



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **Nr. 159449**

(51) Int. cl.⁴ C 08 F 283/00

(21) Patentsøknad nr.	821373	(86) Internasjonal søknad nr.	-
(22) Inngivelsesdag	27.04.82	(86) Internasjonal inngivelsesdag	-
(24) Lopedag	27.04.82	(85) Videreføringsdag	-
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.		(41) Alment tilgjengelig fra	29.10.82
		(44) Utlegningsdag	19.09.88
(71)(73) Søker/Patenthaver	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, Imperial Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF, England.	(72) Oppfinner	MICHAEL LESLIE ORTON, Runcorn, Cheshire, WILLIAM IAN SPURR, Runcorn, Cheshire, England.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsboell,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 28.04.81, 10.07.81, GB.
nr. 8113121, 8121379.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE FOR FREMSTILLING
AV ET FORMSTØPT PLASTPRODUKT.**

(57) Sammendrag

Støpte plastprodukter fremstilles ved kopolymeri-
sering i formen av metyl-metakrylat og et polyuretan-
polyakrylat eller -polymetakrylat oppnådd fra et hydrok-
syalkyl-akrylat eller -metakrylat ved reaksjon mellom
hydroksylgrupper derav og isocyanatgrupper i et polyiso-
cyanat eller uretan-polyisocyanat med en isocyanat-funk-
sjonalitet som er større enn 2,0.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 3297745 (260-471).

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av et støpt plastprodukt ved kopolymerisering i formen av et polymeriserbart materiale som omfatter en umettet uretanharpiks og en vinylmonomer som kan kopolymeriseres med denne.

En potensielt attraktiv og økonomisk metode for fremstilling av støpte plastartikler og bestanddeler er å innføre en polymeriserbar væskeblanding i en form og gjennomføre rask polymerisering "i formen". I en slik støpeprosess er det ønskelig at den tid som kreves for polymerisering er mindre enn 10 min, fortrinnsvis 5 min eller mindre (om mulig mindre enn 2 min). Det er også ønskelig at slik rask polymerisering kan gjennomføres ved omgivelsestemperatur eller ved temperaturer som ikke er mye høyere enn omgivelsestemperaturen, f.eks. ved startstøpetemperaturer på 60°C eller under.

De egenskaper som kreves i en polymeriserbar blanding for bruk i en slik støpeprosess er således klart skilt fra de som kreves i andre blandinger, f.eks. blandinger som skal brukes ved beskyttelsesbelegning av substrater. Anvendbarheten av slike støpeprosesser på polymerisering eller kopolymerisering av vinylmonomerer har hittil vært meget begrenset pga. mangel på polymeriserbare blandinger som kan polymeriseres med ønsket hastighet ved en passende temperatur for å gi et polymerisert produkt som er tilstrekkelig fast for å fjernes fra formen.

I US-patent 3 856 830 og dets avdelte patent 3 954 714 er det beskrevet visse etylenisk umettede uretanmonomerer som omfatter reaksjonsproduktet mellom (a) et organisk polyisocyanat med minst 3 isocyanatgrupper og (b) en støkiometrisk mengde av en hydroksylavsluttet etylenisk umettet ester for reaksjon med hver av nevnte isocyanatgrupper. De beskrevne uretanmonomerer kan oppnås fra forskjellige hydroksylavsluttede estere, og de nevnte monomerer kan brukes ved fremstilling av forskjellige homopolymerer og kopolymerer, såvel som blandede harpikser. Eksempler er gitt på fremstilling av kopolymerer med styren, styren/butylmetakrylat og styren/divinylbenzen. Det læres der at i de fleste tilfelle er det funnet ønskelig å først omsette de aktuelle reaktanter ved romtemperatur i ca. 16 - 24 timer, og så etterherde det resulterende produkt ved temperaturer i området 80 - 175°C i 1 - 6 timer.

Vi har nå funnet at rask polymerisering i formen fordelaktig kan oppnås ved bruk av visse polyuretan-polyakrylater eller -polymetakrylater i kombinasjon med metylakrylat som komonomer.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av støpte plastprodukter ved kopolymerisering i formen av en umettet uretanharpiks og en vinylmonomer som er kopolymeriserbar dermed, karakterisert ved at

(a) den umettede uretanharpiks stammer fra et hydroksyalkylakrylat eller -metakrylat ved reaksjon mellom hydroksylgrupper derav og isocyanatgrupper i en isocyanatholdig forbindelse som er

- (i) et polyisocyanat som er fritt for uretangerupper og har isocyanat-funksjonalitet som er større enn 2,2, eller
- (ii) et uretan-polyisocyanat oppnådd fra et polyisocyanat ved reaksjon derav med hydroksylgruppene i en polyhydroksyforbindelse med opptil 3 hydroksylgrupper, idet nevnte uretanpolyisocyanat har en isocyanat-funksjonalitet som er større enn 2,2, og

(b) vinylmonomeren er metyl-metakrylat.

Hydroksyalkylakrylatet eller -metakrylatet inneholder fortrinnsvis fra 2 til 4 karbonatomer i hydroksylgruppen. 2-hydroksyetyl- og 2-hydroksypropylakrylater og -metakrylater er spesielt foretrukket.

Når polyuretan-polyakrylatet eller -polymetakrylatet er oppnådd fra et uretan-polyisocyanat er det sistnevnte fortrinnsvis et polyuretan-polyisocyanat som i sin tur er oppnådd ved reaksjon mellom en alifatisk diol eller triol og et polyisocyanat som i seg selv har en isocyanat-funksjonalitet over 2,2.

De polyisocyanater som er spesielt foretrukket både for direkte reaksjon med hydroksyalkylakrylatet eller -metakrylatet og for fremstilling av et polyuretan-polyisocyanat-mellomprodukt, er polymetylen-polyfenyl-polyisocyanater.

Når polyuretan-polyisocyanatet er oppnådd fra et diisocyanat (f.eks. difenylmetan-4,4 -diisocyanat eller et annet aromatisk

diisocyanat) vil reaksjonen med en triol være nødvendig for å gi et polyuretan-polyisocyanat med den ønskede isocyanat-funksjonalitet på mer enn 2,2.

Egnede dioler og trioler omfatter de som vanligvis brukes på området for fremstilling av uretaner ved reaksjon mellom en polyol og et isocyanat.

Egnede dioler omfatter glykoler med formelen HO-Q-OH, hvor Q er en alkylen- eller polyalkylen-eter-radikal, dihydriske fenoler og bisfenoler, f.eks. 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)propan (bisfenol A) og bis(4-hydroksyfenyl)sulfon (bisfenol S).

Egnede trioler omfatter glycerol, trimetylolpropan (1,1,1-tris(hydroksymetyl)-propan) og etoksylerede eller propoksylerede derivater derav.

Reaksjonsproduktet kan også inneholde en del av ett eller flere polyuretaner med høyere molekylvekt oppnådd ved reaksjon mellom det ovenstående produkt og ytterligere molekyler av polyol og polyisocyanat.

Isocyanat-funksjonaliteten (dvs. middeltallet av isocyanatgrupper pr. molekyl) til det anvendte polyisocyanat (eller polyuretan-polyisocyanatet) er som nevnt større enn 2,2, f.eks. i området fra 2,5 til 3,0. Polyisocyanatet kan være et enkelt polyisocyanat eller kan være en blanding av polyisocyanater med en middelfunksjonalitet som spesifisert her.

Ved fremstilling av et polyuretan-polyisocyanat velges mengdene av polyisocyanat og polyol slik at alle hydroksylgrupper i polyolen omdannes til uretangerupper. Følgelig vil isocyanat-funksjonaliteten til polyuretan-polyisocyanatet være større enn isocyanat-funksjonaliteten til det polyisocyanat som ble brukt som startmateriale. Således vil f.eks. dersom polyisocyanatstartmaterialet har en funksjonalitet (n) på 2,5, isocyanat-funksjonaliteten til polyuretan-polyisocyanatet oppnådd fra en diol være $2n - 2 = 3,0$.

Hvilken spesiell polyol som enn brukes, velges de relative forhold mellom polyol og polyisocyanat og/eller isocyanat-funksjonaliteten til polyisocyanatet slik at det oppnås den ønskede isocyanat-funksjonalitet i polyuretan-polyisocyanatet.

Polyuretan-polyakrylatene eller polymetakrylatene fremstilles ved reaksjon mellom hydroksyalkylakrylat eller -metakrylat og polyisocyanatet (eller uretan-po-

lyisocyanatet) med funksjonalitet større enn 2,2 ved å bruke metoder som er vanlige på fagområdet for fremstilling av polyuretaner.

Blandinger av to eller flere hydroksyalkyl-akrylater og/eller -metakrylater kan brukes om ønsket.

De relative mengder av de anvendte reaktanter er fortrinnsvis slik at det tilveiebringes minst 1 mol av hydroksyalkyl-akrylat eller -metakrylat pr. isocyanatgruppe. Overskudd (uomsatt) hydroksyalkyl-akrylat eller -metakrylat er vanligvis ikke skadelig i reaksjonsproduktet siden et slikt overskudd av monomer i mange tilfelle ganske enkelt kan innblandes i den kopolymer som fremstilles i den etterfølgende kopolymeriseringsfremgangsmåte. Graden av eventuelt overskudd av hydroksyalkyl-akrylat eller -metakrylat vil derfor bestemmes i praksis på grunnlag av økonomiske betraktninger og ønskeligheten eller lignende for å innblande det spesielle hydroksyalkyl-akrylat eller -metakrylat i den endelige kopolymer.

Katalysatorer som brukes i reaksjonen mellom hydroksyalkyl-akrylat eller -metakrylat og polyisocyanatet (eller uretan-polyisocyanatet) kan være de som er kjent på området for polyuretanfremstilling, f.eks. tertiære aminer og metallsalter, spesielt di-n-butyltinn-dilaurat.

Reaksjonen mellom hydroksyalkyl-akrylatet eller -metakrylatet og polyisocyanatet (eller uretan-polyisocyanatet) utføres fortrinnsvis i nærvær av et inert flytende fortynningsmiddel. Et bredt område av fortynningsmidler kan brukes, men mest hensiktsmessig, for å unngå behovet for separering av polyuretan-polyakrylat eller -polymetakrylat, utføres reaksjonen i nærvær av metylmetakrylat som fortynningsmiddel.

På lignende måte kan kopolymeriseringen mellom polyuretan-polyakrylatet eller -polymetakrylatet og metyl-metakrylat utføres ved å bruke teknikker som er vel kjente på området når det gjelder massepolymerisering. Et bredt område av polymeriserings-initiatorer og konsentrasjoner derav kan brukes, avhengig av den ønskede temperatur og polymeriseringsgraden. Katalysatoren kan eksempelvis være en peroksyd-katalysator og denne kan brukes i forbindelse med en tertiær aminpromotor. En egnet kombinasjon i mange tilfelle er eksempelvis dibenzoylperoksyd i forbindelse med N,N-dietylanilin eller N,N-dimetylparatoluidin.

