



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8201215**

⑲ NL

⑤④ **Warmtegevoelige films.**

⑤① Int.Cl.³: C08L 37/00, C09K 9/02, G01K 11/16, G02B 5/23.

⑦① Aanvrager: Lord Corporation te Erie, Pennsylvanië, Ver.St.v.Am.

⑦④ Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octroobureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

②① Aanvraag Nr. 8201215.

②② Ingediend 23 maart 1982.

③② Voorrang vanaf 23 maart 1981.

③③ Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③① Nummer van de voorrangsaanvraag: 246471 .

⑥② - -

④③ Ter inzage gelegd 18 oktober 1982.

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

Warmtegevoelige films.

De uitvinding heeft betrekking op warmtegevoelige materiaal-
mengsels. Meer in het bijzonder heeft zij betrekking op materiaalmeng-
sels die reversibele faseveranderingen ondergaan van een transparante
toestand naar een doorschijnende of ondoorzichtige toestand als reactie
5 op temperatuurwisselingen. De uitvinding heeft ook betrekking op ge-
harde films en andere uit dergelijke mengsels vervaardigde voorwerpen,
die ook warmtegevoelig zijn en op werkwijzen voor het bereiden van
dergelijke mengsels, en het vervaardigen van films en voorwerpen.

Het is bekend door vrije radicalen polymeriseerbare mengsels
10 te gebruiken d.w.z. mengsels die tenminste één polymeriseerbaar materi-
aal gekozen uit de groep bestaande uit monomeer, polymeer en mengsels
daarvan bestaat, dat polymeriseert via een vrij-radicaalmechanisme
voor het vervaardigen van ondoorzichtige films. Zo wordt in Amerikaans
octrooischrift 3.823.027 de vervaardiging van geharde ondoorzichtige
15 films beschreven door blootstellen van een mengsel dat tenminste één
voor actinisch licht gevoelig materiaal bevat en een oplosmiddel met
een specifieke oplosbaarheid voor het materiaal en dat aanwezig is
in een hoeveelheid van 10 - 70 gew.% van het totale mengsel en dat
een kookpunt heeft van tenminste 46°C aan actinisch licht om het meng-
20 sel te harden. Het gebruik van door vrije radicalen polymeriseerbare
mengsels voor het vervaardigen van ondoorzichtige films is ook beschre-
ven in de Amerikaanse octrooischriften 3.984.584, 3.993.798, 4.005.244
en 4.118.366.

Het gebruik van vrije-radicaalpolymeriseerbare mengsels voor
25 het bereiden van transparante bekledingslagen is geopenbaard in de
Amerikaanse octrooischriften 4.072.592 en 4.133.723. Transparante be-
kledingslagen heeft men bereid uit vrije radicaalpolymeriseerbare meng-
sels op waterbasis, zie Amerikaanse octrooischriften 4.039.414,
4.075.366 en 4.100.047. De Amerikaanse octrooischriften 3.854.982 en
30 4.187.364 openbaren het gebruik van vrij radicale polymeriseerbare

materialen voor het verschaffen van transparante bekledingslagen die vocht kunnen absorberen. Amerikaans octrooischrift 3.988.272 openbaart het gebruik van water in olie-emulsies, die vrije-radicaalpolymeriseerbare materialen bevatten voor het verschaffen van transparante bekledingslagen, die in hoofdzaak ondoorlaatbaar zijn voor vocht.

Amerikaans octrooischrift 4.215.168 openbaart meerlaagslaminaaten omvattend een ondoorzichtige flexibele laag verenigd met een transparante thermische stralen reflecterende laag gebonden aan een transparante kunstharslaag, die geschikt zijn voor warmte-isolatie voor binnengebruik.

Amerikaans octrooischrift 4.170.583 openbaart warmtegevoelige faseomkeerbare mengsels die een geconjugeerd diene-aminezuurderivaat-copolymeer met een zwavel bevattend organisch radicaal met 4 - 30 koolstofatomen bevatten, die vloeibaar zijn bij lage temperatuur en vast bij een hogere temperatuur.

Amerikaans octrooischrift 4.206.980 openbaart normaliter transparante films, die doorzichtig kunnen worden gemaakt door strekken en transparant door de film te ontspannen.

Overeenkomstig de onderhavige uitvinding worden mengsels verschaft die een wijziging in optische helderheid ondergaan van transparant tot doorzichtig of ondoorzichtig en omgekeerd als reactie op een temperatuurwijziging van het mengsel, d.w.z. dat de mengsels warmtegevoelig zijn. De uitvinding verschaft ook warmtegevoelige films bereid uit dergelijke mengsels, die ook wijzigingen in optische helderheid ondergaan van transparant tot doorzichtig of ondoorzichtig en omgekeerd als reactie op temperatuurwisselingen van de film. M.a.w. kan de transparantie van niet geharde mengsels en geharde films bereid overeenkomstig de onderhavige uitvinding worden verbeterd door afkoe-len of verminderd door verwarmen van het niet geharde mengsel of de geharde film. Voorts heeft de uitvinding betrekking op warmtegevoelige toestellen waarin de warmtegevoelige film is afgedicht op luchtdichte wijze tussen twee permanent transparante warmtegeleidende organen alsmede op werkwijzen voor het bereiden van warmtegevoelige mengsels, films en toestellen.

De onderhavige uitvinding is gebaseerd op de gunstige ontdek-

king gedaan gedurende een uitgebreid en nog doorgaand onderzoek naar het gedrag van gedispergeerd en/of opgelost water in met straling hardbare mengsels, dat water kan worden gemengd met bepaalde polymeriseerbare organische materialen voor het verschaffen van mengsels die als kenmerk een scherp omlijnd temperatuurgebied hebben beneden waar-
5 bij de mengsels in hoofdzaak transparant zijn en waarboven de mengsels doorschijnend tot ondoorzichtig zijn. Dit verschijnsel, het vermogen deze fasewisseling te ondergaan, die gepaard gaat van een duidelijke verandering in optische helderheid, is volkomen reversibel, b.v. kunnen de juiste geformuleerde mengsels herhaalde malen van hun transparante toestand naar een doorschijnende of ondoorzichtige toestand worden veranderd door verhitten en weer terug door afkoelen van de mengsels alsmede van een doorschijnende of ondoorzichtige toestand naar een transparante toestand door afkoelen en weer terug door verhitten
10 van de mengsels. Ook werd ontdekt, dat water-organische mengsels bereid overeenkomstig de onderhavige uitvinding kunnen worden gehard onder verschaffing van films die hetzelfde verschijnsel vertonen d.w.z. het vermogen herhaalde fasewisseling te ondergaan met betrekking tot optische helderheid als reactie op temperatuurverschillen. Ook is ont-
20 dekt dat geharde films bereid overeenkomstig de uitvinding die rechtstreeks aan de atmosfeer zijn blootgesteld tenslotte hun warmtegevoeligheid verliezen; echter kan de verloren warmtegevoeligheid worden hersteld door de films eenvoudig in water onder te dompelen. Ook werd ontdekt dat de warmtegevoeligheid van de films onbeperkt kan worden
25 behouden als de films niet rechtstreeks aan de atmosfeer worden blootgesteld. De ontdekking van de warmtegevoelige mengsels en films was bijzonder verrassend daar in het algemeen mengsels en geharde films die niet overeenkomstig de gedachte van de uitvinding worden bereid niet warmtegevoelig zijn.

