ganz besonders bevorzugt unter etwa 100 nm liegt. Die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Siliziumoxidnanopartikel sind vorzugsweise weitgehend kugelförmig und weitgehend nicht porös. Wenngleich das Siliziumoxid im wesentlichen rein ist, kann es kleine Mengen von stabilisierenden Ionen, wie Ammonium- und Alkalimetallionen enthalten.

[0068] Bevorzugte funktionalisierte Siliziumoxidnanopartikel zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Materialien können aus handelsüblichen kolloidalen Kieselsolen hergestellt werden, die von Nalco Chemical Co. (Naperville, IL) unter der Produktbezeichnung NALCO COLLOIDAL SILICAS erhältlich sind. Bevorzugte Siliziumoxide sind beispielsweise die NALCO-Produkte 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 und 2329. Geeignete pyrogen hergestelltes Siliziumoxid hergestellte Siliziumoxide sind beispielsweise die unter dem Handelsnamen AE-ROSIL Reihe OX-50, -130, -150 und -200 von DeGussa AG (Hanau, Deutschland) vertriebenen Produkte und CAB-O-SIL M5 von Cabot Corp. (Tuscola, IL).

[0069] Eine Oberflächenbehandlung der nanoskaligen Siliziumoxidteilchen vor dem Eintragen in die reaktive oder nicht mischbare Phase kann Löslichkeit in der Phase bereitstellen und Agglomeration herabsetzen. Des weiteren ist es bevorzugt, daß das Siliziumoxid über mindestens einen Teil seiner Oberfläche mit einem Oberflächenbehandlungsmittel, das mit dem Monomer bzw. den Monomeren der reaktiven Phase copolymerisierbar ist, modifiziert ist, so daß das stabilisierte Partikel bei der Photopolymerisation copolymerisieren oder reagieren kann.

[0070] Die erfindungsgemäßen Siliziumoxidteilchen werden vorzugsweise mit einem phasenvermittelnden Oberflächenbehandlungsmittel behandelt. Besonders bevorzugte Oberflächenbehandlungs- oder Oberflächenmodifizierungsmittel sind u.a. Silanbehandlungsmittel, die zur Polymerisation mit einem reaktiven Monomer befähigt sind. Bevorzugte Silanbehandlungsmittel sind u.a. γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, das unter der Handelsbezeichnung A-174 im Handel von Witco OSi Specialties (Danbury, CT) erhältlich ist, und γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, das unter der Handelsbezeichnung G6720 von Unitel Chemical Technologies (Bristol, PA) erhältlich ist. Alternativ dazu kann eine Kombination von Oberflächenmodifizierungsmitteln brauchbar sein, in der mindestens eines der Mittel eine mit einem reaktiven Monomer copolymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist. Bei der polymerisierenden Gruppe kann es sich beispielsweise um eine ethylenisch ungesättigte oder eine ringöffnende Polymerisation eingehende cyclische Funktion handeln. Eine ethylenisch ungesättigte polymerisierende Gruppe kann beispielsweise eine Acrylat- oder Methacrylat- oder eine Vinylgruppe sein. Eine ringöffnende Polymerisation eingehende cyclische funktionelle Gruppe enthält im allgemeinen ein Heteroatom, wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, und vorzugsweise einen 3-gliedrigen Ring, der Sauerstoff enthält, wie ein Epoxid. Es können auch zusätzliche zur Modifizierung der Polarität oder Hydrophobie des Nanopartikels verwendete Oberflächenreagenzien verwendet werden. Beispiele für diese Reagenzien sind z.B. Isooctyltrimethoxysilan, ein unter der Handelsbezeichnung BS-1316 von Wacker Silicones (Adrian, MI) erhältliches Produkt, und Phenyltrimethoxysilan, n-Octadecyltrimethoxysilan, 3-Cyanopropyltrimethoxysilan und 3-Aminopropyltrimethoxysilan von United Chemical Technologies.

[0071] Andere bevorzugte Quellen von nicht assoziierten Metalloxidnanopartikeln sind Sole mit in einer Lösung gelösten Partikeln. Ein Zirconiumoxidsol, wie in der US-PS 5,037,579 offenbart, liefert geeignete und bevorzugte Metalloxidnanopartikel zur Verwendung im Rahmen der Erfindung. Ein anderes bevorzugtes Zirconiumoxidsol wird in der US-Patentanmeldung Nr. 09/428,374, Attorney Docket Nr. 55200USA5A, mit dem Titel „Zirconia Sol and Method of Making Same“ offenbart. Zirconiumoxidsole gemäß 09/428,374 umfassen mehrere einkristalline Zirconiumoxidpartikel mit einer mittleren Primärteilchengröße von etwa 20 nm oder weniger und weiter bevorzugt mit einer mittleren Primärteilchengröße im Bereich von etwa 7–20 nm.

[0072] Nicht aus Siliziumoxid bestehende Metalloxidnanopartikel können durch Absorption von sauren oder basischen Verbindungen an der Oberfläche oberflächenbehandelt werden. Die Oberflächenbehandlungsmittel werden vorzugsweise so gewählt, daß sie funktionelle Gruppen enthalten, die dem oberflächenmodifizierten Schwermetalloxidpartikel Löslichkeit und/oder Reaktivität in bzw. mit der gewünschten Phase verleihen. Vorzugsweise werden die Metalloxidpartikel, wie Zirconiumoxid, mit einer sauren Verbindung behandelt. Geeignete Oberflächenbehandlungssäuren sind beispielsweise Carbonsäuren, Phosphonsäuren und Sulfonsäuren. Besonders bevorzugt wird die Oberflächenstabilisierung mit einer Mischung von Säurenverbindungen durchgeführt, wobei eine oder mehrere eine polymerisierbare Funktionalität aufweisen. Ganz besonders bevorzugt leitet sich die Säurefunktion von Oxosäuren von Bor, Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel ab. Beispielsweise wurde gefunden, daß Carbonsäuren besonders gut an der Oberfläche von Zirconiumoxid- und Ceroxidpartikeln absorbiert werden.

