

19



Octrooiraad
Nederland

11 Publikatienummer: **9201304**

12 **A TERINZAGELEGGING**

21 Aanvraagnummer: **9201304**

22 Indieningsdatum: **21.07.92**

51 Int.Cl.⁵:
**B29C 41/08, C08G 18/67,
C08G 18/68**

43 Ter inzage gelegd:
16.02.94 I.E. 94/04

71 Aanvrager(s):
DSM N.V. te Heerlen

72 Uitvinder(s):
**Adrianus Johannes de Koning te Zwolle.
Marc Antony Rotteveel te Vlaardingen**

74 Gemachtigde:
**Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s.
Octroobureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen**

54 **Werkwijze voor het produceren van een gecoat, driedimensionaal gevormd voorwerp**

57 De uitvinding betreft een werkwijze voor het produceren van een gecoat driedimensionaal gevormd voorwerp door het vormen van een hoeveelheid synthetisch materiaal in een mal, waarbij voor het vullen van de mal met het synthetisch materiaal tenminste één van de wanden van de mal voor tenminste een gedeelte wordt bedekt met een thermohardbaar poeder, waarbij het poeder smelt en ten minste ten dele uithardt, vervolgens het synthetisch materiaal in de mal wordt gebracht, waarna de mal wordt gesloten en er een verhoogde temperatuur en eventueel een verhoogde druk wordt opgelegd, waarbij het poeder bestaat uit een reactieproduct van tenminste de componenten a) een bifunctionele hydroxyleindstandige verbinding, met b) een polyisocyanaat en c) een hydroxyleindstandige ethylenisch onverzadigde verbinding.

NL A 9201304

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

WERKWIJZE VOOR HET PRODUCEREN VAN EEN GECOAT,
DRIEDIMENSIONAAL GEVORMD VOORWERP

De uitvinding betreft een werkwijze voor het produceren van een gecoat driedimensionaal gevormd voorwerp
5 door het vormgeven van een hoeveelheid synthetisch materiaal in een mal, waarbij, voor het vullen van de mal met het synthetisch materiaal, tenminste één van de wanden van de mal voor tenminste een gedeelte wordt bedekt met een thermo-
hardbaar poeder, waarbij het poeder smelt en tenminste ten
10 dele uithardt, waarbij vervolgens het synthetisch materiaal in de mal wordt gebracht, waarna de mal wordt gesloten en er een verhoogde temperatuur en eventueel een verhoogde druk wordt opgelegd.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit
15 EP-B-0.001.865. In EP-B-0.001.865 wordt een thermohardbaar poeder toegepast op basis van een polymeer, welke een condensatieproduct is van multivalente alcoholen en multivalente ethylenisch onverzadigde en verzadigde carbon-
zuren of carbonzuuranhydriden. Het polymeer wordt
20 gecrosslinkt met een mengsel van triallylisocyanuraat of triallylcyanuraat en een prepolymeer van polydiallylftalaat.

Een thermohardbaar poeder dat wordt toegepast bij een werkwijze volgens de uitvinding is bij voorkeur stabiel tijdens opslag. Dat wil zeggen dat het poeder niet aan
25 elkaar gaat klonteren of anderszins fysische veranderingen ondergaat. De opslagtemperatuur is bij voorkeur kamertemperatuur.

Een andere eis die aan een dergelijk poeder wordt gesteld is dat het bij de verwerkingstemperatuur, voordat
30 uitharding plaatsvindt, een goede vloeï moet vertonen, zodat een coating met een strak oppervlak verkregen kan worden. De verwerkingstemperatuur ligt bij voorkeur niet te hoog, bijvoorbeeld bij ongeveer 150°C.

9201304

Een derde eis die aan het poeder wordt gesteld is dat de ermee verkregen coating goede mechanische eigenschappen en een goede temperatuurbestendigheid vertoont. De vloeï bij de verwerkingstemperatuur kan verbeterd worden door flexibele ketensegmenten in het polymeer in te bouwen. Hierdoor gaan echter de stabiliteit bij opslag en de temperatuureigenschappen van de coating ongewenst achteruit.

10 Een vierde eis is dat de laag die het poeder vormt, na het smelten en het tenminste ten dele uitharden, voldoende weerstand tegen afschuiven bezit. Weerstand tegen schuiven is belangrijk omdat bij het sluiten van de mal het synthetisch materiaal zich moet verspreiden over het oppervlak van de laag waarbij de laag niet plaatselijk mag worden weggedrukt. In veel gevallen wordt het synthetisch materiaal in het midden van de mal opgestapeld of neergelegd en vervolgens tijdens het sluiten tot in alle hoeken geperst. Hierbij kunnen tamelijk grote afschuifkrachten op de laag worden uitgeoefend. In een ideaal geval is de laag na het sluiten van de mal nog overal ongeveer even dik.