30 Typisch dienen de warmtegevoelige mengsels volgens de uitvinding als essentiële materialen tenminste één in hoofdzaak in water onoplosbaar alkenisch onverzadigd polymeer materiaal en water te bevatten.

35 Met betrekking tot het polymeer kan bij praktische uitvoering van de uitvinding in hoofdzaak elk polymeer materiaal worden gebruikt

dat in hoofdzaak in water onoplosbaar is, dat tenminste één alkenisch onverzadigde eenheid eindstandig, intern of als zijketen per molecule bevat, dat hardbaar is via een vrije-radicaal- of ionische polymerisatiemechanisme en dat een gehalte aan ethyleenoxyde-eenheden met de

5 structuur $(CH_2CH_2O)_n$, waarin n tenminste 2 is en bij voorkeur in het gebied van 4 - 80 ligt, in het gebied van 2 - 80 bij voorkeur 12 - 50 gew.%, gebaseerd op het totaal gewicht alkenisch onverzadigd polymeer bezit, waarbij de rest bestaat uit tenminste één monomeer of polymeer

10 materiaal dat reactief is met ethyleenoxyde of een derivaat van ethyleenoxyde, zoals poly(ethyleenoxyde)diol. Dergelijke polymere materialen zullen een molecuulgewicht van tenminste 300 hebben en bij voorkeur van 600 - 7500 en bij voorkeur zal het 0,05 - 5 eenheden α, β -alkenische onverzadiging per 1000 eenheden molecuulgewicht bezitten. Representatieve onverzadigde materialen zijn vinyl, acryl en gesubsti-

15 tueerd acryl, allyl, fumaar, maleïne en dergelijke verbindingen met tenminste één alkenisch onverzadigde binding per molecuul, welke onverzadiging aanwezig kan zijn als een interne, eindstandige groep of zijketen, waaronder combinaties van dergelijke onverzadigde groepen. Dergelijke onverzadigde polymere materialen omvatten zonder beperking

20 alkenisch onverzadigde ethyleenoxyde bevattende polyesters, polyethers, polyacrylaten en gesubstitueerde polyacrylaten, polyepoxyden, polyurethanen, siliconen, polyaminen, polyamiden en dergelijke met een ethyleenoxydegehalte in het gebied van 2 - 80% en een overeenkomstig gehalte niet-ethyleenoxydemateriaal in het gebied van 98 - 20%. Geprefereerde klassen van zodanige alkenisch onverzadigde, ethyleenoxyde bevatten-

25 de polymere materialen omvatten de geacryleerde harsen, zoals geacryleerde siliconoliën, geacryleerde polyesters, geacryleerde polyethers, geacryleerde polyetheresters, geacryleerde polyurethanen, geacryleerde polyamiden, geacryleerde polycaprolactonen, geacryleerde sojaolie,

30 acryl- en gesubstitueerde acrylharsen, geacryleerde epoxyden en geacryleerde ureumharsen. Bijzonder geprefereerde polymere materialen zijn de ethyleenoxyde bevattende geacryleerde polyesters, geacryleerde polyetheresters, geacryleerde polyethers, geacryleerde polycaprolactonen en geacryleerde polyurethanen. Typisch zullen de onverzadigde ethyleenoxyde bevattende polymeren 10 - 99,5, bij voorkeur 60 - 95 gew.% geba-

35 seerd op het totale gewicht van het warmtegevoelige mengsel uitmaken.

De alkenisch onverzadigde ethyleenoxyde bevattende polymeren volgens de uitvinding worden gemakkelijk bereid volgens bekende methoden omvattend condensatie of katalytische polymerisatie van ethyleenoxyde. De deskundige zal inzien dat elke monomere of polymere verzadigde of onverzadigde organische verbinding met tenminste één beweeglijk waterstofatoom en dat reactief is met ethyleenoxyde of de geëthoxyleerde derivaten daarvan, kan worden gebruikt bij de bereiding van onverzadigde ethyleenoxyde bevattende polymere materialen. De organische verbindingen zijn bij voorkeur die met hydroxyl, carboxyl, mercapto, isocyanato en amino of andere stikstof bevattende groepen; waarbij monomere en polymere hydroxyverbindingen bijzonder worden geprefereerd. De verbindingen die twee of meer verschillende groepen, zoals amino en hydroxy bevatten, zijn ook geschikt voor gebruik bij de bereiding van de onverzadigde ethyleenoxyde bevattende polymeren. Gewoonlijk verdient het de voorkeur de andere bekende oxiranen of bifunctionele verbindingen voor reactie met ethyleenoxyde of de geoxyethyleerde derivaten daarvan te gebruiken ofschoon monofunctionele verbindingen alsmede verbindingen met een functionaliteit groter dan 2 ook geschikt zijn. Zo kan ethyleenoxyde worden gecondenseerd met een monomeer startmateriaal dat tenminste één beweeglijk waterstofatoom bevat ter vorming van ethyleenoxydehomopolymeren; of met een polymeer startmateriaal dat tenminste één beweeglijk waterstofatoom bevat onder vorming van ethyleenoxyde bevattende polymere materialen. Ethyleenoxydehomopolymeren condenseren zelf met monomere en polymere verbindingen die tenminste één beweeglijk waterstofatoom bevatten onder vorming van ethyleenoxyde bevattende polymere materialen. B.v. kan ethyleenoxyde worden gecondenseerd bij aanwezigheid van (1) water onder vorming van poly(ethyleenoxyde)diol; (2) methanol onder vorming van de monomethylether van poly(ethyleenoxyde)diol; (3) acrylzuur onder vorming van de monoacrylzure halfester van poly(ethyleenoxyde)diol; en (4) poly(propyleenoxyde)diol onder vorming van poly(ethyleenoxyde/propyleenoxyde)diolcopolyether. Poly(ethyleenoxyde)diol kan worden gecondenseerd met (1) monocarbon- en polycarbonzuren onder vorming van partiële esters, volledige esters en polyesters van poly(ethyleenoxyde)diol; (2) polyolen anders dan poly(ethyleenoxyde)polyolen onder vorming van ethy-