[0073] Zur Oberflächenbehandlung (Modifizierung) von Schwermetalloxidpartikeln wird vorzugsweise eine

Mischung von Säuren verwendet. Vorzugsweise enthalten die Säuren die Struktur R-COOH, wobei R ein organischer Rest mit ethylenischer Ungesättigkeit ist. R kann verzweigt oder geradkettig und substituiert (z.B. durch ein Heteroatom) sein. R enthält in der Regel etwa 1 bis 50 Kohlenstoffatome, vorzugsweise etwa 2 bis 20 Kohlenstoffatome. Eine besonders bevorzugte Gruppe derartiger Säuren enthält R-Gruppen mit endständiger ethylenischer Ungesättigkeit.

[0074] Hydrophile, nicht reaktive Säuren, die für die Oberflächenbehandlung (Modifizierung) von Zirconiumoxid geeignet sind, sind u.a. 2-[2-(2-Methoxy)ethoxy]ethoxyessigsäure (MEEAA), Mono(polyethylenglykol)succinat, Mono(polyethylenglykol)maleat. Beispiele für hydrophile und reaktive Säure, die für die Oberflächenbehandlung geeignet sind, sind u.a. 2-Hydroxymethyl-2-[(N-methacryloxyethyl)carbamoylmethyl]propionsäure (PAMA), Mono(acryloxypolyethylenglykol)succinat und Mono(acryloxypolyethylenglykol)maleat. Andere geeignete reaktive Säuren sind u.a. 2,2-Bis[(N-methacryloxyethyl)carbamoylmethyl]propionsäure (PDMA), Acrylsäure, Methacrylsäure, Beta-carboxyethylacrylat, Mono-2-(methacryloxy)ethylsuccinat und Mono-2-(methacryloxy)ethylmaleat. Kombinationen derartiger Säuren sind auch wünschenswert, um Verträglichkeit mit organischen Substanzen und Reaktivität zu verleihen. Andere geeignete Säuremischungen, die für die Oberflächenbehandlung der nicht aus Siliziumoxid bestehenden Metalloxidnanopartikel verwendet werden können, sind u.a. aliphatische Carbonsäuren, wie beispielsweise Ölsäure, Stearinsäure und Octansäure, aromatische nicht reaktive Säuren, wie Methoxyphenylessigsäure und 3,4,5-Triethoxybenzoesäure, sowie Itaconsäure, Toluolsulfonsäure, Ethylenglykolmethacrylatphosphat, die Salze der gerade aufgeführten Säuren und Mischungen davon.

[0075] Metalloxidnanopartikel, die geeignet oberflächenderivatisiert worden sind, um Löslichkeiten entweder der reaktiven oder der nicht mischbaren Phase der vorliegenden Erfindung bereitzustellen, können dann durch Lösungsmittelaustausch oder durch Trocknen und Lösen des festen Reagenz in der Phase mit der Phase kombiniert werden. Eine besonders gut geeignete Klasse von Reagentien für die vorliegende Erfindung repräsentieren Organosole, in denen derivatisiertes kolloidales Siliziumoxid bereits gelöst ist, wie in Acrylatmonomeren. Materialien dieser Art sind unter dem Handelsnamen HIGHLINK[®] von Clariant Corporation (Basking Ridge, NJ) erhältlich.

Polymerisierbares Material

[0076] Die polymerisierbare Materialkomponente umfaßt ein oder mehrere Monomere, die photopolymerisiert oder thermisch polymerisiert werden können. Wenn es sich bei der nicht mischbaren Phase um Wasser handelt, sollte es sich bei dem polymerisierbaren Material um ein ethylenisch ungesättigtes weitgehend wasserunlösliches Monomer handeln. Wenn die nicht mischbare Phase nicht wäßrig ist, kann es sich bei dem polymerisierbaren Material um ein kationisch härtbares Monomer, ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein wasserlösliches Monomer handeln. Geeignete ethylenisch ungesättigte Monomere sind beispielsweise die (C₁-C₁₄)-Alkylacrylate, wie Acrylsäure, Butylacrylat, n-Butylacrylat, Hexylacrylat, Octylacrylat, Isooctylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isobornylacrylat, Nonylacrylat, Isononylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat (Laurylacrylat), Isodecylacrylat, Tetradecylacrylat; Aryl und Alkarylacrylate, wie Benzylacrylat und Nonylphenylacrylat, die (C₁-C₁₆)-Alkylmethacrylate, wie Methacrylsäure, Hexylmethacrylat, Octylmethacrylat, Nonylmethacrylat, Isononylmethacrylat, Decylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, Dodecylmethacrylat (Laurylmethacrylat), Tetradecylmethacrylat; Acrylamide, wie N-Octadecylacrylamid, und substituierte Acrylamide. Es können auch andere ethylenisch ungesättigte Monomere, die mit Acrylaten copolymerisieren, verwendet werden. Geeignete Arten von Comonomeren sind u.a. Maleinimide und Azlactone. Styrole sind für die vorliegende Erfindung aufgrund ihrer langsamen Polymerisationsgeschwindigkeit nicht bevorzugt. Es können auch Kombinationen von beliebigen dieser Monomere verwendet werden.

[0077] Andere funktionalisierte Acrylatmonomere können auch verwendet werden einschließlich von Polyesteracrylaten, Urethanacrylaten und Acrylaten von epoxidierten Ölen. Monomere, die nachfolgend reagierende funktionelle Gruppen in den Schaumstoff inkorporieren, können auch mitverwendet werden; diese werden in dem Abschnitt über die Additive zur reaktiven Phase weiter beschrieben.

[0078] Wenn die nicht mischbare Phase nicht wäßrig ist, können in der reaktiven Phase Monomere verwendet werden, in, Gegenwart von Wasser schwierig zu polymerisieren sind, z.B. kationisch härtbare Monomere und wasserlösliche oder hochhydrophile Monomere. Geeignete kationisch härtbare Monomere sind u.a. diejenigen mit Epoxid- oder Vinylother-funktionellen Gruppen. Geeignete wasserlösliche oder hydrophile Monomere sind u.a. Poly(ethylenglykol)acrylate mit verschiedenem Molekulargewicht. Die oben für wäßrige Emulsionen aufgeführten Monomere können auch mit einer Emulsion mit einer nicht wäßrigen nicht mischbaren Phase verwendet werden.

