



(12) **Oversettelse av
europeisk patentskrift**

(11) **NO/EP 2611857 B1**

NORGE

(19) NO
(51) Int Cl.

C08F 220/42 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)
C08F 220/46 (2006.01)
C08J 9/04 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Oversettelse publisert	2015.02.02
(80)	Dato for Den Europeiske Patentmyndighets publisering av det meddelte patentet	2014.10.01
(86)	Europeisk søknadsnr	11730622.5
(86)	Europeisk innleveringsdag	2011.06.29
(87)	Den europeiske søknadens Publiseringsdato	2013.07.10
(30)	Prioritet	2010.08.31, DE, 102010040010 2010.09.06, DE, 102010040286
(84)	Utpelte stater	AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
(73)	Innehaver	Evonik Röhm GmbH, Kirschenallee 45, 64293 Darmstadt, DE-Tyskland
(72)	Oppfinner	BERNHARD, Kay, Erzhäuserstrasse 41, 64291 Darmstadt, DE-Tyskland HEMPLER, Mathias, Raiffeisenstraße 14, 63579 Freigericht, DE-Tyskland GEYER, Werner, Am Steinerts 10, 64395 Brensbach, DE-Tyskland BARTHEL, Thomas, Kleine Bach 24, 64646 Heppenheim, DE-Tyskland JAHN, Torsten, Friederike-Nadig-Strasse 11b, 64807 Dieburg, DE-Tyskland
(74)	Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Postboks 1570 Vika, 0118 OSLO, Norge

(54)	Benevnelse	PMI-skum med forbedrede mekaniske egenskaper, nærmere bestemt økt forlengelse ved rivning
(56)	Anførte publikasjoner	EP-A1- 0 356 714 EP-A2- 0 874 019 WO-A1-03/020804 WO-A1-2008/113815 WO-A1-2009/050662 WO-A2-03/078514 DE-A1-102007 033 120 US-A- 4 774 118 US-A1- 2007 077 442 DATABASE WPI Week 201037 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-F96068 XP000002656682, & CN 101 709 574 A (UNIV NANJING TECHNOLOGY) 19. Mai 2010 (2010-05-19)

Beskrivelse

Oppfinnelsens område

[0001] Oppfinnelsen gjelder sammensetninger for fremstilling av polymetakrylimid-skumstoffer (PMI-skum) med spesielt gode mekaniske egenskaper, nærmere bestemt med en spesielt fordelaktig forlengelse ved rivning. Oppfinnelsen gjelder i tillegg fremgangsmåter for fremstilling, bearbeiding og anvendelse av disse skumstoffene. Nærmere bestemt gjelder oppfinnelsen nye materialer hvis tilbøyelighet til sprekkdannelse er vesentlig redusert sammenlignet med teknikkens stand. Dette er ensbetydende med en økt forlengelse ved rivning sammenlignet med teknikkens stand.

Teknikkens stand

[0002] PMI-skum, f.eks. "ROHACELL" fra firmaet Evonik Röhm, benyttes som strukturskum i kompositter og forarbeides for dette sammen med dekk sjikt bestående av fiber, vanligvis karbon- eller glassfiber, og harpikser. Konstruksjonen av kompositter skjer ofte ved temperaturer på 180 °C, mens komponenten også skal benyttes ved temperaturer på -55 °C. Grunnet forskjellen mellom varmeutvidelseskoeffisienten (CTE) for dekk sjiktet og PMI-skummet oppstår det ved avkjølingen sprekker i kjernen, noe som utgjør et utelukkelseskriterium for bruken av PMI-skum i slike komponenter. Tilsvarende tester i luftfartsindustrien består vanligvis ikke. Det foreligger derfor i bearbeidende industri som luft- og romfartsindustrien, men også ved fremstilling av vei- eller skinnekjøretøy, en stor interesse for skummaterialer med forbedret forlengelse ved rivning.

