



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8302335

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 Polyurethanacrylcopolymeer, gehard door actinische straling.
- ⑤1 Int.Cl³.: C08F 299/06, C08F 2/50.
- ⑦1 Aanvrager: Thermo Electron Corporation te Waltham, Massachusetts, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. N.A. Stigter c.s.
Octroobureau Los en Stigter B.V.
Weteringschans 96
1017 XS Amsterdam.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8302335.
- ②2 Ingediend 30 juni 1983.
- ③2 Voorrang vanaf 2 juli 1982.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 394537 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 februari 1984.

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

Polyurethanacrylcopolymer, gehard door actinische straling.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een polyurethan/acrylsamenstelling en op een werkwijze voor het maken van een dergelijke samenstelling. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een buigzaam en elastisch, door actinische straling gehard polyurethanacrylcopolymer, dat een lichtverstrooiend of fluorescerend materiaal bevat.

Polyurethan/acrylsamenstellingen voor beschermende en decoratieve bekleding zijn algemeen bekend. Doorgaans werden ovens en infraroodbronnen gebruikt voor de harding van dergelijke samenstellingen. Meer recentelijk werd harding door ultraviolette (UV) energie voorgesteld door toepassing van uiteenlopende UV-sensibilisatoren voor het gevoelig maken van de fotopolymerisatie bij ultraviolette golflengten nabij het zichtbare gebied. De literatuur betreffende dergelijke fotopolymerisatie en sensibilisatie is rijkelijk voorhanden.

De voordelen van harding door UV ten opzichte van andere gebruikelijke hardingsmethoden in ovens of dergelijke omvatten aanzienlijk kortere hardingstijden, besparingen in energiebehoefte, uitsluiting van luchtverontreiniging en eenvoudige beschikbaarheid van apparatuur.

Een probleem bij de bekende met UV geharde polyurethan/acrylsamenstellingen is dat deze alle hard of star of halfstar zijn, hetgeen deze zo minder geschikt maakt voor bepaalde toepassingen. De starheid van de bekende polyurethan/acrylsamenstellingen verhinderde bijv. de vervaardiging van relatief dikke functionele polyurethan/acrylstructuren. Een ander belangrijker probleem bij deze samenstellingen ligt in het fotohardingsproces zelf. Vanwege lichtafscherming door ondoorzichtige bestanddelen is het in het algemeen moeilijk volledige en gelijkmatige harding van de samenstelling te bewerkstelligen.

Dienovereenkomstig is het een doel van de onderhavige uitvinding een aanzienlijk verbeterde werkwijze te verschaffen voor de harding door actinische straling van polymeren, waarbij de polymeren volledig gehard worden.

8302335

Een volgend doel van de uitvinding is polyurethanacrylcopolymeren te verschaffen, die buigzaam, elastomeer en bestand tegen oplosmiddelen zijn.

Verder is het een doel van de uitvinding dergelijke polyurethanacrylcopolymeren op doelmatige, betrouwbare en goedkope wijze te verschaffen.

De uit de stand der techniek bekende problemen worden overwonnen door de onderhavige uitvinding, welke een door actinische straling gehard polyurethanacrylcopolymeer, alsmede een werkwijze voor het maken van een dergelijk copolymeer, omvat. Het copolymeer bevat diisocyaan-
10 met glycol met hoog molecuulgewicht, acrylyl met laag molecuulgewicht (ketenbegrenzer) en een licht verstrooiend of fluorescerend materiaal. Het opnemen van een licht verstrooiend of fluorescerend
15 materiaal in het fotohardbare polymere mengsel leidt tot een verbrede spectrale verdeling en een volledig gehard copolymeer. Het copolymeer is buigzaam en elastomeer vanwege het oordeelkundig samengestelde mengsel van het polyurethan en de acrylketenbegrenzer.

20 Dit volledig geharde, buigzame en elastomere copolymeer levert een uitstekende bekleding voor bedrukte circuitplaten en is uitstekend geschikt voor die toepassingen, waarbij goede hechting aan metaalsubstraten wordt vereist (bijv. herstelling van gaten in vliegtuigen, schepen, enz.).
25 Andere toepassingen van dit copolymeer zijn o.a. het gebruik in het gebied van de zonne-energie voor de vervaardiging van goedkope lenzen van Fresnel, het gebruik in het biomedische gebied als een kleefmiddel voor hoornvliestransplantaten of huidtransplantaten en het gebruik in de papierindustrie als
30 een buigzame bekleding die op papier wordt aangebracht.