[0079] Als Comonomer können auch Haftklebstoffmaterialien (PSA-Materialien) verwendet werden. Durch die richtige Wahl von Monomer(en), Tensid(en), Initiator(en) und Vernetzer(n), wie in der Technik bekannt, können Schaumstoffe mit PSA-Eigenschaften hergestellt werden.

[0080] Die reaktive Phase kann auch multifunktionelle Monomere und/oder Oligomere umfassen. Diese multifunktionellen Materialien können sowohl als polymerisierbares Material als auch als Vernetzer fungieren, da die vernetzende Funktionalität über eine Vernetzungsstelle an einem Monomer oder einer separaten vernetzenden Spezies in die reaktive Phase eingeführt werden kann. In einem derartigen Fall ist in der reaktiven Phase kein anderes ethylenisch ungesättigtes Monomer erforderlich.

[0081] Die funktionalisierten Metalloxidnanopartikel können als eines der polymerisierbaren Materialien wirken, da sie in der Regel zahlreiche an die Oberfläche gebundene polymerisierbare Gruppen aufweisen.

[0082] Die polymerisierbare Materialkomponente kann zwischen 50 und 99 Gewichtsprozent und vorzugsweise 80 bis 95 Gewichtsprozent der reaktiven Phase umfassen (unter der Annahme von Komponentendichten von ungefähr 1 g/cm^3). Die Dichte der funktionalisierten Metalloxidnanopartikel ist in der Regel viel größer als 1 g/cm^3 , was die oben beschriebenen empfohlenen Gewichtsprozentee beeinflussen würde.

Vernetzer

[0083] Vernetzer sind in der Regel vorhanden, um Polymerketten miteinander zu verbinden, um eine dreidimensionalere molekulare Struktur zu erzeugen. Die Wahl der speziellen Art und Menge des Vernetzers hängt von den strukturellen, mechanischen und Fluidhandhabungseigenschaften ab, die in dem resultierenden Schaumstoff gewünscht sind. Geeignete Vernetzer sind u.a. Monomere mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie polyfunktionelle Acrylate, Methacrylate, Acrylamide, Methacrylamide und Mischungen davon. Hierzu gehören Di-, Tri- und Tetraacrylate sowie Di-, Tri- und Tetraacrylamide; Di-, Tri- und Tetramethacrylate, Di-, Tri- und Tetramethacrylamide und Mischungen dieser Monomere. Als Beispiele sei im einzelnen Diethylen-Glykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat, Urethanaacrylate, Epoxyacrylate, Polyesteracrylate und oligomere Diacrylate genannt.

[0084] Geeignete Acrylat- und Methacrylatvernetzer können sich von Diolen, Triolen und Tetraolen einschließlich 1,10-Decandiol, 1,8-Octandiol, 1,6-Hexandiol; 1,4-Butandiol; 1,3-Butandiol; 1,4-But-2-endiol; Ethylenglykol; Diethylenglykol; Trimethylpropan; Pentaerythrit; Hydrochinon; Catechol; Resorcin; Triethylenglykol; Polyethylenglykol; Sorbitol; Divinylethern und Diepoxiden und dergleichen ableiten. Wenn die Emulsion eine nicht wäßrige nicht mischbare Phase aufweist, können in der reaktiven Phase wasserempfindliche Vernetzer, wie Diepoxide und Divinylether verwendet werden. In Emulsionen mit nicht wäßrigen nicht mischbaren Phasen können auch die in wäßrigen Emulsionen verwendeten Vernetzer verwendet werden.

[0085] Die funktionalisierten Metalloxidnanopartikel können als Vernetzer fungieren, da sie in der Regel zahlreiche an die Oberfläche jedes Nanopartikels gebundene polymerisierbare Gruppen aufweisen.

[0086] Vernetzer können 1 bis 99 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 75 Gew.-% der reaktiven Phase umfassen (unter der Annahme, daß die Dichten der Komponenten der reaktiven Phase ungefähr 1 g/cm^3 betragen).

Emulgatoren

[0087] Bei der vorliegenden Erfindung können Emulgatoren auch eine Komponente der reaktiven Phase von Emulsionen sein. Bei dem Emulgator kann es sich um das gleiche Material handeln wie das polymerisierbare Material. Geeignete Emulgatoren sind u.a. reaktive Tenside und nicht reaktive Tenside. Reaktive Tenside mit ethylenisch ungesättigten Bindungen oder kationisch härtbaren Bindungen können an der Polymerisation und Vernetzung der polymerisierbaren Materialien in der reaktiven Phase teilnehmen und dadurch Teil der Schaumstoffstruktur werden. Reaktive Tenside sind in der Regel gegenüber nicht reaktiven Tensiden bevorzugt, da sie weniger leicht bei der Verwendung aus dem resultierenden Schaumstoffgegenstand austreten. Dies kann bei Anwendungen besonders vorteilhaft sein, bei denen der Schaumstoff mit Haut in Kontakt kommt.

[0088] In einer Wasser-in-Öl-Emulsion hat der Emulgator je nach dem verwendeten Monomer bzw. den verwendeten Monomeren vorzugsweise einen HLB-Wert (hydrophiliclipophilic balance) von 3 bis 14, in der Regel 4 bis 6.

[0089] Geeignete Klassen von nicht ionischen Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen sind u.a. polyoxye-

thyleneierte Alkylphenole, polyoxyethylenierte geradkettige Alkohole, polyoxyethylenierte Polyoxypropylenglykole, polyoxyethylenierte Mercaptane, langkettige Carbonsäureester, Alkanolaminkondensate, tertiäre acetylenische Glykole, polyoxyethylenierte Silikone, N-Alkylpyrrolidone, Fluorkohlenstoffflüssigkeiten und Alkylpolyglykoside. Einzelne Emulgatoren, die am besten für Wasser-in-Öl-Emulsionen geeignet sind, sind u.a. Sorbitanmonooleat, Glycerinmonooleat, Polyethylenglykoldioleat (Molekulargewicht des Polyethylenglykols 200), Rizinusöl, Glycerinmonoricinoleat, Distearyl dimethylammoniumchlorid, Dioleoyl dimethylammoniumchlorid und Bistridecylsulfobbernsteinsäure (Natriumsalz).