leenoxyde bevattende polyethers; (3) polyolen anders dan poly(ethyleenoxyyde)polyolen en polycarbonzuren onder vorming van ethyleenoxyyde bevattende polyesters; en (4) isocyaanfunctionele monomere en polymere materialen onder vorming van ethyleenoxyyde bevattende urethaanpolymeren. Alkenische onverzadiging wordt verschaft door het gebruik van alkenisch onverzadigde verbindingen zoals alkenisch onverzadigde polyolen en polycarbonzuren voor het verschaffen van intern onverzadigde polyethers en polyesters of door het gebruik van alkenisch onverzadigde blokkeringsmiddelen, zoals allylalcohol, acrylzuur of hydroxyethylacrylaat voor het blokkeren van eindstandige en zijketen-reactieve delen. Gedurende de ontwikkeling van de uitvinding werd ontdekt dat hoge verknopingsdichtheden de warmtegevoeligheid negatief kunnen beïnvloeden zo niet geheel opheffen en het kan daarom soms voordelig zijn het aantal potentiële verknopingsplaatsen te verminderen door de externe eindstandige en zijketen-reactieve delen met verzadigde monofunctionele blokkeringsmiddelen zoals methanol en azijnzuur te blokkeren. Representatieve methoden voor het bereiden van verschillende alkenisch onverzadigde ethyleenoxyyde bevattende polymere materialen die geschikt zijn voor de uitvinding, zijn uitvoerig beschreven in de voorbeelden. Andere methoden, alsmede methoden voor gebruik met verschillende startmaterialen zullen de deskundige op het gebied uit deze voorbeelden gemakkelijk invallen. Opgemerkt wordt, dat de bereidingsmethode noch de materialen die worden toegepast, kritisch zijn, mits een onverzadigd polymeer wordt verkregen met een hoeveelheid ethyleenoxyyde-eenheden met de structuur $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, waarin n tenminste 2 is in het gebied van 2 - 80, bij voorkeur 12 - 48 gew.% gebaseerd op het totale gewicht van het onverzadigde polymeer. Ook wordt opgemerkt, dat de onverzadigde ethyleenoxyyde bevattende polymeren volgens de uitvinding andere reactieve groepen dan het alkenisch onverzadigde deel ($-\text{C}=\text{C}-$) kunnen hebben, maar essentieel is dat het polymeer in hoofdzaak niet reactief met water is.

Representatieve verzadigde en onverzadigde monomere organische materialen die kunnen worden toegepast bij de bereiding van alkenisch onverzadigde ethyleenoxyyde bevattende materialen, omvatten polycarbonzuren zoals barnsteen zuur, adipinezuur, isoftaalzuur, itaconzuur, male-

inezuur, en tereftaalzuur; polyolen zoals ethyleenglycol, 1,2-propyleenglycol, 1,4-butaandiol, 1,8-octaandiol, neopentylglycol, de verschillende isomere bis-hydroxymethylcyclohexanen, glycerol, trimethylpropan, pentaerythritol en 2-buteen-1,4-diol; -caprolactonen; aminoalkanen; diaminoPethaan; 1,6-diaminohexaan; mierzuur, azijnzuur, isoboterzuur, acrylzuur, -chloroacrylzuur, crotonzuur en sorbinezuur; methanol, ethanol, isobutanol, 2-ethylhexanol en allylalcohol; methylisocyanaat, ethylisocyanaat, propylisocyanaat, methylamine, propylamine, dimethylamine en methylethylamine; acetylchloride en butyrylchloride; 2-hydroxyethylacrylaat, glycidylacrylaat, acrylamide, 2-aminoethylacrylaat en de overeenkomstige methacrylaten; oxiranen en thirannen; 1-butaanthiol, 1-heptaanthiol, cyclohexaanthiol en p-chlorobenzenthiool; tolyleen-2,4-diisocyanaat, hexamethyleen-1,6-diisocyanaat, difenylmethaan-4,4'-diisocyanaat, polymethyleenpolyfenylisocyanaat, isofofondiisocyanaat, 1,4-cyclohexyleendimethyleendiisocyanaat, cyclohexyl-1,4-diisocyanaat en 4,4'-methyleen-bis(cyclohexylisocyanaat). Opgemerkt wordt dat deze lijst niet alles omvattend is en niet opgesomde verbindingen kunnen worden gebruikt. Opgemerkt wordt verder dat de monomeren of de derivaten daarvan kunnen worden toegepast als startmaterialen of als medereagentia met ethyleenoxyde of de geëthoxyeerde derivaten daarvan onder vorming van alkenisch onverzadigde ethyleenoxyde bevattende polymere materialen geschikt voor gebruik bij de uitvinding. Men zal ook inzien dat de onverzadigde monomeren zoals acrylzuur en allylalcohol uitstekende blokkeringsmiddelen zijn voor het inbrengen van eindstandige zijketen-alkenische onverzadiging. De verzadigde monomeren zoals azijnzuur, methanol en methylisocyanaat zijn ook blokkeringsmiddelen die kunnen worden toegepast om het gehalte aan alkenische onverzadiging te verlagen. Dit is van belang daar gevonden werd dat hoge verknopingsdichtheden een negatieve invloed hebben op de warmtegevoeligheid. Het gebruik van verzadigde blokkeringsmiddelen is doelmatig voor het verlagen van het aantal alkenisch onverzadigde plaatsen aldus leidend tot een lagere verknopingsdichtheid. Met betrekking tot onverzadigde ethyleenoxyde bevattende polyurethanen ligt de NCO : actieve waterstof verhouding bij voorkeur in het gebied van 1,1 : 1 tot 5 : 1, in het bijzonder 1,5 : 1 tot 2 : 1, ofschoon hogere

verhoudingen zoals 10 : 1 soms voordelig kunnen zijn mits geen voortijdige gelyking plaatsvindt. Met betrekking tot deze polyurethanen is gevonden dat de verknopingsdichtheid wordt beïnvloed door de NCO : actieve waterstof verhouding, waarbij de verknopingsdichtheid toeneemt als de verhouding toeneemt. Derhalve kan het bij het vormen van onverzadigde polyurethanen noodzakelijk zijn lagere NCO : actieve waterstof verhoudingen alsmede verzadigde blokkeringsmiddelen te gebruiken.

De andere essentiële component van de mengsels van de uitvinding is uiteraard water. Water is aanwezig in de mengsels in hoeveelheden van 0,5 - 60, bij voorkeur 10 - 40 gew.% gebaseerd op het totale gewicht van de mengsels. Ondanks de vermelde trajecten geven de thans geldende getallen aan dat de minimale hoeveelheid water ongeveer 1 mol water per ethyleenoxyde-eenheid in het onverzadigde ethyleenoxyde bevattende polymere materiaal is en als maximum moet de hoeveelheid water onvoldoende zijn om een verlies aan warmtegevoeligheid te veroorzaken. M.a.w. als de onverzadigde ethyleenoxyde bevattende polymere materiaal bevattende mengsels daarin te weinig water of teveel water bevatten, zullen de verkregen mengsels niet warmtegevoelig zijn. Omdat parameters anders dan de hoeveelheid water ook de warmtegevoeligheid of de niet aanwezigheid daarvan beïnvloeden, zal enig experimenteren nodig zijn totdat de deskundige voldoende bekwaam is om zonder experimenteren te weten of een speciale samenstelling al dan niet warmtegevoelig is.