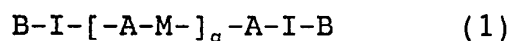
Het nadeel van een werkwijze volgens EP-B-0.001.865 is dat het poeder dat volgens die werkwijze wordt toegepast niet optimaal aan bovenstaande eisen voldoet.

25 De uitvinding stelt zich ten doel een werkwijze te leveren, die genoemd nadeel niet heeft.

Dit wordt volgens de uitvinding bereikt doordat het poeder bestaat uit tenminste een reactieproduct van tenminste de componenten a) een bifunctionele hydroxyl-eindstandige verbinding, met b) een polyisocyaan- en c) een hydroxyleindstandige ethylenisch onverzadigde verbinding.

Bij voorkeur bestaat component c) uit een (meth)-acrylaat-, allyl- of vinyletherverbinding. Met meer voorkeur is component c) een (meth)acrylaat- of allylverbinding.

35 Bij voorkeur bestaat het poeder uit een verbinding met de volgende formule:



waarin

q een geheel getal is van 0 tot 12;

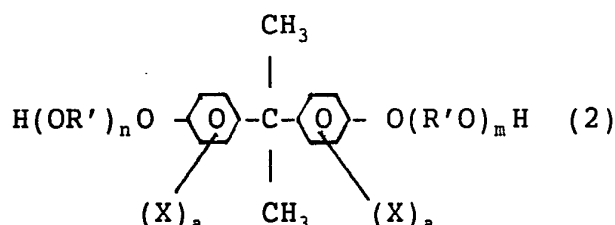
- 5 A een radicaal is afgeleid van een divalente alcohol;
M een radicaal is afgeleid van i) een onverzadigd alifatisch dicarbonzuur of een anhydride daarvan, ii) een verzadigd alifatisch dicarbonzuur of anhydride daarvan, iii) een aromatisch dicarbonzuur of anhydride daarvan, of iv)
- 10 mengsels van i), ii) en/of iii);
I een radicaal is afgeleid van een isocyanaat, met een gemiddelde isocyanaatfunctionaliteit groter dan of gelijk aan twee;
- 15 B een radicaal is afgeleid van een hydroxyl getermineerde ethylenisch onverzadigde verbinding, zoals een monohydroxyl-getermineerde ester van acrylzuur of methacrylzuur of een hydroxyl getermineerde allylverbinding of een hydroxyl getermineerde vinylether of een mengsel van dezen; Eventueel kan B voor een deel bestaan uit een radicaal afgeleid van
- 20 een verzadigde monofunctionele alcohol. Bij voorkeur echter is B geheel ethylenisch onverzadigd. B is bij voorkeur een acrylaat, omdat acrylaten in het algemeen een hogere reactiviteit bezitten dan allylverbindingen en economischer te produceren zijn.
- 25 De radicalen A, M en I kunnen eventueel deels bestaan uit polyfunctionele structuren. Het resultaat daarvan zal zijn dat de verbinding vertakkingen (branches) of vernettingen (crosslinks) heeft.
- Met een vertakking (branch) wordt in het kader van
- 30 deze uitvinding bedoeld dat de lineaire polymeerketen zich splitst in twee of meer takken.
- Met een vernetting (crosslink) wordt in het kader van deze uitvinding bedoeld dat twee of meer polymeerketens onderling verbonden zijn. Bij een verdergaande vernetting
- 35 zou dat leiden tot een drie-dimensionale structuur, hetgeen voor de uitvinding echter ongewenst is. Bij een klein aandeel van polyfunctionele structuren zal het poeder zich in de praktijk gedragen als een niet vernet polymeer.
- Bij voorkeur is q gemiddeld een.

9201304

Bij voorkeur is A in formule (1) een polyoxy-alkyleen bisfenol A met de volgende formule:

5

10



waarin

R' een C₁-C₄ alkyleen groep is,

X een halogeen of een C₁-C₄ alkyl groep is,

15 a een geheel getal van 0 tot 2 is en

m en n gehele getallen zijn welke beide tenminste gelijk zijn aan 1 en waarvan de som gelijk is aan ongeveer 2 tot 12. Bij voorkeur is m + n gelijk aan 2 tot 8 en met meer voorkeur is m + n gelijk aan 2 tot 4.