[0090] Kationische und anionische Tenside können bei der vorliegenden Erfindung auch als Emulgatoren verwendet werden. Wenn die nicht mischbare Phase nicht wässrig ist, sind neben den oben aufgeführten Klassen auch andere Klassen von Emulgatoren, wie Fluorkohlenstoffflüssigkeiten, verfügbar. Im Fall einer kationischen Polymerisation verwendet man vorzugsweise ein nicht ionisches Tensid, um eine Störung der Polymerisationsreaktion zu vermeiden. Mischungen von Emulgatoren können auch verwendet werden.

[0091] Geeignete reaktive Tenside für die Wasser-in-Öl-Emulsionen sind u.a. Methoxypoly(ethylenoxy)ethylacrylat mit 1 bis 40 Oxoethylengruppen, Alkylpolyalkoxysulfat (MAZON SAM 211-80, BASF, Mount Olive, NJ) und copolymerisierbares Alkoxytensid (MAZON SAM 185, BASF, Mount Olive, NJ). Bei der vorliegenden Erfindung können auch die in Spalte 20, Zeilen 55 ff, und Spalte 21–22 der US-PS 5,856,366 aufgeführten Emulgatoren verwendet werden.

[0092] Diese gleichen Emulgatoren und Tenside sowie andere können verwendet werden, wenn die nicht mischbare Phase nicht wässrig ist.

[0093] Die Art des verwendeten Tensids kann die Mikrostruktur des resultierenden Schaumstoffs beeinflussen. Bei eigenen Untersuchungen hat sich erwiesen, daß je nach dem verwendeten reaktiven Tensid verstärktes Rühren der Emulsion zu anderen Zellgrößen und/oder Zellfensterzahlen führt.

[0094] Die funktionalisierten Metalloxidnanopartikel können tensidartige Eigenschaften aufweisen, und einige Schaumstoffe sind ohne Verwendung eines zusätzlichen Tensids oder Emulgators hergestellt worden, wenn die funktionalisierten Metalloxidnanopartikel in der reaktiven Phase enthalten sind.

[0095] Emulgatoren umfassen in der Regel bis zu 30 Gewichtsprozent der reaktiven Phase (unter der Annahme, daß alle Komponenten der reaktiven Phase eine Dichte von ungefähr 1 g/cm³ aufweisen).

Initiatoren

[0096] Photoinitiatoren können schnell und effizient unter Bildung von Radikalen, Kationen und anderen Spezies, die zur Initiierung einer Polymerisationsreaktion befähigt sind, auf eine Lichtquelle ansprechen. Vorzugsweise absorbieren die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Photoinitiatoren bei Wellenlängen von 200 bis 800 Nanometer, besonders bevorzugt 300 bis 800 Nanometer und ganz besonders bevorzugt 300 bis 450 Nanometer. Der Photoinitiator stellt einen zweckmäßigen Auslöser für die Polymerisationsreaktion bereit. Wenn der Photoinitiator in der reaktiven Phase vorliegt, sind geeignete Arten von öllöslichen Photoinitiatoren u.a. Benzilketale, α -Hydroxyalkylphenone, α -Aminoalkylphenone und Acylphosphinoxide. Spezielle Initiatoren sind u.a. 2,4,6-[Trimethylbenzoyldiphosphin]oxid in Kombination mit 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on (eine 50:50-Mischung der beiden Substanzen wird von CIBA Geigy unter der Bezeichnung DAROCUR 4265 vertrieben); Benzildimethylketal (das von CIBA Geigy unter der Bezeichnung IRGACURE 651 vertrieben wird); α,α -Dimethoxy- α -hydroxyacetophenon (das von CIBA Geigy unter der Bezeichnung DAROCUR 1173 vertrieben wird); 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propan-1-on (das von CIBA Geigy unter der Bezeichnung IRGACURE 907 vertrieben wird); Oligo-[2-hydroxy-2-methyl-1-[4-(1-methylvinyl)phenyl]propanon] (das von Lamberti s p a unter der Bezeichnung ESACURE KIP EM vertrieben wird); Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (das von CIBA Geigy unter der Bezeichnung IRGACURE 819 vertrieben wird). Andere geeignete Initiatoren sind diejenigen gemäß der US-PS 5,545,676, PCT/US98/04458 und PCT/US98/04029.

[0097] Photoinitiatoren können zwischen 0,05 und 10 Gewichtsprozent und vorzugsweise zwischen 0,2 und 10 Gewichtsprozent der reaktiven Phase umfassen. Niedrigere Photoinitiator Mengen lassen Licht besser durch die Emulsion dringen, was für Polymerisation in tieferen Bereichen der Schaumstoffschicht sorgen kann. Wenn die Polymerisation jedoch in einer sauerstoffhaltigen Umgebung durchgeführt wird, muß genug Initiator vorhanden sein, um die Polymerisation zu initiieren und die Sauerstoffinhibierung zu überwinden. Ferner wird die Lichtstreuung der Emulsion, die auch die Lichteindringtiefe beeinflusst, durch die Photoinitiatorkonzentration nicht beeinflusst.

[0098] Anstelle von oder neben Photoinitiatoren können in den erfindungsgemäßen Emulsionssystemen thermische Initiatoren verwendet werden. Brauchbare thermische Initiatoren sind z.B. Azoverbindungen, Peroxide, Dialkyl- und Diacylperoxide, Hydroperoxide, Peroxydicarbonate, Peroxyketale, Peroxyester, Peroxycarboxylate, Kaliumpersulfat, t-Butylperoxyisobutyrat und 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2,4-dimethylpentannitril) und andere Initiatoren vom Redox Typ. Der thermische Initiator kann entweder in der reaktiven oder in der nicht mischbaren Phase vorhanden sein und unabhängig von dem Photoinitiator eingearbeitet werden (in Systemen, die nur für die thermische Polymerisation bestimmt sind).