De mengsels volgens de uitvinding kunnen tot 50%, bij voorkeur 0,5 - 30 gew.% totaal mengsel van tenminste één onverzadigde additiepolymeriseerbare monomere verbinding bevatten die copolymeriseerbaar is met het onverzadigde ethyleenoxyde bevattende polymere materiaal als een verdunningsmiddel voor een viscositeitsregeling. Representatieve verdunnende onverzadigde monomeren omvatten, maar zijn niet beperkt tot, 2-hydroxyethylacrylaat, 2-hydroxyethylmethacrylaat, N-hydroxymethylacrylamide, N-hydroxymethylmethacrylamide, diëthyleenglycolmonoacrylaat en monomethacrylaat, glyceroldimethacrylaat, trimethylolpropaandimethacrylaat, bisfenol A-diacrylaat, fenylacetaat, N-vinylpyrrolidon, diallyladipaat en diallylmaleaat. Monofunctionele onverzadigde verdunningsmiddelen worden tegenwoordig geprefereerd ten dele als

gevolg van het feit dat verdunningsmiddelen met twee of meer onverzadigde groepen de neiging hebben de verknopingsdichtheid van het geharde produkt te verhogen.

De mengsels volgens de uitvinding kunnen ook tot 20 en bij voorkeur 0,5 - 12 gew.% van het totale mengsel van tenminste één polythiol bevatten met tenminste twee SH-groepen per molecule. Werkzame polythiolen hebben gewoonlijk molecuulgewichten in het gebied van $94 - 20.000$, bij voorkeur van 100 tot 10.000. De polythiolen kunnen als voorbeeld worden voorgesteld door de algemene formule $(R-SH)_n$, waarin n tenminste 2 is en R een meerwaardig organisch radicaal vrij van reactieve C tot C onverzadiging. R kan cyclische groepen bevatten alsmede hetero-atomen zoals N, S, P of O, maar bevat in hoofdzaak koolstof-waterstof, koolstof-zuurstof of silicium-zuurstof bevattende ketenbindingen in hoofdzaak vrij van reactieve C-C onverzadiging. Representatieve polythiolen omvatten zonder beperking ethaandithiol, decamethyleendithiol, tolyleen-2,4-dithiol, en esters van thioglycolzuur, α -mercaptopropionzuur en β -mercaptopropionzuur, zoals ethyleenglycol-bis(thioglycolaat), ethyleenglycol-bis(β -mercaptopropionaat), trimethylolpropaan-tris-(thioglycolaat), trimethylolpropaan-tris-(β -mercaptopropionaat), pentaerythritol-tetrakis-(thioglycolaat), pentaerythritol-tetrakis-(β -mercaptopropionaat) en polypropyleenetherglycol-bis-(β -mercaptopropionaat).

De mengsels kunnen ook een of meer onverzadigde polymere materialen bevatten die in hoofdzaak geen ethyleenoxyde-eenheden bevatten in een hoeveelheid tot 80 gew.% gebaseerd op het totale gewicht van gecombineerd gewicht van onverzadigde polymere materialen, waaronder zowel ethyleenoxyde bevattend en niet ethyleenoxyde bevattende materialen. In hoofdzaak elk niet ethyleenoxyde bevattende analoog van de eerder vermelde onverzadigde ethyleenoxyde bevattende polymere materialen kan worden toegepast bij praktische uitvoering van de uitvinding om de uiteindelijke eigenschappen van het geharde mengsel te modificeren.

De warmtegevoelige mengsels volgens de uitvinding worden gemakkelijk gehard door een vrij radicaal polymerisatiemechanisme, waaronder vrije radicaalgenerators, reductieoxydatiekatalysatorsystemen en bloot-

stellen aan actinische of ioniserende straling alsmede ionische polymerisatiemechanismen, waaronder anionisch en kationisch geïnitieerde polymerisaties. Beide d.w.z. vrije radicaal- en ionische polymerisatiemechanismen zijn voldoende bekend en zijn de methoden waarmee zij worden uitgevoerd, dat geen behoefte aanwezig is om de hardingsmechanismen in detail te bespreken. Vrije radicaalgenerators omvatten in hoofdzaak elk der bekende organische peroxyden en hydroperoxyden zoals benzoylperoxyde, acetylperoxyde, cumeenhydroperoxyde, dicumylperoxyde, methylethylketonhydroperoxyde, perazijnzuur en t-butylbenzooat. Indien gewenst kunnen versnellers voor de vrije radicale generatorontleding, zoals tributylamine en benzoëlsulfimide aan de mengsels worden toegevoegd. Vrije-radicaalgenerators zullen algemeen worden toegepast in hoeveelheden van 0,1 - 10, bij voorkeur 0,2 - 3 gew.% van de polymeriseerbare materialen. Reductieoxydatiekoppelkatalysatorsystemen omvatten mengsels van oxyderende middelen zoals benzoylperoxyde, cumeenhydroperoxyde, t-butylperoxybenzooat en methylethylketonperoxyde en reductiemiddelen zoals N,N-dimethylaniline, N,N-diëthylaniline en N,N-dimethyl-p-toluïdine. Algemeen zullen dergelijke katalysatorsystemen worden toegepast in hoeveelheden van 0,1 - 15, bij voorkeur 0,2 - 3 gew.% betrokken op de polymeriseerbare materialen. Als de harding geschiedt door blootstellen aan actinische straling zullen de mengsels tenminste één fotopolymerisatiekatalysator bevatten voor het harden aan de lucht of inerte omgeving, zoals benzoïne-isobutylether en 2,2-diëthoxyacetofenon. Een bijzonder geprefereerde fotopolymerisatie voor het harden in zuurstof bevattende omgeving is een mengsel van benzoïne-isobutylether en benzofenon. Fotokatalysatoren zullen algemeen worden toegepast in hoeveelheden van 0,01 - 10 gew.dln per 100 gew.dln polymeriseerbare materialen. Als de harding geschiedt door blootstellen aan ioniserende bestraling zijn fotopolymerisatiekatalysatoren in het algemeen niet vereist. Kationische katalysatoren, waaronder fotopolymerisatiekatalysatoren, omvatten boortrifluoride-etheraat, aluminiumchloride, bis[4-(difenylsulfonio)fenyl]sulfide-bis-hexafluorfosfaat en 2,4-dichlorobenzeendiazoniumhexachloro-antimonaat. Anionische katalysatoren geschikt voor praktische uitvoering van de uitvinding omvatten n-butyllithium en de alkalimetalen. De ionische katalysatorsyste-

men zullen algemeen worden toegepast in de hoeveelheid van 0,01 - 10, bij voorkeur 0,1 - 3 gew.% betrokken op de polymeriseerbare materialen.

5 Warmtegevoelige mengsels overeenkomstig de uitvinding worden gemakkelijk bereid volgens gebruikelijke methoden toegepast op het gebied van de bereiding van emulsies. Een speciaal voordelig kenmerk van de uitvinding is dat oppervlakteactieve middelen niet vereist zijn omdat de onverzadigde ethyleenoxyde bevattende polymeren volgens de uitvinding, ofschoon in hoofdzaak onoplosbaar in water, voldoende zelf-
10 emulgeerbaar zijn doordat zij met water kunnen worden gemengd onder vorming van homogene systemen zonder gebruik van externe emulgatoren. Opgemerkt wordt dat het gebruik van externe emulgatoren, in het bijzonder van het niet-ionische type in bepaalde gevallen van voordeel kan zijn.