[0003] PMI-skum har vært kjent i lang tid. Under handelsnavnet "ROHACELL" har disse skumstoffene mange anvendelser, særlig innen feltet sjiktmaterialer (laminater, kompositter, skumstoffkomposittgjenstander, sandwichkonstruksjoner, sandwicher). Sjiktmaterialer er formede legemer som er oppbygd av et ytre dekk sjikt og et indre kjernemateriale. Som dekk sjikt anvender man materialer som uni- eller multiaksialt kan oppta ytterst høye trekkrfter. Eksempler er glass- eller karbonfibervev, eller også aluminiumplater som har blitt festet med klebeharpikser til kjernematerialet. Som kjernematerialer anvendes fortrinnsvis materialer med lav romvekt, typisk i området fra 30 kg/m³ og 200 kg/m³.

[0004] Slike isotrope skum er i stand til å ta opp skyvekrefter i alle romretninger. En fordel er den enkle bearbeidbarheten, som kan skje med vanlige verktøy og maskiner for bearbeiding av tre. I tillegg kan visse skumstoffer med høy stivhet, for eksempel "ROHACELL", termoformes. En vesentlig fordel ved skumstoffer med høy stivhet og lukkede porer er at harpiks ikke kan trenge inn, noe som ville ha gitt en økning av totalvekten.

[0005] DE2726260 beskriver fremstillingen av PMI-skum som viser utmerkede mekaniske egenskaper, også ved høye temperaturer. Fremstillingen av skummet skjer ved en støpefremgangsmåte, dvs. at monomerer og nødvendige tilsetningsstoffer blandes og polymeriseres i et kammer. Polymerisatet ekspanderes til et skum i et andre trinn ved oppvarming. Disse standardmaterialene har imidlertid ikke noen spesielt høy forlengelse ved rivning.

[0006] Mekanisk stabile PMI-skum som er tverrbundet med allylmetakrylat beskrives i EP 356 714. Også disse svært faste skummene viser bare lav forlengelse ved rivning. Det samme gjelder PMI-skummene som beskrives i JP 2006 045532 og som er ionisk tverrbundet med metallsalter.

[0007] Finporede skum basert på PMI utgjør et eget område i utviklingen de siste årene. Disse beskrives for eksempel i EP 532023. Fremgangsmåten som beskrives der har imidlertid forskjellige alvorlige ulemper. De resulterende skummene uten tverrbinder har bare liten varmeformbestandighet og dårlige flyteegenskaper.

[0008] Finporede skumstoffer med tverrbinder er også kjente og kan finnes i EP 1 678 244. Disse finporede materialene kan ha en forlengelse ved rivning på opp til 5,5 %. Det er mulig å oppnå mikroporøsitet ved å variere drivmidler eller ved å tilsette uløselige nukleeringsmidler. Finporede materialer kan fremstilles ved anvendelse av uløselige nukleeringsmidler, dette siste krever imidlertid anvendelse av bunnsattshemmende midler, noe som fører med seg høyere kostnader i produksjonen. Sett under ett har imidlertid ingen finporede skum med en rivefasthet på mer enn 5,5 % blitt beskrevet.

[0009] Den eneste kjente løsningen med problemet med for lav forlengelse ved rivning ble løst ved hjelp av produktet "ROHACELL" FX. Den myknende virkningen ble i dette produktet oppnådd ved hjelp av et forhøyet vannopptak betinget av et additivt system. Imidlertid har PMI-skum med høyt vanninnhold på den annen side klart forverrede mekaniske henholdsvis termomekaniske egenskaper.

[0010] CN 100420702 beskriver PMI-skum basert på akrylnitril. Disse har på den ene side gode rivefasthetsverdier, men samtidig med noe dårligere termomekaniske egenskaper enn standardmaterialer.

Oppgave

[0011] Den foreliggende oppfinnelse oppgave var følgelig å finne utforminger for fremstilling av PMI-skumstoffer med spesielt høy rivefasthet. Skumstoffene skal i tillegg ha like gode termomekaniske egenskaper som de kjente PMI-skum, eller til og med forbedrede termomekaniske egenskaper.

