



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 19 775 T2** 2006.05.11

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 218 441 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 19 775.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/04481**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 914 661.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/023462**

(86) PCT-Anmeldetag: **22.02.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **05.04.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.07.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **27.04.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.05.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08J 9/35** (2006.01)

**C08J 9/00** (2006.01)

**G03F 7/00** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**405531**                      **24.09.1999**                      **US**

(73) Patentinhaber:

**3M Innovative Properties Co., Saint Paul, Minn.,  
US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT, SE**

(72) Erfinder:

**PEREZ, A., Mario, Saint Paul, US; WAID, D.,  
Robert, Saint Paul, US; GOZUM, E., John, Saint  
Paul, US; SENGER ELSBERND, L., Cheryl, Saint  
Paul, US; GEHLEN, D., Mark, Saint Paul, US**

(54) Bezeichnung: **THERMOPLASTISCHE/DUROPLASTISCHE HYBRIDSCHÄUME UND VERFAHREN ZU IHRE 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**

**[0001]** Diese Erfindung -betrifft Schäume und Schaumgegenstände, welche eine diskontinuierliche, duroplastische Phase in einer thermoplastischen Matrix umfassen.

**[0002]** Geschäumte Polymermaterialien haben bei vielen Industrieanwendungen eine Verwendung gefunden. Schäume werden im Allgemeinen aus entweder thermoplastischen oder duroplastischen Materialien angefertigt. Polyurethan-Schäume umfassen die bekanntesten duroplastischen Polymerschäume. Typischerweise werden duroplastische Schäume beim Auftreten der Schaumbildung ausgehärtet, und es ist kein Aushärten nach dem Schäumen möglich oder nötig. Die größten Industrievolumen thermoplastischer Polymerschäume umfassen Polystyrol- und Polyethylen-Schaum.

**[0003]** Geschäumte Strukturen werden unter Verwendung sowohl chemischer als auch physikalischer Treibmittel hergestellt. Chemische Treibmittel sind Materialien, welche sich typischerweise beim Erwärmen zersetzen, um ein Gas zu erzeugen. Die Bildung von Gasblasen innerhalb einer Polymermatrix erzeugt einen Polymerschäum. Physikalische Treibmittel sind Materialien, welche bei Umgebungstemperatur und -Druck typischerweise Gase sind, welche mit einem Polymer vermischt werden, um einen Schaum auszubilden. Physikalische Treibmittel werden typischerweise in einer flüssigen oder überkritischen Form unter hohem Druck bei einem Schäumungsprozess verwendet. Flüssiges oder überkritisches Kohlendioxid ist ein Beispiel eines physikalischen Treibmittels. Bei einem Anstieg der Temperatur oder einer Reduktion des Drucks dehnt sich das Treibmittel aus, wobei ein Schaum in der Polymermatrix erzeugt wird, in welcher es vermischt ist.

**[0004]** Schaumbänder umfassen ein wichtiges Industriesegment. Typische Konstruktionen umfassen eine Schaumschicht, welche eine Trägerschicht und auf einer gegenüberliegenden Seite eine Haftmittelschicht aufweisen kann, wie beispielsweise eine druckempfindliche Haftmittelschicht. Ersatzweise kann auf beiden Seiten einer Schaumschicht eine Haftmittelschicht beschichtet sein, um z.B. ein Befestigungsband anzufertigen. Ein derartiges Band kann in Abhängigkeit von der Natur des Schaums steif oder nachgiebig, dick oder dünn sein.

**[0005]** Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Schäume mit einbezogenen duroplastischen Materialien und Schäume, welche aus einem Aushärten der duroplastischen Materialien resultieren. Die Schäume der Erfindung können unter Verwendung eines Treibmittels hergestellt werden, welches ein Quellmittel und Weichmacher für die thermoplastische Polymermatrix sein kann, und es kann ein Lösemittel sein, welches gestattet, dass das duroplastische Material in die thermoplastische Matrix eingeführt wird.

**[0006]** Die Schäume der vorliegenden Erfindung können so angefertigt werden, dass sie nützliche Eigenschaften, wie beispielsweise einen variablen Modul, besitzen. Dies gestattet beispielsweise die Fähigkeit zum Steigern des Moduls oder der Steifigkeit eines Schaumbefestigungsbands in einer spezifizierten Weise, wie beispielsweise durch bildweises Aushärten des Polymerschäume. Diese Fähigkeit würde einen deutlich ausgeprägten Verwendungsvorteil begründen. Die Schäume können auch so angefertigt werden, dass sie verkapselfte Materialien in den Schaumzellen bereitstellen. Dieser Schaumtyp könnte zum Isolieren von reaktionsfähigen Materialien verwendet werden, welche bei Bedarf durch Aufbrechen der Schaumzellen in Kontakt gebracht werden könnten. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ermöglicht das Anfertigen eines thermoplastischen Schaums, welcher bis zu 45 Masse-% duroplastisches Material umfasst.

**[0007]** Ein Gesichtspunkt der Erfindung zeichnet sich durch einen Schaum aus, welcher eine diskontinuierliche Phase aus mindestens einem kationisch aushärtbaren, duroplastischen Material in einer kontinuierlichen Phase aus mindestens einem thermoplastischen Material umfasst. Bei einem anderen Gesichtspunkt umfasst der Schaum weiterhin mindestens ein nicht aktiviertes, durch Strahlung aktivierbares Aushärtemittel für das duroplastische Material. Das duroplastische Material kann nachfolgend teilweise oder vollständig ausgehärtet werden. Es kann auch selektiv ausgehärtet werden, beispielsweise wenn es als ein Flexodruck-Befestigungsband verwendet wird. Das duroplastische Material kann innerhalb der Schaumzellen enthalten sein, oder es kann in dem thermoplastischen Material mitgeschleppt werden. Das duroplastische Material kann ungefähr 1 Masse-% bis 45 Masse-% der kombinierten Masse der thermoplastischen und duroplastischen Materialien umfassen.

**[0008]** Ein anderer Gesichtspunkt der Erfindung zeichnet sich durch Gegenstände aus, welche das Schaummaterial der Erfindung umfassen. Die Gegenstände können eine Flexodruckplatten-Konstruktion oder ein Flexodruck-Befestigungsband umfassen. Zumindest eine Oberfläche eines Gegenstands, welcher den Schaum der Erfindung umfasst, kann auch mit einer Beschichtung bedeckt sein, wie beispielsweise mit einem druckempfindlichen Klebstoff. Der Gegenstand kann auch eine thermoplastische Matrix umfassen, welche Taschen

des duroplastischen Materials einkapselt.

**[0009]** Ein anderer Gesichtspunkt der Erfindung zeichnet sich durch ein Verfahren zum Anfertigen eines thermoplastischen/duroplastischen Hybridfilms durch Vermischen mindestens eines thermoplastischen Materials mit mindestens einem kationisch aushärtbaren, duroplastischen Material und mindestens eines Treibmittels bei einer Temperatur und einem Druck aus, welche ausreichen eine einheitlich verteilte Mischung derartig auszubilden und zu erhalten, dass das Duroplastmaterial eine diskontinuierliche Phase in einer kontinuierlichen, thermoplastischen Phase ausbildet, wobei die Mischung geformt wird und ein Einwirken eines reduzierten Drucks auf die Mischung eine Keimbildung und Zellbildung bewirkt. Das Treibmittel kann chemisch oder physikalisch sein, und das Verfahren kann als ein Chargen- oder kontinuierlicher Prozess durchgeführt werden. Es können auch oberflächenaktive Mittel und Stabilisatoren zugegeben werden.

**[0010]** Wie bei dieser Erfindung verwendet:

bedeutet „thermoplastisch/duroplastisch“ ein Material, welches sowohl thermoplastische als auch duroplastische Materialien enthält;

bedeutet „überkritisches Fluidum“ eine Substanz, welche bei Umgebungstemperatur und Druck typischerweise ein Gas ist und zu einem Zustand komprimiert ist, in welchem sie die Dichte und die Solvatisierungseigenschaften einer Flüssigkeit, jedoch die Viskosität, Permeabilität und Diffusionsfähigkeit eines Gases aufweist; ein überkritisches Fluidum ist ein Einphasenmaterial, welches oberhalb eines kritischen Punkts existiert, wobei der Punkt durch eine kritische Temperatur  $T_c$  und einen kritischen Druck  $P_c$  bestimmt ist, wobei  $T_c$  und  $P_c$  von dem bestimmten Gas abhängen (beispielsweise sind  $T_c$  und  $P_c$  für Kohlendioxid ungefähr 31 °C bzw. 7,4 MPa (1078 psia));

bedeutet „Schaumdichte“ die Masse eines gegebenen Schaumvolumens;

bedeutet „Polymermatrix“ die polymeren oder „nicht zelligen“ Bereiche eines Schaums; sie umfasst die kontinuierliche, thermoplastische Phase und alles im thermoplastischen Material mitgeschleppte duroplastische Material;

bedeutet „funktionelle Gruppe“ ein Atom oder eine als eine Einheit fungierende Atomgruppe, welche ein Wasserstoffatom in einem Kohlenwasserstoff-Molekül ersetzen, und deren Gegenwart dem Molekül kennzeichnende Eigenschaften verleiht;

werden „Duroplastmaterial“ und „duroplastisches Material“ austauschbar verwendet und bedeuten ein Material, welches sich irreversibel, aufgrund einer Vernetzung beim Erwärmen oder beim Einwirken von Strahlung, verfestigt;

bedeutet „Hybrid“ ein Aufweisen von zwei oder mehr unterschiedlichen Eigenschaften oder Strukturtypen, z.B. ein thermoplastisches/duroplastisches Material;

bedeutet „kationisch aushärtbares Monomer“ ein Monomer, welches beim Einwirken eines kationischen Rests zu einer Polymerisation in der Lage ist;

bedeutet „polymerisierbare Zusammensetzung“ oder „aushärtbare Zusammensetzung“, wie es hier verwendet wird, eine Mischung eines Initiatorsystems und eines kationisch aushärtbaren Monomers; gegebenenfalls können Alkohole und Zusätze vorliegen;

werden „aushärten“ und „polymerisieren“ austauschbar verwendet und bedeuten ein Zuführen von ausreichend Energie zu einer Zusammensetzung in der Form aktinischer Strahlung (z.B. Wärme, Licht) oder eines Elektronenstrahls in beliebiger Reihenfolge oder Kombination, um den physikalischen Zustand der Zusammensetzung zu ändern, um zu bewirken, dass sie sich aus einem flüssigen in einen weniger flüssigen Zustand transformiert, um aus einem klebrigen in einen nicht klebrigen Zustand überzugehen, um aus einem löslichen in einen unlöslichen Zustand überzugehen, oder um die Menge des polymerisierbaren Materials durch seinen Verbrauch bei einer chemischen Reaktion zu vermindern; und

bedeutet „variabler Modul“ ein Aufweisen eines nicht einheitlichen Kompressionsmoduls über einem beschriebenen Oberflächenbereich und/oder durch den Querschnitt eines Materials, z.B. zwischen zwei parallelen Hauptoberflächen, welcher typischerweise durch eine gemusterte, duroplastische Aushärtung hervorgerufen wird.

**[0011]** Ein Vorteil zumindest einer Ausführungsform eines Polymerschaums der vorliegenden Erfindung ist die Gegenwart vollständig oder teilweise ausgehärteter und nicht ausgehärteter Segmente in dem gleichen Gegenstand, wobei variable Moduleigenschaften bereitgestellt werden. Der Modul kann in einer vertikalen und/oder horizontalen Richtung durch einen gegebenen Abschnitt des Schaums variieren. Die Modulschwankung durch einen Abschnitt des Schaums kann einen Gradienten aufweisen, oder sie kann deutlich ausgeprägte Übergänge aufweisen. Diese Eigenschaften können vorteilhafterweise bei vielen Anwendungen, einschließlich beim Flexodruck, eingesetzt werden.

**[0012]** Ein Vorteil von zumindest einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die erhöhte Menge

duroplastischen Monomers, welche in eine thermoplastische Matrix eingeführt werden kann. Dies gestattet dem thermoplastischen Schaum, manche der günstigen Eigenschaften des duroplastischen Materials aufzuweisen, wie beispielsweise versteifende Eigenschaften. Zumindest ein Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung kann die Beimischung von bis zu 45 Masse-% Duroplastmaterial in einem thermoplastischen/duroplastischen Schaumsystem gestatten. Ein Mittel zum Erzielen dieses hohen Masseprozentwerts Duroplastmaterial ist eine Verwendung von CO<sub>2</sub> als ein Treibmittel, vorzugsweise in Form einer Flüssigkeit oder eines überkritischen Fluidums.

**[0013]** Duroplastische Monomere neigen dazu, in CO<sub>2</sub> mischbarer zu sein, als dies thermoplastische Materialien sind. Dies gestattet die Erzeugung von Domänen, welche reich an Duroplastmaterial sind und in welchen das CO<sub>2</sub> konzentriert ist. Nachdem das CO<sub>2</sub> beim Schäumungsprozess entwichen ist, kann das duroplastische Material zwischen sowohl den durch das sich ausdehnende CO<sub>2</sub> ausgebildeten Zellen als auch der thermoplastischen Matrix aufgeteilt sein.

**[0014]** Ein Vorteil zumindest einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, dass die duroplastischen Monomere vor oder nach der Ausbildung von Hohlräumen (Zellen) vernetzt werden können, solange ein Vernetzen keine weiteren Verarbeitungsschritte des gewünschten Gegenstands stört. Ein Vernetzen kann die mechanischen Eigenschaften der geschäumten Struktur ändern, z.B. die Kompressions-, Zugbelastungs- und Dämmeigenschaften.

**[0015]** Ein Vorteil zumindest einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, dass die Oberflächeneigenschaften der resultierenden geschäumten Struktur maßgeschneidert werden können und durch Prozessbedingungen oder durch die verwendeten duroplastischen Materialien gesteuert werden können. Beispielsweise können die Oberflächen von thermoplastischen Schaumgegenständen für Klebstoffbeschichtungen verträglicher angefertigt werden, indem z.B. Epoxid-Harze in das Schaummaterial eingeschlossen werden, welche polarer und benetzbarer sind, als es thermoplastische Materialien sein können.

**[0016]** Ein Vorteil zumindest einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, dass sie ein neues Verkapselungsverfahren bereitstellt. Eine Verkapselung kann verwendet werden, um ein reaktionsfähiges Material zu isolieren, bis eine Aktivierung gewünscht wird. Dies kann z.B. ein bedarfsweises Aushärten von Konstruktions-Epoxid, ein selektives Auslösen von Klebstoffen, eine sichere Handhabung potenziell gefährlicher Reaktanten und druckempfindliche Klebstoffe (PSA)/Konstruktionshybridklebstoffe gestatten.

**[0017]** [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) zeigen ein digitales Mikroschliffbild aus einem Rasterelektronenmikroskop (REM) von einem Querschnitt eines Polypropylen/Epoxid-Films der vorliegenden Erfindung, welcher durch einen Chargen-Prozess angefertigt wurde, bei Vergrößerungen von 1.500X bzw. 5.000X.

**[0018]** [Fig. 3](#) zeigt ein digitales Mikroschliffbild aus einem Rasterelektronenmikroskop (REM) von einem Querschnitt eines ausgehärteten Polyethylen/aromatisches Epoxid-Film, welcher durch einen kontinuierlichen Prozess der vorliegenden Erfindung angefertigt wurde, bei einer Vergrößerung von 5.000X.

#### Schaummaterial und Gegenstand

**[0019]** Ein Gesichtspunkt der Erfindung stellt einen Schaum bereit, welcher eine diskontinuierliche Phase eines duroplastischen Materials in einer kontinuierlichen Phase oder Matrix eines thermoplastischen Materials umfasst. Die Schäume der Erfindung umfassen mehr als 50 Masse-% thermoplastisches Material. Das duroplastische Material kann sich innerhalb der Zellen (Hohlräume) des Schaums oder unmittelbar in der thermoplastischen Matrix befinden. Das thermoplastische Material und das mitgeschleppte duroplastische Material bilden die Polymermatrix des Schaums aus.

**[0020]** Der Schaum kann unter Verwendung eines Matrixmaterials hergestellt werden, welches bei Lagerungstemperatur mit der Zeit fließen kann (d.h. eines Materials mit von der Zeit und der Temperatur abhängigen Fließeigenschaften). Diese Fließfähigkeit kann bewirken, dass die Zellstrukturen des Schaums kollabieren, wodurch ein Material mit Taschen von duroplastischem Monomer hergestellt wird, welche in einer thermoplastischen Matrix eingekapselt sind. Diese Eigenschaften können vorteilhafterweise eingesetzt werden, um Materialien in die thermoplastische Matrix zu verkapseln. Es kann ein Material, welches mit dem duroplastischen Material und mit dem Treibmittel mischbar ist, in den Schaumzellen abgelagert werden.