15 Bij kamertemperatuur hebben de niet-geharde mengsels een optisch uiterlijk variërend van helder tot ondoorzichtig. Als eerder vermeld beïnvloeden verschillende factoren de warmtegevoeligheid waaronder de hoeveelheid water, het ethyleenoxydegehalte, de waarde van n en de verknopingsdichtheid. Om te bepalen of het niet geharde mengsel warmte-
20 gevoelig is, dient men slechts een mengsel te verwarmen of af te koelen afhankelijk van zijn oorspronkelijk optisch uiterlijk. Indien het mengsel bij het bereiden transparant of helder is, wordt het verwarmd tot de fase van transparant tot doorschijnend of ondoorzichtig veranderd. Indien het mengsel bij het bereiden doorschijnend of ondoorzichtig is wordt het afgekoeld totdat de fasewisseling naar transparant,
25 d.w.z. helder wordt waargenomen. Voor praktische doeleinden indien geen fasewisseling wordt waargenomen bij verwarmen van de mengsels tot 100°C of afkoelen ervan tot 0°C , worden de mengsels niet warmtegevoelig beschouwd ofschoon de deskundige op het gebied deze grenzen
30 als willekeurig zal erkennen daar warmtegevoelige mengsels buiten deze grenzen blijken te liggen. De fasewisseling is duidelijk zichtbaar en vindt plaats over een nauw temperatuurgebied in het algemeen $1 - 8^{\circ}\text{C}$.

In het algemeen zullen niet geharde mengsels die warmtegevoeligheid vertonen geharde produkten leveren die zelf warmtegevoelig zijn
35 wanneer wordt gehard overeenkomstig de uitvinding. Als eerder bespro-

ken worden de warmtegevoelige mengsels volgens de uitvinding gemakkelijk gehard via vrij radicaal en ionische polymerisatiemechanismen. Ofschoon de hardingsmethode niet kritisch is zijn de hardingsomstandigheden, in het bijzonder de hardingstemperatuur van belang. Gevonden is dat onafhankelijk van de wijze waarop wordt gehard, de harding moet plaatsvinden bij of dicht bij de faseovergangstemperatuur. In de meeste gevallen resulteren warmtegevoelige produkten als wordt gehard over een temperatuurgebied van 10°C beneden de faseovergangstemperatuur tot 3°C boven de faseovergangstemperatuur. In de meeste gevallen zullen de geharde produkten doorschijnend of ondoorzichtig zijn onmiddellijk na het harden. Het geharde produkt kan worden verwarmd of afgekoeld afhankelijk van het geval om te bepalen of het geharde produkt warmtegevoelig is. Harding wordt aldus bij voorkeur uitgevoerd door blootstellen aan actinische of ioniserende straling, daar harden door fotopolymeriseringsmethoden niet strikt temperatuurafhankelijk is. De hardingsreactie is exotherm en de hoeveelheid van de exotherm zal de hardingsmethode en de hardingsomstandigheden beïnvloeden. Als eerder opgemerkt wordt de warmtegevoeligheid niet slechts beïnvloed door de hardingsomstandigheden doch ook door de verknopingsdichtheid. Derhalve algemeen als de verknopingsdichtheid te hoog is zullen de warmtegevoeligheidskarakteristieken van niet geharde mengsels in het geharde produkt niet worden aangetroffen. Daarom is het in de meeste gevallen aanbevolen het aantal onverzadigde groepen op niet meer dan 50% van de theorie te houden b.v. een ethyleenoxyde bevattende polyetheresterdiol heeft twee theoretische onverzadigde plaatsen (beide hydroxylgroepen) bij blokkeren met acrylzuur of een ander monofunctioneel onverzadigd blokkeringsmiddel. De verknopingsdichtheid wordt verkleind door het blokkeren van slechts één hydroxylgroep met een monofunctioneel onverzadigd blokkeringsmiddel, waarbij de tweede hydroxylgroep onomgezet blijft of geblokkeerd met een monofunctioneel verzadigd blokkeringsmiddel zoals methanol. Met betrekking tot onverzadigde polymeren op urethaanbasis, neemt de verknopingsdichtheid toe met de NCO : actieve waterstof (met uitzondering van actieve waterstof van het blokkeringsmiddel) verhouding en verdient het aanbeveling een NCO : actieve waterstof verhouding van 1,1 - 5 : 1, in het bijzonder 1,5 - 2 : 1 te doen

gebruiken voor het bereiden van dergelijke onverzadigde polymeren.

Een geschikte methode voor het vormen van warmtegevoelige toestellen uit de mengsels volgens de uitvinding is het gieten of anderszins afzetten van een film van een mengsel op een substraat met los-
5 eigenschappen. Na harden wordt de geharde warmtegevoelige film van het substraat gelost en kan zij in een aantal situaties worden toegepast waar haar warmtegevoeligheidseigenschappen kunnen worden benut b.v. als windschermen en temperatuurindicatoren. Volgens een speciale uitvoeringsvorm wordt een laag vloeibaar warmtegevoelig mengsel ingevat
10 tussen twee glasplaten of ander optisch helder materiaal zoals kunststof (polycarbonaat, poly(methylmethacrylaat) of polyethyleen). De randen afgedicht door rubber of met een plakmiddel en het mengsel in situ gehard.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van onderstaande voorbeelden. Alle hoeveelheden zijn in gewichtsdelen, tenzij anders vermeld.

Voorbeeld I

In een glazen reactor van 5 dm³ uitgerust met thermometer, roerder, luchtspoelbuis en terugvloeikoeler worden gebracht 4,68 mol 4,4'-
20 methyleen-bis(cyclohexylisocyaanaat) en 2,34 mol van een poly(propyleenoxyde)/poly(ethyleenoxyde) (PPO/EO) blokcopolymeer met een molecuulgewicht van 1000, twee eindstandige hydroxylgroepen en een ethyleenoxydegehalte van 45 gew.%. Aan het geroerde reactiemengsel worden toegevoegd 0,01 gew.% dibutyltindilauraat en het mengsel wordt langzaam ver-
25 warmd tot 80°C gedurende een half uur durende periode. De reactie wordt gehandhaafd op 80°C voor nog 30 minuten waarna alle hydroxylgroepen zijn verbruikt. Vervolgens worden 0,4 g methoxyhydrochinon en 4,68 mol 2-hydroxyethylacrylaat aan het reactiemengsel toegevoegd en de reactie voortgezet bij 80°C gedurende nog 3 uren waarna praktisch alle isocya-
30 naatgroepen zijn verbruikt. Het verkregen acrylo-urethaan wordt geïdentificeerd als AUR-I. Het ethyleenoxydegehalte bedraagt ongeveer 25,63 gew.%.

Voorbeeld II

Verschillende hoeveelheden water worden gemengd met het acrylo-
35 urethaan van voorbeeld I (AUR-I). Gevonden wordt dat de verkregen meng-

sels hetzij ondoorzichtig of transparant zijn afhankelijk van hun temperatuur. De overgang is plotseling en omkeerbaar over een 1 - 3°C temperatuurgebied. Als het watergehalte toeneemt daalt de overgang- of thermotropische temperatuur.

5	<u>AUR-I</u>	<u>Water</u>	<u>Overgangstemperatuur, °C</u>
	90	10	62
	80	20	28
	70	30	23
	60	40	15

10. Voorbeeld III

Aan het AUR-I acrylo-urethaan worden verschillende hoeveelheden water en 2-ethylhexylacrylaat toegevoegd. De thermotropische temperatuur voor elk der mengsels wordt bepaald. De thermotropische temperatuur is afhankelijk van de hoeveelheid van elk der aanwezige toevoegsels.

15	<u>Monster</u>	<u>AUR-I</u>	<u>2-EHA</u>	<u>H₂O</u>	<u>Thermotropische temperatuur, °C</u>
	1	94,16	2,92	2,92	> 95
	2	80,01	2,92	17,07	31
20	3	80,01	17,07	2,92	> 95
	4	65,86	17,07	17,07	24
	5	80,00	10,00	10,00	36
	6	90,00	0	10,00	62
	7	70,00	20,00	10,00	29
25	8	90,00	10,00	0	> 95
	9	70,00	10,00	20,00	24

Voorbeeld IV

Volgens de methode van voorbeeld I worden nog twee acrylo-urethanen bereid uit poly(propyleenoxzyde)/poly(ethyleenoxzyde) (PPO/EO) copolymeer diolen met molecuulgewichten van 650 en 2000 en ethyleenoxzydegehalten van resp. 50 en 40 gew.% als volgt:

	Acrylo-urethaanhars	AUR-II	AUR-III
	PPO/EO, 650 mw	2,34 mol	-
	PPO/EO, 2000 mw	-	2,34 mol
35	4,4'-methyleen-bis(cyclohexylisocyanaat)	4,68 mol	4,68 mol

2-hydroxyethylacrylaat	4,68 mol	4,68 mol
ethyleenoxydegehalte, gew. %	23,11	29,03

De aldus gevormde harsen worden verdund met water voor het verschaffen van een totaal vaste-stof gehalte van 80% en de thermotropische temperatuur van elk der mengsels wordt bepaald. De thermotropische temperatuur van mengsels van de oligomere mengsels worden ook bepaald. De resultaten zijn als volgt:

	<u>AUR-I</u>	<u>AUR-II</u>	<u>AUR-III</u>	<u>Water</u>	<u>Thermotropische temp., °C</u>
	—	—	80	20	46
10	20	—	60	20	41
	40	—	40	20	37
	60	—	20	20	35
	80	—	—	20	29
	60	20	—	20	25
15	40	40	—	20	20
	20	60	—	20	14
	—	80	—	20	6

Gevonden wordt, dat een scherpe, van helder naar ondoorzichtig gaande overgang bestaat voor elk der samenstellingen. Als het molecuulgewicht van het ethyleenoxydesegment toeneemt (toenemende waarde van n in de $(CH_2CH_2O)_n$ weerkerende eenheid), neemt de thermotropische temperatuur ook toe.

Voorbeeld V

Een samenstelling bevattend 80 gew.dln (AUR-I) acrylo-urethaan, 20 gew.dln water en 1 gew.dl benzoïne-isobutylether, fotoïniator, wordt bereid bij 25°C, en een heldere oplossing wordt verkregen. Een 20 mil dikke film van de oplossing wordt uitgegoten op een glasplaat bij 25°C en gehard door leiden van de film onder een 200 watt/lineaire inch medium drukkwicklamp bij 25 voet/minuut. De verkregen geharde film vertoont een thermotropische overgang bij ongeveer 31°C. Boven deze temperatuur is de geharde film ondoorzichtig en beneden deze temperatuur is de geharde film transparant.

Voorbeeld VI

Volgens de methode van voorbeeld I wordt het AUR-I acrylo-urethaan bereid met wisselende hoeveelheden van het 2-hydroxyethylacrylaat

Gevonden werd dat het mengsel moet worden gehard bij of nabij de thermotropische temperatuur of het effect is niet aanwezig in geharde toestand.

Voorbeeld IX

5 Volgens de methode van voorbeeld I worden verdere acrylo-urethanen bereid uit poly(ethyleenoxyde)diolen en niet-poly(ethyleenoxyde)-diolen volgens onderstaande recepten (hoeveelheden zijn mol reactant):

<u>Acrylo-urethaan</u>		<u>AUR-VI</u>	<u>AUR-VII</u>	<u>AUR-VIII</u>
	poly(ethyleenoxyde)diol, 1000 mw	0,28	-	0,28
10	poly(ethyleenoxyde)diol, 400 mw	-	0,69	-
	polycaprolactondiol, 538 mw	0,72	-	-
	poly(propyleenoxyde)diol, 988 mw	-	0,24	-
	poly(propyleenoxyde)diol, 1974 mw	-	0,07	-
	poly(propyleenoxyde)diol, 442 mw	-	-	0,52
15	poly(propyleenoxyde)diol, 763 mw	-	-	0,20
	4,4'-methyleen-bis(cyclohexylisocya- naat)	2,00	2,00	2,00
	2-hydroxyethylacrylaat	2,00	2,00	2,00
	ethyleenoxydegehalte, gew. %	19,67	19,61	19,74

20 Als de acrylo-urethanen worden samengesteld met water worden de volgende thermotropische temperaturen waargenomen:

<u>water, %</u>		<u>Thermotropische temperatuur, °C</u>		
<u>totale samenstelling</u>		<u>AUR-VI</u>	<u>AUR-VII</u>	<u>AUR-VIII</u>
	10	40	10	50
25	20	10	0	40
	30	0	0	0

Voorbeeld X

De volgende acrylo-urethanen worden bereid overeenkomstig de methode van voorbeeld I:

<u>Acrylo-urethaan</u>		<u>mol reactanten</u>	
		<u>AUR-IX</u>	<u>AUR-X</u>
	poly(ethyleenoxyde)diol, 400 mw	1,0	-
	4,4'-methyleen-bis(cyclohex lisocyanaat)	2,0	2,0
	2-hydroxyethylacrylaat	2,1	2,1
35	1,3-butyleenglycoladipaatpolyesterpolyol	-	1,0
	ethyleenoxydegehalte, gew. %	34,26	0

Mengsels van de aldus bereide acrylo-urethanen worden bereid en samengesteld met water. De volgende thermotropische temperaturen worden waargenomen:

	<u>Monster</u>	<u>AUR-IX</u>	<u>AUR-X</u>	<u>Water</u>	<u>Thermotropische temp., °C</u>
5	1	48,5	46,5	3,0	90
	2	48,0	48,0	4,0	90
	3	67,5	22,5	10,0	3
	4	24,25	77,75	3,0	geen
	5	24,43	73,28	2,29	geen
10	6	69,75	23,25	7,0	37

Voorbeeld XI

Een samenstelling bevattend 80 gew.dln AUR-IV acrylo-urethaan, 20 gew.dln water en 1 gew.dl benzoïne-isobutylether-fotoïniator, wordt bereid. Een 20 mil dikke film van de verkregen heldere oplossing wordt uitgegoten op een glasplaat en gehard onder dezelfde omstandigheden als in voorbeeld J. Een thermotropische film met een thermotropische temperatuur van ongeveer 30°C is het resultaat. De geharde film wordt gedroogd onder vacuum en een droogmiddel voor het verwijderen van alle water. Het thermotropische effect is verdwenen. Vervolgens wordt de film ondergedompeld in water bij verschillende temperaturen waarna men evenwicht laat bereiken. Gevonden werd dat het thermotropische effect wordt hersteld en dat de film meer water bij lagere temperaturen absorbeert. Ook werd gevonden dat de waargenomen thermotropische temperatuur afhankelijk is van de hoeveelheid geabsorbeerd water:

	<u>watertemperatuur, °C</u>	<u>opgenomen water, %</u>	<u>thermotropische temperatuur, °C</u>
	1	108	4
	5	93	6
30	21	48	15
	37	39	18
	50	12	38

Voorbeeld XII

Aan een 2 dm³ glazen reactor uitgerust met roerder, thermometer, luchtspoelbuis, terugvloeikoeler en ontvanger worden toegevoegd 0,73

mol van een 1000 mol-gewicht poly(propyleenoxyde)/poly(ethyleenoxyde) blokcopolymeerdiol dat 45 gew.% EO, 1,6 mol acrylzuur, 150 g mineraal terpentijn, 10 g methaansulfonzuur, 0,6 g methylhydrochinon en 0,3 g fenothiazine bevat. Het reactiemengsel wordt verhit tot 100°C op welk punt het oplosmiddel begint terug te vloeien. Over een periode van 36 uren worden 25 g water opgevangen aangevend dat praktisch alle diol met acrylzuur is geblokkeerd. Een heldere laagviskeuze vloeibare geacryleerde poly(propyleenoxyde)/poly(ethyleenoxyde)hars wordt verkregen en geïdentificeerd als A(PPO/EO)-I. Het ethyleenoxydegehalte is 38,87 gew.%.

Aan de aldus verkregen vloeibare hars A(PPO/EO)-I worden verschillende hoeveelheden water toegevoegd. De thermotropische temperatuur van elk mengsel is als volgt:

	A(PPO/EO)-I	water	Thermotropische temperatuur, °C
15	100	0	geen
	95	5	33
	90	10	32
	85	15	27
20	82,5	17,5	1
	80	20	0
	70	30	0

Voorbeeld XIII

Volgens de methode van voorbeeld I wordt het onderstaande oligomeer bereid:

	<u>mol</u>
poly(propyleenoxyde)/poly(ethyleenoxyde)diol, 1000 mw	1,0
2,4-tolueen-diisocyaanaat	2,0
2-hydroxyethylacrylaat	1,0
30 isopropylalcohol	1,1
ethyleenoxydegehalte, gew.%	29,41

Het AUR-XI acrylo-urethaan wordt gemengd met verschillende hoeveelheden water en de volgende thermotropische overgangen worden waargenomen voor de mengsels:

	AUR-XI	Water	Thermotropische temperatuur, °C
	85	15	33
	80	20	28
5	75	25	23

Voorbeeld XIV

Aan een reactievat uitgerust met roerder, thermometer, droge stikstof-spoelbuis en ontvanger/condensor worden toegevoegd 154 g adipinezuur, 20 g isoftaalzuur en 869 g poly(ethyleenoxyde)diol met een molecuulgewicht van 400. De inhoud wordt verwarmd tot 70°C en 0,72 g chlorobutyltindihydroxyde worden toegevoegd. De temperatuur wordt langzaam verhoogd tot 200°C over 3 uren op welk punt water in de ontvanger/condensor wordt opgevangen. De temperatuur wordt gehandhaafd op 200 - 210°C gedurende 8 uren totdat het zuurgetal beneden een waarde 10,0 daalt. De verkregen polyetherester wordt geïdentificeerd als PEE-I, met een ethyleenoxydegehalte van 86,64 gew.%.
10
15

Voorbeeld XV

Volgens de methode van voorbeeld I wordt het volgende acrylo-urethaan bereid:

	<u>mol</u>
polyetherester PEE-I	1,0
4,4'-methyleen-bis(cyclohexylisocyaan)	2,0
2-hydroxyethylacrylaat	2,1
ethyleenoxydegehalte, gew.%	49,32

Het verkregen acrylo-urethaan wordt geïdentificeerd als AUR-XII.
25

Aan het acrylo-urethaan AUR-XII worden toegevoegd verschillende hoeveelheden water en de volgende thermotropische temperaturen worden waargenomen:

	AUR-XII	water	Thermotropische temperatuur, °C
30	95	5	70
	90	10	70
	85	15	54
	80	20	35
35	70	30	0

Voorbeeld XVI

Volgens de methode van voorbeeld I wordt het volgende oligomeer bereid:

	<u>mol</u>
5 monometholy-geblokkeerd poly(ethyleenoxyde)diol, 350 mw	1,0
poly(propyleenoxyde)diol, 1000 mw	1,0
4,4'-methyleen-bis(cyclohexylisocyaan)	2,0
2-hydroxyethylacrylaat	1,0
10 ethyleenoxydegehalte, gew. %	17,59

Het verkregen acrylo-urethaan wordt geïdentificeerd als AUR-XIII

Aan het AUR-XIII acrylo-urethaan worden toegevoegd verschillen-
de hoeveelheden water en de thermotropische temperatuur van elk meng-
sel wordt bepaald. De resultaten zijn als volgt:

	<u>AUR-XIII</u>	<u>water</u>	<u>Thermotropische temperatuur, °C</u>
15	95	5	> 70
	90	10	45
	85	15	39
	80	20	36
20	70	30	> 0

Voorbeeld XVII

Het volgende mengsel op basis van AUR-I acrylo-urethaan van
voorbeeld I wordt bereid met een polyfunctioneel mercaptan als hulp-
reactiemiddel:

	<u>gew. dln</u>
25 AUR-I	70,94
water	20,00
pentaerythritol-tetrakis(mercaptopropionaat)	5,06
benzofenon	3,00
30 benzoïne-isobutylether	1,00

Het mengsel wordt gehard onder de omstandigheden van voorbeeld
V. De verkregen film vertoonde uitstekende thermotropische eigenschap-
pen, transparant beneden 30°C en ondoorzichtig boven 31°C.

Voorbeeld XVIII

35 Het volgende mengsel werd bereid:

	<u>gew. dln</u>
AUR-I	58
water	20
diglycidylether van bisfenol A	20
5 difenyljodoniumhexafluoroarsenaat	2

De verkregen oplossing bezit een thermotropische temperatuur van 21°C. Een dunne film van de oplossing wordt uitgegoten op een aluminiumplaat en gehard overeenkomstig de methode van voorbeeld V met uitzondering dat de bekledingslaag werd afgekoeld tot 20°C vóór het harden. De verkregen geharde film bezat een thermotropische temperatuur van 25°C beneden welke zij transparant was en waarboven ondoorzichtig.