[0012] Nærmere bestemt var oppgaven å tilveiebringe PMI-skum med en forlengelse ved rivning som er større enn 6,0 %, spesielt foretrukket større enn 9,0 %.

[0013] I tillegg var det en oppgave for den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe PMI-skum med redusert sprekkdannelse. Denne reduserte sprekkdannelsen skal fremfor alt være garantert i et temperaturområde mellom -60 °C og 200 °C.

5 **Løsning**

[0014] Oppgaven løses ved hjelp av en ny fremgangsmåte for fremstilling av ekspansjonsbare, tverrbundne polymerisater, nærmere bestemt PMI-skum, i hvilken polymerisatet inneholder (met)akrylsyre, (met)akrylnitril og en (met)akrylsyrediester av en diol som har en molekylvekt på minst 250 g/mol.

10 **[0015]** Nærmere bestemt består blandingen for fremstilling av polymerisatet i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen av minst 30 til 70 % (vekt/vekt) (met)akrylsyre, 30 til 60 % (vekt/vekt) (met)akrylnitril, 0,01 til 15 % (vekt/vekt) (met)akrylsyreester av en diol med en molekylvekt på minst 250 g/mol, 0,01 til 15 % (vekt/vekt) drivmiddel og 0,01 til 2,0 % (vekt/vekt) polymeriseringsinitiator.

15 **[0016]** Uttrykket (met)akrylsyre står for metakrylsyre, akrylsyre eller blandinger av de to. Uttrykket (met)akrylnitril står for metakrylnitril, akrylnitril eller blandinger av de to. Det samme gjelder for et uttrykk som alkyl(met)akrylat. Dette står for alkylesteren av metakrylsyre, akrylsyre eller blandinger av de to.

20 **[0017]** Når det gjelder diolen som (met)akrylsyrediesteren er dannet av, dreier det seg om en polyeterdiol, en polyesterdiol, en OH-funksjonell olig(met)akryltelechel eller en polyolefindiol, fortrinnsvis en polyeterdiol. (Met)akrylsyreesteren kan fremstilles fra diolene ifølge kjente fremgangsmåter, som forestring med (met)akrylsyre eller (met)akrylsyrehalogenider.

25 **[0018]** Diolene har en minimal molekylvekt på 250 g/mol, fortrinnsvis 400 g/mol. Den maksimale molekylvekten for diolen er 5000 g/mol, fortrinnsvis 2000 g/mol og spesielt foretrukket 1500 g/mol.

[0019] Når det gjelder polyeterdiolene kan det dreie seg om polyetylenoksid, polypropylenoksid, polymetylenoksid eller polytetrahydrofuran.

30 **[0020]** Når det gjelder polyesterdiolene dreier det seg fortrinnsvis om kortkjedede, amorfe polyesterdioler fremstilt av disyrer og dioler, om polyesterdioler som kan fremstilles ved en ringåpnende polymerisering, for eksempel polylaktid eller polyglkolid, eller om polymelkesyre.

[0021] Oligo(met)akryltelecheler kan f.eks. gjøres tilgjengelige ved kontrollert radikalpolymerisering, som "atom transfer radical polymerisation" (ATRP).

35 **[0022]** Når det gjelder polyolefinene som kan anvendes ifølge oppfinnelsen dreier det seg om ikke-krystallinske, kortkjedede polyolefiner, for eksempel ataktisk polypropylen, polybutadien, hydrogenert polybutadien, EPDM, EPM eller APAOS (amorfe poly-alfa-polyolefiner).

[0023] En heller lav tverrbindingsgrad stabiliserer PMI-skummet under skumdanningsforløpet og muliggjør således fremstilling av homogene skum. Samtidig forbedres varmeformbestandigheten og flyteegenskapene til skummet av tverrbinderen. Det ble overraskende funnet at utelukkende eller delvis bruk av langkjedede

5 tverrbindere i PMI-skum fører til PMI-skum med en spesielt god forlengelse ved rivning. Flyteegenskapene (sigingen) måles ifølge oppfinnelsen i samsvar med DIN 53425, ASTM D621 og D2990 ved 180 °C, en måletid på to timer og et egnet trykk som avhenger av tettheten av materialet.

[0024] Sammenlignet med fremgangsmåten ifølge teknikkens stand byr fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen på flere fordeler:

- Man erholder finporede PMI-skum hvis tetthet ligger i det ønskede område mellom 30 og 300 kg/m³.

- Den ønskede høye forlengelsen ved rivning er garantert i et vidt temperaturområde mellom -60 °C og 200 °C.

15 - Det benyttes homogene, tyntflytende blandinger som kan fremstilles og bearbeides videre på en teknisk enkel måte for polymeriseringen.

- De øvrige mekaniske egenskapene i tillegg til forlengelsen ved rivning, varmeformbestandigheten og flyteegenskapene er klart bedre enn for kommersielt tilgjengelige produkter.

20 **[0025]** Som drivmiddel kan følgende forbindelser eller blandinger av dem anvendes: formamid, maursyre, urea, itakonsyre, sitronsyre, dicyanamid, vann, monoalkylureaer, dimetylurea, 5,5'-azo-bis-5-etyl-1,3-dioksan, 2,2'-azo-bis-isosmørsyrebutylamid, 2,2'-azo-bis-isosmørsyre-N-dietylamid, 2,2',4,4',4'-heksametyl-2,2'-azopentan, 2,2'-azo-bis-2-metyl-propan, dimetylkarbonat, di-tert-butykarbonat, acetoncyanhydrinkarbonat, 25 oksis-isosmørsyremetylesterkarbonat, N-metyluretan, N-etyluretan, N-tert-butyuretan, uretan, oksalsyre, maleinsyre, oksis-isosmørsyre, malonsyre, cyanformamid, dimetyl-maleinsyre, metantetrakarboksylysyretetraetyler, oksamidsyre-n-butylester, metan-trikarboksylysyretrimetyler, metan-trikarboksylysyretrietyler, så vel som enverdige alkoholer med 3-8 karbonatomer, f.eks. 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 30 tert-butanol og isobutanol.

[0026] Som initiatorer anvendes forbindelser og initiatorsystemer som kan sette i gang radikalpolymeriseringen. Kjente forbindelsesklasser er peroksider, hydroperoksider, peroksodisulfater, perkarbonater, perketal, peroksiester, hydrogenperoksid og azoforbindelser. Eksempler på initiatorer er hydrogenperoksid, dibenzoylperoksid, 35 disykloheksylperoksodikarbonat, dilaurylperoksid, metyletylketonperoksid, acetyl-acetonperoksid, di-tert-betylperoksid, tert-betylhydroperoksid, kumolhydroperoksid, tert-betylperoktanoat, tert-betylper-2-etylheksanoat, tert-betylperneodekanoat, tert-amylperpivalat, tert-betylperpivalat, tert-betylperbenzoat, litium-, natrium-, kalium- og ammoniumperoksodisulfat, azoisobutyronitril, 2,2-azobisiso-2,4-dimetylvaleronitril,

2,2-azobisisobutyro-nitril, 2,2'-azo-bis(2-amidinopropan)dihydroklorid, 2-(karbamoyl-azo)isobutyronitril og 4,4'-azobis(cyanovaleriansyre). Også egnede er redoks-initiatorer (H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer, Heidelberg, 1967 eller Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, bind 1, s. 286 ff, John Wiley & Sons, New York, 1978). Det kan være gunstig å kombinere
 5 initiatorer og initiatorsystemer med forskjellige nedbrytningsegenskaper når det gjelder tid og temperatur. Initiatorene anvendes fortrinnsvis i en mengde fra 0,01 til 2 % (vekt/vekt), spesielt foretrukket fra 0,15 til 1,5 % (vekt/vekt), beregnet ut fra totalvekten av monomerer.

10 **[0027]** I tillegg kan blandingen inneholde fra 0 til 35 % (vekt/vekt) av andre vinyllisk umettede monomerer, 0 til 10 % (vekt/vekt) av en videre tverrbinder og 0 til 20 % (vekt/vekt) av vanlige tilsetningsstoffer. Blandingens polymeriseres ifølge oppfinnelsen som stoff til en plate. Dette kan skje diskontinuerlig i en kammerbasert fremgangsmåte eller kontinuerlig ved gjenfylling eller ekstrusjon i egnede formgivende verktøy.

15 **[0028]** Eksempler på de videre vinyllisk umettede monomerene er: akryl- eller metakrylsyre og estere av disse med lavere alkoholer med 1-4 C-atomer, styrol, maleinsyre eller maleinsyreanhydrid, itakonsyre eller itakonsyreanhydrid, vinylpyrrolidon, vinylklorid og/eller vinylidenklorid. Andelen av komonomerene som ikke lar syklisere til anhydrid eller imid eller som vanskelig sykliseres skal ikke overstige 30
 20 % (vekt/vekt), fortrinnsvis 20 % (vekt/vekt) og spesielt foretrukket 10 % (vekt/vekt), beregnet ut fra vekten av monomerene.

[0029] De eventuelle videre tverrbinderne i tillegg til (met)akrylsyrediesterne av langkjedede dioler kan oppdeles i to grupper: kovalente tverrbindere (D1), altså enpolymeriserbare, flerumettede forbindelser. Av slike monomerer kan det f.eks.
 25 anvendes allylakrylat, allylmetakrylat, allylakrylamid, allylmetakrylamid, metylen-bis-(met)akrylamid dietylenbis(allylkarbonat), ethylenglykoldiakrylat eller -dimetakrylat, dietylenglykoldiakrylat eller -dimetakrylat, trietylenglykoldiakrylat eller -dimetakrylat, tetraetylenglykoldiakrylat eller -dimetakrylat, tripropylenglykoldiakrylat eller -dimetakrylat, 1,3-butandioldiakrylat eller -dimetakrylat, 1,4-butandioldiakrylat eller
 30 -dimetakrylat, neopentyloldiakrylat eller -dimetakrylat, heksandiol-1,6-diakrylat eller -dimetakrylat, trimetylolpropandiakrylat eller -dimetakrylat, trimetylolpropantriakrylat eller -trimetakrylat, pentaerytritoltriakrylat eller -trimetakrylat, pentaerytroltetraakrylat eller -tetrametakrylat, pentaerytrolderivater av tri- og tetrafunksjonelle forbindelser som triallylcyanurat eller triallylisocyanurat, om ønskelig også som en
 35 teknisk blanding. Som ytterligere grupper kommer ioniske tverrbindere på tale. Disse er flerverdige metallkationer som danner ionebroer mellom syregruppene i kopolymerene. Eksempler er blant annet akrylater eller metakrylater av jordalkalimetaller eller sink. Her foretrekkes Zn- og Mg-(met)akrylat. (Met)akrylatsaltene kan også fremstilles ved å løse f.eks. ZnO eller MgO i monomerblandingen.

[0030] Når det gjelder de vanlige tilsetningsstoffene kan det for eksempel dreie seg om antistatiske midler, antioksidanter, avformingshjelpemidler, smøremidler, fargestoffer, flammebeskyttende midler, flytforbedrende midler, fyllstoffer, lysstabiliserende midler og organiske fosforforbindelser, som fosfitter eller fosfonater, pigmenter, slippmidler, forvittringsbeskyttende midler og/eller myknere.

[0031] Når det gjelder blandingen som benyttes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen for fremstilling av ekspansjonsbare, tverrbundne polymerisater ved polymerisering som stoff til en plate dreier det seg fortrinnsvis om en blanding av 30 til 70 % (vekt/vekt) metakrylsyre, 30 til 60 % (vekt/vekt) metakrylnitril, 0,01 til 15 % (vekt/vekt) av en metakrylsyrediester av en diol med en molekylvekt på minst 250 g/mol hvor det fortrinnsvis dreier seg om et polyeterdimetakrylat, 0,01 til 15 % (vekt/vekt) drivmiddel, 0,01 til 10 % (vekt/vekt) av en videre tverrbinder, 0,01 til 2 % (vekt/vekt) polymeriseringsinitiator og 0 til 30 % (vekt/vekt) andre vinyrisk umettede monomerer, samt 0 til 20 % (vekt/vekt) av vanlige tilsetningsstoffer.

[0032] Etter polymerisering av blandingen som stoff til en plate blir polymerisatet om ønskelig etterherdet, og så ekspandert ved en temperatur fra 150 til 250 °C.

[0033] Også omfattet av den foreliggende oppfinnelse er poly(met)akrylimidskumstoffet som erholdes ved ekspansjon av det beskrevne polymerisat. Dette PMI-skumstoffet har en forlengelse ved rivning ifølge ISO 527-2 som er større enn 7,0 %, fortrinnsvis større enn 9,0 % og spesielt foretrukket større enn 10,0 %.

[0034] Skumstoffene ifølge oppfinnelsen kan deretter bearbeides til sjiktmaterialer. Disse sjiktmaterialene inneholder i et fortrinnsvis midlere sjikt et sjikt av PMI-skumstoffet, omgitt av ikke-ekspanderte polymerer eller andre materialer, som tekstiler eller tre.

[0035] Skumstoffene eller sjiktmaterialene fremstilt av dem kan for eksempel brukes i rør, høyttalere, antenner, røntgenbord, maskindeler, motorkjøretøy, skinnegående kjøretøy, fartøy, luftfartøy, romfartøy.

[0036] Eksemplene som gis i det påfølgende gis for en bedre anskueliggjøring av den foreliggende oppfinnelse, men er ikke egnet for å begrense oppfinnelsen til de her beskrevne egenskaper.

Eksempler

[0037] Forlengelsen ved rivning og rivefastheten ble bestemt ved hjelp av riveforsøk ifølge ISO 527-2.

[0038] Romvekten måles ifølge ISO 845.

[0039] Varmeformbestandigheten ble bestemt ifølge DIN 53424.

[0040] Flyteegenskapene (siging) ble målt i samsvar med DIN 53424, ASTM D621 og D2990 ved 180 °C, en måletid på to timer og et trykk på 0,7 MPa.

Eksempel 1:

[0041] En blanding av 2487 g metakrylsyre, 2538 g metakrylnitril og 102 g tert-butylmetakrylat ble tilsatt 355 g tert-butanol som drivmiddel. Videre ble blandingen tilsatt 2 g tert-butylperpivalat, 1,8 g tert-butylper-2-etyl-heksanoat, 5,1 g tert-butylperbenzoat, 5,2 g kumylperneodekanoat, 11,2 g magnesiumoksid og 15,2 g slippmiddel (Moldwiz INT 20E). Som tverrbinder ble det tilsatt 77,2 g metakrylsyrediester av polyetylen-glykol 400.

[0042] Denne blandingen ble polymerisert i 89 timer ved 39 °C i et kammer dannet av to glassplater med størrelse 50x50 cm og en 28 mm tykk kantpakning. Deretter ble polymerisatet gjennomgå et etterherdingsprogram i 32 timer ved en temperatur som gikk fra 40 °C til 115 °C for fullstendig herding .

[0043] Den påfølgende ekspansjonen i en varmluftfremgangsmåte foregikk i 2 timer ved 217 °C. Det således beholdte skumstoff har en romvekt på 105 kg/m³. Forlengelsen ved rivning utgjør 7,2 % og rivefastheten var 6,0 MPa. Sigeforsøket ved 0,7 MPa (2 timer/180 °C) består med en staking på 0,07 %. Ytterligere en prøve ble ekspandert i 2 timer ved 205 °C. Det således beholdte skumstoff har en romvekt på 145 kg/m³. Forlengelsen ved rivning er 8,3 % og rivefastheten 9,0 MPa.

Eksempel 2

[0044] En blanding av 2421 g metakrylsyre, 2471 g metakrylnitril ble tilsatt 593 g tert-butanol som drivmiddel. Blandingens ble videre tilsatt 2 g tert-butylperpivalat, 1,8 g tert-butylper-2-etyl-heksanoat, 4,9 g tert-butylperbenzoat, 5,1 g kumylperneodekanoat, 10,9 g magnesiumoksid og 14,8 g slippmiddel (Moldwiz INT 20E). Som tverrbinder ble 75,1 g metakrylsyrediester av polyetylen-glykol 400 tilsatt.

[0045] Denne blandingen ble polymerisert i 118 timer ved 39 °C i et kammer dannet av to glassplater med størrelse 50x50 cm og en 28 mm tykk kantpakning. Deretter fikk polymerisatet gjennomgå et etterherdingsprogram i 32 timer ved en temperatur som gikk fra 40 °C til 115 °C for fullstendig herding.

[0046] Den påfølgende ekspansjonen i en varmluftfremgangsmåte foregikk i 2 timer ved 188 °C: Det således beholdte skumstoff har en romvekt på 150 kg/m³. Forlengelsen ved rivning utgjør 9,7 % og rivefastheten 9,1 MPa. Sigeforsøket ved 0,7 MPa (2 timer/-180 °C) består trygt med en staking på 0,36 %.

Eksempel 3

[0047] En blanding av 2379 g metakrylsyre, 2428 g metakrylnitril og 97 g tert-butylmetakrylat ble tilsatt 340 g tert-butanol som drivmiddel. Blandingens ble videre tilsatt 1,9 g tert-butylperpivalat, 1,8 g tert-butylper-2-etyl-heksanoat, 4,8 g tert-butylperbenzoat, 5,0 g kumylperneodekanoat, 10,7 g magnesiumoksid og 14,5 g slippmiddel

(Moldwiz INT 20E). Som tverrbinder ble 73,8 g metakrylsyrediester av polyetylen-glykol 400 tilsatt.

[0048] Denne blandingen ble polymerisert i 90 timer ved 39 °C i et kammer dannet av to glassplater med størrelse 50x50 cm og en 28 mm tykk kantpakning. Deretter fikk polymerisatet gjennomgå et etterherdingsprogram i 32 timer ved en temperatur som gikk fra 40 °C til 115 °C for fullstendig herding.

[0049] Den påfølgende ekspansjonen i en varmluftfremgangsmåte foregikk i 2 timer ved 212 °C. Det således beholdte skumstoffet har en romvekt på 99 kg/m³.

Forlengelsen ved rivning utgjør 13,0 % og rivefastheten 6,0 MPa. Ytterligere en prøve ble ekspandert i 2 timer ved 210 °C. Det således beholdte skumstoff har en romvekt på 114 kg/m³. Sigeforsøket ved 0,7 MPa (2 timer/180 °C) ble trygt bestått med en stuking på kun 0,45 %.

Sammenlignende eksempel 1:

[0050] En blanding av 2520 g metakrylsyre, 2572 g metakrylnitril og 103 g tert-butylmetakrylat ble tilsatt 360 g tert-butanol som drivmiddel. Blandingens ble videre tilsatt 2,1 g tert-butylperpivalat, 1,9 g tert-butylper-2-etyl-heksanoat, 5,1 g tert-butylperbenzoat, 5,3 g kumylperneodekanoat, 10,3 g magnesiumoksid og 15,4 g slippmiddel (Moldwiz INT 20E). Som tverrbinder ble 5,1 g allylmetakrylat tilsatt.

[0051] Denne blandingen ble polymerisert i 88 timer ved 39 °C i et kammer dannet av to glassplater med størrelse 50x50 cm og en 28 mm tykk kantpakning. Deretter fikk polymerisatet gjennomgå et etterherdingsprogram i 32 timer ved en temperatur som gikk fra 40 °C til 120 °C for fullstendig herding.

[0052] Den påfølgende ekspansjonen i en varmluftfremgangsmåte foregikk i 2 timer ved 200 °C. Det således beholdte skumstoffet har en romvekt på 114 kg/m³.

Forlengelsen ved rivning utgjør 5,5 % og rivefastheten 3,7 MPa. Ytterligere en prøve ble ekspandert i 2 timer ved 190 °C. Det således beholdte skumstoff har en romvekt på 148 kg/m³. Forlengelsen ved rivning utgjør 5,4 % og rivefastheten 7,6 MPa.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av ekspansjonsbare tverrbundne polymerisater, **karakterisert ved at** polymerisatet inneholder (met)akrylsyre, (met)akrylnitril og en (met)akrylsyrediester av en diol med en molekylvekt på minst 250 g/mol.

2. Fremgangsmåte for fremstilling av ekspanderbare tverrbundne polymerisater ifølge krav 1, **karakterisert ved at** en blanding av

(A)

30-70 % (vekt/vekt) (met)akrylsyre,

30-60 % (vekt/vekt) (met)akrylnitril,

0-35 % (vekt/vekt) andre vinyrisk umettede monomerer,

(B) 0,01-15 % (vekt/vekt) av en (met)akrylsyrediester av en diol med en molekylvekt på minst 250 g/mol,

(C) 0,01-15 % (vekt/vekt) drivmiddel,

(D) 0-10 % (vekt/vekt) av en videre kryssbinder,

(E) 0,01 til 2,0 % (vekt/vekt) polymeriseringsinitiatorer og

(F) 0 til 20 % (vekt/vekt) av vanlige tilsetningsstoffer

polymeriseres som stoff til en plate.

3. Fremgangsmåte for fremstilling av ekspanderbare tverrbundne polymerisater ifølge krav 2, **karakterisert ved at** det for diolen dreier seg om en polyeterdiol, en polyesterdiol, en HO-funksjonell oligo(met)akryltelechel eller en polyolefindiol, fortrinnsvis en polyeterdiol.

4. Fremgangsmåte for fremstilling av ekspanderbare tverrbundne polymerisater ifølge krav 2 eller 3, **karakterisert ved at** en blanding av

(A)

30-70 % (vekt/vekt) metakrylsyre,

30-60 % (vekt/vekt) metakrylnitril,

0-30 % (vekt/vekt) andre vinyrisk umettede monomerer,

(B) 0,01-15 % (vekt/vekt) av en metakrylsyrediester av en diol med en molekylvekt på mellom 250 og 1500 g/mol,

(C) 0,01-15 % (vekt/vekt) drivmiddel,

(D) 0,01-10 % (vekt/vekt) av en videre kryssbinder,

(E) 0,01 til 2,0 % (vekt/vekt) polymeriseringsinitiatorer og

(F) 0 til 20 % (vekt/vekt) av vanlige tilsetningsstoffer

polymeriseres som stoff til en plate.

5. Fremgangsmåte for fremstilling av ekspanderbare tverrbundne polymerisater, **karakterisert ved at** en plate fremstilt ifølge krav 4 om ønskelig etterherdes og så ekspanderes ved en temperatur fra 150 til 250 °C.

5 6. Poly(met)akrylimid-skumstoff, **karakterisert ved at** det erholdes ved ekspansjon av skum erholdt ved fremgangsmåten ifølge minst ett av kravene 1 til 4.

7. Poly(met)akrylimid-skumstoff ifølge krav 6, **karakterisert ved at** skumstoffet har en forlengelse ved rivning bestemt ved riveforsøk ifølge ISO 527-2
10 som er større enn 7,0 %, spesielt foretrukket større enn 9,0 %.

8. Sjøktmateriale inneholdende et sjikt av et poly(met)akrylimid-skumstoff ifølge krav 6 eller 7.

15 9. Rør, høyttaler, antenne, røntgenbord, maskindel, motorkjøretøy, skinnegående kjøretøy, fartøy, luftfartøy, romfartøy, **karakterisert ved at** den eller det delvis består av et poly(met)akrylimid-skumstoff ifølge minst ett av kravene 6 til 8.