**[0021]** Gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein thermoplastischer Gegenstand angefertigt werden, welcher zwischen 1 und bis zu 45 Masse-% Duroplastmaterial umfasst; vorzugsweise 3 bis 45 Masse-%; beson-

ders bevorzugt 10 bis 25 Masse-%. Dies gestattet, dass dem thermoplastischen Gegenstand die Eigenschaften eines Duroplastmaterials verliehen werden können, wie beispielsweise hohe Druckfestigkeit. Zusätzlich kann ein thermoplastisches und duroplastisches Verbundmaterial in der Form eines Schaums, wobei das Duroplastmaterial ausgehärtet ist, ein leichtes Material mit einer Druckfestigkeit bereitstellen, welche mit einem thermoplastischen und duroplastischen Filmmaterial vergleichbar ist. Dies ist in Tabelle 4 ersichtlich, in welcher die Druckfestigkeit eines thermoplastischen Schaums, welcher 18 Masse-% eines ausgehärteten Duroplastmaterials umfasst, mit einem festen Vinyl-Band verglichen wird.

**[0022]** Die Schäume der Erfindung weisen typischerweise Zellengrößen im Bereich von ungefähr 1 bis 200 Mikrometer auf. Die Hohlraumvolumen der Schäume betragen typischerweise mindestens 5 % mit entsprechenden Dichtereduktionen.

**[0023]** Wenn das Schaummaterial verwendet wird, um einen Gegenstand anzufertigen, kann das duroplastische Material nicht ausgehärtet, teilweise ausgehärtet oder vollständig ausgehärtet werden, oder eine Kombination all dieser Zustände. Ersatzweise kann es selektiv ausgehärtet werden, d.h. bildweise ausgehärtet werden. Ein bildweises Aushärten kann unter Verwendung eines fotografischen Negativs oder einer Maske mit negativen Formen bestimmter gewünschter Bilder erzielt werden, um zu vermeiden, dass Bereiche unter dem Negativ oder der Maske ausgehärtet werden (oder um zu bewirken, dass sie in einem geringeren Maße ausgehärtet werden als andere Bereiche), wenn der Schaum bestrahlt wird. Schäume der vorliegenden Erfindung können auch unterschiedliche Härtingsgrade vertikal durch einen Querschnitt aufweisen. Der Härtingsgrad kann sich abrupt verändern oder er kann sich allmählich über einen gegebenen Abstand verändern. Zusammenfassend gesagt, kann der Härtingsgrad in einer horizontalen und/oder vertikalen Richtung durch den Schaum variieren. Falls der Schaum nicht ausgehärtet bleiben soll, ist kein Aushärtemittel nötig. Falls der Schaum bis zu einem beliebigen Grad ausgehärtet werden soll, wird vorzugsweise ein durch Strahlung aktivierbares Aushärtemittel für das duroplastische Material eingeschlossen.

**[0024]** Eine Zugabe eines duroplastischen Materials, wie beispielsweise eines Epoxids, zu einem thermoplastischen Schaum kann der Oberfläche eines thermoplastischen Schaumgegenstands, z.B. Polyolefin, die höhere Oberflächenenergie des Duroplastmaterials verleihen. Diese erhöhte Oberflächenenergie kann eine erhöhte Verträglichkeit mit Klebstoffen bereitstellen, welche auf dem Gegenstand beschichtet sind.

**[0025]** Das Verfahren der vorliegenden Erfindung stellt einen vollständig ausgebildeten Schaum bereit, d.h. die Zellen haben ihr Wachstum beendet, welcher ein nicht aktiviertes Aushärtemittel für das duroplastische Material enthält.

#### Herstellungsverfahren

**[0026]** Die Schäume der vorliegenden Erfindung können in Chargen- und in kontinuierlichen Prozessen angefertigt werden. Die Vermischungsprozesse können chemische oder physikalische Treibmittel einsetzen. Es ist keine Trägerflüssigkeit für das Thermoplastmaterial, das Duroplastmaterial, das Aushärtemittel oder das Treibmittel erforderlich.

**[0027]** Typischerweise sind duroplastische Materialien im Wesentlichen nicht mit thermoplastischen Materialien mischbar. Diese Unmischbarkeit behindert die Bildung von thermoplastischen/duroplastischen Hybridmaterialien mit einem Duroplastmaterialgehalt von mehr als ungefähr 10 oder 15 Masse-%. Um diese Einschränkung zu überwinden, verwendet die vorliegende Erfindung ein Treibmittel, welches das thermoplastische Material aufquellen lässt und in welchem das duroplastische Material löslich ist. Dies gestattet, dass mehr Masse-% duroplastisches Material in die thermoplastische Matrix des Schaums eingeführt werden kann. Unter Verwendung beispielsweise von Kohlendioxid als ein Treibmittel kann ein Schaum angefertigt werden, welcher zwischen 1 und 45 Masse-%, vorzugsweise 3 bis 45 Masse-% und besonders bevorzugt zwischen 10 und 25 Masse-% duroplastisches Material umfasst. Falls die thermoplastischen und duroplastischen Materialien, welche bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden, in hohem Maße nicht mischbar sind, kann davon ausgegangen werden, dass das Duroplastmaterial unmittelbar in Domänen migriert, welche reich an Treibmittel sind, wobei die Domänen schließlich die Schaumhöhlräume ausbilden. Dementsprechend wird in einem derartigen Fall erwartet, dass das meiste duroplastische Material sich innerhalb der Schaumhöhlräume ablagert, statt in dem thermoplastischen Material mitgeschleppt zu werden.

**[0028]** Zusätzlich zu einer Verwendung eines Treibmittels, welches ein Weichmacher für das Thermoplastmaterial und ein Lösemittel für das Duroplastmaterial ist, kann eine Anzahl von Verarbeitungsparametern manipuliert werden, um die Menge duroplastisches Material zu beeinflussen, welches in das thermoplastische Ma-

terial einbezogen werden kann. Beispielsweise wurde herausgefunden, dass eine Verwendung eines corotierenden Doppelschraubenextrudierers, welcher mit einer Vermischungsschraube mit einer hohen Intensität ausgerüstet ist, die Menge des einbezogenen Duroplastmaterials erhöhen kann. Das Treibmittel kann auch unter Druck in das Thermoplastmaterial eingeführt werden. Im Allgemeinen gilt, dass je höher der Druck ist, desto mehr Treibmittel kann in das thermoplastische Material einbezogen werden. Genauso kann ein Einführen von Treibmittel (z.B. CO<sub>2</sub>) vor einem Einführen des Duroplastmaterials und einer Verwendung eines Verträglichkeitsvermittlers, welcher für das Thermoplastmaterial-Duroplastmaterialpaar geeignet ist, die Menge einbezogenen Duroplastmaterials erhöhen.

**[0029]** Verträglichkeitsvermittler, welche bei der Erfindung verwendbar sind und welche zu der thermoplastischen Phase zugegeben werden, können funktionalisierte Polyolefine umfassen, d.h. Polyolefine, welche zusätzliche chemische Funktionalität aufweisen, welche durch entweder eine Copolymerisation von Olefin-Monomer mit einem funktionellen Monomer oder durch Veredelungscopolymerisation erhalten werden, welche einer Olefin-Polymerisation nachfolgt. Typischerweise können derartige funktionalisierte Gruppen O-, N-, S-, P- oder Halogen-Heteroatome umfassen. Derartige reaktionsfähige, funktionalisierte Gruppen können Carbonsäure-, Hydroxyl-, Amid-, Nitril-, Carbonsäureanhydrid- oder Halogen-Gruppen umfassen. Viele funktionalisierte Polyolefine sind im Handel erhältlich. Beispielsweise umfassen copolymerisierte Materialien Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, wie beispielsweise die ELVAX-Reihe, welche im Handel von DuPont Chemicals, Wilmington, Del., erhältlich ist, die ELVAMIDE-Reihe von Ethylen-Polyamid-Copolymeren, welche auch von DuPont erhältlich ist, und ABCITE 1060WH, ein Polyethylen-basiertes Copolymer, welches ungefähr 10 Masse-% funktionelle Carbonsäure-Gruppen umfasst und im Handel von Union Carbide Corp., Danbury, Conn., erhältlich ist. Beispiele veredelungscopolymerisierter, funktionalisierter Polyolefine umfassen mit Maleinsäureanhydrid veredeltes Polypropylen, wie beispielsweise die EPOLENE-Reihe von Wachsen, welche im Handel von Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., erhältlich ist, und QUESTRON, welches im Handel von Himont USA, Inc., Wilmington, Del., erhältlich ist. Epoxidierte, flüssige KRATON-Polymere, wie beispielsweise L-207, welches von Shell Chemical Co., Houston, TX, erhältlich ist, kann auch als Verträglichkeitsvermittler verwendbar sein. Zusätzliche Polyepoxide, welche als Verträglichkeitsvermittler bei der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, umfassen flüssige, epoxidierte, konjugierte Diene, wie beispielsweise POLY BD 600 und POLY BD 605, welche im Handel von Elf Atochem North America, Inc., erhältlich sind, und epoxidiertes Polypropylen, wie beispielsweise XB602, welches im Handel von DuPont Chemicals, Wilmington, DE, erhältlich ist.

**[0030]** Physikalische Treibmittel sind bei dem Prozess der vorliegenden Erfindung bevorzugt, da sie sich nicht bei hohen Temperaturen zersetzen, wie es chemische Treibmittel können. Wenn ein physikalisches Treibmittel verwendet wird, sind die Prozesstemperaturen nur durch die Zersetzungstemperatur oder der Aushärtungstemperatur des Duroplastmaterials und sein Härtungsmittel begrenzt. Zusätzlich sind physikalische Treibmittel gegenüber chemischen Treibmitteln bevorzugt, wenn eine Erzeugung von Schäumen geringer Dichte gewünscht ist, da physikalische Treibmittel im Allgemeinen in der Lage sind, größere Mengen Gas pro Volumeneinheit der Polymermatrix herzustellen.

**[0031]** Kohlendioxid ist ein bevorzugtes physikalisches Treibmittel, da duroplastische Monomere, wie beispielsweise Epoxid-Harze, in CO<sub>2</sub> löslicher sind als die thermoplastischen Materialien mit hoher Molekularmasse, welche die kontinuierliche Phase der Polymermatrix umfassen. Diese Differenz gestattet die Erzeugung von CO<sub>2</sub>-Domänen, welche reich an duroplastischen Monomeren sind, innerhalb der thermoplastischen Matrix. Wenn die Schmelzmischung, welche ein thermoplastisches Material umfasst, welches homogen mit einem duroplastischen Material und CO<sub>2</sub> vermischt ist, einem geringen Druck ausgesetzt wird, z.B. bei einer Extrusion aus einer Hochdruckumgebung, dehnt sich das CO<sub>2</sub> aus und führt zu einer Zellkeimbildung und Zellbildung. Das CO<sub>2</sub> entweicht dann aus der thermoplastischen Matrix in die Atmosphäre, wobei es das duroplastische Material zurücklässt. Im Ergebnis kann ein duroplastisches Material innerhalb der Zellen abgelagert werden, welche durch die Ausdehnung des CO<sub>2</sub> ausgebildet wurden. Beispielsweise kann duroplastisches Material die Wände der Zellen auskleiden, welche in der thermoplastischen Matrix ausgebildet wurden, oder es kann Tröpfchen innerhalb der Zelle ausbilden. Das duroplastische Material kann auch in der thermoplastischen Matrix als eine zweite, diskontinuierliche Phase mitgeschleppt werden. Es kann auch zwischen den Zellen und der thermoplastischen Matrix aufgeteilt werden.

#### Chargen-Prozess

**[0032]** Die Schäume der vorliegenden Erfindung können über einen Chargen-Prozess hergestellt werden, wobei ein Druckbehälter, wie beispielsweise ein Edelstahlreaktor, eingesetzt wird, welcher gegebenenfalls mit Rührfähigkeiten, mit Hochdruckfenstern (z.B. Saphir) für eine Beobachtung der Inhalte der Zelle und zusätzlich mit Druckhandhabungseinrichtungen für die Zugabe von verschiedenen Materialien unter Hochdruckbedin-

gungen ausgerüstet ist. Der Reaktor kann mit Heiz- und/oder Kühlelementen ausgerüstet sein. Falls gewünscht, kann die Temperatur durch eine Thermoelementvorrichtung überwacht werden, welche mit einem Temperaturregler verbunden sein kann, welcher gegebenenfalls durch einen Mikroprozessor gesteuert sein kann. Der Reaktor kann auch an eine Mikroprozessor-Verarbeitungssteuerungseinheit angepasst sein. Zusätzlich kann der Reaktor mit einem Entlüftungsmechanismus ausgerüstet sein, um Druck abzulassen und das geschäumte Substrat zu isolieren.

**[0033]** Zum Herstellen der Schäume der vorliegenden Erfindung durch einen Chargen-Prozess kann eine Sichtzelle mit dem thermoplastischen Substrat zusammen mit den duroplastischen Monomeren beschickt werden, welche den Fotoinitiator enthalten. Die Zelle kann abgedichtet werden, mit Kohlendioxid befüllt werden, dann auf die gewünschte Temperatur und den gewünschten Druck gebracht werden, und ihr kann gestattet werden, sich für eine vorgegebene Zeitdauer ins Gleichgewicht zu setzen. Der Behälter kann dann gekühlt werden, gefolgt durch ein Entlüften des Kohlendioxids. Ersatzweise kann der Behälter gleichzeitig vom erhöhten Druck und von der erhöhten Temperatur ausgehend entlüftet und gekühlt werden, und die geschäumten Substrate können beim Entlüften entnommen werden. Eine andere Variation des Chargen-Prozesses, welche in manchen Fällen verwendet werden kann, um eine Ablagerung überschüssigen duroplastischen Monomers auf dem Äußeren des thermoplastischen Substrats zu vermeiden, ist ein Anordnen des thermoplastischen Substrats in einem Druckbehälter in Reihe mit einem anderen Behälter, welcher das duroplastische Monomer mit Initiator enthält. Dem System kann gegenüber dem Einzelbehältersystem gestattet werden, sich bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck ins Gleichgewicht zu setzen, gefolgt durch Kühlen/Entlüften, um das geschäumte thermoplastische/duroplastische Material zu isolieren. Ersatzweise kann der Druckbehälter mit dem Thermoplastmaterial beschickt, erwärmt und mit Kohlendioxid unter Druck gesetzt werden, gefolgt von der Einführung einer Mischung aus Kohlendioxid und dem duroplastischen Monomer über eine zusätzliche Druckhandhabungseinrichtung bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck.

**[0034]** Die spezifischen Bedingungen zur Herstellung verschiedener thermoplastischer/duroplastischer Schäume kann in Abhängigkeit von den Eigenschaften und Merkmalen der bestimmten, verarbeiteten Zusammensetzung optimiert werden. Der Chargen-Prozess kann die Produktion von Schäumen mit Zellgrößen von ungefähr 1 bis 200 Mikrometer gestatten. Der Chargen-Prozess kann auch verwendet werden, um Schaummaterialien anzufertigen, welche in der Dicke nur durch die verfügbare Guss- oder Verarbeitungs-ausrüstung begrenzt sind. Wenn die Schäume nachfolgend durch Bestrahlung ausgehärtet werden sollen, begrenzt typischerweise die Tiefe, bis zu welcher die Bestrahlung eindringen kann, die Dicke des Schaums.

#### Kontinuierlicher Prozess

**[0035]** Die Schäume der vorliegenden Erfindung können in einem kontinuierlichen Prozess angefertigt werden, z.B. in einem Einzelextrudierer- oder in einem Doppelsextrudierersystem. Wenn ein Einzelextrudierer verwendet wird, werden die thermoplastischen und duroplastischen Polymermaterialien typischerweise in die erste Zone des Extrudierers eingespeist, obwohl das duroplastische Material auch nachgeschaltet zugegeben werden kann. Das duroplastische Monomer kann vor oder gleichzeitig mit dem Treibmittel zugegeben werden. Ersatzweise kann das Treibmittel vor dem duroplastischen Monomer zugegeben werden. Die Extrudiererschraube weist vorzugsweise Misch- und Fördererlemente auf, welche die Stoffmischung durchkneten und sie durch den Extrudierer bewegen.

**[0036]** Die Polymermaterialien können in jeder zweckmäßigen Form zum Extrudierer zugegeben werden, einschließlich Schrot, Knüppel, Gebinde, Fasern und Stränge. Zusatzstoffe können mit dem Polymermaterial oder weiter nachgeschaltet zugegeben werden. Falls ein chemisches Treibmittel verwendet wird, wird es typischerweise mit den Polymermaterialien zugegeben. Falls ein physikalisches Treibmittel verwendet wird, wird es typischerweise an dem Punkt nachgeschaltet injiziert, bei welchem die Polymermaterialien geschmolzen sind. Die Zugabe eines Treibmittels zum thermoplastischen Polymer kann die Bildung von Schäumen bei geringeren Verarbeitungstemperaturen ermöglichen, als sie andernfalls benötigt würden. Dies tritt auf, wenn das Treibmittel die Glasübergangstemperatur des thermoplastischen Materials absenkt oder es weich macht.

**[0037]** Die Polymermaterialien, Zusatzstoffe und Treibmittel können in der Schmelze im Extrudierer vermischt werden, um eine schäumbare, extrudierbare Zusammensetzung herzustellen, in welcher das duroplastische Monomer, das Treibmittel und alle anderen Zusatzstoffe vorzugsweise überall in einer geschmolzenen, thermoplastischen, kontinuierlichen Phase homogen verteilt sind. Die Betriebsbedingungen, wie beispielsweise die Schraubengeschwindigkeit, die Schraubenlänge, der Druck und die Temperatur, können ausgewählt werden, um eine derartige homogene Verteilung zu erzielen. Bevorzugte Betriebsbedingungen hängen von den Eigenschaften und den Merkmalen der bestimmten verarbeiteten Zusammensetzung ab. Der Betriebsdruck in

dem Extrudierer reicht vorzugsweise aus, um eine Keimbildung und Zellbildung in dem Extrudierer zu vermeiden. Die Betriebstemperatur in dem Extrudierer reicht vorzugsweise aus, um alle Polymere in der Schmelzmischung zu schmelzen, ohne die Aushärtung eines der duroplastischen Monomere auszulösen. Falls ein chemisches Treibmittel verwendet wird, sollten die Betriebsbedingungen derartig sein, dass sich das Treibmittel zersetzt, um ein Gas zu erzeugen.

**[0038]** Am Ende des Ausgangs des Extrudierers wird die schäumbare, extrudierbare Zusammensetzung vorzugsweise in einer Düse dosiert, welche eine formende Ausgangsöffnung aufweist (z.B. eine ringförmige, Stab-, Profil- oder Schlitzdüse). Beim Austreten der Zusammensetzung aus der formenden Öffnung wird sie einem reduzierten Druck, typischerweise Umgebungsdruck, ausgesetzt. Der Druckabfall bewirkt, dass sich das physikalische Treibmittel (oder das Gas, welches durch das chemische Treibmittel hergestellt wurde) ausdehnt, was zu einer Keimbildung und Zellbildung führt, wodurch ein Schäumen der Polymerzusammensetzung bewirkt wird.

**[0039]** Die Gestalt des Schaums wird von der Gestalt der Öffnung diktiert. Es können verschiedene Formen hergestellt werden, wie beispielsweise ein kontinuierlicher Bogen, ein Rohr, eine Stange usw.. Schäume mit verschiedenen Dicken können durch den kontinuierlichen Prozess der Erfindung in Abhängigkeit von den Begrenzungen der verfügbaren Ausrüstung (Düsenöffnungsgröße, Verarbeitungsgeschwindigkeit usw.) hergestellt werden.

### Materialien

**[0040]** Bevorzugte Materialien, welche bei der Erfindung verwendbar sind, fallen in zwei weitgefaste Kategorien und einige Subkategorien. Die erste Kategorie umfasst diejenigen Materialien, welche thermoplastisch oder thermoformbar sind. Die zweite Kategorie ist die kationisch aushärtbarer Duroplastmaterialien oder duroplastischer Monomere und Oligomere. Duroplastmaterialien sind Materialien, welche zu im Wesentlichen nicht schmelzbaren oder unlöslichen Produkten unter dem Einfluss von Energie (Wärme, Licht, Schall) oder einer Katalyse, einschließlich Additions- und Kondensationspolymerisation sowie Vernetzung, ausgehärtet oder polymerisiert werden. Der Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung stellt Kombinationen von mindestens einem Thermoplastmaterial und mindestens einem Duroplastmaterial her, um verwendbare Endprodukte herzustellen.

**[0041]** Duroplastmaterialien und Thermoplastmaterialien können in Masseverhältnissen von ungefähr 1 : 99 (Duroplastmaterial : Thermoplastmaterial) bis ungefähr 45 : 55 auf der Grundlage der Gesamtmasse der Duroplastmaterialien und der Thermoplastmaterialien in der Zusammensetzung vorliegen.

### Thermoplastische Polymere

**[0042]** Es ist bekannt, dass eine breite Vielfalt von Polymeren thermoplastisch ist. Thermoplastische Polymere umfassen Polyester, Polycarbonate, Polyurethane, Polysiloxane, Polyacrylate, Polyarylate, Polyvinyle, Polyether, Polyolefine, Polyamide, Fluorpolymere, Cellulosederivate und ihre Kombinationen und Verbundstoffe. Bevorzugte Thermoplaste umfassen Polyester, Polyamide, Polyurethane und Polyolefine.

**[0043]** Polyester, welche bei der Erfindung verwendbar sind, umfassen Kondensationspolymere aliphatischer oder aromatischer Polycarbonsäuren mit aliphatischen oder aromatischen Polyolen, solange die resultierenden Polyester ein thermoplastisches Verhalten bei Temperaturen zeigen, welche unterhalb der Abbautemperaturen eines Duroplastmaterials oder eines Thermoplastmaterials liegen, mit welchen sie kombiniert sind. Verwendbare Polyester sind beispielsweise Polykondensate auf der Grundlage von Polyolen, und gegebenenfalls einwertiger Alkohole, auf Polycarbonsäuren und gegebenenfalls einbasischen Carbonsäuren und/oder auf Hydroxycarbonsäuren.

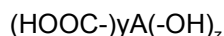
**[0044]** Besonders geeignete Polycarbonsäuren zum Herstellen von Polyestern sind diejenigen, welche der folgenden allgemeinen Formel entsprechen:



wobei A eine kovalente Verbindung darstellt, wenn x (2) repräsentiert, oder A eine x-funktionelle, aliphatische Gruppe, welche vorzugsweise zwischen 1 und 20 Kohlenstoffatome enthält, eine cycloaliphatische Gruppe, welche vorzugsweise zwischen 5 und 16 Kohlenstoffatome enthält, eine aliphatisch-aromatische Gruppe, welche vorzugsweise zwischen 7 und 20 Kohlenstoffatome enthält, eine aromatische Gruppe, welche vorzugswei-

se zwischen 6 und 15 Kohlenstoffatome enthält, oder eine aromatische oder cycloaliphatische Gruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt, welche Heteroatome im Ring enthält, wie beispielsweise N, O oder S, und x eine ganze Zahl zwischen 2 und 4, vorzugsweise 2 oder 3, repräsentiert. Bevorzugte Beispiele derartiger Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Trimethyladipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandisäure, Dodecandisäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Hexahydroterephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Benzol-1,3,5-trisäure, Benzol-1,2,4-trisäure, Benzol-1,2,3-trisäure, Naphthalin-1,5-disäure, Benzophenon-4,4'-disäure, Diphenylsulphon-4,4'-disäure, Butantetrasäure, Tricarballylsäure, Ethylentetrasäure, Pyromellithsäure, Benzol-1,2,3,4-tetrasäure, Benzol-1,2,3,5-tetrasäure.

**[0045]** Bevorzugte Hydroxycarbonsäuren sind diejenigen, welche der folgenden allgemeinen Formel entsprechen:



wobei A wie oben stehend beschrieben definiert ist; und y und z unabhängig voneinander eine ganze Zahl zwischen 1 und 3, vorzugsweise 1 oder 2, repräsentieren.

**[0046]** Bevorzugte Beispiele sind Glykolsäure, Milchsäure, Mandelsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure, 2-, 3- und 4-Hydroxybenzoesäure und auch Hydroxybenzoldisäuren.

**[0047]** Polyole, welche für eine Verwendung bei der Erzeugung der Polyester geeignet sind, sind insbesondere diejenigen, welche der folgenden allgemeinen Formel entsprechen:



wobei B ein a-funktionelles, aliphatisches Radikal, welches zwischen 2 und 20 Kohlenstoffatome enthält, ein cycloaliphatisches Radikal, welches zwischen 5 und 16 Kohlenstoffatome enthält, ein araliphatisches Radikal, welches zwischen 7 und 20 Kohlenstoffatome enthält, ein aromatisches Radikal, welches zwischen 6 und 15 Kohlenstoffatome enthält, und ein heterocyclisches Radikal mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt, welches N, O oder S enthält; und a eine ganze Zahl zwischen 2 und 6, vorzugsweise 2 oder 3, repräsentiert.

**[0048]** Bevorzugte Beispiele derartiger Polyole sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- und 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,6- und 2,5-Hexandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,12- und 1,18-Octadecandiol, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Glycerin, 1,2,6-Hexantriol, Pentaerythrit, Mannitol, 1,4-bis-Hydroxymethylcyclohexan, Cyclohexan-1,4-diol, 2,2-bis-4-Hydroxycyclohexylpropan, bis-4-Hydroxyphenylmethan, bis-4-Hydroxyphenylsulphon, 1,4-bis-Hydroxymethylbenzol, 1,4-Dihydroxybenzol, 2,2-bis-4-Hydroxyphenylpropan, 1,4-bis- $\omega$ -Hydroxyethoxybenzol, 1,3-bis-Hydroxyalkylhydantoine, tris-Hydroxyalkylisocyanurate und tris-Hydroxyalkyltriazolidan-3,5-dione.

**[0049]** Andere Polyole, welche für eine Verwendung bei der Produktion von Polyester-Polycarbonsäuren geeignet sind, sind die Hydroxyalkylether, welche durch die Addition von gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden, wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Styroloxid, an oben stehend genannte Polyole erhalten werden.

**[0050]** Bevorzugte Beispiele derartiger Polyole sind Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Dibutylenglykol, 1,4-bis-2-Hydroxyethoxycyclohexan, 1,4-bis-2-Hydroxyethoxymethylcyclohexan, 1,4-bis-2-Hydroxyethoxybenzol, 4,4'-bis-2-Hydroxyethoxydiphenylmethan, -2-diphenylpropan, -diphenylether, -diphenylsulphon, -diphenylketon und -diphenylcyclohexan.

**[0051]** Die verwendeten Carbonsäuren oder Carbonsäurederivate und die verwendeten Polyole können natürlich auch oligomer sein.

**[0052]** Die Reste von Alkoholen und Säuren, welche cycloaliphatische Strukturen enthalten, müssen so verstanden werden, dass sie die Alkohole bzw. Säuren sind, welche durch die Wasserstoffatome der Alkohol-Gruppen und durch die Hydroxyl-Radikale der Carboxyl-Gruppen reduziert sind. Insbesondere bevorzugte Alkohol- und Säurereste mit cycloaliphatischen Strukturen sind dimerisierte Fettsäuren und dimerisierte Fettalkohole.

**[0053]** Bevorzugte Polyester werden beispielsweise in DE-OS Nr. 2,942,680 und in US-Pat. Nr. 3,549,570 be-

schrieben. Die zahlengemittelte Molekularmasse bevorzugter Polyester kann zwischen ungefähr 700 und ungefähr 8000 betragen.

**[0054]** Polyamide, welche als thermoformbare Komponenten der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, umfassen vollständig vorpolymerisierte Kondensationspolymere, welche durch die Gegenwart der Amid-Gruppe, -CONH-, in der Polymerhauptstruktur gekennzeichnet sind. Polyamide werden z.B. durch die Kondensationspolymerisation einer polyfunktionellen, Carboxyl-enthaltenden Spezies, wie beispielsweise einer Dicarbonsäure oder eines Dicarbonsäurehalogenids, mit einem polyfunktionellen Amin oder durch eine Selbstkondensation eines bifunktionellen Moleküls hergestellt, welches sowohl Amin- als auch Carboxyl-Funktionalität aufweist. Die reaktionsfähige Spezies kann individuell aliphatisch, aromatisch, carbocyclisch, polycyclisch, gesättigt, ungesättigt, linear oder verzweigt sein. Polyamide können das Polymerisationsprodukt einer einzelnen Polycarboxyl-funktionellen Spezies mit einer einzelnen Polyamin-Spezies sowie das Polymerisationsprodukt einer Mischung von Polycarboxyl-Spezies und einer Mischung von Polyamin-Spezies sein. Die Industrie hat eine Anzahl von Wegen zu Polyamiden entwickelt, welche alle vorgesehen sind, in die vorliegende Definition eingeschlossen zu werden. Während die allgemeine Klasse von Polyamiden, welche als „Nylon“ bekannt ist, im Handel die am meisten vorhandene ist, ist die vorliegende Definition nicht vorgesehen, darauf begrenzt zu sein. Bevorzugte Polyamide für die vorliegende Erfindung umfassen Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 6,10, Nylon 12, und die Familie von Nylon-Materialien, welche von DuPont Co., Wilmington, DE, erhältlich ist, und die VERSAMIDE-Familie der Polyamide, welche von Henkel Corp., Ambler, PA, erhältlich ist.

**[0055]** Thermoplastische Urethan-Polymere, welche bei der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, umfassen eine oder mehrere Verbindungen, welche mindestens eine Isocyanat-Gruppe umfassen, und eine oder mehrere Verbindungen, welche mindestens eine -OH-funktionelle Gruppe umfassen, welche mit einer Isocyanat-Gruppe koreaktionsfähig ist. Verwendbare Monoisocyanate umfassen Octadecylisocyanat, Butylisocyanat, Hexylisocyanat, Phenylisocyanat, Benzylisocyanat, Naphthylisocyanat und dergleichen. Verwendbare Diisocyanate umfassen 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HMDI), 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI), Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, Isophorondiisocyanat (IPDI), 1,5- und 1,4-Naphthalindiisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat und dergleichen.

**[0056]** Thermoplastische, homopolymere Polyolefine, welche bei der Erfindung verwendbar sind, umfassen Polyethylen, Polypropylen, Poly-1-buten, Poly-1-penten, Poly-1-hexen, Poly-1-octen und verwandte Polyolefine. Bevorzugte homopolymere Polyolefine umfassen Polyethylen (z.B. Dow HDPE 25455, erhältlich von Dow Chemical Co., Midland, MI) und Polypropylen (z.B. Shell DS5D45, erhältlich von Shell Chemicals, Houston, TX, oder Exxon ESCORENE 3445 und 3505G, erhältlich von Exxon Chemicals, Houston, TX). Auch verwendbar sind Copolymere dieser alpha-Olefine, einschließlich Poly(Ethylen-co-Propylen) (z.B. SRD7-462, SRD7-463 und DS7C50, welche alle von Shell Chemicals erhältlich sind), Poly(Propylen-co-1-Buten) (z.B. SRD6-328, auch von Shell Chemicals erhältlich) und verwandte Copolymere. Bevorzugte Copolymere sind Poly(Ethylen-co-Propylen). Auch verwendbar ist die VESTOPLAST-Reihe von Polyolefinen, welche von Hüls America Inc., Piscataway, NJ, erhältlich ist.

**[0057]** Die Schäume der Erfindung umfassen auch funktionalisierte Polyolefine, d.h. Polyolefine, welche zusätzliche chemische Funktionalität aufweisen und welche entweder durch Copolymerisation von Olefin-Monomer mit einem funktionellen Monomer oder durch eine der Olefin-Polymerisation nachfolgende Veredelungscopolymerisation erhalten werden. Typischerweise umfassen derartige funktionalisierte Gruppen O-, N-, S-, P- oder Halogen-Heteroatome. Derartige reaktionsfähige, funktionalisierte Gruppen umfassen Carbonsäure-, Hydroxyl-, Amid-, Nitril-, Carbonsäureanhydrid- oder Halogen-Gruppen. Viele funktionalisierte Polyolefine sind im Handel erhältlich. Beispielsweise umfassen copolymerisierte Materialien Ethylenvinylacetat-Copolymere, wie beispielsweise die ELVAX-Reihe, welche im Handel von DuPont Chemicals, Wilmington, DE, erhältlich ist, die ELVAMIDE-Reihe von Ethylenpolyamid-Copolymeren, welche auch von DuPont erhältlich ist, und ABSITE 1060WH, ein Polyethylen-basiertes Copolymer, welches ungefähr 10 Masse-% Carbonsäure-funktionelle Gruppen umfasst, im Handel von Union Carbide Corp., Danbury, CT, erhältlich. Beispiele veredelungscopolymerisierter, funktionalisierter Polyolefine umfassen mit Maleinsäureanhydrid veredelungspolymerisiertes Polypropylen, wie beispielsweise die EPOLENE-Reihe von Wachsen, welche im Handel von Eastman Chemical Co., Kingsport, TN, erhältlich ist, und QUESTRON, welches im Handel von Himont USA, Inc., Wilmington, DE, erhältlich ist.

#### Duroplastische Polymere

**[0058]** Kationisch aushärtbare duroplastische Polymere oder „Duroplastmaterialien“, welche bei der Erfindung verwendbar sind, umfassen Epoxide, Cyanatester und Vinyle (d.h. Polymere, welche aus einer Polyme-

risation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, welche keine Acrylate sind, erhalten werden). Diese Polymere können durch kationische Polymerisation ihrer jeweiligen Monomere oder Kondensationsreaktanten hergestellt werden.

**[0059]** Kationisch polymerisierbare Monomere, welche bei der Erfindung verwendbar sind, umfassen Epoxid-enthaltende Materialien, Cyanatester, Alkylvinylether, cyclische Ether, Styrol, Divinylbenzol, Vinyltoluol, N-Vinyl-Verbindungen, 1-Alkylolefine (alpha-Olefine), Lactame, Diene mit gespannten Ringen und cyclische Acetale, sind jedoch nicht auf diese begrenzt.

**[0060]** Cyclische Ether (z.B. Epoxide), welche gemäß dieser Erfindung polymerisiert werden können, umfassen diejenigen, welche bei Frisch und Reagan, Ring-Opening Polymerizations, Bd. 2 (1969), beschrieben sind. Geeignete 1,2-cyclische Ether umfassen monomere und polymere Epoxid-Typen. Insbesondere geeignet sind die 1,2-Epoxide vom aliphatischen, cycloaliphatischen und Glycidylether-Typ. Eine breite Vielfalt kommerzieller Epoxid-Harze ist bei Lee und Neville, Handbook of Epoxy Resins (1967) und bei P. Bruins, Epoxy Resin Technology (1968) verfügbar und aufgeführt. Repräsentativ für 1,3- und 1,4-cyclische Ether, welche gemäß dieser Erfindung polymerisiert werden können, sind Oxetan, 3,3-bis-Chlormethyloxetan und Tetrahydrofuran.

**[0061]** Zusätzliche kationisch polymerisierbare Monomere sind in US-Pat. Nr. 5,252,694 in Spalte 4, Zeile 30 bis Spalte 5, Zeile 34 beschrieben. Bevorzugte Monomere dieser Klasse umfassen die Epoxid-Harze EPON828, und EPON1001F (Shell Chemicals, Houston, TX) und die ERL-Reihe cycloaliphatischer Epoxid-Monomere, wie beispielsweise ERL-4221 oder ERL-4206 (Union Carbide Corp., Danbury, CT).

**[0062]** Gegebenenfalls können Monohydroxy- und Polyhydroxyalkohole zu den aushärtbaren Zusammensetzungen der Erfindung zugegeben werden, wie Kettenverlängerungsmittel für das Epoxid-Harz. Geeignete Beispiele von Alkoholen umfassen Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, Pentaerythrit, 1,2-Propandiol, Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandiol und Glycerin, sind jedoch nicht auf diese begrenzt.

**[0063]** Vorzugsweise sind Verbindungen, welche Hydroxyl-Gruppen enthalten, insbesondere Verbindungen, welche von ungefähr 2 bis 50 Hydroxyl-Gruppen enthalten, und vor allem Verbindungen mit einer massgemittelten Molekularmasse von ungefähr 50 bis 25.000, vorzugsweise von ungefähr 50 bis 2.000, beispielsweise Polyester, Polyether, Polythioether, Polyacetale, Polycarbonate, Poly(meth)acrylate und Polyesteramide, welche mindestens 2, im Allgemeinen zwischen ungefähr 2 und 8, vorzugsweise jedoch zwischen ungefähr 2 und 4 Hydroxyl-Gruppen enthalten, oder sogar Hydroxyl-enthaltende Vorpolymere dieser Verbindungen repräsentative Verbindungen, welche gemäß der vorliegenden Erfindung verwendbar sind und beispielsweise bei Saunders, High Polymers, Bd. XVI, „Polyurethanes, Chemistry and Technology“, Bd. I, Seiten 32 bis 42, 44 bis 54 und Bd. II, Seiten 5 bis 6, 198 bis 99 (1962, 1964) und in Kunststoff-Handbuch, Bd. VII, Seiten 45 bis 71 (1966) beschrieben sind. Es ist natürlich zulässig, Mischungen der oben stehend beschriebenen Verbindungen zu verwenden, welche mindestens zwei Hydroxyl-Gruppen enthalten und eine Molekularmasse von ungefähr 50 bis 50.000 aufweisen, beispielsweise Mischungen aus Polyethern und Polyestern.

**[0064]** In manchen Fällen ist es insbesondere vorteilhaft, niedrig schmelzende und hoch schmelzende Polyhydroxylenthaltende Verbindungen miteinander zu kombinieren (Deutsche Offenlegungsschrift Nr. 2,706,297).

**[0065]** Verbindungen mit geringer Molekularmasse, welche mindestens zwei reaktionsfähige Hydroxyl-Gruppen (Molekularmasse (Mn) von ungefähr 50 bis 400) enthalten und zur Verwendung gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind Verbindungen, welche vorzugsweise Hydroxyl-Gruppen enthalten und im Allgemeinen von ungefähr 2 bis 8, vorzugsweise von ungefähr 2 bis 4 reaktionsfähige Hydroxyl-Gruppen enthalten. Es ist auch möglich, Mischungen aus unterschiedlichen Verbindungen zu verwenden, welche mindestens zwei Hydroxyl-Gruppen enthalten und eine Molekularmasse im Bereich von ungefähr 50 bis 400 aufweisen. Beispiele derartiger Verbindungen sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,4- und 2,3-Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandiol, Trimethylolpropan, 1,4-bis-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Dibrombutendiol (US-Pat. Nr. 3,723,392), Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Chinit, Mannitol, Sorbitol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, höhere Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, höhere Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, höhere Polybutylenglykole, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan und Dihydroxymethylhydrochinon.

**[0066]** Andere Polyole, welche für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind die Mischungen aus Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen („Formose“) oder die mehrwertigen Alkohole, welche daraus

durch Reduktion erhalten werden („Formitol“), welche bei der Autokondensation von Formaldehyd-Hydrat in Gegenwart von Metallverbindungen als Katalysatoren und von Verbindungen, welche zu Endiol-Bildung in der Lage sind, als Cokatalysatoren ausgebildet werden (Deutsche Offenlegungsschriften Nr. 2,639,084, 2,714,084, 2,714,104, 2,721,186, 2,738,154 und 2,738,512).

**[0067]** Es wird in Betracht gezogen, dass polyfunktionelle Alkohole, wie beispielsweise CARBOWAX-Polyethylenglykol, Polyethylenglykolmethylether, Polyethylenglykoltetrahydrofurfurylether, Polypropylenglykol, auch in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können.

**[0068]** Polyole mit höherer Molekularmasse umfassen die Polyethylen- und Polypropylenoxid-Polymere im Molekularmassenbereich (Mn) von 200 bis 20.000, wie beispielsweise die CARBOWAX-Polyethylenoxid-Materialien, welche von Union Carbide Corp., Danbury, CT erhältlich sind, Caprolactonpolyole im Molekularmassenbereich von 200 bis 5.000, wie beispielsweise die TONE-Polyol-Materialien, welche von Union Carbide erhältlich sind, Polytetramethylenetherglykol im Molekularmassenbereich von 200 bis 4.000, wie beispielsweise die TERATHANE-Materialien, welche von DuPont Co., Wilmington, DE, erhältlich sind, Hydroxyl-terminierte Polybutadien-Harze, wie beispielsweise die POLY BD-Materialien, welche von Elf Atochem erhältlich sind, Phenoxy-Harze, wie beispielsweise diejenigen, welche im Handel von Phenoxy Associates, Rock Hill, SC, erhältlich sind, oder äquivalente Materialien, welche von anderen Herstellern geliefert werden.

**[0069]** Bifunktionelle Monomere können auch verwendet werden, und Beispiele, welche bei dieser Erfindung verwendbar sind, besitzen mindestens eine kationisch reaktionsfähige Funktionalität pro Monomer. Beispiele derartiger Monomere umfassen Glycidyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylacrylat, sind jedoch nicht auf diese begrenzt.

**[0070]** Duroplastische Cyanatester-Harze, welche bei der Erfindung verwendbar sind, umfassen Cyanatester-Verbindungen (Monomere und Oligomere) mit jeweils einer oder vorzugsweise zwei oder mehreren -OCN-funktionellen Gruppen und typischerweise mit einer Cyanat-Äquivalenzmasse von ungefähr 50 bis ungefähr 500, vorzugsweise von ungefähr 50 bis ungefähr 250. Die Molekularmassen der Monomere und Oligomere liegen typischerweise bei ungefähr 150 bis ungefähr 2000. Falls die Molekularmasse zu gering ist, kann der Cyanatester eine kristalline Struktur aufweisen, welche schwer aufzulösen ist. Falls die Molekularmasse zu hoch ist, kann die Verträglichkeit des Cyanatesters mit anderen Harzen schlecht sein.

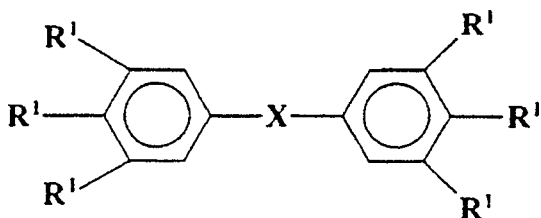
**[0071]** Bevorzugte Zusammensetzungen der Erfindung umfassen ein oder mehrere Cyanatester gemäß der Formeln I, II, III oder IV. Die Formel I wird wie folgt dargestellt:



I

wobei p eine ganze Zahl von 1 bis 7, vorzugsweise von 2 bis 7 ist, und wobei Q einen mono-, di-, tri- oder tetravalenten aromatischen Kohlenwasserstoff umfasst, welcher zwischen 5 und 30 Kohlenstoffatome und null bis 5 aliphatische, cyclische aliphatische oder polycyclisch aliphatische, ein- oder zweiwertige Kohlenwasserstoff-verbundene Gruppen enthält, welche 7 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten. Gegebenenfalls kann Q 1 bis 10 Heteroatome umfassen, welche aus der Gruppe ausgewählt sind, welche aus nicht peroxidischem Sauerstoff, Schwefel, non-Phosphin-Phosphor, non-Amin-Stickstoff, Halogen und Silizium besteht.

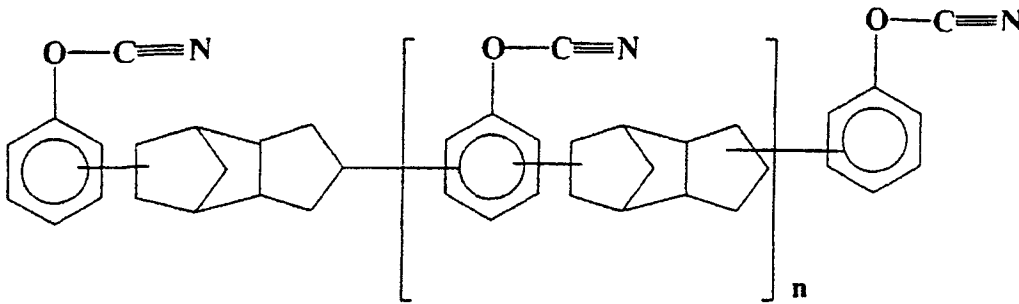
**[0072]** Formel II wird wie folgt dargestellt:



II

wobei X eine einbindige, niedrigere Alkylen-Gruppe mit zwischen 1 und 4 Kohlenstoffatomen, -S- oder eine SO<sub>2</sub>-Gruppe ist; und wobei jedes R<sup>1</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkyl-Gruppe mit zwischen einem und drei Kohlenstoffatomen oder eine Cyanat-Gruppe (-OC≡N) ist, mit der Maßgabe, dass mindestens eine R<sup>1</sup>-Gruppe eine Cyanat-Gruppe ist. Bei bevorzugten Verbindungen ist jede der R<sup>1</sup>-Gruppen entweder -H, Methyl oder eine Cyanat-Gruppe, wobei mindestens zwei R<sup>1</sup>-Gruppen Cyanat-Gruppen sind.

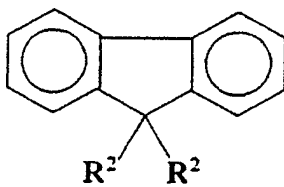
[0073] Formel III wird wie folgt dargestellt:



III

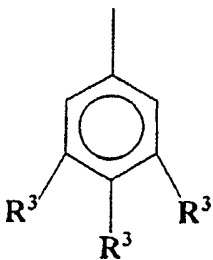
wobei n eine Zahl von 0 bis ungefähr 5 ist.

[0074] Formel IV wird wie folgt dargestellt:



IV

wobei jedes R<sup>2</sup> unabhängig voneinander



ist, wobei jedes R<sup>3</sup> unabhängig voneinander -H, eine niedrigere Alkyl-Gruppe mit zwischen ungefähr 1 und ungefähr 5 Kohlenstoffatomen oder eine Cyanat-Gruppe ist, und vorzugsweise eine Wasserstoff-, Methyl- oder eine Cyanat-Gruppe ist, mit der Maßgabe, dass die R<sup>3</sup>s zusammen mindestens eine Cyanat-Gruppe umfassen.

[0075] Verwendbare Cyanat-Verbindungen umfassen die folgenden, sind jedoch nicht auf diese begrenzt:

- 1,3- und 1,4-Dicyanobenzol;
- 2-tert-Butyl-1,4-dicyanobenzol;
- 2,4-Dimethyl-1,3-dicyanobenzol;
- 2,5-di-tert-Butyl-1,4-dicyanobenzol;
- Tetramethyl-1,4-dicyanobenzol;
- 4-Chlor-1,3-dicyanobenzol;
- 1,3,5-Tricyanobenzol;
- 2,2'- und 4,4'-Dicyanobiphenyl;
- 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dicyanobiphenyl;
- 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,8-, 2,6- und 2,7-Dicyanonaphthalin;
- 1,3,6-Tricyanonaphthalin;
- bis-4-Cyanatphenylmethan;
- bis-3-Chlor-4-cyanatphenylmethan;
- bis-3,5-Dimethyl-4-cyanatphenylmethan;
- 1,1-bis-4-Cyanatphenylethan;

2,2-bis-4-Cyanatophenylpropan;  
 2,2-bis-3,3-Dibrom-4-cyanatophenylpropan;  
 2,2-bis-4-Cyanatophenyl-1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan;  
 bis-4-Cyanatophenylester;  
 bis-4-Cyanatophenoxybenzol;  
 bis-4-Cyanatophenylketon;  
 bis-4-Cyanatophenylthioether;  
 bis-4-Cyanatophenylsulfon;  
 tris-4-Cyanatophenylphosphat, und  
 tris-4-Cyanatophenylphosphat.

**[0076]** Auch verwendbar sind Ester der Cyansäure, welche von Phenol-Harzen abgeleitet sind, z.B. wie in US-Pat. Nr. 3,962,184 offenbart, cyanatierte Novolak-Harze, welche von Novolak abgeleitet sind, wie z.B. in US-Pat. Nr. 4,022,755 offenbart, cyanatierte Polycarbonat-Oligomere vom Bisphenol-Typ, welche von Polycarbonat-Oligomeren des Bisphenol-Typs abgeleitet sind, wie in US-Pat. Nr. 4,026,913 offenbart, Cyano-terminierte Polyarylenether, wie in US-Pat. Nr. 3,595,900 offenbart, und Dicyanatester, welche frei von ortho-Wasserstoffatomen sind, wie in US-Pat. Nr. 4,740,584 offenbart, Mischungen von Di- und Tricyanaten, wie in US-Pat. Nr. 4,709,008 offenbart, polyaromatische, Cyanat-enthaltende, polycyclische aliphatische Gruppen, wie in US-Pat. Nr. 4,528,366 offenbart, z.B. QUATREX 7187, welches jetzt von Ciba Geigy, Hawthorne, NY, erhältlich ist, Fluorkohlenstoffcyanat, wie in US-Pat. Nr. 3,733,349 offenbart, und Cyanate, welche in den US-Pat. Nr. 4,195,132 und 4,116,946 offenbart sind, wobei alle der vorangehenden Patente für Lehren stehen, welche Cyanate betreffen.

**[0077]** Polycyanat-Verbindungen, welche durch Umsetzen eines Phenol-Formaldehyd-Vorkondensats mit einem halogenierten Cyanid erhalten werden, sind auch verwendbar.

**[0078]** Beispiele bevorzugter Cyanatester-Harzzusammensetzungen umfassen Oligomere geringer Molekularmasse (Mn), z.B. von ungefähr 250 bis ungefähr 5000, z.B. der Bisphenol-A-dicyanate, wie beispielsweise AROCY „B-30 Cyanate Ester Semisolid Resin“; Oligomere niedriger Molekularmasse der Tetra-o-methyl-bis-phenol-F-dicyanate, wie beispielsweise „AROCY M-30 Cyanate Ester Semisolid Resin“; Oligomere geringer Molekularmasse der Thiodiphenoldicyanate, wie beispielsweise AROCY „T-30“, welche alle im Handel von Ciba-Geigy Corp., Hawthorne, NY, erhältlich sind.

**[0079]** Polyhydroxyl-Verbindungen (z.B. „Polyole“) können, wie oben stehend beschrieben, bei der Herstellung von Cyanatestern verwendbar sein, welche bei der Erfindung verwendbar sind.

#### Treibmittel

**[0080]** Chemische Treibmittel können verwendet werden, um die thermoplastische-duroplastische Polymer-schmelzmischung zu schäumen. Geeignete chemische Treibmittel umfassen eine Mischung aus Natriumbicarbonat und Citronensäure, Dinitrosopentamethylentetramin, p-Toluolsulfonylhydrazid, 4-4'-Oxy-bis-benzolsulfonylhydrazid, Azodicarbonamid-1,1'-azo-bis-formamid, p-Toluolsulfonylsemicarbazid, 5-Phenyltetrazol, 5-Phenyltetrazol-Analoga, Diisopropylhydrazodicarboxylat, 5-Phenyl-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-on und Natriumborhydrid. Chemische Treibmittel können typischerweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Masse-% auf der Grundlage der Gesamtmasse der Mischung zugegeben werden.

**[0081]** Ein physikalisches Treibmittel, welches bei der vorliegenden Erfindung verwendbar ist, ist jedes natürlich auftretende atmosphärische Material, welches bei der Temperatur und dem Druck, bei welchem die Schmelzmischung die Düse verlässt, ein Dampf ist. Das physikalische Treibmittel kann in das Polymermaterial als ein Gas oder als eine Flüssigkeit, vorzugsweise als eine Flüssigkeit, eingeführt werden und kann sich in einem überkritischen Zustand befinden. Die verwendeten physikalischen Treibmittel hängen von den erstrebten Eigenschaften der resultierenden Schaumgegenstände ab. Die Faktoren, welche bei der Auswahl eines Treibmittels betrachtet werden, sind seine Toxizität, das Dampfdruckprofil, die Leichtigkeit der Handhabung und die Löslichkeit hinsichtlich der verwendeten Polymermaterialien. Es können entzündliche Treibmittel verwendet werden, wie beispielsweise Pentan, Butan und andere organische Materialien, wie beispielsweise Fluorkohlenwasserstoffe (HFC) und Chlorfluorkohlenwasserstoffe (HCFC), jedoch sind nicht entzündliche, ungiftige, nicht Ozon schädigende Treibmittel bevorzugt, da sie leichter zu verwenden sind, z.B. weniger Umweltschutz- und Sicherheitsbedenken bestehen. Geeignete physikalische Treibmittel umfassen, z.B. Kohlendioxid, Stickstoff, SF<sub>6</sub>, Distickstoffmonoxid, perfluorierte Fluide, wie beispielsweise C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, Argon, Helium, Edelgase, wie beispielsweise Xenon, Luft (Mischung aus Stickstoff und Sauerstoff) und Mischungen dieser Stoffe. Physikali-

sche Treibmittel können typischerweise in einer Menge von 0,1 bis 20 Masse-% auf der Grundlage der Gesamtmasse der Mischung in Abhängigkeit von der Löslichkeit des Treibmittels in dem thermoplastischen Material zugegeben werden.

#### Zusatzstoffe

**[0082]** Es liegt auch innerhalb des Schutzzumfangs dieser Erfindung, gegebenenfalls Zusätze zuzugeben.

**[0083]** Oberflächenaktive Mittel können verwendbare Zusätze bei einer Herstellung der Schäume, der Erfindung sein. Verwendbare Materialien umfassen polare und unpolare oberflächenaktive Mittel, welche anionischer, kationischer oder nicht ionischer Natur sein können. Oberflächenaktive Mittel erleichtern ein Benetzen der thermoplastischen Komponente durch die duroplastische Komponente der Erfindung. Besonders verwendbare oberflächenaktive Mittel umfassen fluoridierte oberflächenaktive Mittel, wie beispielsweise FC 430 (Minnesota Mining and Manufacturing („3M“), St. Paul, MN).

**[0084]** Andere Zusatzstoffe, welche bei der Erfindung verwendbar sind, umfassen thixotrope Agenzien; Klebrigmacher (z.B. Kolophoniumester, Terpene, Phenole und aliphatische, aromatische oder Mischungen aliphatischer und aromatischer synthetischer Kohlenwasserstoffharze), Weichmacher (andere als die physikalischen Treibmittel), Keimbildner (z.B. Talk, Silikon oder  $TiO_2$ ), hydrophobes oder hydrophiles Silika, Calciumcarbonat, Flammenhemmer, fein gemahlene Polymerpartikel (z.B. Polyester, Nylon oder Polypropylen), expandierbare Mikrokugeln, Zähmacher, wie beispielsweise diejenigen, welche in US-Pat. Nr. 4,846,905 gelehrt werden; Pigmente; Farbstoffe; Füllstoffe; Schleifkörner, Stabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Antioxidanzien, Fließmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Farbmittel, Bindemittel, Fungizide, Bakterizide, oberflächenaktive Mittel; Glas- und Keramikkügelchen; und verstärkende Materialien, wie beispielsweise Gewebe und Vliese aus organischen und anorganischen Fasern, wie beispielsweise Polyester, Polyimid, Glasfasern und Keramikfasern; und andere Zusatzstoffe, wie sie Durchschnittsfachleuten bekannt sind, können zu den Zusammensetzungen dieser Erfindung zugegeben werden. Diese können in einer Menge zugegeben werden, welche für ihren vorgesehenen Zweck wirksam ist; typischerweise können Mengen von bis zu ungefähr 25 Teilen Zusatz pro Gesamtmasse der Formulierung verwendet werden. Die Zusatzstoffe können die Eigenschaften der grundlegenden Zusammensetzung modifizieren, um eine gewünschte Wirkung zu erhalten. Die gewünschten Eigenschaften werden im Wesentlichen von der vorgesehenen Anwendung des Schaums oder des Schaumgegenstands diktiert. Weiterhin können die Zusatzstoffe reaktionsfähige Komponenten sein, wie beispielsweise Materialien, welche eine reaktionsfähige Hydroxyl-Funktionalität enthalten. Ersatzweise können die Zusatzstoffe auch im Wesentlichen nicht reaktionsfähig sein, wie beispielsweise Füllstoffe, einschließlich sowohl anorganische als auch organische Füllstoffe.

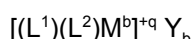
**[0085]** Gegebenenfalls liegt es innerhalb des Schutzzumfangs dieser Erfindung, Fotosensibilisatoren oder Fotobeschleuniger in die strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen einzuschließen. Eine Verwendung von Fotosensibilisatoren oder von Fotobeschleunigern ändert die Wellenlängenempfindlichkeit strahlungsempfindlicher Zusammensetzungen, welche die latenten Katalysatoren dieser Erfindung einsetzen. Dies ist insbesondere vorteilhaft, wenn der latente Katalysator die einfallende Strahlung nicht stark absorbiert. Eine Verwendung eines Fotosensibilisators oder Fotobeschleunigers erhöht die Strahlungsempfindlichkeit, was kürzere Einwirkungszeiten und/oder eine Verwendung weniger leistungsstarker Strahlungsquellen gestattet. Beispiele derartiger Fotosensibilisatoren werden in Tabelle 2-1 des Verweises, S. L. Murov, Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker Inc., N.Y., 27 bis 35 (1973), gegeben und umfassen Pyren, Fluoranthren, Xanthon, Thioxanthon, Benzophenon, Acetophenon, Benzil, Benzoin und Ether aus Benzoin, Chrysen, p-Terphenyl, Acenaphthen, Naphthalin, Phenanthren, Biphenyl, substituierte Derivate der vorstehenden Verbindungen und dergleichen. Falls vorhanden, liegt die Menge Fotosensibilisator oder Fotobeschleuniger, welche in der Praxis der vorliegenden Erfindung verwendet werden, im Allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 10 Masseteilen und vorzugsweise von 0,1 bis 1,0 Masseteilen Fotosensibilisator oder Fotobeschleuniger pro Teil metallorganisches Salz oder Onium-Salz.

#### Aushärten

**[0086]** Das duroplastische Material im Schaum kann zu dem Zeitpunkt ausgehärtet werden, an dem der Schaum angefertigt wird, oder zu einem späteren Zeitpunkt. Das duroplastische Material kann durch bekannte Aushärtungsmittel ausgehärtet werden, wie beispielsweise aktinische Strahlung (z.B. UV-Strahlung, sichtbare Lichtstrahlung oder eine Kombination aus UV-und/oder sichtbarer Lichtstrahlung und Wärme) und Elektronenstrahlstrahlung. Das duroplastische Material kann nicht ausgehärtet belassen, teilweise ausgehärtet oder vollständig ausgehärtet werden. Das duroplastische Material kann auch selektiv ausgehärtet werden, was bedeu-

tet, dass manche Bereiche des Schaums ausgehärtet werden können, während andere nicht ausgehärtet verbleiben. Dies kann erzielt werden, indem die Bereiche, welche nicht ausgehärtet bleiben sollen, vor einer Einwirkung des Aushärtungsmittels maskiert werden, wodurch ein spezifisches Muster von nicht ausgehärtetem und ausgehärtetem (oder teilweise ausgehärtetem) Schaum bereitgestellt wird.

**[0087]** Der Aushärtungsprozess kann kationische Fotoinitiatoren einsetzen. Ein Fotoinitiator kann zu dem duroplastischen Material vor einem Vermischen des duroplastischen mit dem thermoplastischen Material zugegeben werden, oder es kann während des Mischungsprozesses zugegeben werden. Vorteilhafterweise werden die kationischen Fotoinitiatoren im Allgemeinen bei den hohen Verarbeitungs- und/oder Schäumungstemperaturen des Verfahrens der Erfindung nicht aktiviert, was eine Aktivierung der Fotoinitiatoren durch eine nachfolgende Bestrahlung gestattet. Deshalb kann das Duroplastmaterial jederzeit nach einer Produktion der geschäumten Materialien ausgehärtet werden. Geeignete metallorganische Komplexsalze, welche als kationische Initiatoren verwendbar sind, umfassen diejenigen, welche in US-Pat. Nr. 5,059,701 beschrieben sind. Zusätzlich zu denjenigen, welche in den US-Pat. Nr. 5,059,701 und 5,089,536 beschrieben sind, sind die metallorganischen Komplexsalze, welche in EPO Nr. 109,851 beschrieben sind, auch bei der vorliegenden Erfindung verwendbar. Verwendbare metallorganische Komplexsalze, welche bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden, weisen die folgende Formel auf:



wobei

M<sup>p</sup> ein Metall repräsentiert, welches aus der Gruppe ausgewählt ist, welche aus Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe und Co besteht;

b eine ganze Zahl mit einem Wert von 1, 2 oder 3 repräsentiert;

L<sup>1</sup> 1 oder 2 Liganden repräsentiert, welche pi-Elektronen beisteuern und welche gleiche oder verschiedene Liganden sein können, welche aus der Gruppe von substituierten und nicht substituierten eta<sup>3</sup>-Allyl-, eta<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl- und eta<sup>7</sup>-Cycloheptatrienyl- und eta<sup>6</sup>-aromatischen Verbindungen ausgewählt ist, welche aus eta<sup>6</sup>-Benzol und substituierten eta<sup>6</sup>-Benzol-Verbindungen und Verbindungen mit 2 bis 4 kondensierten Ringen ausgewählt sind, welcher jeder in der Lage ist, 3 bis 8 pi-Elektronen zur Valenzschale von M<sup>p</sup> beizusteuern;

L<sup>2</sup> keinen oder 1 bis 3 Liganden repräsentiert, welche eine gerade Anzahl sigma-Elektronen beisteuern und welche gleiche oder verschiedene Liganden sein können, welche aus der Gruppe von Kohlenmonoxid, Nitrosonium, Triphenylphosphin, Triphenylstibin und Derivate des Phosphors, Arsens und Antimons ausgewählt sind, mit der Maßgabe, dass die gesamte elektronische Ladung, welche

M<sup>p</sup> beigesteuert wird, zu einer positiven Nettoestladung von q des Komplexes führt;

q eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2, die Restladung des Komplexkations ist;

Y ein Halogen enthaltendes Komplexanion ist, welches aus BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>5</sub>OH<sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> und CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ausgewählt ist; und

b eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2, die Anzahl erforderlicher Komplexanionen ist, um die Ladung q des Komplexkations zu neutralisieren.

**[0088]** Bevorzugte metallorganische Initiatoren sind die Cyclopentadienyleisenarene (CpFeArene) und vorzugsweise ist SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> das Gegenion. CpFeArene sind bevorzugt, da sie thermisch sehr stabil sind, jedoch exzellente Katalysatoren für eine Fotoinitiation sind.

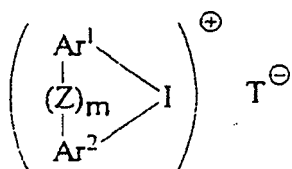
**[0089]** Verwendbare fotochemische, kationische Initiatoren, welche Onium-Salze umfassen, wurde mit der Struktur ET beschrieben, wobei:

E ein organisches Kation ist, welches aus Diazonium-, Iod-, und Sulfonium-Kationen ausgewählt ist, besonders bevorzugt ist E aus Diphenyliodonium, Triphenylsulfonium und Phenylthiophenyldiphenylsulfonium ausgewählt; und

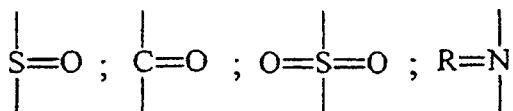
T ein Anion, das Gegenion der Onium-Salze ist, welches diejenigen einschließt, bei welchen T ein organisches Sulfonat oder ein halogeniertes Metall oder Metalloid ist.

**[0090]** Besonders verwendbare kationische Initiatoren können Onium-Salze umfassen, einschließlich Aryldiazonium-Salze, Diaryliodonium-Salze und Triarylsulfonium-Salze, ohne jedoch auf diese begrenzt zu sein. Zusätzliche Beispiele der Onium-Salze sind in US-Pat. Nr. 5,086,086, Spalte 4, Zeilen 29 bis 61 beschrieben.

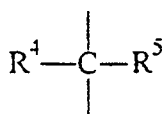
**[0091]** Fotoinitiatoren, welche bei der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, umfassen aromatische Iodonium-Komplexsalze und aromatische Sulfonium-Komplexsalze. Die aromatischen Iodonium-Komplexsalze weisen die folgende Formel auf:



wobei Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> aromatische Gruppen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen sind und aus der Gruppe ausgewählt sind, welche aus Phenyl-, Thienyl-, Furanyl- und Pyrasolyl-Gruppen besteht; Z aus der Gruppe ausgewählt ist, welche aus Sauerstoff, Schwefel,



besteht, wobei R Aryl (mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Phenyl) oder Acyl (mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Acetyl, Benzoyl usw.) eine Kohlenstoff-zu-Kohlenstoff-Bindung oder

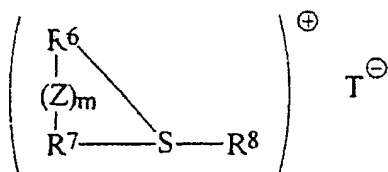


ist, wobei R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, Alkyl-Radikalen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Alkenyl-Radikalen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind;

m null oder 1 ist; und

T<sup>-</sup> vorzugsweise ein Halogen-enthaltendes Komplexanion ist, welches aus Tetrafluorborat, Hexafluorphosphat, Hexafluorarsenat und Hexafluorantimonat ausgewählt ist.

**[0092]** Aromatische Sulfonium-Komplexsalz-Fotoinitiatoren werden durch die folgende Formel beschrieben:



R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> können gleich oder verschieden sein, mit der Maßgabe, dass mindestens eine dieser Gruppen aromatisch ist und dass diese Gruppen aus aromatischen Gruppen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen (beispielsweise substituiertes und nicht substituiertes Phenyl, Thienyl, Furanyl) und Alkyl-Radikalen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt werden können. Der Begriff „Alkyl“, wie er hier verwendet wird, ist so gemeint, dass er substituierte und nicht substituierte Alkyl-Radikale umfasst. Vorzugsweise sind R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> jeweils aromatische Gruppen; und

Z, m und T<sup>-</sup> wie oben stehend definiert sind.

**[0093]** Von den aromatischen Sulfonium-Komplexsalzen, welche für eine Verwendung bei der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind die bevorzugten Salze Triaryl-substituierte Salze, wie beispielsweise Triphenylsulfoniumhexafluorphosphat und Triphenylsulfoniumhexafluorantimonat. Die Triaryl-substituierten Salze sind bevorzugt, da sie thermisch stabiler als die Mono- und Diaryl-substituierten Salze sind.

**[0094]** Der Initiator liegt in einer katalytisch wirksamen Menge vor, und derartige Mengen liegen typischerweise im Bereich von ungefähr 0,01 Teilen bis 5 Teilen und besonders bevorzugt im Bereich von ungefähr 0,025 bis 2 Masseteilen auf der Grundlage von insgesamt 100 Masseteilen Monomer oder Monomermischung. Falls eine Mischung von Initiatoren verwendet wird, ist die Gesamtmenge der Mischung von Initiatoren so, als ob ein einzelner Initiator verwendet würde.

#### Coextrusion

**[0095]** Die Schäume der vorliegenden Erfindung können verwendet werden, um Materialien oder Gegenstände mit zwei oder mehr Schichten anzufertigen. Dies kann durch Coextrudieren des Schaums oder der schaumbildenden Materialien mit Schichten anderer Polymermaterialien durch eine Extrudiererdüse mit einem entsprechenden Feedblock, z.B. einem mehrlagigen Feedblock, oder unter Verwendung einer mehrlagigen Düse

erzielt werden. Es sind mehrlagige Feedblöcke und 3-lagige Düsen verfügbar, beispielsweise von Cloeren Company, Orange, Texas.

**[0096]** Es können viele verschiedene Ausführungsformen mehrlagiger Schäume unter Verwendung der Schäume der vorliegenden Erfindung angefertigt werden. Materialien oder Gegenstände mit mehreren benachbarten Schaumschichten können mit Schaumschichten angefertigt werden, welche gleiche oder verschiedene Materialien umfassen. Der Coextrusionsprozess kann auch verwendet werden, um einen Schaum dieser Erfindung mit anderen Materialtypen zu extrudieren, wie beispielsweise mit ungeschäumten Polymermaterialien. Die Schäume der vorliegenden Erfindung können eine oder mehrere innere und/oder äußere Schicht(en) einer mehrlagigen Konstruktion umfassen. Beispielsweise kann jede zweite Schicht eine Schaumschicht umfassen, oder es können mehrere Schaumschichten einander benachbart sein; es können mehrere Nicht-Schaumschichten einander benachbart sein, oder jede Kombination des Vorangehenden. Jede schäumbare, extrudierbare Mischung kann unter Verwendung des vorstehend beschriebenen kontinuierlichen Verfahrens verarbeitet werden, wobei die verschiedenen Schmelzmischungen unterschiedlichen Eingängen einer mehrlagigen Düse zugeführt werden, welche die Mischungen zusammen in Schichten vor einem Austreten aus der Düse zuführt. Die Schichten können typischerweise auf die gleiche Weise schäumen, wie oben stehend für den kontinuierlichen Prozess beschrieben. Wenn ein mehrlagiger Gegenstand hergestellt wird, ist es bevorzugt, benachbarte Schichten unter Verwendung von Materialien mit ähnlichen Viskositäten auszubilden.

**[0097]** Falls Materialien, welche benachbarte Schichten einer Struktur ausbilden, während einer Verarbeitung auf im Wesentlichen unterschiedliche Temperaturen erwärmt werden, kann eine Düse verwendet werden, welche die unterschiedlichen Materialien bis unmittelbar vor ihrem Austreten aus der Düse thermisch isoliert (z.B. Fig. 4 des US-Pat. Nr. 5,599,602). Dies kann negative Wirkungen einer Berührung von Materialien mit unterschiedlichen Temperaturen, wie beispielsweise ein Schmelzen oder Kollabieren des Schaums oder ein Bewirken einer fortgesetzten Zellenausdehnung vermindern oder eliminieren.

#### Laminierung

**[0098]** Mehrlagige Schaumgegenstände können auch hergestellt werden, indem Polymer- oder Nicht-Polymer-schichten an einem ein- oder mehrlagigen Schaumgegenstand fixiert werden. Diese Schichten können durch Laminierung fixiert werden. Geeignete Laminierungsverfahren umfassen beispielsweise eine Laminierung nach der Herstellung, welche in der Technik wohlbekannt ist; oder eine Extrusionslaminierung, welche in US-Pat. Nr. 5,422,189, Beispiele P1 und P2, beschrieben ist.

**[0099]** Materialien, welche für eine Laminierung geeignet sind, umfassen Sperrschichtmaterialien, wie beispielsweise nicht poröse, halbkristalline Polymere, welche im Allgemeinen für Gase und Flüssigkeiten undurchlässig sind, z.B. halbkristalline Polyolefine; Trennmaterialien, wie beispielsweise Materialien mit geringeren Oberflächenenergien als die Materialien, mit welchen sie in Berührung stehen, z.B. Silikone und Fluorpolymere; gewebte Materialien, wie beispielsweise Baumwollstoffe, Gewebeverstärkungen und Tücher; ungewebte Materialien, wie beispielsweise Polypropylene und Polyester; und druckempfindliche Haftmaterialien, wie beispielsweise Polyacrylat-Copolymere und klebrig gemachte Styrol-Copolymere.

#### Verwendung

**[0100]** Die Schäume der Erfindung können für viele Zwecke verwendet werden, einschließlich als Bandträger, Filme, Fasern, Beschichtungen und als geformte Gegenstände.

**[0101]** Die Schäume der vorliegenden Erfindung sind insbesondere für Verwendungen geeignet, bei welchen Schäume mit variablem Modul wünschenswert sind.

**[0102]** Beispielsweise kann die Flexodruckindustrie vorteilhafterweise Schäume mit variablem Modul einsetzen. Das flexographische Drucken ist ein Verfahren, bei welchem eine bildtragende Elastomerdruckplatte, welche auf einem sich drehenden Stahlzylinder befestigt ist, verwendet wird, um Tinte auf ein Substrat zu übertragen. Der Flexodruck wird ausführlicher erklärt in Flexography: Principles and Practices, herausgegeben von der Foundation of the Flexographic Technical Association, Ronkonkoma, New York (1991).

**[0103]** Die Variablen, welche die Druckqualität beim Flexodruck beeinflussen, umfassen die Plattendicke und Elastizität, die Konfiguration der Presse und die Druckklasse (volle Bereiche vs. Halbtöne beispielsweise). Die elastomere Natur der Platte bedeutet, dass die Qualität des gedruckten Bilds teilweise vom Verfahren abhängt, welches verwendet wird, um die Platte auf dem Zylinder zu befestigen. Typischerweise wird ein doppelseitiges

Klebstoffschaumband verwendet, um die Platte zu befestigen.

**[0104]** Für eine optimale Druckqualität müssen die Kompressionseigenschaften des Schaumbands berücksichtigt werden. Unterschiedliche Flexodruckklassen erfordern unterschiedliche Steifigkeitsgrade der Befestigungsbänder. Für volles Drucken und Schwarz-Weiß-Modus wird ein steifes Befestigungsband bevorzugt. Doppeldrucken, bei welchem sowohl volle als auch Halbton- (oder Punkt-) Druckbereiche auf einer einzelnen Druckplatte kombiniert werden, stellt eine Herausforderung dar.

**[0105]** Die Schäume der vorliegenden Erfindung können eine Lösung für diese Herausforderung bereitstellen. Die Schäume und Schaummaterialien der vorliegenden Erfindung können zu Gegenständen gefertigt werden, welche unterschiedliche Module an unterschiedlichen Orte in oder auf dem Gegenstand aufweisen; sie können in den vollen Druckbereichen oder in Bereichen des Schwarz-Weiß-Modus steif angefertigt werden und in den Punkt- oder Halbton-Druckbereichen weicher belassen werden. Im Ergebnis können die Schäume der vorliegenden Erfindung die Druckqualität einer Doppelplatte gegenüber Ergebnissen verbessern, welche unter Verwendung eines Schaums mit einfachem Modul erhalten werden. Die Schäume der vorliegenden Erfindung wären beispielsweise bei den Flexodruckplatten-Konstruktionen geeignet, welche in den US-Pat. Nr. 5,074,209 und 5,275,102 beschrieben sind.

**[0106]** Die Schäume der Erfindung, welche duroplastisches Material in die thermoplastische Matrix einbeziehen, können mit Klebstoffen, welche darauf beschichtet werden können, verträglicher sein, als es nur thermoplastische Schäume wären. Da sie typischerweise polare Reste umfassen, weisen duroplastische Materialien typischerweise eine höhere Oberflächenenergie auf, als thermoplastische Materialien. Dementsprechend kann duroplastisches Material, welches sich an der Oberfläche der thermoplastischen, kontinuierlichen Phase eines Schaumgegenstands befindet, die Oberflächenenergie, die Polarität oder die Reaktionsfähigkeit des Schaumgegenstands verbessern. Die höhere Oberflächenenergie kann eine erhöhte Benetzung der Oberfläche des Gegenstands gestatten, wenn er mit einem Klebstoff in Kontakt gebracht wird. Klebstoffe können mit dem Matrixmaterial während einer Verarbeitung vermischt werden, oder sie können auf die Oberfläche eines Schaumgegenstands oder -Materials Lösemittelbeschichtet, Schmelz-beschichtet oder coextrudiert werden. Bei vermischten Zusammensetzungen kann ein Einbeziehen eines duroplastischen Materials dabei helfen, den Klebstoff mit der thermoplastischen Matrix bei allen diesen Prozessen aufgrund der Gegenwart beispielsweise polarer Reste sowohl in dem Duroplastmaterial als auch in dem Klebstoff verträglicher zu machen.

**[0107]** Die Schäume der vorliegenden Erfindung können auch für Verkapselungsprozesse verwendbar sein. Eine Verkapselung kann verwendet werden, um ein reaktionsfähiges Material zu isolieren, bis eine Aktivierung gewünscht wird. Dies kann z.B. Konstruktions-Epoxide mit Bedarfshärtung, selektives Auslösen von Klebstoffen, sichere Handhabung potenziell gefährlicher Reaktanten und PSA/Konstruktionshybridklebstoffe gestatten. Beispielsweise können duroplastische Materialien und ihre Aushärtungskatalysatoren in der thermoplastischen Matrix verkapselt werden. Ersatzweise können duroplastische Materialien und Aushärtungskatalysatoren in separaten Schichten einer Konstruktion, beispielsweise durch Coextrudieren oder durch Laminieren thermoplastischer Schichten von dieser, verkapselt werden, um das duroplastische Material und den Aushärtungskatalysator separat zu verkapseln. Es können Druck, Verscherung, Schleifung oder andere Mittel nachfolgend verwendet werden, um ein Vermischen des Duroplastmaterials und des Aushärtungskatalysators zu bewirken. Die verkapselten Materialien können reine Duroplastmaterialien oder Duroplastmaterialien-tragende Materialien sein, welche mit den Duroplastmaterialien mischbar sind. Andere Beispiele der Verwendung von Mikrokapseln in verschiedenen Materialien können in Microcapsule Processing Technology, von Asaji Kondo, herausgegeben von Marcel Dekker, Inc., New York (1979) gefunden werden.

#### BEISPIELE

**[0108]** Diese Erfindung kann auf dem Wege der folgenden Beispiele illustriert werden.

Prüfverfahren

Dichte

Verfahren 1

**[0109]** Die Dichte von Schaummaterialien wurde bei 25 °C in entionisiertem Wasser gemäß dem Verfahren der ASTM D792-86 gemessen. Es wurden Proben in Stücke von 1,27 × 2,54 cm geschnitten, auf einer Feinwaage METTLER AG245 (Mettler-Toledo, Inc., Hightstown, NJ) gewogen und unter Wasser angeordnet. Die

Masse des verdrängten Wassers wurde unter Verwendung der Dichtemessvorrichtung gemessen.

#### Verfahren 2

**[0110]** Die Schaumdichte wurde in bestimmten Fällen auch durch Ausstanzen von Kreisflächen mit 8 mm Durchmesser aus den Rohproben, durch Messen der Schaumdicke mit einer Mikrometerschraube, durch Wiegen der individuellen Proben und durch Berechnen einer durchschnittlichen Dichte auf der Grundlage der berechneten Volumen der Proben gemessen. Es wurde ein Minimum von drei Proben pro Beschaffenheit verwendet. Die durch dieses Verfahren erhaltenen Ergebnisse wurden unter Verwendung von Proben aus EVA-Schäumen kalibriert, welche im Handel als Schäume mit 96 und 192 Kg/m<sup>3</sup> von Sentinel Products Co., Hyannis, MA, erhältlich sind.

#### Kompressionsmodul

**[0111]** Der Kompressionsmodul (E') (das Verhältnis der Druckkraft, welche auf eine Substanz pro Flächeneinheit einwirkt, zu der Volumenänderung der Substanz pro Volumeneinheit) wurde gemessen und berechnet unter Verwendung eines Rheometrics Solids Analyzer II, welcher mit einem Software-Paket RHEOMETRICS ORCHESTRATOR (Rheometric Scientific, Piscataway, NJ) ausgerüstet war und im Parallelplatten-Kompressionsmodus betrieben wurde. Die Schaumproben wurden durch Abwischen mit Methylethylketon als Lösemittel, um Spuren flüssigen Epoxid-Harzes von der Oberfläche zu entfernen, dann durch Laminieren von Schaumscheiben mit 8 mm Durchmesser unter Verwendung eines Laminierungsklebstoffs 467MP (erhältlich von 3M, St. Paul, MN), um eine minimale Probendicke von 8 mm zu erhalten, hergestellt.

**[0112]** Es wurden Messungen der Kraft vs. Verschiebungsantwort der verschiedenen Schäume nach einer Einwirkung einer konstanten statischen Vorlast von 100 g auf die Probe ausgeführt. Die Messungen wurden unter dynamischen Bedingungen durch Betreiben des Instruments im „Dynamic Strain Frequency Sweep Mode“ aufgenommen. Die Software berechnete die Werte von E' auf der Grundlage der Eingangsdaten. Bei den statischen Kompressionsprüfungen wurde der angegebene durchschnittliche Wert für E' aus der Steigung der Linie im linearen Abschnitt der Antwortkurve durch Mittelwertbildung der Werte der ersten 10 Datenpunkte berechnet, welche durch das Instrument aufgezeichnet wurden.

#### Chargen-Verarbeitung

**[0113]** Die nachfolgenden Beispiele wurden in einer 50 ml-Edelstahlsichtzelle hergestellt, welche mit Saphir-Fenstern, mit einem magnetischen Rührwerk und gegebenenfalls mit einer zusätzlichen Druckhandhabungseinrichtung ausgerüstet war, um verschiedene Materialien unter hohem Druck zuzugeben. Die Zelle wurde durch ein elektrisches Element extern erwärmt. Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement überwacht, welches mit einem Temperaturregler verbunden war.

#### Beispiel 1. Epoxid – Polypropylen-Filme

**[0114]** Sechs Proben Polypropylen-Film (DS7C50 Polypropylen, Union Carbide Corp., Danbury, CT), welche jede 0,6 cm × 15 cm × 0,25 mm maß und insgesamt 1,242 g wogen, wurden in einem 50-ml-Reaktionsbehälter mit 0,52 g 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (ERL 4221, Union Carbide Corp., Danbury, CT) und 2 Masse-% Ar<sub>3</sub>SSbF<sub>6</sub>-Fotoinitiator (hergestellt, wie in US-Patent Nr. 4,173,476, Beispiel 1, beschrieben) auf der Grundlage der Masse des ERL 4221 angeordnet. Der Behälter wurde verschlossen und mit Kohlendioxid gefüllt, wonach sich die Proben bei 155 °C und 260 kg/cm<sup>2</sup> (3700 psig) für ein Stunde ins Gleichgewicht setzten. Der Behälter wurde dann auf 50 °C über eine Zeitdauer von 10 Minuten bei einer begleitenden Druckreduktion abgekühlt und dann für 30 Minuten bei 50 °C gehalten. Schließlich wurde der Behälter auf 41 °C abgekühlt, wobei eine Druckreduktion auf 204 kg/cm<sup>2</sup> (2900 psig) bewirkt wurde. Nachdem das Kohlendioxid entlüftet war, verblieben die Proben für 12 Stunden bei 23 °C, dann wurden sie aus dem Behälter als ein einzelner, undurchsichtiger, verschmolzener Streifen entnommen, welcher 1,52 g wog.

#### Beispiel 2. Epoxid – Polypropylen-Filme

**[0115]** Sechs Proben Polypropylen-Film wurden behandelt, wie in Beispiel 1 beschrieben, außer dass durch Halten des Reaktionsbehälters bei 140 °C die Streifen nicht verschmolzen. Nach einer Stunde bei dieser Temperatur wurde der Behälter auf 40 °C abgekühlt, was eine Druckreduktion auf 204 kg/cm<sup>2</sup> (2900 psig) bewirkte. Die Proben wurden für ungefähr 20 Minuten bei diesen Bedingungen gehalten. Nach dem Entlüften des Behälters wurden die sechs undurchsichtigen weißen Streifen entfernt, und überschüssiges Epoxid-Harz wurde

mit einem sauberen Vliestuch (KIMWIPES, Kimberly Clark Corp., Roswell, GA) weggewischt. Die Streifen wurden dann unter zwei ultravioletten Aushärtungsglühbirnen BL350 (Osram Sylvania, Inc., Danvers, MA) angeordnet und für 5 Minuten bei einem Abstand von 2,5 cm von der Probe einer Bestrahlung ausgesetzt, um eine Dosis von 1,5 mJ/cm<sup>2</sup> zu erzeugen.

**[0116]** Die dynamischen mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Streifen wurden unter Verwendung eines Seiko Instruments DMA 200 Rheometer (Seiko Instruments, Torrance, CA) gemessen, welches mit einer Zugprobenhalterung ausgerüstet war. Die Proben wurden von -60 bis 200 °C bei 2 °C/Minute und 1 Hz geprüft. Der Abstand zwischen den Klemmbacken betrug 20 mm. Der Zugspeichermodul der ausgehärteten Materialien erwies sich als größer als der der anfänglichen Polypropylen-Streifen. Eine Zugmodulprüfung wurde an vier Proben durchgeführt, welche mit dem gleichen Polypropylen-Material angefertigt wurden: (1) ein ausgehärteter Schaum der vorliegenden Erfindung, (2) ein nicht ausgehärteter Schaum der vorliegenden Erfindung, (3) ein bestrahlter, thermoplastischer Schaum, welcher kein duroplastisches Material enthielt, und (4) (Kontrollprobe) ein bestrahlter, ungeschäumter Polymerfilm, welcher kein Duroplastmaterial enthielt. Die Daten zeigten, dass der ausgehärtete Schaum und der Kontrollfilm vergleichbare Zugmodule aufwiesen. Dies demonstriert, dass die vorliegende Erfindung Materialien bereitstellen kann, welche genauso stark wie ein Polymerfilm sind, jedoch eine geringere Dichte aufweisen. Die Daten zeigten weiterhin, dass der ausgehärtete Schaum der Erfindung und der Kontrollfilm einen höheren Zugmodul aufwiesen, als der nicht ausgehärtete Schaum der Erfindung (bei 23 °C ungefähr zweimal höher, mit größeren Unterschieden bei Temperaturen bis zu ungefähr 160 °C). Dies demonstriert, dass das Polymermaterial gemäß der vorliegenden Erfindung plastifiziert werden kann, so dass es leichter zu verarbeiten ist, dann jedoch zu einer Verwendung derartig ausgehärtet werden kann, dass es genauso stark ist wie ein ungeschäumter Film. Die Daten zeigen auch, dass der ausgehärtete Schaum der vorliegenden Erfindung einen höheren Zugmodul aufwies, als ein ausgehärteter Schaum, welcher kein duroplastisches Material enthielt (bei 23 °C ungefähr einmal höher, mit größeren Unterschieden bei Temperaturen bis zu ungefähr 160 °C).

**[0117]** Die [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) sind REM-Mikrografien des ausgehärteten Schaums (Probe (1)) dieses Beispiels. Die heller gefärbten Klumpen innerhalb der Hohlräume sind Epoxid, und die heller gefärbten Regionen in der Matrix sind kleine Epoxid-Domänen.

#### Beispiel 3. Chemisches Treibmittel

**[0118]** Eine Mischung aus Polyethylen-Thermoplastmaterial geringer Dichte (LDPE, TENITE 1550P, Eastman Chemical Co., Kingsport, TN) und cycloaliphatischem Epoxid-Harz (ERL-4221, Union Carbide Corp., Danbury, CT) wurde durch Erwärmen und Rühren von 90 Masseteilen LDPE in einem Gegenlaufvermischer Brabender PLASTICORD Modell EPL-V5501 (C. W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, NJ) bei 60 U/min für fünf Minuten bei 175 °C, dann durch Hinzufügen von 10 Masseteilen des Epoxids unter für fünf Minuten fortgesetztem Rühren und Erwärmen hergestellt. Der Vermischer war gegenüber dem Atmosphärendruck offen. Es wurde ein thermisches Treibmittel, p,p'-Oxy-bis-benzolsulfonylhydrazin (OBSh, CELOGEN OT, Uniroyal Chemical Co., Inc., Middlebury, CT), mit 5 Masse-% auf der Grundlage der Gesamtmasse des Polyethylens plus Epoxid zugegeben, und die Mischung wurde nach einer zusätzlichen Minute Rühren und Erwärmen entfernt. Ein Teil der Mischung wurde in einer Hydraulikpresse Modell 2759-248 (Carver Inc., Wabash, IN) angeordnet, und dem Material wurde gestattet, zu schäumen und sich durch die Lücke um die Kanten der Pressplatten herum auszudehnen. Das resultierende Schaummaterial war ungefähr 1 mm dick und zeigte eine Dichte zwischen 288 und 720 kg/m<sup>3</sup>, wie durch Verfahren 1 bestimmt.

#### Kontinuierliche Verarbeitung

#### Beispiel 4. Physikalisches Treibmittel

**[0119]** Es wurden geschäumte Materialien durch eine Extrusion von Mischungen, welche Kohlendioxid enthielten, in einem konischen Doppelschneckenextrudierer mit einem Durchmesser vorne von 20 mm und einem Durchmesser hinten von 31,8 mm und mit einer wirksamen Zylinderlänge von 300 mm hergestellt, welcher mit Intensivmischschrauben ausgerüstet war und 4 Erwärmungszonen aufwies (Modell Rheomex TW100, mit Mischschraube Modell-Nr. 557-2212, Haake, Inc., Paramus, NJ). Die Temperaturen der Zonen 1 bis 4 betragen ungefähr 380 °C, 395 °C, 400 °C und 400 °C. Es wurde eine vermaschende, gegenläufige Schraubenausrichtung verwendet. Die Schraubengeschwindigkeit wurde auf 100 U/min eingestellt. Thermoplastischer Schrot, welcher ein Polyethylen hoher Dichte (HDPE 25455, Dow Chemical Company, Midland, MI) umfasste, wurde in Zone 1 des Extrudierers mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 60 Gramm pro Minute eingespeist. Bei Zone 2 wurde flüssiges CO<sub>2</sub> über eine Dosierkolbenpumpe mit einem Doppelkopf (Modell AA-100-S, Eldex

Laboratories, Inc., Napa, CA) aus einem Zylinder (mit einem Überdruck von 5516 kPa (800 psi)) injiziert. Es wurde darauf geachtet, dass eine Schmelzdichtung zwischen der Schroteinspeisung und dem Gaseinlass ausgebildet wurde. Ein Katalysator, welcher Triarylsulfoniumantimonat-Pulver R-23164 umfasste, wurde für fünfzehn Minuten in einem Rührkessel bei 80 °C in einem aromatischen Epoxid vorgelöst (mit einer Konzentration von 2 Masse-% des Epoxids), welches als EPON 828 von Shell Chemical Company, Houston, TX, erhältlich ist. Die Epoxid/Katalysator-Mischung wurde als eine Flüssigkeit dem Gaseinlass nachgeschaltet mit einer Zenith-Pumpe (Modell HPB 4740, Parker Hannifin Corporation, Stanford, CT) bei einer Einstellung von 4 U/min injiziert, wobei eine Epoxid-Konzentration von ungefähr 1,3 Masseprozent bereitgestellt wurde. Der Betriebsdruck in dem Extrudierer und in der Düse betrug ungefähr 21 kg/cm<sup>2</sup> (300 psi). Die Mischung wurde durch die Düse auf ein Gussrad extrudiert. Die Mischung schäumte, als sie dem Umgebungsdruck und der Umgebungstemperatur ausgesetzt wurde. Das Gussrad wurde bei 75 °C gehalten, welches ein Teil einer Univex-Entnahmeeinheit (Modell SFR100, Option C, C. W. Brabender Instruments Incorporated, South Hackensack, NJ) war, welche zum Sammeln des geschäumten Films verwendet wurde. Die Entnahmeeinheit umfasste verchromte Edelstahlwalzen mit Kanälen für eine Flüssigkeitsheizung oder -Kühlung und mit einstellbarem Spalt und einstellbarer Spannung. Die Modelloption C war für hohe Drehmomentbedingungen bei geringen U/min (0,25 bis 13 U/min) geeignet. Nachdem es extrudiert war und nachdem die Schäume vollständig ausgebildet waren, d.h. das Zellwachstum aufgehört hatte, wurde das duroplastische Material in den Schäumen ausgehärtet. Ein Ultraviolett-Aushärten wurde unter Verwendung von zwei Glühbirnen BL350 (Osram Sylvania, Inc., Danvers, MA) durchgeführt. Die gesamte Strahlungsdosis pro Seite der extrudierten Proben betrug 1,5 Joule pro Quadratzentimeter. Die Proben wurden dann für 30 Minuten bei 75 °C in einem Ofen angeordnet, um die Aushärtung zu beenden. Die Proben waren 0,53 bis 0,58 mm dick.

**[0120]** **Fig. 3** zeigt eine REM eines Schaums, welcher durch dieses Verfahren angefertigt wurde. Die hell gefärbten Punkte (ungefähr 0,1 µm Durchmesser) sind Epoxid, welches in dem thermoplastischen Material mitgeschleppt wurde. Es ist auch ersichtlich, dass manche der Zellhohlräume leicht mit Epoxid beschichtet sind. Die hell gefärbte, miteinander verbundene, netzähnliche Struktur ist Teil des Epoxid-reichen, thermoplastischen Matrixmaterials.

#### Beispiel 5. Physikalisches Treibmittel

**[0121]** Es wurden geschäumte Materialien durch Extrusion von Mischungen, welche Kohlendioxid enthielten, in einem Doppelschneckenextrudierer mit 30 mm Durchmesser mit einem Verhältnis Länge zu Durchmesser von 37 : 1, welcher mit gleichlaufenden Schrauben und 12 Erwärmungszonen ausgerüstet war, (Modell ZSK-30, Werner & Pfleiderer Corp., Ramsey, NJ) hergestellt. Das Temperaturprofil des Extrudierers war: Zone 1, 149 °C; und Zone 3 bis 12, 177 °C. Die Düsenspeisung betrug ungefähr 191 °C. Es wurde eine hochintensive Mischschraubenkonfiguration verwendet, welche in den Zonen 2, 4, 6 und 8 Vorwärtsknetblöcke umfasste, mit Vorwärtsfördererelementen in den verbleibenden Zonen. Die Schraubengeschwindigkeit wurde auf 222 U/min eingestellt. Thermoplastischer Schrot wurde unter Verwendung einer K-Tron-Schraubenzuführung (K-Tron America, Pitman, NJ) mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 75,6 g/min in die Zone 1 eingespeist. CO<sub>2</sub> wurde mit ungefähr 8,5 g/min in die Zone 5 dosiert, um eine Plastifizierung des thermoplastischen Materials vor der Einführung des Epoxids zu befördern, und Epoxid wurde unter Verwendung einer Zenith-Pumpe (Parker Hannifin Corp., Sanford, NC) bei einem Druck von 136 kg/cm<sup>2</sup> (1947 psig) in die Zone 7 dosiert. Der Betriebsdruck in dem Extrudierer betrug 168 kg/cm<sup>2</sup> (2405 psig). Eine zweite Zenith-Schmelzpumpe erhielt einen konstanten Fluss von 4,5 kg/h der Schmelzmischung zu einer 15-cm-breiten Filmdüse aufrecht, welche mit dem Extrudierer durch einen 1,2-m-Ansatzschlauch verbunden war. Das Material schäumte beim Verlassen der Düse und wurde dem Umgebungsdruck und der Umgebungstemperatur ausgesetzt. Das aus der Düse austretende Material wurde auf einen Plasma-geätzten Nickel-Chrom-Edelstahlgießzylinder gegossen, welcher sich mit einer Geschwindigkeit drehte, welche gleich der Ausgabegeschwindigkeit der extrudierten Bahn war. Die Materialdicke betrug ungefähr 0,82 bis 1,03 mm und wurde aufrechterhalten, indem das Schaummaterial durch eine Lücke oder einen „Walzenspalt“ von 6 mm zwischen dem Gießzylinder und einer Klemmwalze aus Silikon Gummi durchgeführt wurde.

**[0122]** Die Schäume dieses Beispiels umfassten cycloaliphatisches Epoxid (ERL-4221, Union Carbide Corp., Danbury, CT) mit 2 Masse-%, auf der Grundlage des Epoxids, Ar<sub>3</sub>SSbF<sub>6</sub>-Fotoinitiator (3M, St. Paul, MN) und TENITE 1550 Polypropylen (Eastman Chemical Co., Kingsport, TN). Der Masse-%-Wert des Epoxids basiert auf der Gesamtmasse des Epoxids plus Polypropylen. Die geschäumten Materialien wurden unter Verwendung einer Flexo-Belichtungseinheit Modell 250 (Kelleigh Corp., Middlesex, NJ) mit einer maximalen Ausgangsenergie von 80 mW/cm<sup>2</sup> bei einer Wellenlänge von 370 nm und einer Einwirkungsdauer von 15 Minuten fotoausgehärtet. Die Proben wurden dann für eine Stunde bei 80 °C thermisch nachgehärtet. Die Eigenschaften ausgehärteter Schäume, welche verschiedene Mengen Epoxid-Harz enthielten, werden in Tabelle 1 ge-

zeigt. Die Dichte der Schaumproben wurde durch Verfahren 2 bestimmt.

TABELLE 1

Masse-% Epoxid, nominell	Dichte (Kg/m <sup>3</sup> )	Kompressionsmodul (10 <sup>5</sup> Pa)	
		nicht ausgehärtet	ausgehärtet
0	530		entfällt
5	547	4,21	5,28
10	650	8,18	12,6
15	704	14,2	13,8
18	715	14,5	14,0
18*	515	12,4	23,3

\* Klemmwalzenspalt auf 1,0 mm eingestellt

**[0123]** Die Daten der Tabelle 1 zeigen, dass ein Aushärten der duroplastischen Komponente des Hybrid-schaummaterials den Kompressionsmodul des Schaums erhöhen kann. Die Daten in Tabelle 1 zeigen an, dass mit Erhöhen des Masse-%-Werts Epoxid der Kompressionsmodul des ausgehärteten und des nicht ausgehärteten Schaummaterials erhöht wurde. Zusätzlich erhöhte sich der Kompressionsmodul für ein ausgehärtetes Schaummaterial relativ zu seinem nicht ausgehärteten Kompressionsmodul, bis ein Masse-%-Wert an Epoxid erreicht wurde, bei welchem die Kompressionsmodule des nicht ausgehärteten und des ausgehärteten Materials ungefähr gleich blieben. Dies lag wahrscheinlich an der Verteilung des duroplastischen Materials in der thermoplastischen Matrix, am Grad der Verträglichkeit der beiden Komponenten und an der Zellengröße des Schaums. Die Verteilung des Epoxid-Harzes in dem Schaum wurde auch durch das Löslichkeitsprofil des Harzes im überkritischen CO<sub>2</sub> beeinflusst. Eine Entwicklung von Schaumeigenschaften ist auch vom Schäumungsprozess abhängig, wie durch die Differenz der Eigenschaften zwischen den beiden Schäumen in der Tabelle, welche 18 Masse-% Epoxid-Harz umfassten, gezeigt wird, bei welchen der einzige Prozessunterschied der Klemmwalzenspalt nach dem Düsenaustritt des Materials war.

#### Beispiel 6. Chemisches Treibmittel

**[0124]** Polyethylen-Thermoplastmaterial geringer Dichte (LDPE, TENITE 1550P) und 15 Masse-% (auf der Grundlage der Gesamtmasse Polyethylen plus Epoxid) eines modifizierten chemischen Treibmittels, Azodicarbamid (CELOGEN 754, Uniroyal Chemical Co., Inc., Middlebury, CT), wurden vor einer Zugabe zu einem Extrudierer vermischt. Eine Mischung aus cycloaliphatischem Epoxid-Harz (ERL-4221) und 1 Masse-%, auf der Grundlage der Epoxid-Masse, kationischer Fotoinitiator (Ar<sub>3</sub>SSbF<sub>6</sub>) wurde unter Verwendung einer Zenith-Pumpe an einem Anschluss in den Extrudierer gepumpt, welcher dem Anschluss zum Einführen des Thermoplastmaterials nachgeschaltet war.

**[0125]** Im Allgemeinen wurden die geschäumten Folien, wie in Beispiel 5 beschrieben, bei einer Dicke von 0,25 mm extrudiert, außer dass der Betriebsdruck des Extrudiererszylinders 42 kg/cm<sup>2</sup> (605 psig) betrug; das Temperaturprofil des Extrudierers war: Zone 1, 138 °C; Zone 3, 143 °C; Zone 5, 138 °C; Zone 7, 127 °C; Zone 9, 116 °C; und Zone 11, 104 °C. Die geschäumten Materialien wurden unter Verwendung einer Flexo-Belichtungseinheit Modell 250 (Kelleigh Corp., Middlesex, NJ) fotoausgehärtet, wie in Beispiel 5 beschrieben. Die nicht ausgehärteten und ausgehärteten Schäume zeigten die Eigenschaften, welche in Tabelle 2 gezeigt werden.

TABELLE 2

Masse-% Epoxid, nominell	Dichte (Kg/m <sup>3</sup> )	Kompressionsmodul (10 <sup>5</sup> Pa)	
		nicht ausgehärtet	ausgehärtet
0	352	1,23	entfällt
15	608	6,72	5,67

**[0126]** Tabelle 2 zeigt, dass die Einführung eines Epoxid-Harzes geringer Viskosität in das System unter Verwendung des Azodicarbamid-Treibmittels zu der Bildung eines dichteren Schaums führte. Eine Aushärtung des Schaums führte zu einem leichten Abfall des Moduls, wenn er unter den in Beispiel 5 beschriebenen Bedingungen gemessen wurde.

#### Beispiel 7. Mehrlagige Schaumkonstruktionen

**[0127]** Mehrlagige Schaumkonstruktionen wurden im Allgemeinen, wie in Beispiel 5 beschrieben, hergestellt, außer dass eine dreilagige Extrusionsdüse (erhältlich von Cloeren Co., Orange, TX) verwendet wurde, um nicht geschäumte Oberflächenschichten verschiedener Zusammensetzungen auf einem geschäumten Kern zu extrudieren. Der Betriebsdruck des Extrudierers betrug ungefähr 78 kg/cm<sup>2</sup> (1110 psig). Das Temperaturprofil des Extrudierers war Zone 1, 121 °C; Zone 3, 149 °C und Zone 5 bis 12, 177 °C. Der in Beispiel 5 beschriebene Doppelschneckenextrudierer wurde verwendet, um die Mittenöffnung der Düse zu versorgen. Es wurden geschrotete thermoplastische Harze in die obere und in die untere Öffnung der dreilagigen Düse über ein Paar Einschneckenextrudierer (Killion Extruders, Cedar Grove, NJ) eingespeist. Wenn die Außenschichtmaterialien nicht fest waren, wenn sie in den Extrudierer eingespeist wurden, wurden die Einschneckenextrudierer unter Verwendung einer zusätzlichen Schneckenführung (Bonnot Company, Uniontown, OH) versorgt. Die Zusammensetzung und die Dichte der resultierenden geschäumten Verbundmaterialien werden in Tabelle 3 gezeigt. Die obere und die untere Schicht des mehrlagigen Aufbaus waren jeweils ungefähr 0,037 mm dick. Die Dicke der Mittenschicht lag im Bereich von ungefähr 1,1 bis 2,1 mm. Die Proben wurden gemäß dem in Beispiel 5 beschriebenen Verfahren ausgehärtet. In der Tabelle:

enthalten alle Formulierungen Epoxid ERL-4221 mit 2 Masse-% (auf der Grundlage des Epoxid-Harzes) Ar<sub>3</sub>SSbF<sub>6</sub>-Fotoinitiator;  
 ist PE = TENITE 1550P LDPE;  
 ist EVA = ELVAX 260 Ethylvinylacetat (DuPont Chemical Co., Wilmington, DE);  
 ist C8 = Polyocten (3M, St. Paul, MN);  
 ist FC430 = nicht ionischer, fluoraliphatischer Polymerester (3M, St. Paul, MN), ein Verträglichkeitsvermittler;  
 ist Poly THF 250 = Polytetramethylenetherglykol im Molekularmassenbereich von ungefähr 200 bis 4000 (BASF, Parsippany, NJ), ein Verträglichkeitsvermittler.

TABELLE 3

Schichtenkonstruktion			Dichte (Kg/m <sup>3</sup> )	Kompressionsmodul (10 <sup>6</sup> Pa)		
Oben	Mitte	Unten		nicht ausgehärtet	ausgehärtet	
	Masse-% Epoxid, nominel 1	Thermoplast- material				
PE	0	PE	PE	638	entfällt	
PE	5	PE	PE	627		
PE	15	PE	PE	-		
PE	20	PE	PE	779	12,8	15,5
PE	20	PE	PE	755		
PE	20	PE	PE	826	12,7	9,28
PE	30	PE	PE	819		
PE	20	PE	EVA	853	19,9	13,7
PE	10	PE + 3 Masse-% FC430	EVA	782		
PE	20	PE + 3 Masse-% FC430	EVA	826	0,89	2,86
PE	20	90/10 PE/EVA + 3 Masse-% FC430	EVA	827	0,95	1,29
PE	10	90/10 PE/EVA	C8	738	13,4	20,2
PE	20	90/10 PE/EVA	C8	834		
EVA	10	90/10 PE/EVA + 30 Masse-% THF250	EVA	786	1,14	3,63
EVA	20	90/10 PE/EVA + 30 Masse-% THF250	EVA	682	12,1	48,1

**[0128]** Eine Messung der Kraft vs. Durchbiegung für ausgehärtete und nicht ausgehärtete mehrlagige Schaummaterialien wurde ausgeführt, indem einzelne ausgestanzte Scheiben der Schaumproben mit 8 mm Durchmesser zusammenlaminiert wurden, um mindestens 8 mm hohe Stapel auszubilden. Ausgewählte nicht ausgehärtete Schäume und Schäume, welche, wie in Beispiel 5 beschrieben, ausgehärtet und geprüft wurden, zeigten die in Tabelle 3 gezeigten Eigenschaften. Nicht für alle Proben, welche in Tabelle 3 aufgeführt sind, wurde der Kompressionsmodul geprüft.

**[0129]** Ein Vergleich der Daten in Tabelle 1 und in Tabelle 3 zeigt, dass unter Verwendung mehrlagiger Konstruktionen Schäume höherer Dichte erhalten wurden, als bei einlagigen Konstruktionen. Die Verwendung von Verträglichkeitsvermittlern in den duroplastischen/thermoplastischen Schäumen verbessert die Wirkung der duroplastischen Aushärtung auf den Kompressionsmodul.

#### Beispiel 8. Qualitätsbewertung beim Flexodruck

**[0130]** Die Wirkung der verschiedenen Moduleigenschaften der Schäume auf die Druckqualität beim Flexodruck wurde durch ihre Verwendung als Befestigungsmaterialien unter Flexodruckplatten bei einem Druckversuch beurteilt. Der Polyethylen-Epoxid-Schaum (18\* Masse-% Epoxid aus Beispiel 5, Tabelle 1) wurde mit Me-

thylethylketon als Lösemittel abgewischt, um Spuren flüssigen Epoxid-Harzes von der Oberfläche zu entfernen, und dann auf eine gleichmäßige Dicke von 0,46 mm geschliffen. Dieser Schaum wurde dann gemäß dem Verfahren des Beispiels 5 ausgehärtet, außer dass die Einwirkungsdauer 12 Minuten betrug und keine thermische Nachhärtung verwendet wurde. Das Bild auf dem Schaum wurde angefertigt, indem ein Fotonegativ oben auf dem Schaum überlagert wurde und durch das Negativ bestrahlt wurde. Das Negativ bezog verschiedene Prüfmuster ein, welche gewöhnlich in der Flexodruckindustrie verwendet werden, um die Druckqualität zu beurteilen. Diese Merkmale umfassten deutlich erkennbare volle und Halbton-Druckbereiche. Es wurden Bezugsmarkierungen auf dem Schaummaterial zum Zeitpunkt der Bildgebung angebracht, um die Orientierung des Negativs anzuzeigen, da nach der Bestrahlung kein sichtbares Bild auf dem Schaum erschien. Das gleiche Negativ wurde zur Belichtung auf den Fotopolymer-Druckplatten verwendet, welche bei den Druckversuchen verwendet wurden.

**[0131]** Die verwendeten Druckplatten waren Fotopolymerplatten CYREL EXL (erhältlich von E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, DE), welche gemäß den Anweisungen des Herstellers belichtet und entwickelt wurden. Die Platten waren 1,7 mm dick.

**[0132]** Ein Acrylat-Transferband (Klebstoff Kat.-Nr. 465, erhältlich von 3M, St. Paul, MN) mit einer nominellen Dicke von 0,05 mm wurde auf jede Fläche des geschliffenen Schaums geklebt, um ein doppelseitiges Band mit einer nominellen Dicke von 0,56 mm zu ergeben. Dieses belichtete Band wurde verwendet, um die Fotopolymerplatte, welche das entsprechende Bild trug, derartig zu befestigen, dass die ausgehärteten Bereiche der Platte den vollen Farbabschnitten der Prüfbilder entsprachen. Eine nicht ausgehärtete, nicht belichtete Kontrollprobe des gleichen Schaummaterials mit 18\* Masse-% Epoxid wurde unter einer zweiten Druckplatte befestigt, welche das gleiche Muster trug. Zwei herkömmliche Flexodruck-Befestigungsbänder aus thermoplastischem Schaum mit festem Modul und ein festes Vinylband (CUSHION MOUNT 1020 und 1120 und 412DL festes Vinylband, erhältlich von 3M, St. Paul, MN) wurden auch auf der Druckpresse für einen Vergleich mit den Prüfplatten verwendet, welche die gleichen Prüfmuster trugen. Messungen des dynamischen Kompressionsmoduls wurden unter Verwendung des RSA II aus den Testdrucksubstraten angefertigt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4 gezeigt.

TABELLE 4

<b>Frequenz</b>	<b>nicht ausgehärtetes Epoxid, 18 Masse-%</b>	<b>ausgehärtetes Epoxid, 18 Masse-%</b>	<b>Band 1020</b>	<b>Band 1120</b>
(Hz)	(10 <sup>5</sup> Pa)	(10 <sup>5</sup> Pa)	(10 <sup>5</sup> Pa)	(10 <sup>5</sup> Pa)
0,1	7,12	25,6	7,96	4,73
0,15849	7,50	26,6	8,68	4,53
0,25119	7,90	27,7	8,79	4,47
0,3981	8,23	28,5	8,96	4,58
0,63095	8,91	29,7	9,49	4,76
0,99998	9,67	30,9	9,78	4,94
1,58487	10,5	32,1	10,1	5,13
2,51186	11,4	33,3	10,5	5,31
3,98105	12,4	34,8	10,8	5,53
6,30962	13,6	35,9	11,2	5,68
10,0002	14,9	37,4	11,6	5,99

15,9	16,4	38,8	12,2	6,23
------	------	------	------	------

**[0133]** Diese dynamischen Messungen zeigten, dass das ausgehärtete Schaummaterial der Erfindung mit 18 Masse-% Epoxid deutlich steifer war, als das nicht ausgehärtete Material und als die beiden kommerziellen thermoplastischen Schaumbänder, und zu erwarten wäre, dass es bessere volle Bilder druckt, wenn es ausgehärtet ist, als die thermoplastischen Schäume. Zusätzlich liegt das nicht ausgehärtete Material nahe am Modulwert des Bands CUSHION MOUNT 1020, so dass in Bereichen, in welchen der Schaum nicht ausgehärtet belassen wurde, gute Halbton-Bilder erhältlich sein sollten.

**[0134]** Die Platten- und Band-Kombinationen wurden verwendet, um Prüfbilder auf weißem Polyethylen-Film zu drucken, welcher durchlaufend auf eine Oberflächenenergie von 41 bis 42 dyn/cm<sup>2</sup> Korona-behandelt wurde. Es wurde eine Magenta-Flexodrucktinte auf Wasserbasis, WBJ-26865 AQUAZELL Prozess Red (erhältlich von Progressive Ink Co., Neenah, WI), für alle Prüfungen verwendet. Es wurde eine Breitbahn-Gegendruck-Flexodruckpresse, Carint Modell S12, hergestellt von Carraro Graphic Equipment, Inc., Mailand, Italien, verwendet, um alle Druckproben herzustellen.

**[0135]** Eine Beurteilung der Druckqualität des belichteten Schaums mit variablem Modul wurde durch Messung der Dichte der vollen Tinte (SID) in den vollfarbig gedruckten Bereichen des Prüfbilds ausgeführt. Die SID wurde unter Verwendung eines Densitometers Gretag D186 (erhältlich von Gretag AG, Zürich, Schweiz) gemessen, welches gemäß den Anweisungen des Herstellers für Magenta-Tinte kalibriert wurde. Die SID-Werte wurden an den gleichen drei Punkten auf zehn Proben jedes Druckzustands abgelesen, um einen Durchschnittswert zu ermitteln. Die SID wurde über einen Geschwindigkeitsbereich von 122, 183 und 244 m/min und bei drei unterschiedlichen Andruckpegeln auf der Presse gemessen („Kiss“ (d.h. der niedrigste Andruckpegel, welcher ein vollständiges Abbild der Platte ergibt), 0,05 mm und 0,1 mm).

**[0136]** Typische weiche Befestigungsschäume zeigten einen niedrigen Anfangswert der SID und einen Verlust der SID mit sich erhöhender Druckpressengeschwindigkeit aufgrund der dämpfenden Wirkung des Schaums. Härtere Schaumbänder ergaben einen höheren SID-Wert und zeigten weniger Wirkung der Druckpressengeschwindigkeit auf die SID. Feste Vinyl-Bänder ergaben die höchsten SID-Werte und zeigten im Wesentlichen keine Wirkung der Druckpressengeschwindigkeit. Ein wünschenswertes Befestigungsband aus thermoplastischem/duroplastischem Schaum kann für einen Kombinationsdruck optimiert werden, um ein Schaum-ähnliches Verhalten im nicht ausgehärteten Zustand zu zeigen, sich im ausgehärteten (belichteten) Zustand jedoch mehr wie ein festes Band zu verhalten. Tabelle 5 zeigt die gemessenen SID-Daten aus den Druckversuchsläufen beim „Kiss“-Andruckpegel.

TABELLE 5

Befestigungsband- probe	Druckpressengeschwindigkeit (m/sek)		
	122	183	244
	SID		
412DL Vergleich	1,34	1,38	1,36
1020 Vergleich	1,26	NT	1,06
1120 Vergleich	1,14	NT	0,86
18 % Epoxid, nicht belichtet	1,28	1,28	1,23
18 % Epoxid, belichtet	1,38	1,40	1,42

**[0137]** Diese Ergebnisse zeigen sowohl, dass sich der absolute Wert der Dichte voller Tinte in den geprüften Druckbereichen erhöht, wenn der duroplastische Abschnitt der experimentellen Schäume ausgehärtet war, als auch, dass die Neigung der SID-Werte, sich mit steigender Druckpressengeschwindigkeit zu vermindern, umgekehrt wurde, wenn der duroplastische Abschnitt des Schaums ausgehärtet wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass die Hybridschäume der Erfindung die Fähigkeit aufwiesen, eine eindeutig variable Moduleigenschaft be-

reitzustellen, welche beim Flexodruck vorteilhaft sein kann.

**[0138]** Andere Ausführungsformen der Erfindung liegen innerhalb des Schutzzumfangs der nachfolgenden Ansprüche.

### Patentansprüche

1. Material, umfassend einen Schaum, der eine diskontinuierliche Phase mindestens eines kationisch-aushärtbaren, duroplastischen Materials in einer kontinuierlichen Phase mindestens eines thermoplastischen Materials umfasst, und gegebenenfalls weiterhin mindestens ein nicht aktiviertes, durch Strahlung aktivierbares Aushärtemittel für das duroplastische Material umfasst.

2. Material nach Anspruch 1, wobei das duroplastische Material zumindest teilweise ausgehärtet ist.

3. Material nach Anspruch 1, wobei das duroplastische Material selektiv ausgehärtet ist.

4. Gegenstand, umfassend das Schaummaterial nach Anspruch 1.

5. Flexodruckplatte, umfassend den Schaum nach Anspruch 1.

6. Flexodruck-Befestigungsband, umfassend den Schaum nach Anspruch 1.

7. Schaumbildende Zusammensetzung, umfassend eine diskontinuierliche Phase mindestens eines kationisch-aushärtbaren, duroplastischen Materials in einer kontinuierlichen Phase mindestens eines thermoplastischen Materials und mindestens ein Treibmittel sowie gegebenenfalls weiterhin umfassend mindestens ein aktivierbares Aushärtemittel für das duroplastische Material.

8. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen/duroplastischen Hybridschaums, umfassend: das Mischen mindestens eines thermoplastischen Materials mit mindestens einem kationisch-aushärtbaren, duroplastischen Material und mindestens einem Treibmittel bei einer Temperatur und einem Druck, die ausreichend sind, um eine einheitlich verteilte Mischung derart zu bilden und beizubehalten, dass das Duroplastmaterial eine diskontinuierliche Phase in einer kontinuierlichen thermoplastischen Phase bildet, Formen der Mischung und Aussetzen der Mischung einem reduzierten Druck, um die Keimbildung und Zellbildung zu verursachen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, weiterhin umfassend den Schritt des zumindest teilweisen Aushärtens des duroplastischen Materials.

10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Schaummaterial in einer Mehrlagenstruktur eingebracht wird.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

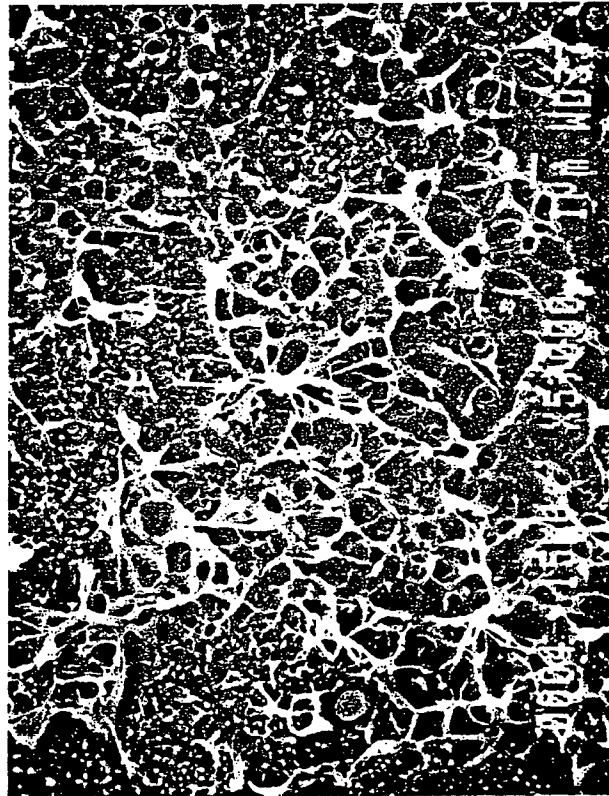
Anhängende Zeichnungen



*Fig. 1*



*Fig. 2*



*Fig. 3*