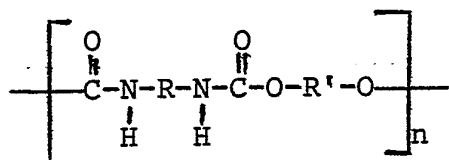
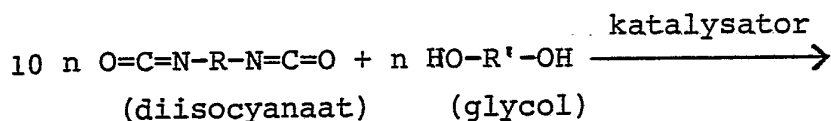
De met actinische straling hardbare samenstelling volgens de onderhavige uitvinding bevat diisocyaan-
glycol met hoog molecuulgewicht, acrylyl met laag molecuulgewicht (ketenbegrenzer) en een licht verstrooiend of fluoresce-
35 rend materiaal.

Naast de boven genoemde minimaal vereiste bestanddelen bevat de samenstelling bij voorkeur tevens een katalysator en een fotosensibilisator en eventueel een anti-

8302335

oxidant en een oppervlakactieve stof.

Algemeen zijn polyurethanpolymeren het condensatieproduct van reacties tussen diisocyanaten (isocyanaatverbindingen met een tweevoudige functionaliteit) en verbindingen 5 welke actieve waterstofatomen bevatten, zoals hydroxygroepen. Polymerisatie vindt plaats in de aanwezigheid van een difunctionele hydroxyverbinding (dit kan hetzij een eenvoudige glycol of een macromoleculaire glycol zijn), volgens de volgende reactie.



Hoewel aromatische diisocyanaten, zoals toluendiisocyanaat (TDI), met formule 1 van het formuleblad, bij de onderhavige uitvinding gebruikt kunnen worden, verdienen alifatische diisocyanaten de voorkeur, omdat deze een licht 15 stabiel materiaal opleveren. Voorbeelden van bij de onderhavige uitvinding te gebruiken alifatische diisocyanaten zijn: hexamethyleendiisocyanaat (HDI), $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6\text{-NCO}$; isoforondiisocyanaat (IPDI), met formule 2 van het formuleblad; 20 trimethylhexamethyleendiisocyanaat (TMHDI), met formule 3 van het formuleblad; en dicyclohexylmethaandiisocyanaat (HMDI), met formule 4 van het formuleblad.

Isoforondiisocyanaat (IPDI) is het diisocyanaat dat voor de vorming van polymeren overeenkomstig de onderhavige 25 uitvinding de voorkeur verdient.

De difunctionele dihydroxygroep moet een gemiddeld molecuulgewicht hebben tussen ca. 500 en 5.000, bij voorkeur tussen 1.000 en 3.000. In de voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt polypropyleenglycol (PPG) met formule 5 van het formuleblad, waarin 30 n een geheel getal is met een waarde die leidt tot het gewenste molecuulgewicht, gebruikt.

Het polyurethan volgens de onderhavige uitvinding omvat tevens een acrylyl met een laag molecuulgewicht,

8302335

dat het polyurethan aan beide einden begrenst. Het acrylyl moet een gemiddeld molecuulgewicht hebben tussen ca. 40 en 200 Daltons en bij voorkeur tussen ca. 80 en 120 Daltons.

Hoewel aanzienlijk meerdere bekend zijn in de stand der techniek, kunnen als geschikte acrylylverbindingen hier bij wijze van voorbeeld methylacrylaat, ethylacrylaat, methoxyethylacrylaat, methylmethacrylaat, hydroxyethylacrylaat en hydroxyethylmethacrylaat worden genoemd.

Overeenkomstig de onderhavige uitvinding verdient als acrylylketenbegrenzer de voorkeur hydroxyethylmethacrylaat (HEMA) met formule 6 van het formuleblad.

Bij voorkeur heeft het polyurethan volgens de uitvinding de structuurformule 7 van het formuleblad, waarin n een geheel getal is en gekozen is voor een molecuulgewicht tussen 500 en 5.000,

X gelijk aan 1 is,

Y een geheel getal tussen 1 en 5 is en

Z gekozen is om een aantal gemiddelde moleculair gewichten van 1400 eenheden en een gewicht gemiddeld moleculair gewicht van 1200 moleculair-gewichtseenheden te geven.

Bij voorkeur heeft het polyurethanacrylcopolymer volgens de uitvinding een acrylylbegrenzer aan elk einde van het polyurethan, welk polyurethan is samengesteld uit drie herhalende eenheden-twee herhalende diisocyaanateenheden en één herhalende macroglycoleenheid. De verhouding van acrylyl tot polyurethan is belangrijk om het polymeer zacht en elastomer te houden.

De reagentia worden aangeboden in vrijwel de molaire hoeveelheden die noodzakelijk zijn voor de bereiding van bovenstaand polymeer.

In het boven beschreven polymere mengsel wordt een licht verstrooiend materiaal, een fluorescerend materiaal, of een materiaal dat zowel fluorescerend als licht verstrooiend is, opgenomen. Dit opgenomen materiaal dient als een optische activator. De door deze optische activator veroorzaakte verbrede spectrale verdeling leidt tot een volledig fotogehard polymeer zonder schaduwen.

Voorbeelden van lichtverstrooiers die bij de on-

8302335

derhavige uitvinding te gebruiken zijn, zijn siliciumoxide en 0,25 μm aluminiumoxide. Voorbeelden van fluorescerende stoffen die bij de uitvinding te gebruiken zijn, zijn fluorescerende kleurstoffen welke tussen 280 en 360 nm fluoresceren.

5 Ftalocyanineblauw (p-blauw), een kristallijn materiaal dat zowel fluoresceert als licht verstrooit, is de optische activator welke de voorkeur verdient. Deze verbinding heeft een structuur volgens formule 8 van het formuleblad.

Het is gebruikelijk in het polymeermengsel een
10 geschikte katalysator op te nemen om de polymerisatiereactie te versnellen. Geschikte katalysatoren zijn N-methylmorfoline, trimethylamine, triethylamine, zinkoctoaat, dibutyltindilauraat en dioctyltindilauraat. Bij voorkeur wordt dioctyltindilauraat als katalysator toegepast.

15 Een fotosensibilisator kan aan het polymeermengsel worden toegevoegd ter versnelling van de harding van het polymeermengsel door actinisch licht. Dit is in het bijzonder gewenst indien het polymeer gebruikt moet worden in een zeer snel verlopend proces, waarbij snelle harding uiterst gewenst
20 is.

Hierbij geschikte fotosensibilisatoren zijn bij wijze van voorbeeld benzofenon, acetofenon, azobenzeen, acenafteenchinon, o-methoxybenzofenon, thioxanthen-9-on, xanthen-9-on, 7-H-benz-(de)-antracen-7-on, 1-naftaldehyde, 4,4'-bis-
25 (dimethylamino)benzofenon, fluoren-9-on, 1'-acetonafthon, 2'-acetonafthon, antrachinon, 2-tertbutylantrachinon, 4-morfolinobenzofenon, p-diacetylbenzeen, 4-aminobenzofenon, 4'-methoxyacetofenon, diethoxyacetofenon, benzaldehyde e.d.

In het bijzonder bruikbaar zijn volgens de uit-
30 vinding acetofenon fotosensibilisatoren met formule 9 van het formuleblad, waarin R alkyl met 1-8 koolstofatomen, of aryl met 6 ringkoolstofatomen is en R' waterstof, alkyl met 2-8 koolstofatomen, aryl met 6-14 koolstofatomen, of cycloalkyl met 5-8 ringkoolstofatomen is.

35 Als fotosensibilisator verdient diethoxyacetofenon met formule 10 van het formuleblad de voorkeur.

Het polyurethan kan worden bereid uit drie bestanddelen, welke hier aangeduid worden als deel A, deel B en

deel C. Deel A is het diisocyaan. Deel B bestaat uit: een
macroglycol, de acrylylbegrenzer met laag molecuulgewicht, de
optische activator, de fotosensibilisator, de katalysator en
het oppervlakactieve middel. Deel C bestaat uit de antioxidant
5 (ter vermindering van spontane door zuurstof geïnitieerde
harding). Het polyurethan kan ook worden bereid uit twee be-
standdelen, waarbij deel A het diisocyaan zal blijven en
deel B alle overige bestanddelen met inbegrip van het anti-
oxidant zou bevatten. Natuurlijk worden de optische activator,
10 de fotosensibilisator, de katalysator, het antioxidant en het
smeermiddel niet door chemische reactie opgenomen als deel van
het uiteindelijke polymeer.

Wanneer een polyurethanelement uit de drie be-
standdelen deel A, deel B en deel C wordt vervaardigd, worden
15 allereerst de juiste stoichiometrische verhoudingen van deel A
en deel B toegevoegd aan elkaar. De juiste stoichiometrische
verhouding aan deel C wordt toegevoegd aan deel A en deel B en
vervolgens worden de drie delen bij kamertemperatuur geëmul-
geerd met behulp van een menginrichting, onder vorming van een
20 matig reactief thixotroop mengsel met een viskositeit beneden
ca. 2,5 Pa.s.

Aangezien door de emulgering van A en B lucht in
het reactiemengsel wordt gebracht, moet deze lucht worden ver-
wijderd. De luchtbelletjes worden verwijderd door het vat dat de
25 emulsie bevat, onder een stolp te plaatsen en met behulp van
een zuiginrichting de lucht uit de stolp af te zuigen. De stolp
wordt ontvlucht tot een druk van ca. 0,3 microns en het mengsel
wordt onder de stolp gedurende 8 min gehouden, waardoor het
mengsel lijkt te koken. Nadat de emulsie uit de stolp is geno-
30 men, laat men deze staan totdat de exotherme reactie die plaats
vindt de emulsie tot een temperatuur van ca. 40°C brengt.

Dan wordt het mengsel van A, B en C aangebracht
op een substraat en op het substraat fotogehard door bloot-
stelling aan actinisch licht. De samenstelling kan bijv. wor-
35 den aangebracht op een gedrukte circuitplaat door versproeiing
van de samenstelling op de circuitplaat of door onderdompeling
van de circuitplaat in de samenstelling. Actinisch licht dat
hierbij te gebruiken is voor de harding is ultraviolet licht

8302335

en andere vormen van actinische straling welke normaal gevonden worden in straling die door de zon wordt uitgezonden of door kunstmatige bronnen, zoals zonnelampen van het type RS, koolstofbooglampen, xenonbooglampen, kwikdamlampen, wolfram-5 halogenidelampen e.d. Ultraviolette straling met een golflengte van 200 tot 360 nm is geschikt. De hardingsduur is zeer kort, doorgaans tussen 0,5 en 15 s, wanneer de samenstelling wordt blootgesteld aan actinisch licht met een vermogensdichtheid van 10 kg/ft^2 (10 W/cm^2).

10 De uitvinding wordt thans nader toegelicht aan de hand van de volgende niet beperkende voorbeelden.

VOORBEELD I

Tolueendiisocyaanaat (TDI) werd in een hoeveelheid van 16,8 gew.% tot reactie gebracht met het volgende
15 mengsel: 64,3 gew.% polypropyleenglycol met een gemiddeld moleculgewicht van 2000, 16,7 gew.% hydroxyethylmethacrylaat (HEMA), 1,9 gew.% diethoxyacetofenon (DEAP), 0,1 gew.% dioctyltindilauraat, 0,1 gew.% siliciumoxide dat onder de merknaam CabOSil verkregen werd van de Cabot Company en 0,1 gew.% van
20 een oppervlakactieve stof, die onder de merknaam ModaFlow werd verkregen van Monsanto Chemical Corporation. Vervolgens werd een hoeveelheid van 1 gew.% Irganox 1010, betrokken op boven genoemd mengsel, toegevoegd aan het reactiemengsel. Irganox 1010 is een door Ciba Geigy verkochte antioxidant. De chemi-
25 sche naam van het antioxidant is tetrakis [methyleen(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamaat)]methaan.

Boven genoemde ingrediënten werden geëmulgeerd door ze gedurende 10 min onderling te vermengen en het geheel werd daarop ontlucht totdat alle meegevoerde gassen waren ver-
30 wijderd. Het mengsel werd daarop gedurende 10 s blootgesteld aan ultravioletstraling, afkomstig van een kwiklamp met een golflengte van ongeveer 254 nm en een vermogensdichtheid van 10 kw/ft^2 (10 W/cm^2). Dit leidt tot een volledig gehard, tegen oplosmiddelen bestand, doorzichtig elastomeer met de volgende
35 fysische eigenschappen: treksterkte: $38,5 \text{ kg/cm}^2$, rek: 50 %, hardheid (Shore A): 45.

VOORBEELD II

Een hoeveelheid van 21,1 gew.% TDI werd tot

8302335

reactie gebracht met het volgende mengsel: 60,8 gew.% polypropyleenglycol met een gemiddeld molecuulgewicht van 1.000, 15,8 gew.% HEMA, 2,0 gew.% DEAP, 0,1 gew.% dioctyltindilauraat, 0,1 gew.% 0,25 μm aluminiumoxide en 0,1 gew.% ModaFlow.

5 Vervolgens werd Irganox 1010 in een hoeveelheid van 1 gew.% van boven genoemd mengsel toegevoegd aan het reactiemengsel.

Emulgering, ontluchting en de methoden van UV-harding volgens voorbeeld I werden toegepast. Dit leidde tot een volledig gehard, tegen oplosmiddelen bestand, doorzichtig
10 elastomeer met de volgende fysische eigenschappen: treksterkte: 43,4 kg/cm^2 , rek: 50 %, hardheid (Shore A): 45.

VOORBEELD III

Een hoeveelheid van 20,4 gew.% isoforondiisocynaat (IPDI) werd tot reactie gebracht met het volgende
15 mengsel: 61,3 gew.% polypropyleenglycol met een gemiddeld molecuulgewicht van 2.000, 16,0 gew.% HEMA, 2 gew.% DEAP, 0,1 gew.% dioctyltindilauraat, 0,1 gew.% ftalocyanine blauw (p-blauw) en 0,1 gew.% ModaFlow. Daarop werd Irganox 1010 in een hoeveelheid van 0,1 gew.% van het boven genoemde mengsel toe-
20 gevoegd aan het reactiemengsel.

Emulgering, ontluchting en methoden voor harding met UV volgens voorbeeld I werden daarop toegepast. Dit leidde tot een volledig gehard, tegen oplosmiddelen bestand, doorzichtig elastomeer met de volgende fysische eigenschappen:
25 treksterkte: 57,4 kg/cm^2 , rek: 75 %, hardheid (Shore A): 50.

VOORBEELD IV

Een hoeveelheid van 25,5 gew.% IPDI werd tot reactie gebracht met het volgende mengsel: 57,3 gew.% polypropyleenglycol met een gemiddeld molecuulgewicht van 1.000,
30 14,9 gew.% HEMA, 2 gew.% DEAP, 0,1 gew.% dioctyltindilauraat, 0,1 gew.% p-blauw en 0,1 gew.% ModaFlow. Daarop werd Irganox 1010 in een hoeveelheid van 0,1 gew.% van het boven genoemde mengsel toegevoegd aan het reactiemengsel.

Emulgering, ontluchting en methoden voor UV-
35 harding werden volgens voorbeeld I toegepast. Dit leidde tot een volledig gehard, tegen oplosmiddelen bestand, doorzichtig elastomeer met de volgende fysische eigenschappen: treksterkte: 63 kg/cm^2 , rek: 150 %, hardheid (Shore A): 55.

8302335

VOORBEELD V

Een hoeveelheid van 25,4 gew.% IPDI werd tot reactie gebracht met het volgende mengsel: 57,2 gew.% polypropyleenglycol met een gemiddeld molecuulgewicht van 1.000, 5 13,3 gew.% hydroxyethylacrylaat, 3,8 gew.% DEAP, 0,1 gew.% dioctyltindilauraat, 0,1 gew.% p-blauw, 0,1 gew. ModaFlow. Daarop werd Irganox 1010 in een hoeveelheid van 0,1 gew.% van het boven genoemde mengsel toegevoegd aan het reactiemengsel.

Emulgering, ontluchting en methoden voor UV-10 harding werden volgens voorbeeld I toegepast. Dit leidde tot een volledig gehard, tegen oplosmiddelen bestand, doorzichtig elastomeer met de volgende fysische eigenschappen: treksterkte: 105 kg/cm², rek: 300 %, hardheid (Shore A): 55.

15

8302335

C O N C L U S I E S

1. Polyurethan/acrylsamenstelling, gehard door actinische straling, met het kenmerk, dat deze bevat:
 - 5 a) diisocyaanaat
 - b) glycol met een molecuulgewicht in het gebied van 500-5.000 molecuulgewichtseenheden
 - c) acrylylketenbegrenzer met een molecuulgewicht in het gebied van 40-200 molecuulgewichtseenheden en
 - 10 d) een fluorescerend of licht verstrooiend materiaal,waarbij er 1-5 diisocyaanaateenheden zijn voor iedere glycol-eenheid en er slechts één acrylylgroepbegrenzer is aan ieder einde van de polyurethanketen.
- 15 2. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat er twee diisocyaanaateenheden zijn voor iedere glycoleenheid.
3. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de samenstelling verder een
- 20 fotosensibilisator bevat.
4. Samenstelling volgens conclusie 1 of 3, met het kenmerk, dat het diisocyaanaat alifatisch is.
5. Samenstelling volgens conclusie 4, met
- 25 het kenmerk, dat het diisocyaanaat isoforondiisocyaanaat is.
6. Samenstelling volgens conclusie 1 of 3, met het kenmerk, dat het molecuulgewicht van de glycol ligt in het gebied van 1.000 tot 3.000 molecuulge-
- 30 wichtseenheden.
7. Samenstelling volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de glycol polypropyleenglycol is.
8. Samenstelling volgens conclusie 1 of 3, met het kenmerk, dat de acrylylketenbegrenzer
- 35 een molecuulgewicht heeft in het gebied van 80-120 molecuulgewichtseenheden.
9. Samenstelling volgens conclusie 1 of 3, met het kenmerk, dat het acrylyl hydroxyethyl-

8302335

methacrylaat omvat.

10. Samenstelling volgens conclusie 1 of 3, met het kenmerk, dat het fluorescerende materiaal een fluorescerende kleurstof omvat, die fluoresceert bij 5 een golflengte tussen 280 en 360 nm.

11. Samenstelling volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de fluorescerende kleurstof ftalocyanine blauw omvat.

12. Samenstelling volgens conclusie 1 of 3, 10 met het kenmerk, dat het licht verstrooiende materiaal 0,25 μm aluminiumoxide omvat.

13. Samenstelling volgens conclusie 1 of 3, met het kenmerk, dat het licht verstrooiende materiaal siliciumoxide omvat.

14. Samenstelling volgens conclusie 1 of 3, 15 met het kenmerk, dat de samenstelling wordt gehard door ultraviolette straling.

15. Werkwijze voor de vorming van een polyurethanacrylelastomeer, met het kenmerk, dat 20 reagentia worden verschaft, omvattende:

A) 1) diisocynaat;
2) glycol met een molecuulgewicht in het gebied van 500-5.000 molecuulgewichtseenheden;
3) acrylylketenbegrenzer met een molecuulgewicht 25 in het gebied van 40-200 molecuulgewichtseenheden; en
4) een fluorescerend of licht verstrooiend materiaal;

waarbij er 1-5 diisocynaateenheden zijn voor iedere glycol-eenheid; en er slechts één acrylylgroepbegrenzer is aan ieder 30 einde van de polyurethanketen;

B) de reagentia onder vorming van een reactief mengsel worden gemengd;

C) het reactieve mengsel wordt ontgast ter verwijdering van ingebrachte lucht; en

35 D) het reactieve mengsel met actinische straling wordt gehard tot een polyurethanelastomeer.

16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat in trap A) er twee diisocynaat-

8302335

eenheden voor iedere glycoleenheid zijn.

17. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat in trap D) de actinische straling ultraviolette straling omvat.

5 18. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat in trap A) de reagentia verder een fotosensibilisator omvatten.

19. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat in trap A) het diisocynaat ali-
10 fatisch is.

20. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat in trap A) het fluorescerende materiaal een fluorescerende kleurstof omvat, welke fluoresceert bij een golflengte tussen 280 en 360 nm.

15 21. Polyurethanacrylsamenstelling, welke door actinische straling is gehard en is bereid met een werkwijze omvattende:

A) verschaffing van reagentia, omvattende:

- 1) diisocynaat;
- 20 2) glycol met een molecuulgewicht in het gebied van 500-5.000 molecuulgewichtseenheden;
- 3) acrylylketenbegrenzer met een molecuulgewicht in het gebied van 40-200 molecuulgewichtseenheden; en
- 4) een fluorescerend of licht verstrooiend
25 materiaal;

waarbij er 1-5 diisocynaateenheden zijn voor iedere glycol; en er slechts één acrylylgroepbegrenzer is aan ieder einde van de polyurethanketen;

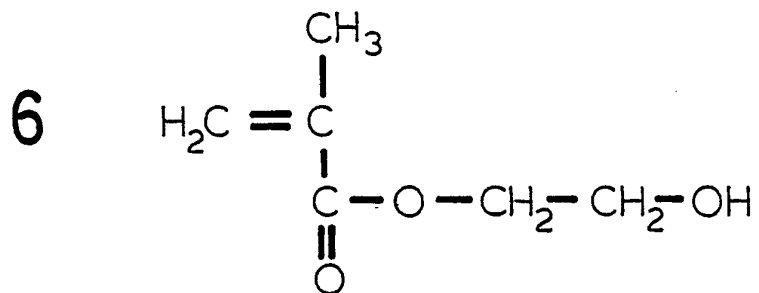
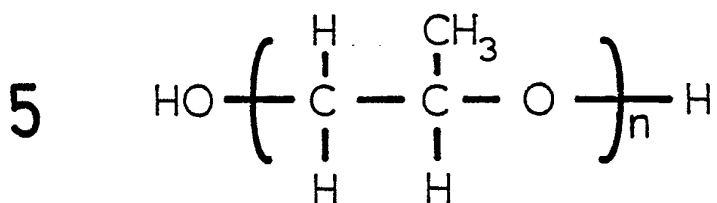
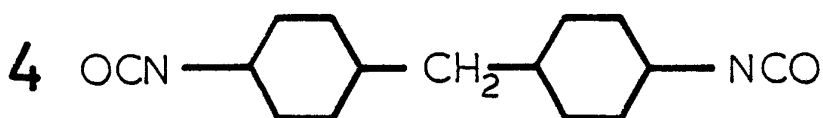
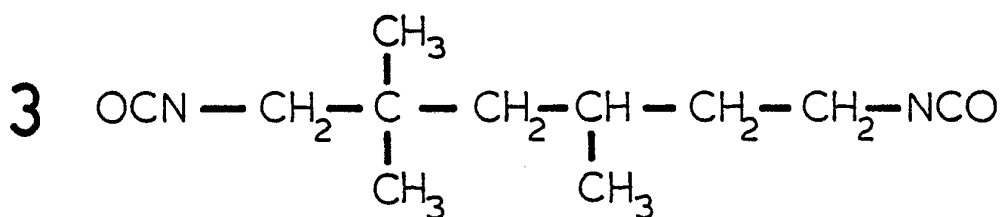
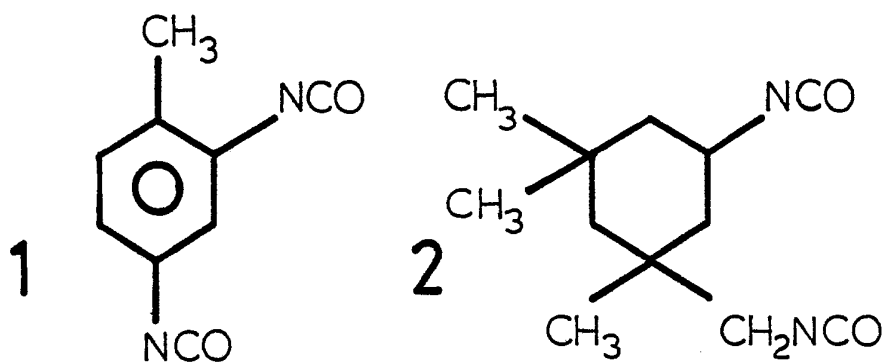
B) menging van de reagentia onder vorming van
30 een reactief mengsel;

C) ontgassing van het reactieve mengsel ter verwijdering van ingebrachte lucht; en

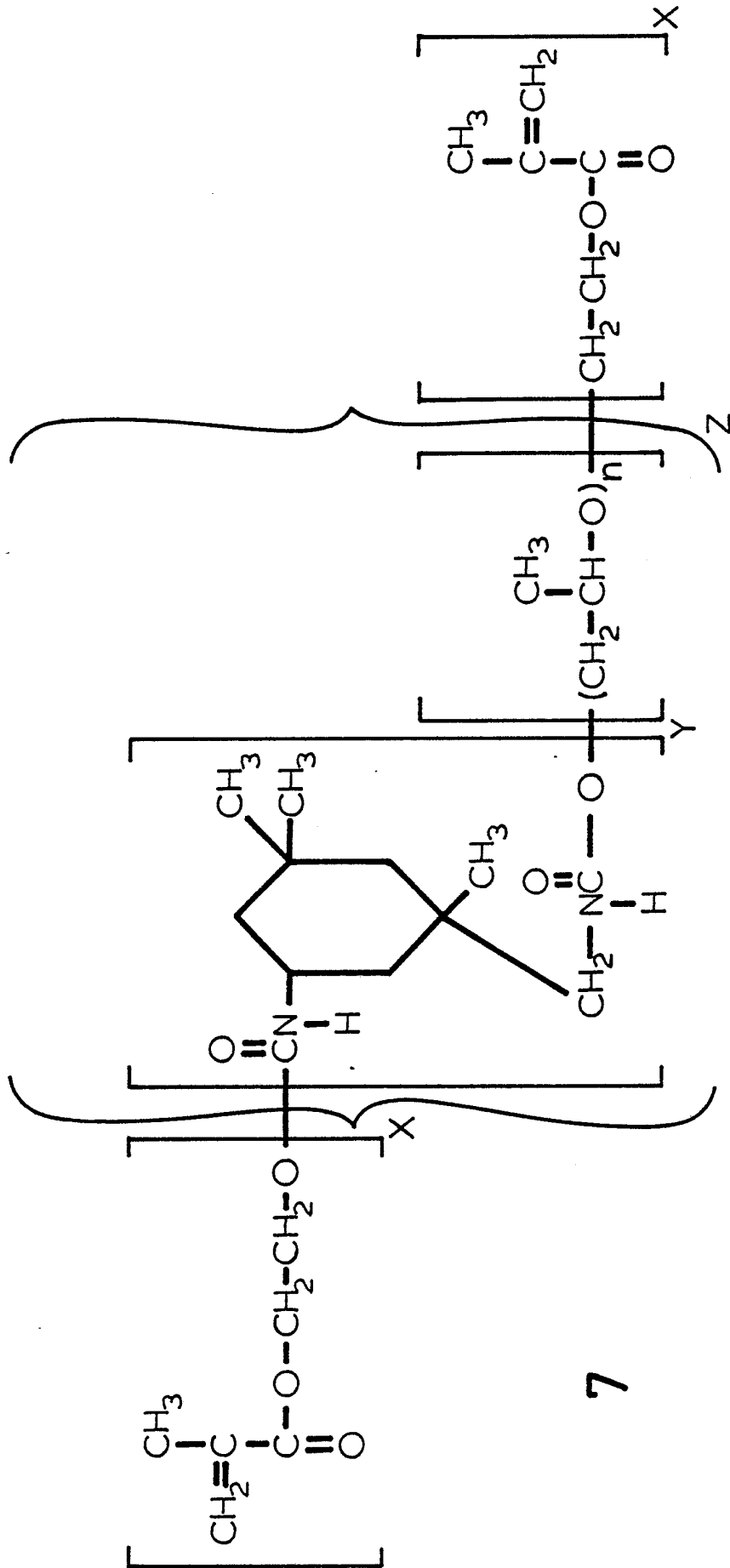
D) harding met actinische straling van het reactieve mengsel tot een polyurethanelastomeer.

35

8302335

FORMULEBLAD 1

FORMULEBLAD 2



7

FORMULEBLAD 3