Additive der reaktiven Phase

[0099] Die reaktive Phase kann inerte Bestandteile enthalten, wie Polymere, die gelöst werden, aber keine Polymerisation durchlaufen. Diese Bestandteile können dem polymerisierten Schaumstoff zusätzliche Festigkeit oder Zähigkeit oder andere gewünschte Eigenschaften verleihen. Geeignete Polymeradditive sind u.a. Polyisopren, Polyethylen, Polypropylen, Polybutadien und Acrylzähigkeitsvermittler. Andere geeignete Additive der reaktiven Phase sind u.a. Flammenschutzmittel, Füllstoffe, CaCO_3 , Ruß, Pigmente, Mineralien und Farbstoffe.

[0100] Die reaktive Phase kann auch Materialien umfassen, die nachfolgend in die Schaumstoffe während ihrer Herstellung reaktive funktionelle Gruppen inkorporieren. Zahlreiche funktionelle Gruppen können mit vinylhaltigen Monomeren (z.B. Vinyl dimethylazlacton) oder Acrylatestern oder anderen Acrylat- und Methacrylatgruppen (z.B. Hydroxyethylacrylat, Acrylamid, Butylmethacrylate) inkorporiert werden. Reaktive funktionelle Gruppen, die inkorporiert werden können, sind u.a. Carboxylate, Amine (einschließlich von primären, sekundären, tertiären und quarternären Aminen und Polyaminen), Sulfhydryle, Azlactone, Aldehyde, Epoxide, Maleinimid, Isothiocyanate, Isocyanate, n-Alkylgruppen (z.B. Butyl-, Octyl- und Octadecylgruppen), Phenyl- und Benzylgruppen, Cycloalkylgruppen, Hydroxy- und Hydroxyethylgruppen, Amide einschließlich (Acrylamide), Sulfonate, Sulfonamide, Phosphate, Polyphosphate, Iminodiaacetate, verschiedene Bypyridylgruppen, Salicylate, Polyether (einschließlich Kronen- und Cryptandenether) und Cyclodextrane.

[0101] Gegebenenfalls kann die reaktive Phase auch ein mischbares Fluid, das nicht reaktiv ist, enthalten (beispielsweise ein Lösungsmittel). Der Zusatz eines nicht polymerisierbaren Fluids zur reaktiven Phase kann die Verarbeitung von festen Monomeren ermöglichen. Beispielsweise können Monomere gelöst und als in einer reaktiven Phase gelöste Flüssigkeiten polymerisieren gelassen werden. Diese Strategie kann auch dabei helfen, die Dichte der resultierenden Schaumstoffe zu verringern.

[0102] Wenn die reaktive Phase Additive enthält, kann das polymerisierbare Material bzw. können die polymerisierbaren Materialien weniger als 50 Gew.-% der reaktiven Phase umfassen. Diese Abschätzung der Zusammensetzung gilt, wenn die Komponenten der reaktiven Phase eine ungefähre Dichte von 1 g/cm^3 aufweisen.

Nicht mischbare Phase

[0103] Die nicht mischbare Phase kann ein geeignetes Fluid umfassen, das mit dem polymerisierbaren Material bzw. den polymerisierbaren Materialien in der reaktiven Phase weitgehend nicht mischbar ist und bei Arbeitsbedingungen eine Flüssigkeit ist. Die geläufigste nicht mischbare Phase ist Wasser. Die nicht mischbare Phase kann einen Initiator oder Emulgator umfassen. Die nicht mischbare Phase kann auch funktionalisierte Siliziumoxidnanopartikelmaterialien umfassen. In diesem Fall kann die reaktive Phase auch funktionalisierte Siliziumoxidnanopartikelmaterialien enthalten oder nicht.

[0104] Das Fluid der nicht mischbaren Phase sollte eine Viskosität von mindestens 1 Centipoise bei der Verwendungstemperatur haben. Die Viskositätsgrenze für die nicht mischbare Phase hängt von der Viskosität der reaktiven Phase und der gewünschten Schaumstoffstruktur ab. Das nicht mischbare Fluid sollte nicht bei der gleichen Wellenlänge Licht absorbieren wie der Photoinitiator, falls einer verwendet wird. Geeignete andere Fluide als Wasser sind beispielsweise Fluorkohlenstoffflüssigkeiten und organische Flüssigkeiten, in denen die reaktive Phase nicht mischbar ist. Die Verwendung einer nicht wäßrigen diskontinuierlichen oder cointinuierlichen Phase kann verschiedene Arten von Reaktionschemismen zur Polymerisation der Schaumstoffe erlauben. Beispielsweise kationische Polymerisation oder Radikalpolymerisation von wasserlöslichen und sehr hydrophilen Materialien.

Initiatoren

[0105] Bei der vorliegenden Erfindung können in der nicht mischbaren Phase lösliche Photoinitiatoren verwendet werden. Geeignete Photoinitiatoren sind u.a. diejenigen gemäß der US-PS 5,545,676. Der verwendete Photoinitiator sollte Licht bei der zur Polymerisation der Emulsion verwendeten Wellenlänge bzw. den zur Polymerisation der Emulsion verwendeten Wellenlängen nicht absorbieren und für die verwendete Polymerisationsart, z.B. radikalisch oder kationisch, effektiv sein. Vorzugsweise absorbieren die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Photoinitiatoren bei Wellenlängen von 200 bis 800 Nanometer. Initiatoren der in dem Abschnitt über die reaktive Phase beschriebenen Klassen können auch in der nicht mischbaren Phase der Emulsion verwendet werden.

[0106] Bei der vorliegenden Erfindung können in der nicht mischbaren Phase lösliche thermische Initiatoren verwendet werden. Geeignete thermische Initiatoren sind u.a. die gleichen Klassen von Materialien wie in dem Abschnitt über den Initiator der reaktiven Phase.

Salze

[0107] Salze in der nicht mischbaren Phase können die Stabilität der Emulsion durch Minimierung der Neigung von Monomeren, Comonomeren und Vernetzern, die hauptsächlich in der reaktiven Phase löslich sind, in die nicht mischbare Phase überzugehen, erhöhen. Geeignete Salze für eine wäßrige nicht mischbare Phase sind u.a. ein-, zwei- oder dreiwertige anorganische Salze einschließlich von wasserlöslichen Halogeniden, z.B. Chloriden, Nitraten und Sulfaten von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, wie Natriumchlorid, Kalziumchlorid, Natriumsulfat und Magnesiumsulfat, und andere Salze gemäß der US-PS 5,352,711. In die Schaumstoffe können auch hydratisierbare anorganische Salze inkorporiert werden, um die Hydrophilie zu erhöhen. Wäßrige Salzlösungen können zur Behandlung der Schaumstoffe nach Entfernung einer restlichen wäßrigen nicht mischbaren Phase aus einem gerade polymerisierten Schaumstoff oder als Teil dieses Entfernungsprozesses verwendet werden.