Voorbeeld XIX

De volgende mengsels werden bereid:

	<u>gew. dln</u>	
Samenstelling:	<u>A</u>	<u>B</u>
AUR-IV, voorbeeld VI	60	60
AUR-V, voorbeeld VI	20	20
water	20	0
20 benzoïne-isobutylether	1	1

Een film van ongeveer 30 mil dikte van elke samenstelling werd aangebracht op één zijde van een optisch helder poly(ethyleentereftalaat)paneel (15 x 15 cm) met een dikte van 10 mil onder toepassing van een met een draad omwonden trekstaaf. Over het aldus beklede paneel wordt een tweede identiek paneel geplaatst. De verkregen laminaatstructuur wordt daarna bestraald met ultraviolet licht volgens de methode van voorbeeld V. Soortgelijke laminaatconstructies worden vervaardigd onder toepassing als optisch helderematerialen glas, poly(methylmethacrylaat), polycarbonaat en polyetheen. Steeds vertoonden de laminaten vervaardigd onder toepassing van samenstelling A uitstekende thermotropische eigenschappen wanneer zij werden geplaatst in een waterbad dat werd gewisseld tussen 20 en 40°C viermaal per dag. De toestellen vertonen blijvend uitstekende thermotropische eigenschappen na 14 dagen in het waterbad. De toestellen vervaardigd uit samenstelling B waren niet warmtegevoelig.

Voorbeeld XX

Een doos wordt vervaardigd uit 5 cm dik styrofoam met een open eind. De binnenzijde van de doos wordt dof zwart bekleed. Over het open eind worden verschillende vensters aangebracht die de doos afdichten.

5 Venster A is een enkel paneel uit optisch helder glas. Venster B wordt bereid volgens de methode van voorbeeld XIX onder toepassing van samenstelling A van het voorbeeld en panelen van optisch helder polyethyleentereftalaat. Venster C wordt ook bereid volgens de methode van voorbeeld XIX onder toepassing van samenstelling B van het voorbeeld en

10 panelen van optisch heldere polyethyleentereftalaat.

Onder toepassing van een zonnelamp wordt het binnenste van de doos bestraald via het venster en de binnentemperatuur van de doos wordt nagegaan als functie van de tijd. Met de zonnelamp op een afstand van 30 cm van het venster worden de volgende resultaten verkregen:

15

Met venster A stijgt de binnentemperatuur snel van 27 tot 51°C in 20 minuten en de proef wordt beëindigd.

Met venster B wordt het venster ondoorzichtig binnen ongeveer 5 minuten en de binnentemperatuur wordt in hoofdzaak gestabiliseerd op ongeveer 43°C na 60 minuten.

20

Met venster C blijft het venster helder en de binnentemperatuur stijgt tot 50°C na ongeveer 36 minuten.

Voorbeeld XXI

Het volgende mengsel wordt bereid:

	<u>gew.dln</u>
25 AUR-I.	80
water	20
benzoylperoxyde	0,8*
diisopropyl-p-toluidine	0,8*

30 * toegevoegd als 20%'s oplossingen in THF.

De verkregen oplossing heeft een thermotropische temperatuur van 28°C. Een geringe hoeveelheid van het materiaal wordt afgedicht tussen glasplaten en ondergedompeld in een 26°C waterbad gedurende 18 uren waarna het vloeibare mengsel is vastgeworden. Het verkregen materiaal bezit een thermotropische temperatuur van 29°C.

35

C o n c l u s i e s :

=====

1. Fase-reversibel-mengsel met als kenmerkende eigenschap een temperatuur beneden welke genoemd mengsel transparant is en waarboven genoemd mengsel niet transparant is, omvattend

(A) van 10 - 99,5 gew.% gebaseerd op het totale gewicht van genoemde fase-reversibel mengsel van tenminste één alkenisch onverzadigd polymeer materiaal met een ethyleenoxydegehalte in het gebied van 2 - 80 gew.%, gebaseerd op het totale gewicht van genoemd alkenisch onverzadigd polymeer materiaal, en

(B) van 0,5 - 60 gew.% gebaseerd op het totale gewicht van genoemde fase-reversibele mengsel, water.

2. Fase-reversibel mengsel volgens conclusie 1, waarin het ethyleenoxydegehalte van genoemd alkenisch onverzadigd polymeer materiaal in het gebied van 12 - 50 gew.% ligt.

3. Fase-reversibel mengsel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het een werkzame hoeveelheid van tenminste één vrije radicaal of ionische polymerisatie-initiator bevat.

4. Fase-reversibel mengsel volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het ethyleenoxydegehalte van genoemd alkenisch onverzadigd polymeer materiaal in het gebied van 12 - 50 gew.% ligt.

5. Fase-reversibele film met als kenmerkende eigenschappen een temperatuur waar beneden genoemde film transparant is en waarboven genoemde film niet transparant is, welke film wordt verkregen door polymerisatie van een fase-reversibel mengsel dat als kenmerkende eigenschap heeft een temperatuur waar beneden genoemd mengsel transparant is en waarboven genoemde film niet transparant is, welk mengsel omvat

(A) van 10 - 99,5 gew.%, gebaseerd op het totale gewicht van het genoemd fase-reversibele mengsel van tenminste één alkenisch onverzadigd polymeer materiaal met een ethyleenoxydegehalte in het gebied van 2 - 80 gew.%, gebaseerd op het totale gewicht van genoemd alkenisch onverzadigd polymeer materiaal, en

(B) van 0,5 - 60 gew.%, gebaseerd op het totale gewicht van genoemde fase-reversibele mengsel, water.

6. Fase-reversibel mengsel volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het ethyleenoxydegehalte van genoemd alkenisch onverzadigd polymeer materiaal in het gebied van 12 - 50 gew.% ligt.
7. Fase-reversibel mengsel volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat genoemde polymerisatie wordt uitgevoerd volgens een vrije radicaal of ionische polymerisatie.
8. Fase-reversibel mengsel volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat genoemde polymerisatie wordt uitgevoerd door een vrije radicaal of ionische fotopolymerisatie.
9. Werkwijze omvattend het polymeriseren van een fase-reversibel mengsel dat als kenmerkende eigenschappen heeft een overgangstemperatuur waar beneden genoemd mengsel transparant is en waarboven genoemd mengsel niet transparant is, welke polymerisatie wordt uitgevoerd bij een temperatuur bij of nabij de genoemde overgangstemperatuur.
10. Voorwerp omvattend een eerste en een tweede optisch helder substraat, waarbij beide substraten hetzelfde of verschillend zijn en elk is gekozen uit de groep bestaande uit glas en organische kunststofmaterialen, waarbij tussen genoemde substraten is aangebracht een fase-reversibele film met als kenmerkende eigenschappen een temperatuur waar beneden genoemde film transparant is en waarboven genoemde film niet transparant is en genoemde film is verkregen door polymerisatie van een fase-reversibel mengsel met als kenmerkende eigenschappen een temperatuur waar beneden genoemd mengsel transparant is en waarboven genoemd mengsel niet transparant is, welk fase-reversibel mengsel omvat
- (A) van 10 - 99,5 gew.%, gebaseerd op het totale gewicht van genoemd fase-reversibel mengsel van tenminste één alkenisch onverzadigd polymeer materiaal met een ethyleenoxydegehalte in het gebied van 2 - 80 gew.% gebaseerd op het totale gewicht van genoemd alkenisch onverzadigd polymeer materiaal, en
- (B) van 0,5 - 60 gew.%, gebaseerd op het totale gewicht van genoemd fase-reversibel mengsel, water.