20 Een dergelijke verbinding is beschreven in US-A-4.182.830, maar daarin wordt niet beschreven dat de hars bijzonder geschikt is voor het uitvoeren van een werkwijze volgens de uitvinding.

25 A in formule (1) kan eveneens een radicaal afgeleid van een gehydrogeneerde bisfenol A zijn.

M in formule (1) is bij voorkeur een radicaal afgeleid van een onverzadigde α,β-dicarbonzuur of α,β-dicarbonzuur-anhydride en is met meer voorkeur afgeleid van fumaarzuur of maleinezuuranhydride.

30 B is bij voorkeur een radicaal van een ester zoals omschreven in US-A-4.182.830. Met meer voorkeur is B 2-hydroxyethylmethacrylaat, 2-hydroxypropylmethacrylaat of een verder gealkoxyleerde versie van een van beide.

35 Het is mogelijk hoofdzakelijk verbindingen toe te voegen waarin B een dergelijke ester is, en daarbij een deel verbindingen toe te voegen waarin B een radicaal is afgeleid van een allylverbinding. Voorbeelden van dergelijke allylverbindingen zijn allylalcohol en trimethylolpropaandiallyl-ether. Voorbeelden van hydroxyl-getermineerde vinyl ethers

9201304

zijn triethyleenglycolmonovinylether, 1,4-cyclohexaan-dimethylolmonovinylether en 4-hydroxybutylvinylether.

- 5 Het polyisocyaanat kan bijvoorbeeld een alifatisch, een aromatisch of een cycloalifatisch polyisocyaanat zijn of een combinatie van twee of meer typen. Voorbeelden zijn: tolueendiisocyanaten, 1,5-naphthaleen diisocyaanat, cumeen-2,4-diisocyaanat, 4-methoxy-
10 1,3-fenyleendiisocyaanat, 4-chloro-1,3-fenyleendiisocyaanat, 4-bromo-1,3-fenyleendiisocyaanat, 4-ethoxy-1,3-fenyleendiisocyaanat, 2,4'-diisocyanatodifenylether, 5,6-dimethyl-1,3-fenyleendiisocyaanat, 2,4-dimethyl-1,3-fenyleendiisocyaanat, 4,4'-diisocyaanatdifenylether, benzidine-
15 diisocyaanat, 4,6-dimethyl-1,3-fenyleendiisocyaanat, dureendiisocyaanat, 4,4'-diisocyaatdibenzyl, 3,3'-dimethyl-4,4'-diisocyaanat- difenyl, 2,4-diisocyaanatstilbeen, 3,3'-dimethoxy-4,4'-diisocyaatfenylmethaan, 3,3'-dimethoxy-4,4'-diisocyaatdifenyl, 1,4-anthraceen-
20 diisocyaanat, 2,5-fluoreendiisocyaanat, 1,8-naphthaleendiisocyaanat, 2,6-diisocyanatobenzfuranamylbenzeen-2,4-diisocyaanat, hexylbenzeen-2,4-diisocyaanat, dodecylbenzeen-2,4-diisocyaanat, butylbenzeen-2,4-diisocyaanat.

- Bij voorkeur bestaat de isocyaanat uit difenyl-
25 methaan-4,4'-diisocyaanat (MDI), tolueendiisocyaanat, gehydrogeneerd MDI of isophorondiisocyaanat (IPDI).

Het poeder kan geheel bestaan uit de omschreven reactieproducten, of het poeder kan gedeeltelijk bestaan uit andere harsen zoals gewone onverzadigde polyesterharsen.

- 30 Andere harsen kunnen worden bijgemengd tot een percentage waarbij het eigenschappenprofiel niet nadelig wordt beïnvloed. Bij voorkeur wordt er geen andere hars bijgemengd.

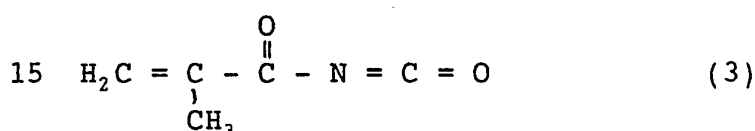
- De uitvinding betreft verder een poeder zoals in
35 deze beschrijving omschreven, dat gebruikt kan worden in een werkwijze volgens de uitvinding, waarbij het poeder een diameter heeft van gemiddeld tussen 80 en 250 μm .