[0108] Wenn die nicht mischbare Phase nicht wäßrig ist, können Salze mit organischen Kationen oder Anionen verwendet werden. Geeignete Salze sind beispielsweise Borate, Trifluormethansulfonate (Triflate) und Hexafluorophosphate.

[0109] Wenn die Salze in einer erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Emulsion vorliegen, umfassen sie vorzugsweise weniger als 0,2 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% der nicht mischbaren Phase. Die Salze können jedoch in Konzentrationen bis zu einschließlich 10 Gew.-% vorliegen.

[0110] Die Verwendung von Salzen in der nicht mischbaren Phase ist bei thermisch polymerisierten Schaumstoffen aufgrund der längeren verstrichenen Zeit zwischen Emulsionsbildung und Polymerisation üblich. Im Fall der thermischen Polymerisation beträgt der Salzgehalt in der Regel 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% der nicht mischbaren Phase, wengleich die Mitverwendung von Salz bei der vorliegenden Erfindung nicht notwendig ist. Es hat sich erwiesen, daß das Vorliegen von Salz in der nicht mischbaren Phase die Zellgrößenverteilung beeinflusst, insbesondere in thermisch polymerisierten Proben.

Additive der nicht mischbaren Phase

[0111] Die nicht mischbare Phase kann Additive enthalten, wie Ionenaustauscherperlen, Fasern und teilchenförmige Materialien. Wenn die nicht mischbare Phase nach der Polymerisation entfernt wird, können diese Additive durch Überziehen der Innenflächen der Schaumstoffzellen oder -struktur durch physikalischen Einschluß oder durch Abscheidung während der Entfernung der nicht mischbaren Phase in dem Schaumstoff verbleiben. So können beispielsweise bei einer Verdampfung Salze zurückbleiben. Lösliche Spezies, wie Polymere, können ebenfalls der nicht mischbaren Phase zugesetzt werden, um der Emulsion oder den polymerisierten Schaumstoffen verbesserte Eigenschaften oder mechanische Festigkeit zu verleihen.

Emulsionsadditive

[0112] Die Emulsion kann auch Additive enthalten, die entweder in der reaktiven oder in der nicht mischbaren Phase nicht löslich sind. Beispiele für geeignete Additive sind u.a. Ionenaustauscherperlen, Fasern, Partikel, andere Schaumstoffe, wie in der US-PS 5,037,859 beschrieben, Pigmente, Farbstoffe, Ruß, Verstärkungsmittel, feste Füllstoffe, hydrophobes oder hydrophiles Siliziumoxid, Calciumcarbonat, Schlagzähigkeitsverbesserer, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, feingemahlene Polymerpartikel (z.B. Polyester, Polyamid, Polypropy-

len oder Polyethylen), expandierbare Mikrokugeln, Glasperlen, Stabilisatoren (z.B. UV-Stabilisatoren), Mineralpartikel und Kombinationen davon.

[0113] Die Additive können in Mengen zugegeben werden, die ausreichend sind, um die gewünschten Eigenschaften für den produzierten Schaumstoff zu erhalten. Die gewünschten Eigenschaften werden größtenteils durch die vorgesehene Anwendung des Schaumstoffs oder Schaumstoffgegenstands diktiert. Die Additive sollten so gewählt werden, daß die Störung der gewünschten Polymerisationsart minimiert wird.

[0114] Die Erfindung wird nun an Hand der folgenden Beispiele erläutert.

BEISPIELE

Testmethoden

Rasterelektronenmikroskop

[0115] Die REM-Mikroaufnahmen wurden mit einem REM der Bauart JEOL 35C oder JEOL 840 (Peabody, MA) angefertigt. Schaumstoffproben, die beim Trocknen (Entfernung der nicht mischbaren Phase) nicht kollabierten, wurden unter flüssigem Stickstoff gefriergebrochen, entweder mit Gold oder einer Gold/Palladium-Mischung (60/40) sputterbeschichtet, und die Querschnitte wurden aufgenommen. Schaumstoffe, die beim Trocknen teilweise oder vollständig kollabierten, wurden durch Durchführung einer Grobgefrieretrocknungsprozedur in geschwollenem Zustand aufgenommen. Die gefriergetrockneten Proben wurden durch vollständiges Quellen in Wasser (15–30 Minuten) und anschließendes Eintauchen in ein Bad aus flüssigem Stickstoff, um sie in geschwollenem Zustand einzufrieren, hergestellt. Das Bad aus flüssigem Stickstoff (das die gefrorene Probe enthielt) wurde in einen Vakuumverdampfer (Denton Vacuum Modell DV-502A, Moorestown, NJ) eingebracht, und die Probe wurde ungefähr 16 Stunden unter Vakuum belassen. Als die Probe aus dem Verdampfer genommen wurde, war sie trocken, aber nicht kollabiert. Der Querschnitt der trockenen Probe wurde dann wie oben beschrieben sputterbeschichtet und aufgenommen.