De relative forhold mellom polyuretan-polyakrylatet eller -polymetakrylatet og metyl-metakrylat-monomeren som skal kopolymeriseres med dem vil avhenge av de ønskede egenskaper i kopolymerproduktet og av kopolymeriseringsbetingelsene som skal anvendes. Generelt ligger forholdet mellom polyuretan-polyakrylat og/eller -polymetakrylat fortrinnsvis i området fra 10 til 90 (f.eks. fra 25 - 75, spesielt fra 25 til 50) vektde-ler pr. 100 totaldeler av polyuretan-polyakrylat og/eller -polymetakrylat pluss metyl-metakrylat.

De mekaniske egenskapene (f.eks. bøyingsstyrke og bøy-ningsmodul) for produktene fra nevnte kopolymerisering kan være akseptable for noen tenkte anvendelser uten behov for å innføre ytterligere bestanddeler. I noen tilfelle kan det imid-ler tid være ønskelig å øke de mekaniske egenskapene ved innfø-ring av fyllstoffer i reaksjonsblandingen før kopolymerisering. Således kan eksempelvis uorganiske fyllstoffer innblandes i par-tikkel, platelignende eller fibrillær form. Egnede fyllstoffer omfatter silisiumdioksyd, kalsiumkarbonat, talk, aluminiumoksyd-trihydrat, glimmer, forskjellige leirer og vermiculitt. Glass-fibre, enten i kontinuerlig form eller eksempelvis med aspekt-forhold fra 10/1 til 500/1 (spesielt fra 20/1 til 300/1) kan brukes som fyllstoff.

Når det brukes et uorganisk fyllstoff kan det i noen til-felle være fordelaktig å innblande et egnet "koblingsmiddel" for å binde fyllstoffet til polymermatrisen. Således kan det eksempelvis når fyllstoffet er silisiumdioksyd, innblandes et egnet silankoblingsmiddel, f.eks. γ -metakryl-oksypropyl-tri-metoksysilan.

Organiske polymerer, spesielt termoplastiske polymerer, kan også innblandes i reaksjonsblandingen før kopolymeriserin-gen. En eller flere organiske polymerer kan enten oppløses i reaksjonsblandingen eller tilsettes i partikkelform, med eller uten innblanding av uorganiske fyllstoffer som allerede beskre- vet. Polymerer som kan innblandes omfatter polymerer og kopo-lymerer av alkyl-akrylater og/eller -metakrylater (spesielt av akrylater og/eller metakrylater som inneholder fra 1 til 8 kar-bonatomer i alkylgruppen, f.eks. metyl-metakrylat), polymerer og kopolymerer mellom styren og α -metylstyren (f.eks. kopolyme-

rer mellom styren og butadien), polymerer og kopolymerer av akrylnitril (f.eks. kopolymerer mellom styren og akrylnitril), polymerer og kopolymerer av vinylklorid (f.eks. kopolymerer mellom vinylklorid og vinylacetat) og polymerer og kopolymerer av vinylacetat. Innblanding av slike polymerer er ofte nyttig for å redusere krymping i formen.

Generelt kan mengden av organisk polymer som innblandes eksempelvis være fra 1 til 25 vektdele (spesielt fra 3 til 10 deler) pr. 100 deler metyl-metakrylat og polyuretan-akrylat eller -metakrylat, idet den øvre grense avhenger av den ønskede viskositet i blandingen og de ønskede mekaniske egenskaper for sluttproduktet.

Andre additiver som f.eks. mykningsmidler og fargestoffer kan også innblandes på kjent måte. En spesielt ønskelig anvendelse for polyuretan-polymetakrylat-harpiksløsningene i metyl-metakrylat beskrevet her er for fremstilling av fiberforsterkede kompositter, spesielt glassfiberforsterkede kompositter, ved automatiserte fremgangsmåter.

I slike fremgangsmåter, f.eks. fremgangsmåter med lukkede former som bruker matchede han- og hun-former, plasseres glassfiberforsterkning (som kan være oppdelt strengmatte, kontinuerlig filamentmatte, vevet kontinuerlig filamentmatte eller en annen variasjon av matte) i én halvdel av formen, formen lukkes og harpiks bringes til å strømme gjennom og fukte glassfiberforsterkningen enten ved å suge harpiks gjennom ved å påføre et vakuum på det lukkede formhulrommet, eller ved å pumpe harpiks gjennom, eller ved en kombinasjon av vakuuassistert pumping. Alternativt kan flytende harpiks plasseres i hun-halvdelen av formen og selve lukkingen av formen får harpiksen til å strømme gjennom glassfiberen.

For å bedre effektiviteten og hastigheten i slike fremgangsmåter er det fordelaktig at harpiksen strømmer over og fukter den fiberformige forsterkningen raskt, minsker innføringen av luftbobler eller hulrom, minsker "vasking" av glassfiberen (et uttrykk som brukes i industrien for å beskrive bevegelsen av glassfibre forårsaket av strøm av harpiks), og strømmer gjennom den fiberformige forsterkningen under minimalt trykk. Disse fordeler oppnås lettere når harpiksen har lav vis-

kositet. Videre er det ønskelig at harpiksen, når formhulrommet er fylt med harpiks, polymeriserer raskt til et produkt som er stivt nok og sterkt nok til å tas ut av formen. Det er en fordel med de polyuretan-polyakrylater og -polymetakrylater som er beskrevet her at løsninger i metyl-metakrylat med meget lave viskositeter kan brukes uten tap av de raske polymeriseringsegenskapene.

Generelt er det foretrukket at viskositeten i blandingen av polyuretan-polyakrylat eller -polymetakrylat og metyl-metakrylat ikke er over 200 centipoise. En viskositet ikke over 100 centipoise er spesielt foretrukket, f.eks. fra 5 til 50 centipoise. (Viskositeter i hele denne beskrivelse er målt ved 20°C med et Brookfieldviskosimeter ved 60 opm, 1 centipoise = 1 mPa · s).

De relativt lave løsningsviskositeter som kan oppnås med polyuretan-polymetakrylat-harpikser gir en ytterligere fordel ved at relativt store mengder uorganiske fyllstoffer kan innblandes mens de fordelaktige fremgangsmåtetrekk som er beskrevet foran og som er et resultat av harpiks med lav viskositet bibeholdes.

Polyuretan-polymetakrylat-harpiks-løsningene i metyl-metakrylat kan også brukes i "pultrusion"-fremgangsmåter.

Oppfinnelsen illustreres ved hjelp av følgende eksempler. Om ikke annet er angitt er alle deler og prosenter etter vekt.

EKSEMPEL 1

Det polyisocyanat som ble brukt i dette eksempel var "Suprasec" DND, en blanding av 4,4'-diisocyanatodifenylnmetan og beslektede polymetylen-polyfenyl-polyisocyanater og med en gjennomsnittlig isocyanat-funksjonalitet på 2,6 ("Suprasec" er et varemerke).

"Suprasec" DND (214 g) ble oppløst i metyl-metakrylat (421 g inneholdende 60 ppm hydrokinon som polymeriseringsinhibitor) og 2,2 g di-n-butyltinn-dilaurat ble tilsatt. Løsningen ble omrørt ved omgivelsestemperatur og 229 g 2-hydroksyetyl-metakrylat (inneholdende 300 ppm p-metoksyfenol som polymeriseringsinhibitor) ble raskt tilsatt (over en periode på ett minutt).

Reaksjonsvarmen hevet temperaturen i blandingen til 75°C etter en periode på 3 min fra fullført tilsetning av 2-hydrok-

syetyl-metakrylatet. Det meget lave restinnholdet av isocyanat (målt ved infrarød absorpsjon) indikerte at reaksjonen var i det vesentlige fullstendig ved dette trinn. Etter oppvarming av blandingen ved 90°C i ytterligere 6 timer kunne det ikke oppdages noe gjenværende isocyanat.

Produktet var en brun løsning i metyl-metakrylat av polyuretan-polymetakrylat oppnådd fra 2-hydroksyetyl-metakrylat og polyisocyanatet. En del av denne løsning ble kopolymerisert som følger for å gi en kopolymer med 40% polyuretan-polymetakrylat og 60% metyl-metakrylat.

12,5 g metyl-metakrylat (inneholdende 0,94 g benzoylperoksyd) ble blandet ved omgivelsestemperatur med en 50 g porsjon av løsningen av polyuretan-polymetakrylat i metyl-metakrylat (til hvilken der var tilsatt 0,19 g N,N-dimetyl-p-toluidin) og blandingen ble støpt mellom glassplater ved 36°C.

Blandingens hadde en geltid på 60 sek og topp eksoterm ble oppnådd etter 105 sek. Kopolymeren som ble fjernet fra formen hadde en bøyingsstyrke på 160 mN/m² (målt ved et forhold på 10 : 1 mellom prøvens spenn og dybde og med en bevegelig krysshastighet på 2 mm pr. min.).

EKSEMPEL 2

(a) Fremstilling av polyuretan-polyisocyanat

Polyisocyanatet som ble brukt var "Suprasec" DND med en gjennomsnittlig isocyanat-funksjonalitet på 2,6 ("Suprasec" er et varemerke).

Til en 1-liters kolbe ble der tilsatt 100 g smeltet polyetylen-glykol (molekylvekt 1000), 140 g metyl-metakrylat og 1 g di-n-butyltinn-dilaurat. Blandingens ble omrørt ved omgivelsestemperatur og 66 g "Suprasec" DND i 65 g metyl-metakrylat ble tilsatt langsomt i løpet av en periode på 10 min. Under denne tilsetning steg temperaturen i blandingen til 45 - 50°C.

Etter at tilsetningen var avsluttet ble blandingen omrørt i ytterligere 60 min, og ved slutten av denne periode hadde temperaturen falt til 20 - 25°C.

(b) Fremstilling av polyuretan-polymetakrylat ved reaksjon mellom 2-hydroksyetyl-metakrylat og polyisocyanat-polyuretanet

43,8 g 2-hydroksyetyl-metakrylat ble tilsatt til det polyuretan-polyisocyanat som er fremstilt som beskrevet i del (a) i dette eksempel. Temperaturen i reaksjonsblandingen steg til 45 - 50°C og denne temperatur ble bibeholdt i ytterligere 180 min, og ved slutten av denne periode kunne det ikke oppdages fritt isocyanat. Produktet var en løsning som inneholdt like vektdele polyuretan-polymetakrylat og metyl-metakrylat.

(c) Kopolymerisering mellom polyuretan-polymetakrylatet og metyl-metakrylat

Ytterligere metyl-metakrylat ble tilsatt til polyuretan-polymetakrylatløsningen fremstilt som beskrevet i del (b) for å redusere konsentrasjonen av polyuretan-polymetakrylatet i løsningen til 40 vektprosent. Dibenzoylperoksyd (1,5 vektprosent) ble tilsatt som katalysator og N,N-dimetyl-p-toluidin (0,3 vektprosent) ble tilsatt som akselerator.

Blandingen ble støpt i en glasscelle (3 mm tykk) ved en starttemperatur på 26°C. Toppeksotermen ble nådd i løpet av 5 min. Den fremstilte kopolymer var et fast ark som lett lot seg fjerne fra cellen kort etter at toppeksotermen var nådd.

EKSEMPEL 3

Den generelle fremgangsmåte fra eksempel 2 ble gjentatt med følgende variasjoner:

(a) Den diol som ble brukt var heksylendiol (2-metyl-pentan-2,4-diol). "Suprasec" DND (118,7) ble omsatt med 19,7 g av denne diol i 212 g metyl-metakrylat som løsningsmiddel, ved å bruke di-n-butyltinn-dilaurat (1 g) som katalysator.

(b) Polyuretan-polymetakrylatet ble fremstilt ved reaksjon mellom diol/polyisocyanat-reaksjonsproduktet og 88,1 g 2-hydroksypropyl-metakrylat for å gi en løsning i metyl-metakrylat som inneholdt 50 vektprosent av polyuretan-polymetakrylatet.

(c) Metyl-metakrylatet ble tilsatt til polyuretan-polymetakrylat-løsningen for å redusere konsentrasjonen av polyuretan-polymetakrylatet i løsningen til 25 vektprosent. Kopolymerisering ble utført som beskrevet i eksempel 2 (c). Toppeksotermen ble

nådd i løpet av 6,5 min og den fremstilte kopolymer var igjen et fast ark som lett lot seg fjerne fra cellen kort etter at toppeksotermen var nådd.

EKSEMPEL 4

Den generelle fremgangsmåte fra eksempel 2 ble fulgt med følgende variasjoner:

(a) Den diol som ble brukt var bisfenol A.

"Suprasec" DND (118,7 g) ble omsatt med 38 g bisfenol A i 230 g metyl-metakrylat som løsningsmiddel, og med di-n-butyltinn-dilaurat (1 g) som katalysator.

(b) Polyuretan-polymetakrylatet ble fremstilt ved reaksjon mellom bisfenol A/polyisocyanat-reaksjonsproduktet med 81,8 g 2-hydroksyetyl-metakrylat for å gi en løsning som inneholdt 50 vektprosent av polyuretan-polymetakrylatet.

(c) Metyl-metakrylat ble tilsatt til løsningen for å gi en løsning som inneholdt 25 vektprosent polyuretan-polymetakrylat.

Kopolymerisering ble utført som beskrevet i eksempel 2 (c). Toppeksotermen ble nådd i løpet av 6,75 min, og den fremstilte kopolymer var igjen et fast ark som lett lot seg fjerne fra cellen kort tid etter at toppeksotermen var nådd.

EKSEMPEL 5

"Suprasec" DND (200 g) ble oppløst i metyl-metakrylat (250,8 g) inneholdende 60 ppm hydrokinon som polymeriseringsinhibitor, og 2,0 g di-n-butyltinn-dilaurat ble tilsatt. Løsningen ble omrørt ved omgivelsestemperatur og 200 g 2-hydroksyetyl-metakrylat, inneholdende 300 ppm parametoksyfenol som polymeriseringsinhibitor, ble tilsatt raskt (i løpet av en periode på 1 min). Reaksjonsvarmen hevet temperaturen i blandingen til 80°C etter en periode på 3 min fra fullføring av tilsetning av 2-hydroksyetyl-metakrylatet. Den meget lave restisocyanatinnhold (målt ved infrarød absorpsjon) indikerte at reaksjonen var i det vesentlige komplett ved dette trinn. Etter oppvarming av blandingen ved 90°C i ytterligere 5,5 timer kunne der ikke finnes noe gjenværende isocyanat.

Produktet var en brun løsning i metyl-metakrylat (viskositet 70 centipoise) inneholdende 60 vektprosent polyuretan-polymetakrylat oppnådd fra 2-hydroksyetyl-metakrylat og "Sup-

rasec" DND.

EKSEMPEL 6

For sammenligningsformål ble polyuretan-polymetakrylatet oppnådd fra 2-hydroksyetyl-metakrylat og "Suprasec" DND fremstilt i løsning i styren.

Fremgangsmåten var identisk med den som er beskrevet i eksempel 5, bortsett fra at styren (250,8 g inneholdende 10 - 20 ppm t-butyl-katekol) erstattet metyl-metakrylat. Produktet var en brun løsning i styren (viskositet 80 centipoise) inneholdende 60 vektprosent av polyuretan-polymetakrylatet.

EKSEMPEL 7

Prøver av den nyfremstilte løsning av polyuretan-polymetakrylat-harpiks fremstilt i eksempel 5 ble fortynnet med metyl-metakrylat (inneholdende 60 ppm hydrokinon) for å tilveiebringe løsninger inneholdende 50, 40 og 30 vektprosent av harpiksen. Viskositetene var henholdsvis 20, 10 og 5 centipoise.

På lignende måte ble prøver av nyfremstilt løsning av polyuretan-polymetakrylat-harpiks fremstilt i eksempel 6 fortynnet med styren (inneholdende 10 - 20 ppm tert.-butyl-katekol) for å tilveiebringe løsninger inneholdende 50, 40 og 30 vektprosent av harpiksen. Viskositetene var henholdsvis 25, 10 og 5 centipoise.

Polymeriseringseksotermoppførselen for disse løsninger ble karakterisert ved å måle gel-tider og gel-til-topp-tider ifølge den generelle SPI-fremgangsmåte for umettede polyesterharpikser.

15 g's alikvoter av harpiksløsningene som skulle testes ble delt i to like deler. Til én del ble der tilsatt 0,15 g dibenzoylperoksyd, og til den annen 0,05 g N,N'-dimetyl-para-toluidin. Polymeriseringen av harpiks-monomer-løsningen ble startet ved å blande de to delene sammen i et glasskar med indre diameter på ca. 25 mm.

Start av gelering (gel-tiden) ble bestemt ved å observere forandringen i reologisk oppførsel ved neddykking og tilbaketrekning av en trepinne med 1 mm diameter. Forandringen i reologi ved gelering var ganske klar og rask, og tiden ved hvilken den opptrådte kunne måles med en presisjon på ca. $\pm 15\%$.

"Topptiden" er den tid det tar etter blanding av de to de-

ler av 15 g's alikvoter (starting) for polymeriseringseksotermen å nå sin maksimumstemperatur. Gel-til-topp-tiden er forskjellen mellom topptiden og geltiden. Eksotermen ble målt ved hjelp av et chromel-alumel-termoelement neddykket i sentrum av harpiks/monomer-prøven.

Polymeriserings-eksotermene ble målt med harpiksløsningene oppbevart i et vannbad med termostat før initiering. Sammenligningsdata ble oppnådd med vannbadet ved 23°C og ved 60°C.

De nedtegnede gel-tidene, gel-til-topp-tidene og topptemperaturene er vist i tabell I.

Dataene illustrerer de sammenlignbare geltider og de meget kortere gel-til-topp-tidene oppnådd når metyl-metakrylat brukes foretrukket for styren som komonomer for kopolymerisering med polyuretan-polymetakrylat-harpiksen.

Videre var løsningene av polyuretan-polymetakrylat-harpiksen i metyl-metakrylat lagringsstabil i meget lengre perioder enn de tilsvarende løsninger i styren. For eksempel gelerte ikke løsningen av 60% polyuretan-polymetakrylat i metyl-metakrylat fremstilt i eksempel 5 når den ble oppbevart i en ravfarget glassflaske ved omgivelsestemperatur, før 4 uker hadde gått. Som sammenligning gelerte den 60 prosentige løsning av polyuretan-polymetakrylat i styren fremstilt i eksempel 6 på mindre enn 24 timer når den ble lagret ved samme betingelser.

EKSEMPEL 8

Polyuretan-polyakrylat-harpiksen som ble oppnådd fra 2-hydroksyetyl-akrylat og "Suprasec" DND ble fremstilt som en løsning i metyl-metakrylat ved hjelp av en fremgangsmåte som er lik den som ble brukt i eksempel 5 bortsett fra at

- (i) 2-hydroksyetyl-metakrylatet ble erstattet med 2-hydroksyetyl-akrylat (178,5 g) inneholdende 400 ppm parametoksyfenol og
- (ii) vekten av metyl-metakrylatet var 238,5 g.

Produktet var en brun løsning i metyl-metakrylat (viskositet 75 centipoise) inneholdende 60 vektprosent av polyuretan-polyakrylatet.

EKSEMPEL 9

For sammenligningsformål ble den polyuretan-polyakrylat-

TABELL I

Temp. °C	Konsentrasjon av polyuretan-poly- metakrylat-harpiks i harpiks/komonomer- løsning (vektprosent)	Komonomer	Geltid s	Gel-til- topp-tid s	Topp- temp. °C
23	30%	Styren Metyl-met- akrylat	290	585	90
			225	120	175
23	40%	Styren Metyl-met- akrylat	165	205	140
			145	80	185
23	50%	Styren Metyl-met- akrylat	95	130	155
			70	65	185
60	30%	Styren Metyl-met- akrylat	65	150	200
			30	45	180
60	40%	Styren Metyl-met- akrylat	35	110	150
			20	35	185
60	50%	Styren Metyl-met- akrylat	20	65	160
			15	35	190

harpiks som ble oppnådd fra 2-hydroksyetyl-akrylat og "Suprasec" DND fremstilt som en løsning i styren.

Fremgangsmåten var identisk med den som er beskrevet i eksempel 8, bortsett fra at styren (238,5 g) inneholdende 10 - 20 ppm t-butyl-katekol erstattet metyl-metakrylatet.

Produktet var en brun løsning i styren inneholdende 60 vektprosent av polyuretan-polyakrylatet.

EKSEMPEL 10

Prøver av løsningen av polyuretan-polyakrylat-harpiks fremstilt i eksempel 8 ble fortynnet med metyl-metakrylat (inneholdende 60 ppm hydrokinon) for å tilveiebringe løsninger med 50, 40 og 30 prosent av harpiksen.

På lignende måte ble prøver av polyuretan-polyakrylat-harpiksen fremstilt i eksempel 9 fortynnet med styren (inneholdende 10 - 20 ppm tert-butyl-katekol) for å tilveiebringe løsninger inneholdende 50, 40 og 30% av harpiksen.

Polymeriseringen av disse løsningene var karakterisert som beskrevet i eksempel 7. Geltidene, gel-til-topp-tidene og topp-temperaturene var som vist i tabellene II og III. Badtemperaturen i alle tilfeller var 21°C.

EKSEMPEL 11

Dette eksempel viser fremstilling av et glassfiber/kopolymer-laminat ved harpiksinjeksjonsstøping. Den harpiks som ble brukt var polyuretan-polymetakrylatet fremstilt fra 2-hydroksyetyl-metakrylat og "Suprasec" DND. Denne harpiks ble fremstilt som en løsning i metyl-metakrylat ved hjelp av den fremgangsmåte som er beskrevet i eksempel 1. Løsningen ble fortynnet med metyl-metakrylat for å gi en løsning inneholdende 30 deler av harpiksen pr. 100 totaldeler av metyl-metakrylat og harpiks. Aluminiumoksyd-trihydrat ble så dispergert i den fortynnede løsning for å gi en matedispersjon inneholdende 50 deler aluminiumoksyd-trihydrat pr. 50 deler av den fortynnede løsning.

Et 3,2 mm glass/kopolymer-laminat ble fremstilt som følger.

Tre skikt av en matte av oppdelte glassfiberstrenger (450 g m⁻²) ble plassert mellom nikkelplater (20 cm . 20 . 32 mm) og formen ble forseglet ved bruk av en 3,2 mm's mellomromspakning

TABELL II

Løsninger i metyl-metakrylat som komonomer

Konsentrasjon av polyuretan-polyakrylat i harpiks/komonomer-løsning (Vektprosent)	Gel-tid s	Gel-til-topp-tid s	Topp-temp. °C
30	390	200	168
40	200	120	176
50	130	80	172

TABELL III

Løsninger i styren som komonomer

Konsentrasjon av polyuretan-polyakrylat i harpiks/komonomer-løsning (vektprosent)	Gel-tid s	Gel-til-topp-tid s	Topp-temp. °C
30	325	460	130
40	205	195	142
50	140	140	158

av silikongummi.

Benzoylperoksyd (1,5%) og N,N-dimetyl-para-toluidin (0,5%) ble tilsatt til den nettopp beskrevne matedispersjon og blandingen ble pumpet inn i formen ved 20°C. Den tid som ble krevet for å fylle formen var 30 sek.

Gelering opptrådte 110 sek etter at formen var fylt og toppeksotermen ble nådd 205 sek etter at formen var fylt. Et fast laminat ble tatt ut av formen 210 sek etter at formen var fylt. Den omtrentlige sammensetning av laminatet var 30% glass-fiber, 35% aluminiumoksyd-trihydrat og 35% harpiks/metyl-metakrylat-kopolymer. Bøyningsstyrken for laminatet var 175 MN/m² og bøyningsmodulen ved 20°C, målt ved et spenn til dybde-forhold på 20 : 1 var $9 \cdot 10^9$ N/m².

EKSEMPEL 12

Dette eksempel viser effektiviteten til poly(metyl-metakrylat) til å redusere krymping i formen.

En løsning i metyl-metakrylat av polyuretan-polymetakrylat-harpiksen oppnådd fra 2-hydroksyetyl-metakrylat og "Suprasec" DND ble fremstilt ved hjelp av den metoden som er beskrevet i eksempel 1. Løsningen ble fortynnet med metyl-metakrylat for å gi en løsning inneholdende 30 deler av harpiksen pr. 100 totaldeler av metyl-metakrylat og harpiks. 5 g poly(metyl-metakrylat) ("Diakon" LG156, "Diakon" er et varemerke) ble tilsatt til 50 g av denne løsning og oppløst ved rysting ved 40 - 50°C for å gi en klar løsning (viskositet 33 centipoise). Til denne klare løsning ble det tilsatt 50 g av et silan-belagt aluminiumoksyd-trihydrat (2 - 50 µm partikkelstørrelse) som lett ble dispergert ved rysting. Viskositeten til denne dispersjonen var 125 centipoise. Densiteten til dispersjonen ved 20°C var 1420 g/ml (bestemt ved bruk av en relativ densitetsflaske).

Benzoylperoksyd (0,75 g) ble oppløst i dispersjonen, fulgt av N,N-dimetyl-p-toluidin (0,15 g). Produktet ble så overført raskt til en form som var neddykket i et vannbad som ble holdt ved 60°C. Formen besto av to 3 mm tykke glassplater (18 . 15 cm) skilt fra hverandre ved hjelp av en 4 mm tykk pakning. Temperaturen i den polymeriserende dispersjonen ble styrt ved hjelp av et termoelement. "Topptiden" var 105 sek. Etter polymeriseringen ble det oppnådde polymeriserte produkt fjernet fra formen og dets densitet ble funnet å være 1,440 g/ml (bestemt ved veiing i luft og i vann ved 20°C).

Volumkrympingen forårsaket av polymeriseringen ble beregnet fra formelen

$$V/100 = (d_2 - d_1)/d_2$$

hvor V er volumkrympingen uttrykt som ml pr. 100 ml dispersjon,

d_1 er densiteten til dispersjonen (g/ml) og

d_2 er densiteten til produktet som er tatt ut av formen (g/ml).

Volumkrympingen var således

$$\begin{aligned} V &= 100 (1,440 - 1,420)/1,440 \\ &= 1,39 \text{ ml/100 ml dispersjon.} \end{aligned}$$

Fremgangsmåten ble gjentatt for sammenlignings skyld, bort-

sett fra at poly(metyl-metakrylat) ble utelatt.

"Topptiden" var 118 sek.

Densiteten til startdispersjonen var 1,432 g/ml og densiteten til produktet som var tatt ut av formen var 1,584 g/ml.

Volumkrympingen var således

$$V = 100 (1,584 - 1,432) / 1,584$$

$$= 9,6 \text{ ml}/100 \text{ ml dispersjon.}$$

EKSEMPEL 13

En form ble konstruert fra et par rektangulære stålplater, hver 5 mm tykke, skilt ved hjelp av en 3 mm tykk silikongummipakning. Dimensjonene til støpehulrommet var 15 mm . 11 mm . 3 mm. Formen ble neddykket i et vannbad som ble holdt ved 20°C.

En løsning i metyl-metakrylat av polyuretan-polymetakrylat-harpiksen oppnådd fra 2-hydroksyetyl-metakrylat og "Supra-sec" DND ble fremstilt som beskrevet i eksempel 5. Porsjoner av løsningen ble fortynnet med metyl-metakrylat for å tilveiebringe testløsninger inneholdende 60, 50 og 40% av harpiksen.

Polymerisering ble utført ved bruk av 60 g alikvoter av testløsningen, hver oppdelt i to like deler. Til én del ble det tilsatt 0,9 g dibenzoyl-peroksyd og til den annen ble det tilsatt 0,3 g N,N-dimetyl-p-toluidin. Etter termostatbehandling ved 20°C ble de to delene blandet, rystet grundig og straks overført til formen. Den tid ved hvilken topptemperatur opptrådte ble notert og polymerproduktet ble tatt ut av formen så raskt som mulig ved dette trinn. Like etter fjerning av produktet fra formen ble hårdheten til polymerartikkelen målt og hårdheten ble deretter målt ved intervaller opptil en periode på 1 time etter den opprinnelige tilsetning av løsningene til formen, mens artikkelen ble lagret ved omgivelsestemperatur (20 - 22°C).

Hårdheten ble målt ved å bruke et Barcol Hardness Tester, kalibrert for å avlese 100 på glass (jo høyere avlesning desto hårdere artikkel).

Som sammenligning ble fremgangsmåten gjentatt ved bruk av løsninger i styren av samme harpiks fremstilt som beskrevet i eksempel 6. Porsjoner ble fortynnet med styren for å tilveiebringe testløsninger inneholdende 60, 50 og 40% av harpiksen.

Polymeriseringsegenskapene (tid til topptemperatur og topp-

TABELL IV

Konsentrasjon av polyuretan-poly- metakrylat-har- piks i harpiks/- komonomerløsning (vektprosent)	Komonomer	Tid til topp s	Topp- temp. °C	Tatt ut av for- men ved s	Barcol- hårdhet ved uttak av formen
60%	Styren	180	41	210	0
	Metyl- metakrylat	80	85	90	34
50%	Styren	330	25	360	0
	Metyl- metakrylat	140	88	150	33
40%	Styren	*	23	600	0
	Metyl- metakrylat	240	67	240	33

*Toppen for lav til måling

temperatur) er vist i tabell IV, som også viser tiden ved hvilken artiklene ble tatt ut av formen og hårdheten like etter uttak av formen. Dette demonstrerer den mye større hårdhet ved uttak av formen av kopolymerene av harpiks med metyl-metakrylat sammenlignet med de med styren.

Hastigheten for utvikling av hårdhet ved omgivelsestemperatur etter uttak av formen er vist i tabell V. I denne tabell betegner "Konsentrasjon" konsentrasjonen av polyuretan-poly-metakrylat-harpiksen i harpiks/komonomer-løsningen og "MMA" betegner metyl-metakrylat. Tiden måles fra opprinnelig tilførsel av løsningene til formen.

TABELL V

Målinger av Barcol-hårdhet

Konsentrasjon		60%		50%		40%	
Tid (min)	Komonomer	MMA	Styren	MMA	Styren	MMA	Styren
1,5		34*	-	-	-	-	-
2,5		42	-	33*	-	-	-
3,5		44	0*	37	-	-	-
4,0		45	3	41	-	32*	-
5,0		46	10	43	-	40	-
6,0		47	15	45	0*	43	-
10,0		49	24	48	12	49	0*
15,0		50	29	50	20	52	0
30,0		53	33	54	25	53	0
60,0		57	35	60	28	54	0

*Like etter uttak av formen.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av et støpt plastprodukt ved kopolymerisering i formen av et polymeriserbart materiale som omfatter en umettet uretanharpiks og en vinylmonomer som er kopolymeriserbar dermed, og eventuelt en organisk polymer og/eller et uorganisk fyllstoff,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t

(a) den umettede uretanharpiks stammer fra et hydroksyalkylakrylat eller -metakrylat ved reaksjon mellom hydroksylgrupper derav og isocyanatgrupper i en isocyanatholdig forbindelse som er

(i) et polyisocyanat som er fritt for uretangerupper og har isocyanat-funksjonalitet som er større enn 2,2, eller

(ii) et uretan-polyisocyanat oppnådd fra et polyisocyanat ved reaksjon derav med hydroksylgruppene i en polyhydroksyforbindelse med opptil 3 hydroksylgrupper, idet nevnte uretanpolyisocyanat har en isocyanat-funksjonalitet som er større enn 2,2, og

(b) vinylmonomeren er metyl-metakrylat.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t det anvendes et polymeriserbart materiale som omfatter (a) en umettet uretanharpiks som stammer fra et hydroksyalkylakrylat eller -metakrylat ved reaksjon mellom hydroksylgrupper deri og isocyanatgrupper i et polymetylen-polyfenyl-isocyanat, og (b) metylmetakrylat.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t det anvendes et polymeriserbart materiale som omfatter en umettet uretanharpiks som stammer fra en isocyanatholdig forbindelse som er et uretanpolyisocyanat som stammer fra et polyisocyanat ved reaksjon derav med hydroksylgruppene i

(i) en diol med formel HO-Q-OH hvor Q er et alkylen- eller polyalkylen-eter-radikal, eller

(ii) en toverdlig fenol eller bis-fenol, eller

(iii) en triol eller et etoksyliert eller propoksyliert derivat derav.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et polymeriserbart materiale som omfatter en umettet uretanharpiks som stammer fra en isocyanatholdig forbindelse som er et polymetylen-polyfenyl-isocyant.

5. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et hydroksyalkylakrylat eller -metakrylat som inneholder 2-4 karbonatomer i hydroksyalkylgruppen.

6. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en andel av den umettede uretanharpiks som ligger i området fra 10 til 90 vektdeler pr. 100 totale deler av metyl-metakrylat og den nevnte harpiks.

7. Fremgangsmåte som angitt i krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en mengde av den nevnte harpiks i området fra 25 til 50 vektdeler pr. 100 totale deler av metyl-metakrylat og den nevnte harpiks.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en organisk polymer som er poly(metyl-metakrylat).

9. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et fyllstoff som omfatter glassfibre.