Het poeder kan verder de gebruikelijke toeslagstoffen bevatten, zoals pigmenten, vulmiddelen,

9201304

lossingsmiddelen, inhibitoren, peroxiden, vern⁶etters, anti-
degradatiemiddelen, zoals UV-stabilisatoren, glasbolletjes
5 (parels), ontluchtingsmiddelen etc.

Het is mogelijk om in plaats van de componenten b)
(de polyisocyanaat) en component c) (de hydroxyeindstandige
(meth)acrylaat), of in plaats van een deel van die
componenten een verbinding toe te passen die de
10 functionaliteit van beide componenten in zich verenigt,
zoals methacryloylisocyanaat (MAI). MAI heeft de volgende
structuurformule:



en kan verkregen worden bij SNPE Chimie, Parijs, Frankrijk.
Het belangrijkste verschil van een verbinding volgens de
20 uitvinding die MAI bevat met een verbinding volgens formule
(1) is dat er een urethaanbinding minder in voorkomt. Het
effect daarvan is echter niet zodanig dat het gebruik van
MAI niet onder de uitvinding valt.

Het is eveneens mogelijk om in plaats van de
25 componenten met hydroxyfunctionaliteiten een deel
componenten toe te passen met een andere functionaliteit die
reactief is met isocyanaatgroepen, zoals bijvoorbeeld een
aminegroep. In plaats van de bifunctionele hydroxyl-
eindstandige verbinding bijvoorbeeld zou een aminoalcohol of
30 een diamine kunnen worden toegepast, zonder aanzienlijk van
de uitvinding af te wijken. Het reactieproduct bezit dan
enkele ureum-groepen in plaats van urethaangroepen.

Er kunnen extra (vaste) crosslinkers worden
toegevoegd zoals: prepolymeren van poly(diallylf⁴talaat),
35 poly(diallylisoftalaat), triallylcyanuraat, triallyliso-
cyanuraat, trimethallylcyanuraat, trimethallyl(iso)cyanuraat
of triallyltrimellitaat. Toevoeging van 0,5 tot 30 gew.% ten
opzichte van de verbinding en bij voorkeur 10-20 gew.% van
deze crosslinkers heeft een positieve invloed op de

9201304

doorhardingseigenschappen. Dat wil zeggen dat bij het
uitharden de reactie tot een verder stadium doorgaat. Dit is
5 vooral voordelig in een proces waarin produkten worden
gevormd in een korte cyclustijd. Indien bijvoorbeeld de
cyclustijd korter is dan 5 min, is de coating bij voorkeur
in die 5 min zo ver mogelijk doorgehard, hetgeen wil zeggen
dat een zo groot mogelijk deel van de reactieve bindingen
10 heeft gereageerd.

Verrassenderwijze blijkt de weerstand tegen
afschuiven van een laag gesmolten en tenminste ten dele
uitgehard poeder dat eveneens 0,5 à 10 gew.% van deze extra
crosslinker bevat aanzienlijk verhoogd te zijn.

15 Een werkwijze volgens de uitvinding heeft als
bijkomende voordelen dat de hars een hoge reactiviteit heeft
en producten levert met een goede corrosiebestendigheid.
Verder heeft de hars een smal smelttraject tussen 70-90°C,
en niet een langgerekt smelttraject zoals harsen volgens
20 EP-B-0.001.865. Het poeder is vast en opslagstabiel bij
kamertemperatuur, heeft een goede vloeï bij 150°C en levert
een coating met verrassend goede mechanische en fysische
eigenschappen na uitharden.

De verschillende componenten kunnen gekozen worden
25 uit de verbindingen zoals ze omschreven zijn in
US-A-4.182.830, welke publicatie hierbij dan ook als
referentie in de aanvraag wordt opgenomen.

De werkwijze volgens de uitvinding kan worden
uitgevoerd met alle bijzonderheden zoals omschreven in
30 EP-B-0.001.865 of EP-A-019.314, of de Amerikaanse
overeenkomstigen US-A-4,228,113 respectievelijk
US-A-4,287,310 welke publicaties hierbij als referentie in
de aanvraag worden opgenomen.

Het synthetische materiaal waarmee de mal gevuld
35 wordt kan iedere soort synthetische materiaal zijn waarmee
persprodukten gemaakt worden. Bij voorkeur is het
synthetische materiaal een mengsel van thermohardbare hars
en vezelig versterkingsmateriaal. Een dergelijk mengsel is
bijvoorbeeld een compound. Er zijn diverse types compound in

9201304

de handel bekend, zoals sheet moulding compound (SMC), bulk moulding compound (BMC), dough moulding compound (DMC),
5 epoxy molding compounds of melamine formaldehyde compounds (MFC). Deze compounds zijn bijvoorbeeld beschreven in Lubin 'Handbook of Composites', van Nostrand Reinhold Company, 1982.

Bij voorkeur bestaat de hars van de compound uit
10 onverzadigde polyester. De compound wordt over het algemeen toegepast in een zodanige hoeveelheid, dat een voorwerp van de gewenste dikte en daarmee met de gewenste mechanische eigenschappen wordt verkregen. Een gecoate badkuip bijvoorbeeld zal ongeveer 10 kg SMC bevatten en ongeveer 5
15 mm dik worden geproduceerd. De coating heeft in het algemeen een dikte van ongeveer 200 μm .

Het poeder dat bij voorkeur wordt toegepast volgens de uitvinding heeft een smeltpunt tussen 70-90°C en is opslagstabiel bij kamertemperatuur. Het heeft eindstandige
20 onverzadigingen ten gevolge van de (meth)acrylaatesters en eventuele allyl- of vinyletherverbindingen en niet-eindstandige onverzadigingen ten gevolge van de eventuele onverzadigde dicarbonzuren of dicarbonzuuranhydriden.

De hydroxyleindstandige verbinding a) bestaat,
25 zoals in formule (1) is aangegeven, bij voorkeur uit de verbinding waarvan het radicaal voldoet aan $[-A-M-]_q-A-$. Verbinding a) is dan een condensatieproduct van een diol en een dicarbonzuur.

Het condensatieproduct wordt verkregen door
30 component A en component M in een molaire verhouding van 11:10 tot 2:1 te laten reageren. Bij voorkeur laat men de beide componenten reageren in een verhouding van ongeveer 2:1. Het condensatieproduct is dan hoofdzakelijk een diester met hydroxyl-eindstandige groepen. Het product zal bestaan
35 uit een mengsel van diol, diester, triester en eventueel zelfs een kleine hoeveelheid hoger moleculaire oligomeren. Het mengsel zal een gemiddeld aantal eenheden per oligomeer hebben van 3.

Het condensatieproduct a) laat men reageren bij 80

- tot 130°C, in aanwezigheid van een urethaankatalysator, met ongeveer twee molequivalenten van component c) en een
- 5 hoeveelheid van component b) welke ervoor zorgt dat het aantal isocyanaatgroepen vrijwel gelijk is aan het aantal hydroxylgroepen. Indien product a) hoger functioneel is dan 2, wordt in het algemeen een evenredig hogere hoeveelheid van component c) ingezet.
- 10 De verhoogde temperatuur die wordt uitgeoefend volgens de werkwijze volgens de uitvinding ligt tussen de 100 en de 200°C en bij voorkeur tussen de 120 en de 170°C. Het reactieproduct heeft bij die temperatuur een goede vloeï.
- 15 Het is mogelijk het synthetisch materiaal uit te harden onder druk. Een dergelijke druk kan zijn van normale druk tot meer dan 100 bar.
- Een werkwijze volgens de uitvinding kan worden toegepast in gebieden, waar behoefte is aan driedimensionele
- 20 voorwerpen met een goede oppervlaktekwaliteit, zoals in sanitair, automobiel carrosserie-onderdelen (primer coating laag) of aerospace. De coating heeft goede hoge temperatuureigenschappen, een goede corrosiebestendigheid, een mooi glad oppervlak zonder sinasappeleffect
- 25 (orange-peel) zonder breuken, porositeiten, scheuren, kromtrekken (warpage) of blaasvorming zoals kraters (pin-holes) of visseogen (fish eyes). De hechting aan de compound is uitstekend.
- De uitvinding zal worden toegelicht aan de hand van
- 30 de volgende voorbeelden, zonder daartoe te worden beperkt.
- De glasovergangstemperatuur (T_g) werd gemeten met behulp van dynamisch mechanische analyse (DMA).
- Zuur- en hydroxylgetal werden gemeten volgens DIN 53402 resp. DIN 53240.
- 35 Het isocyanaatgehalte werd bepaald door een reactie van het monster met een overmaat di-n-butylamine en een terugtitratie van de overmaat amine met zoutzuur.
- De viscositeit werd gemeten via de kogelvalmethode (falling sphere viscometry).

9201304

Voorbeeld ISynthese van de hydroxyleindstandige verbinding (a)

- 5 In een 10 liter metalen reactor voorzien van een roerder, stikstofinlaatbuis en destillatiekolom werd 6880 g (20 mol) gepropoxyleerd bisfenol A (BPA.2PO) gereageerd met 980 g (10 mol) maleïnezuuranhydride bij een temperatuur van 210°C. Het ontstane water werd afgedestilleerd. De reactie
10 werd voortgezet totdat het zuurgetal 5 was. Het hydroxylgetal bedroeg 150 mg KOH/g.

Voorbeeld IISynthese van de hars

- 15 In een 2 l glazen kolf voorzien van roerder en stikstofinlaatbuis werd a) een hoeveelheid van 690 g (ca 0,95 mol) van het product van voorbeeld I gemengd met c) 262 g (1,82 mol) 2-hydroxypropylmethacrylaat (HPMA) bij 50°C in aanwezigheid van 1,38 g hydrochinon, 0,83 g di-tert
20 butyl-p-cresol en 0,76 g tinocroaat (urethaan katalysator). Aan dit mengsel werd druppelsgewijs b) 310 g (1,78 mol) tolueendiisocyaanaat (bestaande uit 80% van het 2,4 isomeer en 20% van het 2,6 isomeer) toegevoegd, zodanig dat de temperatuur van het mengsel niet hoger werd dan 120°C.
25 Hierbij werd nu en dan licht gekoeld. Het isocyaanaatgehalte werd regelmatig bepaald en de reactie werd na ongeveer 20 min. gestopt toen het isocyaanaatgehalte lager was dan 0,5 gew.%. Hierna werd het mengsel gekoeld.
De verkregen hars had een smelttraject van 72-82°C, een
30 glasovergangstemperatuur (T_g) van 53°C, een zuurgetal van 4 en een viscositeit bij 150°C van 33 dPa.s.

Voorbeeld IIISynthese van de hars

- 35 De werkwijze van voorbeeld II werd nagewerkt waarbij 2-hydroxyethylmethacrylaat (HEMA) werd toegepast als c) in plaats van HPMA. De eigenschappen van de verkregen hars staan in tabel 1.

Voorbeeld IVSynthese van de hars

- 5 De werkwijze van voorbeeld II werd nagewerkt waarbij een gepropoxyleerde bisfenol A (BPA.2PO) werd toegepast als c) in plaats van de hydroxyleindstandige verbinding uit voorbeeld I. De eigenschappen van de verkregen hars staan in tabel 1.

10

Voorbeeld VSynthese van de hars

- 15 De werkwijze van voorbeeld II werd nagewerkt waarbij trimethylolpropaandiallylether (TMP-DAE) werd toegepast als c) in plaats van HEMA. De eigenschappen van de verkregen hars staan in tabel 1.

Tabel 1 Eigenschappen van de hars in voorbeeld II-V

20	Voorb.	Verb. a)	Verb. c)	smelt traject (°C)	visc. (dPa.s) (bij 150°C)	Tg (°C)	zuur- getal (mg KOH/g)
	II	Vb I	HPMA	72-82	33	53	4,0
25	III	Vb I	HEMA	66-86	30	51	5,5
	IV	BPA.2PO	HPMA	72-79	164*	50	0,5
	V	Vb I	TMP-DAE	65-66	36**	34	5,0

30 * gemeten bij 120°C

** gemeten bij 140°C

Voorbeeld VIBereiding van het thermohardbaar poeder

- 35 In een extruder werd een mengsel van 96,5 delen hars van voorbeeld II en 1,85 delen zinkstearaat (als lossingsmiddel) opgesmolten tot 90°C. Eventueel kunnen hieraan extra vernettingsmiddelen (bijvoorbeeld poly(diallylftalaat) of triallylcyanuraat), inhibitoren, pigmenten en/of vulstoffen

9201304

(bijv. CaCO_3) worden toegevoegd.

Aan het einde van de extrudergang werden 1,65 delen
5 tert.butyl perbenzooat (radicaalinitiator) en 0,15 delen
cobaltoctoaat (versneller) toegevoegd.

De homogene smelt uit de extruder werd gewalst,
gekoeld en in brokjes ("flakes") gebroken. Aan de flakes
werden 2 delen silicapoeder (Aerosil^R) als conditioner en 2
10 delen zinkstearaat als extra lossingsmiddel toegevoegd om
het poeder nog beter opslagstabiel en free-flowing te maken.
Vervolgens werd cryogeen gemalen. Het ontstane poeder werd
gezeefd op een deeltjesgrootte van maximaal 150 μm .

15 Voorbeeld VII

Bereiding van het thermohardbaar poeder

De werkwijze van voorbeeld VI werd gevolgd met de
hars van voorbeeld IV in plaats van de hars van voorbeeld
II.

20

Vergelijkend experiment A

De werkwijze van voorbeeld VI werd gevolgd met het
volgende mengsel:

69,8 delen onverzadigde polyesterhars (UP)
25 22,0 delen DAP prepolymeer
4,8 delen triallylcyanuraat
1,8 delen zinkstearaat.
1,6 delen tert butylperbenzooat

30 De UP werd verkregen van DSM Resins BV in Zwolle, Nederland
onder de merknaam Synolite VG 773 en bestond uit
gepropoxyleerd bisfenol A (Dianol 3,3^R), neopentylglycol en
maleïnezuuranhydride (1:1:2 mol/mol/mol). Het was
gestabiliseerd met 250 ppm mono-tert.butyl hydrochinon en
35 had een viscositeit van 150 dPa.s bij 150°C en een zuurgetal
van 22.

Bepaling van de mechanische eigenschappen

Van het poeder van de voorbeeld VI en VII en
 5 vergelijkend experiment A werden staafjes met verschillende afmetingen geperst bij 150°C gedurende 240 s. Aan deze staafjes werden de mechanische eigenschappen bepaald die staan vermeld in tabel 2.

10 Tabel 2 Mechanische eigenschappen

Vb/Exp	VI	VII	A
Buigsterkte (ISO 178) (MPa)	107	101	70
15 Buigmodulus (ISO 178) (GPa)	3,9	3,7	3,8
Doorbuiging bij breuk (mm)	4,8	4,5	2,9
HDT (ISO 75) (°C)	109	115	85
Slagsterkte (ISO-R-179) kJ/m ²	12,2	9,9	3,5
Barcol hardheid (ASTM-D2583)	42	42	45

20

Uit de tabel blijkt dat de mechanische eigenschappen alsmede de hoge temperatureigenschappen van de materialen volgens de uitvinding aanzienlijk zijn verbeterd, in vergelijking met de stand der techniek.

25

Bepaling van de poederopslagstabiliteit

De poederopslagstabiliteit van de poeders van voorbeeld VI, VII en vergelijkend experiment A werd bepaald door de poeders bij verschillende temperaturen te bewaren en
 30 te controleren of de poeders aan elkaar klonteren.

De poeders van voorbeeld VI en VII bleken bij 25 en 30°C langer dan 21 dagen stabiel te zijn. Bij 40°C bleken ze tenminste 14 dagen stabiel te zijn.

Het poeder van vergelijkend experiment A was bij 25°C
 35 slechts 25 à 40 uur stabiel en bij 30°C slechts 8 à 10 uur. Bij 40°C was het poeder helemaal niet stabiel.

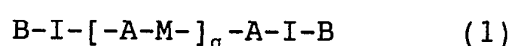
9201304

Spuitproef

- Het poeder van voorbeeld VI werd electrostatisch
- 5 verneveld op een metalen mal met een temperatuur van 150°C tot een laagdikte van circa 200 μm . Na een periode van 60 s werd een hoeveelheid SMC aangebracht en werd de mal gesloten. De uitharding vond plaats bij 150°C gedurende 240 s.
- 10 Het oppervlak was strak en vertoonde een goede glans; de inkleurbaarheid en dekkraft waren uitstekend.

C O N C L U S I E S

- 5 1. Werkwijze voor het produceren van een gecoat drie-
dimensionaal gevormd voorwerp door het vormen van een
hoeveelheid synthetisch materiaal in een mal, waarbij
voor het vullen van de mal met het synthetisch materiaal
tenminste één van de wanden van de mal voor tenminste
10 een gedeelte wordt bedekt met een thermohardbaar poeder,
waarbij het poeder smelt en ten minste ten dele uit-
hardt, vervolgens het synthetisch materiaal in de mal
wordt gebracht, waarna de mal wordt gesloten en er een
verhoogde temperatuur en eventueel een verhoogde druk
15 wordt opgelegd, met het kenmerk, dat het poeder
tenminste bestaat uit een reactieproduct van tenminste
de componenten a) een bifunctionele hydroxyleindstandige
verbinding, met b) een polyisocyanaat en c) een
hydroxyleindstandige ethylenisch onverzadigde
20 verbinding.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat
component c) een hydroxyleindstandige (meth)acrylaat- of
allylverbinding is.
- 25 3. Werkwijze voor het produceren van een gecoat drie-
dimensionaal gevormd voorwerp door het vormen van een
hoeveelheid synthetisch materiaal in een mal, waarbij
voor het vullen van de mal met het synthetisch materiaal
tenminste één van de wanden van de mal voor tenminste
een gedeelte wordt bedekt met een thermohardbaar poeder,
30 waarbij het poeder smelt en ten minste ten dele
uithardt, vervolgens het synthetisch materiaal in de mal
wordt gebracht, waarna de mal wordt gesloten en er een
verhoogde temperatuur en eventueel een verhoogde druk
wordt opgelegd, met het kenmerk, dat het poeder bestaat
35 uit een verbinding met de volgende formule:



9201304

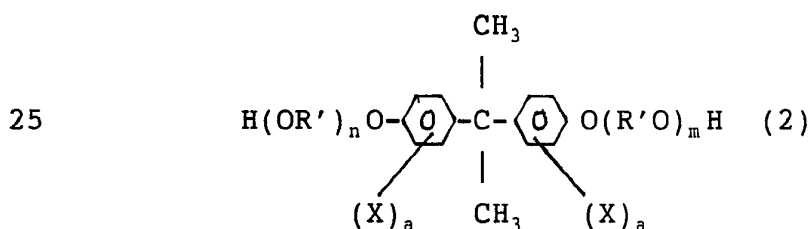
waarin A een radicaal is afgeleid van een divalente alcohol;

5 M een radicaal is afgeleid van i) een onverzadigd alifatisch dicarbonzuur of een anhydride daarvan, ii) een verzadigd alifatisch dicarbonzuur of anhydride daarvan, iii) een aromatisch dicarbonzuur of anhydride daarvan, of iv) mengsels van i), ii) en/of iii);

10 I een radicaal is afgeleid van een isocyanaat met een gemiddelde isocyanaatfunctionaliteit groter dan of gelijk aan twee;

B een radicaal is afgeleid van een monohydroxyl-getermineerde ester van acrylzuur of
15 methacrylzuur of is afgeleid van een hydroxylgetermineerde allylverbinding of is afgeleid van een ander hydroxylgetermineerde ethylenisch onverzadigde verbinding of een mengsel van dezen.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat A in
20 formule (1) een polyoxyalkyleen bisfenol A is met de volgende formule:



30 waarin R' een C1-C4 alkyleen groep is,
X een halogeen of een C1-C4 alkyl groep is,
a een geheel getal van 0 tot 2 is en
m en n gehele getallen zijn welke beide tenminste gelijk zijn aan 1 en waarvan de som gelijk is aan ongeveer 2 tot 12;

35 5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de som van m en n gelijk is aan ongeveer 2 tot 8.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de som van m en h gelijk is aan ongeveer 2 tot 4.

7. Werkwijze volgens een der conclusies 3-6, met het kenmerk, dat M een radicaal afgeleid van fumaarzuur of maleïnezuuranhydride.
8. Werkwijze volgens een der conclusies 3-7, met het kenmerk, dat B een radicaal is afgeleid van 2-hydroxyethyl(meth)acrylaat, 2-hydroxypropyl(meth)acrylaat of een hoger gealkyleerde versie van een van beide.
9. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat component b) tolueendiisocyanaat is.
10. Werkwijze volgens een der conclusies 1-9, met het kenmerk, dat 0,5 tot 10 gew.% ten opzichte van de verbinding wordt toegevoegd van een crosslinker gekozen uit de groep bestaande uit poly(diallylftalaat), poly(diallylisoftalaat), triallylcyanuraat, triallylisocyanuraat, trimethallylcyanuraat, trimethallyl(iso)cyanuraat of triallyltrimellitaat
11. Werkwijze volgens een der conclusies 1-10, met het kenmerk, dat de verhoogde temperatuur ligt tussen 100 en 200°C.
12. Werkwijze volgens een der conclusies 1-11, met het kenmerk, dat de verhoogde temperatuur ligt tussen 120 en 170°C.
13. Gecoat drie-dimensionaal gevormd voorwerp verkrijgbaar met een werkwijze volgens een der conclusies 1-12.
14. Poeder, zoals omschreven in een der conclusies 1-12, voor gebruik in een werkwijze volgens een der conclusies 1-12, met het kenmerk, dat het poeder bestaat uit deeltjes met een diameter van gemiddeld tussen 80 en 250 μm .

9201304