Beispiele 1–4

[0116] Durch Verdünnen von 100 Gramm (g) einer 40 gew.-%igen Lösung von ammoniumstabilisiertem kolloidalem Siliziumoxid mit einer Größe von 20 nm (Nalco 2327, Naperville, IL) in Wasser mit der gleichen Menge an denaturiertem Synthesealkohol (EM Science, Gibbstown, NJ) in einem Rührreaktor wurden ungefähr 86 g olefinisches Nanosiliziumoxid mit einer Größe von 20 nm (funktionalisierte Siliziumoxidnanopartikel) hergestellt. Die Probe wurde mit 3,0 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan (OSi Silquest A-174, Witco, Friendly, WV) und 8,4 g Isooctyltrimethoxysilan (BS-1316, Wacker Silicones, Adrian, MI) versetzt, wonach die Lösung unter Rühren 16 Stunden bei 75°C umgesetzt wurde. Dann wurde die Temperatur auf 60°C verringert, eine Charge von 4,0 g Hexamethyldisilazan (Aldrich Chemical) zugegeben und noch 24 Stunden umgesetzt. Das derivatisierte SiO₂-Produkt wurde filtriert und bei 125°C getrocknet, was trockenes funktionalisiertes Nanosiliziumoxid ergab. Eine 50,0-g-Probe dieses getrockneten olefinischen Nanosiliziumoxids wurde mit dem gleichen Gewicht von Isooctylacrylat (Aldrich Chemical) behandelt, wonach die Probe gerührt und beschallt (d.h. in einem Ultraschallbad behandelt) wurde, bis die Feststoffe sich lösten, um eine klare Lösung zu ergeben.

[0117] In einer 20,06-g-Probe dieser Lösung von olefinischem Nanosiliziumoxid und IOA im Verhältnis 50/50 wurde eine 0,09-g-Probe Photoinitiator Irgacure® 907 (Ciba Geigy) gelöst. Die Probe wurde mit 15,33 g entionisiertem Wasser versetzt und dann unter Verwendung eines Schnellmischers kräftig vermischt, um eine weiße Emulsion mit geringer Viskosität zu ergeben. Unter Verwendung eines spezifischen Gewichts von 2,1 für das Nanosiliziumoxid ist die volumetrische Zusammensetzung dieser Emulsion als Probe 1 in Tabelle 1 angegeben. Nach Polymerisation eines Teils der Emulsion als Probe 1 wurde die restliche flüssige Emulsion mit einem Tropfen konzentriertem Ammoniumhydroxid (15 M, VWR Scientific, San Francisco, CA) versetzt. Eine Probe davon wurde polymerisiert und als Probe 1B bezeichnet (Zusammensetzung nicht gezeigt). Portionen der Probe-1B-Emulsion wurden dann mit zusätzlichem Wasser weiter verdünnt, um die Emulsionszusammensetzungen 2–4 gemäß Tabelle 1 bereitzustellen.

[0118] Portionen dieser Emulsionsproben 1–4 wurden dann auf Polyesterfolie in einer 2–3 mm tiefen Form gegossen und 10 Min. mit UV-Strahlung bestrahlt, um poröse weiße Membranen zu ergeben. Die UV-Lichthärtungskammer bestand aus 6 Niederintensitätsbirnen, die überwiegend Licht mit einer Wellenlänge von 313 nm emittierten und ungefähr 5 Zoll über der Probe angeordnet waren, und 6 Niederintensitätsbirnen, die überwiegend Licht mit einer Wellenlänge von 350 nm emittierten und ungefähr 14 Zoll unter der Probe angeordnet wa-

ren. Zwischen den 350-nm-Birnen und der Probe befanden sich zwei Flächengebilde aus Polymethylmethacrylat mit einer Dicke von ungefähr ¼ Zoll.

[0119] Von den Querschnitten der Proben 1B und 4 wurden REM-Mikroaufnahmen angefertigt, die als Fig. 1 und 2 beigefügt sind.

	1	2	3	4
Nanosiliziumoxid	15%	11%	8,2%	7,3%
IOA	36%	26%	20%	17%
Wasser	49%	63%	72%	75%
Irg. 907	0,3%	0,2%	0,2%	0,1%

Beispiel 5

[0120] Eine 11,64-g-Probe einer wie in den Beispielen 1–4 hergestellten Lösung von olefinischem Nanosiliziumoxid/IOA (50/50 w/w) wurde zum Lösen von 50 mg Photoinitiator KB-1 (Fratelli Lamberti, Italien) verwendet. Die oben beschriebene Mischung wurde mit einer 24,5-g-Portion entionisiertem Wasser und einer 0,15-g-Charge einer Lösung von konzentriertem (15 M) wäßrigem Ammoniumhydroxid (VWR Scientific, San Francisco, CA) versetzt, und die gesamte Probe wurde mit einem Schnellmischer gemischt, um eine weiße Emulsion mit geringer Viskosität zu ergeben. Unter Verwendung eines spezifischen Gewichts von 2,1 für das Nanosiliziumoxid sind das Gewicht und die volumetrische Zusammensetzung dieser Emulsion in Tabelle 2 zusammengefaßt.

[0121] Ein Teil dieser emulgierten Probe wurde dann mit einem 3-mm-Spacer auf eine Glasplatte aufgetragen und unter UV-Strahlung 10 Minuten photogehärtet, um eine poröse weiße Membran zu ergeben. Die UV-Lichtkammer war die gleiche wie in den Beispielen 1–4. Diese Probe wurde dann unter Vakuum getrocknet, um Wasser zu entfernen. Von dem Querschnitt der trockenen Probe angefertigte REM-Mikroaufnahmen sind in Fig. 3 gezeigt.

	KB-1	IOA	Nanosiliziumoxid	Wasser	NH ₄ OH
Gew. -%	0,1%	16,0%	16,0%	67,4%	0,4%
Vol. -%	0,1%	19,4%	8,1%	71,9%	0,4%

Beispiel 6

[0122] Eine 10,00-g-Probe einer wie in den Beispielen 1–4 hergestellten Lösung von olefinischem Nanosiliziumoxid/IOA (50/50 w/w) wurde mit zusätzlichen 2,50 g des in den Beispielen 1–4 hergestellten trockenen olefinischen Nanosiliziumoxid behandelt. Diese Lösung wurde beschallt und gemischt, um die zusätzlichen Feststoffe vollständig zu lösen, was als Produkt eine klare Lösung mit einer Zusammensetzung von olefinischem Nanosiliziumoxid/IOA-Harz von 60/40 w/w ergab. Diese Probe wurde zum Lösen von 78,5 mg Initiator 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) (Aldrich, Milwaukee, WI) verwendet. Die Mischung aus Nanosiliziumoxid und reaktivem Monomer wurde mit 8,80 Gramm entionisiertem Wasser versetzt und die gesamte Probe wurde 3 Min. kräftig geschüttelt, was eine weiße Emulsion ergab. Unter Verwendung eines spezifischen Gewichts von 2,1 für das funktionalisierte Nanosiliziumoxid sind das Gewicht und die volumetrische Zusammensetzung dieser Emulsion in Tabelle 3 zusammengefaßt. Portionen dieser Emulsion wurden zum Füllen verschiedener Formen einschließlich eines Edelstahlzylinders mit einer Länge von 100 mm und einem Durchmesser von 8 mm transferiert. Die Proben wurden dann 90 Min. bei 75°C thermisch gehärtet. Aus der Zylinderform wurde ein poröses zylindrisches Stabprodukt erhalten. Diese Probe wurde dann unter Vakuum getrocknet, um H₂O zu entfernen. Von dem Querschnitt dieser Probe angefertigte REM-Mikroaufnahmen sind in Fig. 4 gezeigt.

**Tabelle 3. Ungefähres Gewicht und
Volumenzusammensetzung des Emulsionsprodukts in
Beispiel 6.**

	AIBN	IOA	Nanosiliziumoxid	Wasser
Gew. -%	0,4%	23,4%	35,1%	41,2%
Vol. -%	0,4%	31,3%	19,7%	48,5%

[0123] Andere Ausführungsformen der Erfindung liegen im Schutzbereich der folgenden Ansprüche.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines vernetzten Polymerschäumstoffs, umfassend:
 - a) Mischen einer reaktiven Phase, die mindestens ein polymerisierbares Material und mindestens ein funktionalisiertes Metalloxidnanopartikelmaterial umfasst, mit mindestens einem Initiator und einem mit der reaktiven Phase nicht mischbaren Fluid zur Bildung einer Emulsion, wobei das nicht mischbare Fluid eine diskontinuierliche oder mit der kontinuierlichen reaktiven Phase kokontinuierliche Phase bildet;
 - b) Formen der Emulsion und
 - c) Bestrahlen der Emulsion mit Strahlung, die zur Aktivierung des eingearbeiteten Initiators geeignet ist, zur Bildung eines vernetzten Polymerschäumstoffs, wobei das Nanopartikelmaterial derart funktionalisiert ist, dass die Nanopartikel sich in der reaktiven und/oder nicht mischbaren Phase lösen und an die Nanopartikel gebundene chemische Einheiten polymerisationsfähig sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die reaktive Phase ferner einen Vernetzer enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die reaktive Phase ferner einen Emulgator enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das polymerisierbare Material ein ethylenisch ungesättigtes Monomer umfasst.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das polymerisierbare Material auch als Vernetzer wirkt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens ein polymerisierbares Material auch als Emulgator wirkt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens ein funktionalisiertes Metalloxidnanopartikelmaterial auch als Emulgator wirkt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich bei dem nicht mischbaren Fluid um Wasser handelt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das nicht mischbare Fluid mindestens 74 Volumenprozent der Emulsion umfasst.
10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens ein funktionalisiertes Metalloxidnanopartikelmaterial in der reaktiven Phase vorliegt.
11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die reaktive Phase ferner Materialien, die postreaktive funktionelle Gruppen in den Schaumstoff inkorporieren können, umfasst.
12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Emulsion unter Verwendung von mindestens ultravioletter oder sichtbarer Strahlung von 200 bis 800 nm polymerisiert und/oder vernetzt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Emulsion unter Verwendung von mindestens thermischer Energie polymerisiert und/oder vernetzt wird.
14. Verfahren zur Herstellung eines vernetzten Polymerschäumstoffs, umfassend:
 - a) Mischen einer reaktiven Phase, die mindestens ein polymerisierbares Material umfasst, mit mindestens einem Initiator und einem mit der reaktiven Phase nicht mischbaren Fluid, welches mindestens ein funktionali-

siertes Metalloxidnanopartikelmaterial umfasst, zur Bildung einer Emulsion, wobei das nicht mischbare Fluid eine diskontinuierliche oder mit der kontinuierlichen reaktiven Phase kokontinuierliche Phase bildet;

b) Formen der Emulsion und

c) Bestrahlen der Emulsion mit Strahlung, die zur Aktivierung des eingearbeiteten Initiators geeignet ist, zur Bildung eines vernetzten Polymerschaumstoffs,

wobei das Nanopartikelmaterial derart funktionalisiert ist, dass die Nanopartikel sich in der reaktiven und/oder nicht mischbaren Phase lösen und an die Nanopartikel gebundene chemische Einheiten polymerisationsfähig sind.

15. Emulsion mit einer kontinuierlichen reaktiven Phase, die mindestens ein polymerisierbares Material umfasst, einer diskontinuierlichen oder kokontinuierlichen Phase, die ein mit der reaktiven Phase nicht mischbares Fluid, mindestens einen Initiator und mindestens ein funktionalisiertes Metalloxidnanopartikelmaterial umfasst.

16. Emulsion nach Anspruch 15, wobei das mindestens eine funktionalisierte Metalloxidnanopartikelmaterial im Größenbereich von 3 bis 500 nm liegt.

17. Vernetzer Schaumstoff, der mindestens ein funktionalisiertes Metalloxidnanopartikelmaterial umfasst.

18. Schaumstoff nach Anspruch 17, der ferner postreaktive funktionelle Gruppen umfasst.

19. Schaumstoff nach Anspruch 17, der ferner das Produkt der Umsetzung der postreaktiven funktionellen Gruppen umfasst.

20. Schaumstoff nach Anspruch 17, wobei die postreaktiven funktionellen Gruppen aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyl, Carboxylat, Amin, Sulfhydryl, Azlacton, Aldehyd, Epoxid, Maleinimid, Isothiocyanaten, Isocyanaten, Phosphaten, Polyphosphaten und Iminodiacetaten ausgewählt sind.

21. Gegenstand nach Anspruch 17, wobei es sich bei dem funktionalisierten Metalloxid um Zinkoxid handelt.

22. Schaumstoff nach Anspruch 17, wobei der Schaumstoff in den Hohlräumen eines Materials aus der Gruppe bestehend aus Polymeren, Geweben, Vliesstoffen, Keramik und Metallen vernetzt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen