



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8002430**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Siloxanhars bevattend bekledingsmateriaal.**
- ⑤1 Int.Cl³: C08L83/04, C08K3/36, B32B25/20// C08L83/12.
- ⑦1 Aanvrager: General Electric Company te Schenectady, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.H. Boelsma c.s.
Octrooibureau Polak & Charlouis
Laan Copes van Cattenburch 80
2585 GD 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8002430.
- ②2 Ingediend 25 april 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 27 april 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 34164 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 29 oktober 1980.

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

Siloxanhars bevattend bekledingsmateriaal.

De uitvinding heeft betrekking op een verbeterd beschermend bekledingsmateriaal. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een siloxanhars bevattend bekledingsmateriaal, dat in het bijzonder geschikt is voor hechting zonder grondlaag aan gegoten substraten van acrylhars, welk
5 bekledingsmateriaal bij aanbrengen op deze en andere substraten van kunststof hierop een beschermende slijtvaste bekleding vormt.

Sinds kort worden glasmaterialen op ruime schaal vervangen door transparante materialen die niet versplinteren of beter bestand zijn tegen versplinteren dan glas. Zo gebruikt men tegenwoordig transparante beglazings-
10 materialen, die verkregen zijn uit synthetische organische polymeren, in voertuigen die bestemd zijn voor openbaar vervoer, zoals treinen, bussen, taxi's en vliegtuigen. Ook gebruikt men tegen versplinteren bestendige, transparante kunststoffen voor lenzen, bijv. voor brillen en andere optische instrumenten, alsmede beglazingsmaterialen voor grote gebouwen. Het geringe-
15 re gewicht van deze kunststoffen in vergelijking tot glas, is een verder voordeel, in het bijzonder in de transportindustrie waar het gewicht van het voertuig een belangrijke factor is voor de brandstofeconomie van het voertuig.

Hoewel doorzichtige kunststoffen het belangrijke voordeel bezitten
20 dat ze beter bestand zijn tegen versplinteren dan glas, is een ernstig nadeel gelegen in het gemak waarmee krassen en andere vormen van beschadigingen op deze kunststoffen optreden ten gevolge van het dagelijkse contact met afslijting veroorzakende materialen, zoals stof en reinigingsapparatuur, alsmede ten gevolge van de weersomstandigheden. Het voortdurend optreden
25 van krassen en andere beschadigingen leidt tot een achteruitgang van de doorzichtigheid en tot een onaanvaardbaar uiterlijk, en maakt het vaak nodig dat de beglazing of de lens of dergelijke vervangen moet worden.

Een van de meest veelbelovende en op ruime schaal gebruikte transparante kunststoffen voor beglazingsmaterialen is polycarbonaat, bijv. het
30 door General Electric Company onder de naam "Lexan" in de handel gebrachte polycarbonaat. Dit is een taai materiaal met een grote slagvastheid, een hoge verwarmings temperatuur en een goede stabiliteit van de afmetingen, terwijl dit materiaal verder zelfdovend is en gemakkelijk bereid kan worden. Acrylharsen, bijv. polymethylmethacrylaten, zoals Plexiglas, zijn eveneens
35 gebruikelijke en op ruime schaal toegepaste beglazingsmaterialen.

Men heeft getracht de slijtvastheid van deze transparante kunststoffen te verbeteren. Zo zijn bijv. tegen krassen bestendige bekledingen bekend die verkregen worden uit mengsels van siliciumoxide, zoals colloidaal sili-

ciumoxide of silicagel, en hydrolyseerbare silanen in een hydrolysemedium, zoals alcohol en water, zie bijv. de Amerikaanse octrooischriften 3.708.225, 3.986.997 en 3.976.497 die deze materialen beschrijven.

De Amerikaanse octrooiaanvraag 964.910 beschrijft een ander bekledingsmateriaal dat bestand is tegen afslijten. Dit bekledingsmateriaal is zeer gewenst gebleken als beschermende afwerklaag voor kunststoffen, metalen en van een metaallaag voorziene substraten. Bijzonder belangrijke toepassingsgebieden voor deze bekleding worden gevormd door beglazingsmaterialen en optische lenzen. Daar deze toepassingen een bekleding met grote optische helderheid vereisen, zijn bekledingen die sporen van vloeijing of verontreiniging of andere sporen vertonen die afbreuk aan de doorzichtigheid kunnen doen, ongewenst.

De Amerikaanse octrooiaanvraag 964.911 vermeldt dat de toevoeging van een geringe hoeveelheid van een polysiloxan-polyethercopolymeer aan de beschreven bekledingsmaterialen het optreden van ongewenste vloeijingssporen en dergelijke uitschakelt, en tevens andere verbeteringen in de harde, tegen afslijting bestendige bekleding verschaft.

In vele gevallen dient echter ter verkrijging van een goede hechting van het beschermende, siloxanhars bevattende bekledingsmateriaal aan het substraat, eerst een grondlaag op het substraat te worden aangebracht. Dit is in het bijzonder noodzakelijk gebleken voor gegoten acrylharsen, bijv. polymethylmethacrylaten zoals Plexiglas.

Verrassenderwijs werd nu gevonden dat indien een oplosmiddel, en wel een mengsel van polaire organische oplosmiddelen die mengbaar zijn met water en alcohol en kunststof aantasten, in de bekledingsmaterialen van de bovengenoemde Amerikaanse octrooiaanvraag 964.911 worden toegepast i.p.v. de in deze Amerikaanse octrooiaanvraag voorgestelde verdunningsoplosmiddelen, zoals isobutanol, een beschermend bekledingsmateriaal wordt verschaft dat aan gegoten acrylharsen hecht zonder dat het toepassen van een grondlaag noodzakelijk is.

De uitvinding verschaft een waterig bekledingsmateriaal, bevattende (i) een dispersie van colloidaal siliciumoxide in een oplossing van het partiële condensatieprodukt van een silanol met de formule $\text{RSi}(\text{OH})_3$, waarin R gekozen is uit alkylgroepen met 1-3 koolstofatomen en arylgroepen, waarbij het silanol voor ten minste 70 gew.% $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ is, in water en een organisch oplosmiddel, welk organisch oplosmiddel gevormd wordt door een alifatische alcohol en een mengsel van met water mengbare, polaire oplosmiddelen die kunststof aantasten; en (ii) een polysiloxan-polyether-copolymeer, welke samenstelling 10-40 gew.% vaste stoffen bevat. welke vaste stoffen in

hoofzaak bestaan uit 10-70 gew.% colloidaal siliciumoxide en 30-90 gew.%
van het partiële condensatieprodukt, ^{waarbij de} samenstelling een pH van circa
7,1-7,8 bezit.

De bekledingsmaterialen volgens de uitvinding worden bereid door
5 hydrolyse van een alkyltrialkoxysilaan of aryltrialkoxysilaan volgens de
formule RSi(OR)_3 , waarin R een alkylgroep met 1-3 koolstofatomen of een
arylgroep (bijv. een fenylgroep) is, in een waterige dispersie van colloi-
daal siliciumoxide, verdunning van het gehalte aan vaste stof van het ver-
kregen hydrolysemengsel met een oplosmiddel, en wel een mengsel van met
10 water mengbare, polaire organische oplosmiddelen, en mengen van een poly-
siloxan-polyethercopolymeer met het verkregen produkt.

Volgens de uitvinding heeft het siliciumoxide in de waterige col-
loidale siliciumoxidedispersie in het algemeen geschikt een deeltjesgrootte
(diameter) van 5-150 millimicron. Deze siliciumoxidedispersies zijn bekend
15 en voorbeelden van in de handel verkrijgbare materialen zijn "Ludox"
(DuPont) en "Nalcoag" (NALCO Chemical Co.). Deze colloïdale siliciumoxide-
soorten zijn als zure en als basische hydrosols beschikbaar. Volgens de
uitvinding wordt de voorkeur gegeven aan basische colloïdale silicasols,
daar de pH van de bekledingsmaterialen aan de basische kant is. Men kan
20 echter ook zure colloïdale siliciumoxidesoorten toepassen en de pH op een
basische waarde instellen. Verder is gebleken dat colloïdale siliciumoxide-
soorten met een laag alkaligehalte (bijv. Na_2O) een stabielere bekledings-
materiaal geven. Derhalve wordt de voorkeur gegeven aan colloïdaal sili-
ciumoxide met een alkaligehalte van minder dan 0,35 % (berekend als Na_2O).
25 Bovendien wordt ook de voorkeur gegeven aan colloïdaal siliciumoxide met
een gemiddelde deeltjesgrootte van 10-30 millimicron. Een volgens de uit-
vinding in het bijzonder de voorkeur verdienend siliciumoxide is "Ludox LS",
een produkt van DuPont Company.

Volgens de uitvinding wordt de waterige colloïdale siliciumoxide-
30 dispersie toegevoegd aan een oplossing van een geringe hoeveelheid alkyl-
triacetoxysilaan in alkyltrialkoxysilaan of aryltrialkoxysilaan. Men houdt
de temperatuur van het reactiemengsel op circa 20°-40° C, en bij voorkeur
beneden 25° C. Gebleken is dat in circa 6-8 uren voldoende alkyltrialkoxysilaan
of aryltrialkoxysilaan is omgezet om het aanvankelijke, uit 2 fasen
35 bestaande vloeibare mengsel om te zetten in één vloeibare fase waarin het
behandelde siliciumoxide (d.w.z. behandeld door mengen met het alkyltrial-
koxysilaan of aryltrialkoxysilaan) gedispergeerd wordt. In het algemeen
laat men de hydrolyse-reaktie gedurende in totaal circa 24-48 uren voort-
schrijden, afhankelijk van de gewenste viscositeit van het uiteindelijke

produkt. Hoe langer men de hydrolyse-reaktie laat plaatsvinden, des te groter wordt de viscositeit van het produkt. Alifatische alcohol wordt in situ tijdens de hydrolyse gevormd en wordt als zodanig een deel van het totale organische oplosmiddelsysteem dat in de samenstelling van de uitvinding
5 toegepast wordt.

Nadat de hydrolyse voltooid is, wordt volgens de door de uitvinding verschaft verbetering het gehalte aan vaste stof ingesteld door toevoeging van een oplosmiddel, en wel een mengsel van polaire organische oplosmiddelen die mengbaar zijn met water en alifatische alcohol en tevens de kunststof
10 aantasten (etsen). Representatieve voorbeelden van deze polaire organische oplosmiddelen zijn 2-ethoxyethylacetaat (cellosolve-acetaat), methyl-cellosolve-acetaat, butyl-cellosolve-acetaat, ethylacetaat, propylacetaat, butylacetaat, aceton, 2-butanon, 1,5-pentadion, cyclohexanon, nitropropan e.d. Zoals hierboven vermeld, zijn mengsels van ten minste twee van deze oplos-
15 middelen nodig gebleken om de gewenste resultaten te geven. In het algemeen wordt het mengsel gevormd door een zeer "agressief" oplosmiddel en een minder "agressief" oplosmiddel. Voorbeelden van mengsels van oplosmiddelen zijn 2-ethoxyethylacetaat en 2-butanon, 2-ethoxyethylacetaat en aceton, 2-ethoxyethylacetaat en nitropropan, ethylacetaat en nitropropan, enz.
20 Combinaties waaraan in het bijzonder de voorkeur wordt gegeven, zijn 2-ethoxyethylacetaat en 2-butanon, 2-ethoxyethylacetaat en aceton en 2-ethoxyethylacetaat en nitropropan. De totale hoeveelheid oplosmiddel die in de onderhavige samenstellingen wordt toegepast, hangt af van het gewenste gehalte aan vaste stof. Voor de onderhavige doeleinden is echter gebleken dat het
25 mengsel van oplosmiddelen 0,5-4 gew.dln. van het "agressievere" oplosmiddel (bijv. het keton of nitropropan) op 4 gew.dln. van het minder "agressieve" oplosmiddel (bijv. de ester) dient te bezitten. Voor de beste resultaten wordt de voorkeur gegeven aan 1 gew.dl. keton of nitropropan (het "agressievere" oplosmiddel) op 4 gew.dln. ester (het minder "agressieve"
30 oplosmiddel). De oplosmiddelen kunnen tevoren gemengd en als mengsel aan het hydrolyseprodukt worden toegevoegd of men kan de oplosmiddelen elk afzonderlijk aan het hydrolyseprodukt toevoegen en hiermee mengen.

Het gehalte aan vaste stof van het onderhavige bekledingsmateriaal bedraagt in het algemeen bij voorkeur circa 18-25 gew.% en het meest bij
35 voorkeur circa 20 gew.%, betrokken op de totale samenstelling. De pH van het verkregen bekledingsmateriaal bedraagt circa 7,1-7,8 en bij voorkeur meer dan 7,2. Zonodig kan verdunde base, zoals ammonia, of een zwak zuur, zoals azijnzuur, aan de samenstelling worden toegevoegd om de uiteindelijke pH in dit gewenste traject te brengen.

8002430

De polysiloxan-polyethercopolymeren, die gebruikt worden als middelen voor het regelen van het vloeien, kunnen aan de samenstelling worden toegevoegd nadat de hydrolyse voltooid is. Bij voorkeur worden deze copolymeren echter aan de samenstelling toegevoegd nadat het aanvankelijke gehalte aan vaste stof verdund is. Het polysiloxan-polyethercopolymeer werkt als middel voor het regelen van het vloeien en voorkomt aldus sporen van vloeien en verontreinigingen en dergelijke op het oppervlak van het substraat waarop de bekleding vervolgens wordt aangebracht. Het polysiloxan-polyethercopolymeer wordt toegepast in een hoeveelheid van circa 2,5-15 gew.% van de totale hoeveelheid vaste stof van een samenstelling. Men verkrijgt de meest voordelige resultaten wanneer het copolymeer wordt toegepast in een hoeveelheid van circa 4 gew.% van de totale hoeveelheid vaste stof. Bij deze hoeveelheden voorkomt het polysiloxan-polyethercopolymeer het optreden op het substraat van de bovengenoemde sporen die afbreuk doen aan de doorzichtigheid of esthetisch verwerpelijk zijn, terwijl het copolymeer geen belangrijke nadelige invloeden heeft op de goede bestandheid tegen afslijting, hechting (bepaald volgens de hieronder beschreven krasproef), bestandheid tegen ultraviolette stralen en bestandheid tegen vocht van de bekleding. Bovendien bleek de aanwezigheid van het polysiloxan-polyethercopolymeer het voorkomen van barsten in de harde bekleding, veroorzaakt door spanningen, te verminderen.

Ofschoon het polysiloxan-polyethercopolymeer de viscositeit van het bekledingsmateriaal enigszins verhoogt, geeft dit copolymeer geen versneling van de toename van de viscositeit bij het verouderen van het bekledingsmateriaal, en evenmin bekort dit copolymeer de levensduur van het bekledingsmateriaal bij opslag. Het polysiloxan-polyethercopolymeer is volledig verenigbaar met het in de onderhavige samenstellingen toegepaste oplosmiddelstelsel van water en organisch oplosmiddel en wordt een permanent deel van de verharde bekleding, dat niet verwijderd wordt door wassen, zelfs niet door wassen met zeep en water.

Voorbeelden van polysiloxan-polyethercopolymeren die volgens de uitvinding worden toegepast, zijn vloeibare organopolysiloxan-copolymeren volgens formule (1) van het formuleblad, waarin elk der symbolen R en R' een eenwaardige koolwaterstofgroep voorstelt; R" een lage alkylgroep voorstelt; a een waarde van ten minste 2, bijv. circa 2-40 of meer, b een waarde van 2-3 heeft; n een waarde van 2-4 heeft; en x een waarde van ten minste 5 heeft, bijv. 5-100 of meer.

Voorbeelden van de door R en R' in formule (1) voorgestelde groepen zijn: alkylgroepen, zoals methyl, ethyl, propyl, butyl, alkyl, enz.; cyclo-

alkylgroepen, zoals cyclohexyl, cycloheptyl, enz.; arylgroepen, zoals fenyl, tolyl, naftyl, xylyl, enz.; en alkylgroepen, zoals benzyl, fenylethyl, enz.; alkenyl- en cycloalkenylgroepen, bijv. vinyl, allyl, cyclohexenyl, enz.; en gehalogeneerde groepen van de bovengenoemde typen, zoals chloormethyl, 5 chloorfenyl, dibroomfenyl, enz. R" is een lage alkylgroep, bijv. een alkylgroep met 1 tot circa 7 koolstofatomen, zoals methyl, ethyl, propyl, butyl, isobutyl, pentyl, enz. Het Amerikaanse octrooischrift 3.629.165 beschrijft deze polysiloxan-polyethercopolymeren en hun bereiding. In formule (1) is R bij voorkeur een methylgroep, R' bij voorkeur een methylgroep, R" bij 10 voorkeur een butylgroep, a bij voorkeur 4, b bij voorkeur 3, n bij voorkeur 2,4 en x bij voorkeur 28,5. Polysiloxan-polyethercopolymeren die in het bijzonder geschikt zijn volgens de uitvinding, zijn "SF-1066" en "SF-1141" (General Electric Company), "BYK-300" (Mallinkrodt), "L-540" (Union Carbide) en "DC-190" (Dow Corning).

15 Het alkyltriacetoxysilaan wordt gebruikt om de basiciteit van het aanvankelijke, uit 2 vloeibare fasen bestaande reaktiemengsel te bufferen en daardoor tevens de hydrolysesnelheid te temperen. Hoewel de toepassing van alkyltriacetoxysilaan volgens de uitvinding de voorkeur verdient, kan in plaats hiervan ijsazijn gebruikt worden, alsmede andere zuren, bijv. 20 organische zuren zoals propylzuur, boterzuur, citroenzuur, benzoëzuur, mierzuur, oxaalzuur e.d. Men kan alkyltriacetoxysilanen, waarin de alkylgroep 1-6 koolstofatomen bevat, gebruiken; bij voorkeur gebruikt men alkyltriacetoxysilanen waarin de alkylgroep 1-3 koolstofatomen bevat. Het meest bij voorkeur gebruikt men methyltriacetoxysilaan.

25 De bovengenoemde silaantriolen, RSi(OH)_3 , worden in situ gevormd ten gevolge van het mengen van de overeenkomstigetrialkoxysilanen met de waterige dispersie van colloidaal siliciumoxide. Voorbeelden van trialkoxysilanen zijn die welke methoxy-, ethoxy-, isopropoxy- en n.butoxygroepen bevatten; bij hydrolyse ontstaat het overeenkomstige silaantriol en wordt 30 verder de overeenkomstige alcohol vrijgemaakt. Op deze wijze wordt de alifatische alcohol verschaft die in de uiteindelijke bekledingsmaterialen van de uitvinding aanwezig is. Uiteraard wordt bij toepassing van een mengsel van trialkoxysilanen een mengsel van verschillende silaantriolen alsmede verschillende alcoholen gevormd. Bij vorming van het silaantriol of 35 mengsel van silaantriolen in het basische waterige medium vindt condensatie van de hydroxylgroepen plaats onder vorming van bindingen volgens formule (2) van het formuleblad. Deze condensatie vindt in verloop van een zekere tijdsduur plaats en is niet uitputtend: het siloxan behoudt een aanzienlijk aantal aan silicium gebonden hydroxylgroepen die het polymeer

oplosbaar maken in het toegepaste systeem van water en organisch oplosmiddel. Dit partiële condensatieprodukt kan worden gekenmerkt als een siloxanol-polymeër met ten minste één aan silicium gebonden hydroxylgroep per 3 $-\text{SiO}-$ eenheden.

5 Het niet-vluchtige vaste deel van het onderhavige bekledingsmateriaal is een mengsel van colloidaal siliciumoxide en het partiële condensatieprodukt (of siloxanol) van een silanol. Het grootste deel van of al het partiële condensatieprodukt wordt verkregen door condensatie van $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$; afhankelijk van de voor de hydrolyse-reaktie toegepaste bestand-
10 delen kunnen geringe hoeveelheden partieel condensatieprodukt verkregen zijn uit bijv. de condensatie van $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ met $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$ of $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{OH})_3$ of $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$, of zelfs mengsels van deze condensatieprodukten. Voor optimale resultaten in de geharde bekleding verdient het de voorkeur om voor het bereiden van het bekledingsmateriaal alleen methyltrimethoxysilaan te
15 gebruiken, waardoor alleen monomethylsilaantriol wordt gevormd. In de bekledingsmaterialen die volgens de uitvinding de voorkeur verdienen, is het partiële condensatieprodukt aanwezig in een hoeveelheid van circa 55-75 gew.% van de totale toeveelheid vaste stof in het systeem van water en organisch oplosmiddel. De hoeveelheid alcohol, die in situ gevormd wordt, bedraagt
20 circa 10-30 gew.% van het totale organische oplosmiddelsysteem.

De onderhavige bekledingsmaterialen harden op een substraat bij temperaturen van bijv. 120°C zonder hulp van een toegevoegde hardingskatalysator. Om echter gewenste mildere hardingsomstandigheden toe te passen, kunnen gebufferde latente condensatiekatalysatoren worden toegevoegd. Tot
25 deze katalysatoren behoren alkalimetaalzouten van carbonzuren, zoals natriumacetaat, kaliumformiaat e.d. Aminecarboxylaten, zoals dimethylamine-acetaat, ethanolamine-acetaat, dimethylaniline-formiaat e.d., kwaternaire ammoniumcarboxylaten, zoals tetramethylammoniumacetaat en benzyltrimethylammoniumacetaat, metaalcarboxylaten, zoals tinocroaat, en aminen zoals triethylamine,
30 triethylanolamine, pyridine e.d., zijn eveneens geschikte hardingskatalysatoren. Ook kan men volgens de uitvinding alkalimetaalhydroxiden, zoals natriumhydroxide en ammoniumhydroxide, als hardingskatalysatoren gebruiken. Bovendien bevatten representatieve, in de handel verkrijgbare colloïdale siliciumoxidesoorten, in het bijzonder die met een basische pH, vrije alkali-
35 metaalbase en vormen deze materialen tijdens de hydrolyse-reaktie alkalimetaalcarboxylaten als katalysator.

De hoeveelheid hardingskatalysator kan binnen ruime grenzen varieerd worden, afhankelijk van de gewenste hardingsomstandigheden. In het algemeen kan echter de katalysator in een hoeveelheid van circa 0,05-0,5 gew.%

gebruikt worden; bij voorkeur bedraagt deze hoeveelheid circa 0,1 gew.%. Materialen die katalysatoren in deze hoeveelheden bevatten, kunnen in betrekkelijk korte tijd bij temperaturen van circa 75°-150°C op een vast substraat gehard worden, onder verkrijging van een transparante, tegen afslijten
5 bestendige oppervlaktbekleding.

De onderhavige bekledingsmaterialen kunnen op een verscheidenheid van vaste substraten volgens bekende methoden worden aangebracht, bijv. door laten uitvloeien of onderdompelen, onder verkrijging van een continue oppervlaklaag. Substraten die volgens de uitvinding in het bijzonder worden toe-
10 gepast, zijn transparante en niet-transparante kunststoffen en metalen.

Meer in het bijzonder zijn deze kunststoffen synthetische organische polymeren zoals acrylpolymeren, bijv. poly(methylmethacrylaat), polycarbonaten (bijv. "Lexan"), polyesteren, bijv. poly(ethyleentereftalaat), poly(butyleentereftalaat), enz., polyamiden, polyimiden, acrylonitrile-styreencopolymeren,
15 styreen-acrylonitrile-butadieëncopolymeren, polyvinylchloride, butyraten, polyetheen e.d. Hoewel de onderhavige bekledingsmaterialen bestemd zijn om op al deze substraten te worden aangebracht, zijn de onderhavige bekledingsmaterialen in het bijzonder geschikt als bekledingen voor gegoten acrylharsen, daar de materialen van de uitvinding aan gegoten acrylhars hechten zonder dat het nodig is een grondlaag toe te passen. De metalen waarop de onderhavige beschermende bekledingsmaterialen kunnen worden aangebracht, zijn glanzende en doffe metalen zoals aluminium, en glanzende, van een metaallaag voorziene oppervlakken zoals door verstuiven van een laag chroomlegering voorziene oppervlakken. Andere vaste substraten waarop de onderhavige bekle-
25 dingsmaterialen kunnen worden aangebracht, zijn ondermeer hout, geverfde oppervlakken, leer, glas, keramische materialen en textiel. Door kiezen van de juiste samenstellingen, omstandigheden van het aanbrengen van het bekledingsmateriaal en voorbehandeling van het substraat, zonodig met inbegrip van de toepassing van grondlagen, kunnen de bekledingen aan praktisch alle
30 vaste substraten gehecht worden. Een harde bekleding met alle bovengenoemde eigenschappen en voordelen wordt verkregen door verwijdering van het oplosmiddel en vluchtige materialen. De bekledingsmaterialen drogen aan de lucht tot ze kleefvrij zijn, maar verhitting op een temperatuur van 75°-200° C is noodzakelijk om condensatie van resterende silanolen in het partiële con-
35 densatieprodukt te bewerkstelligen. Deze uiteindelijke harding leidt tot vorming van silsesquioxan ($\text{RSiO}_{3/2}$). In de gerede geharde bekleding bedraagt de verhouding tussen $\text{RSiO}_{3/2}$ en SiO_2 circa 0,43:1-9,0:1 en bij voorkeur 1:1-3:1. Een geharde bekleding met een verhouding tussen $\text{RSiO}_{3/2}$ (waarin R methyl is) en SiO_2 van 2:1 verdient het meest de voorkeur. De dikte van de

bekleding kan worden gevarieerd door middel van de betreffende methode van aanbrengen, maar in het algemeen gebruikt men bekledingen met een dikte van circa 0,5-20 micron en bij voorkeur 2-10 micron.

De uitvinding wordt nader toegelicht in de onderstaande, niet-beper-
5 kende voorbeelden.

Voorbeeld I

Aan een oplossing van 0,1 gew.dl. methyltriacetoxysilaan in 26,8 gew.dln. methyltrimethoxysilaan voegde men 22,1 gew.dln. van de silicasol "Ludox LS" toe (waterige dispersie van colloidaal siliciumoxide, gemiddelde
10 deeltjesgrootte 12 millimicron, pH 8,2, een produkt van DuPont). Men hield de temperatuur van het reaktiemengsel op 20°-30°C (bij voorkeur beneden 25° C). Men liet de hydrolyse gedurende 24 uren plaatsvinden.

Het verkregen hydrolyseprodukt werd door toevoeging van 2-ethoxyethylacetaat verdund van een gehalte aan vaste stof van 40% tot een vaste
15 stof gehalte van 23 %. Drie afzonderlijke porties van dit mengsel werden gefiltreerd en vervolgens met 2-butanon of 2-butanon plus 2-ethoxyethylacetaat verder verdund tot een gehalte aan vaste stof van 21 %, onder verkrijging van samenstellingen die 1 gew.%, 5 gew.% of 10 gew.% 2-butanon bevatten. Men voegde een polysiloxan-polyethercopolymeer (Union Carbide
20 L-540) als middel voor het regelen van het vloeien toe aan het bekledingsmateriaal in een hoeveelheid van 4 gew.%, betrokken op de totale hoeveelheid vaste stof. Het produkt werd door laten uitvloeien aangebracht op panelen van gegoten acrylharsvellen zonder grondlaag, welke panelen afmetingen van circa 15,2 cm bij circa 20,3 cm bezaten; vervolgens werd gedurende 30 minu-
25 ten aan de lucht gedroogd en gedurende 2 uren bij 93° C in een oven gehard.

De beklede panelen waren helder en kleurloos, maar hun aanvankelijke troebelings (Hi) was afhankelijk van de concentratie van 2-butanon in de samenstelling.

30	<u>2-butanon in</u> <u>bekledingsmateriaal</u>	<u>Aanvankelijk % troe-</u> <u>beling (Hi)</u>	<u>Verandering in % troe-</u> <u>beling (Δ % H 500)</u>
	1 %	2,0	1,8
	5 %	1,8	1,8
	10 %	0,7	1,9

De panelen werden gedurende 500 cycli afgeslepen met een "Taber
35 Abraser" (belasting van 500 g, CS-10F schijven); de panelen vertoonden een voortreffelijke afslijtbestandheid. Bij 1000 cycli bedroeg Δ % Hi 2,9. In de panelen kraste men een roosterpatroon en bracht over het bekraste gebied plakband ("3M Scotch 710") aan; vervolgens werd de plakband van het paneel afgetrokken. Drie achtereenvolgende rukken met verse plakbandstroken

veroorzaakten geen delaminering; de hechting op de panelen werd gehandhaafd, zelfs na 300 uren drenken in een waterbad met een temperatuur van 65° C.

Voorbeeld II

Aan een mengsel van 406,8 g methyltrimethoxysilaan en 1,48 g methyl-
5 triacetoxysilaan voegde men 333,6 g colloidaal siliciumoxide ("Ludox LS")
toe. Na 24 uren roeren bij kamertemperatuur werd het hydrolyseprodukt ver-
dund met 533,2 g 2-ethoxyethylacetaat (cellosolve-acetaat) en behandeld
met 9,9 g van het middel voor het regelen van het vloeien SF-1066 (polysi-
loxan-polyethercopolymeer). Aan 100 g van dit mengsel voegde men 10 g aceton
10 toe. Men bracht dit bekledingsmateriaal door uitvloeien aan op een paneel
acrylharsvel (Plexiglas S, Rohm & Haas) dat niet van een grondlaag was voor-
zien. Men liet het beklede paneel aan de lucht drogen en hardde het vervol-
gens gedurende 2 uren bij 93° C. Het beklede paneel gaf na 500 cycli met
de "Taber Abraser" een verandering in het % troebelings (Δ % H) van 1,0.
15 Na meer dan 2500 uren blootstellen in de "QUV Accelerated Weathering Tester"
(4 uren behandelen met UV-stralen bij 50° C, 4 uren durende condensatiecyclus
bij 45° C) voldeed het beklede paneel nog aan de bovenbeschreven kras-hecht-
proef.

Voorbeeld III

20 Aan een mengsel van 406,8 g methyltrimethoxysilaan en 1,48 g methyl-
triacetoxysilaan voegde men 333,6 g colloidaal siliciumoxide (Ludox LS) toe.
Na 24 uren roeren bij kamertemperatuur, verdeelde men het hydrolyseprodukt
in een aantal porties die als volgt behandeld werden: (A) 175 g hydrolyse-
produkt werd gemengd met 179,5 g 2-ethoxyethylacetaat en 2,8 g van een
25 polysiloxan-polyethercopolymeer als middel voor het regelen van het vloeien;
(B) 175 g hydrolyseprodukt werd gemengd met 179,5 g ethylacetaat en 2,8 g
middel voor het regelen van het vloeien; (c) 175 g hydrolyseprodukt werd
gekombineerd met 133,3 g 2-ethoxyethylacetaat, 2,8 g middel voor het regelen
van het vloeien en 35,5 g aceton; en (B) 175 g hydrolyseprodukt werd gekom-
30 bineerd met 133,3 g ethylacetaat, 2,8 g middel voor het regelen van het
vloeien en 35,5 g aceton.

Deze 4 materialen werden op de in voorbeeld I beschreven wijze als
bekledingslaag aangebracht op panelen van polymethylmethacrylaat (Acrivue,
Swedlow, Inc.) die niet van een grondlaag waren voorzien, en onderworpen
35 aan de bovenbeschreven kras-hechtproef (aftrekken van kleefband). Bekledingen
(A) en (B) voldeden niet aan de hechtproef. Bekledingen (C) en (D) voldeden
wel aan de hechtproef; de hechting bleef na 10 dagen drenken in een waterbad
van 65° C gehandhaafd.

Voorbeeld IV

Men bereidde bekledingsmaterialen die identiek waren aan de bekledingsmaterialen (C) en (D) in voorbeeld III, echter met dit verschil dat i.p.v. aceton een mengsel van nitropropanen (Nipar) gebruikt werd. Na aanbrengen op acrylpanelen die geen grondlaag bevatten, zoals beschreven in voorbeeld I, werd de hechtproef uitgevoerd. Beide bekledingen voldeden aan de kras-hechtproef en bleven hechten na 19 dagen drenken in een waterbad van 65° C. De bekledingen bezaten een voortreffelijke bestandheid tegen afslijten (Δ % H 500 = 2,8 en 2,3). Na meer dan 1200 uren blootstellen aan de "QUV Accelerated Weathering Tester" bleken zowel de hechting als het uiterlijk gehandhaafd te zijn. De uitvinding is niet beperkt tot de bovenbeschreven uitvoeringsvormen, aangezien uiteraard binnen het raam van de uitvinding talrijke wijzigingen mogelijk zijn.

C O N C L U S I E S:

1. Waterig bekledingsmateriaal, gekenmerkt door:
 - (i) een dispersie van colloidaal siliciumoxide in een oplossing van het partiële condensatieprodukt van een silanol volgens de formule $\text{RSi}(\text{OH})_3$, waarin R gekozen is uit alkylgroepen met 1-3 koolstofatomen en arylgroepen, waarbij ten minste 70 gew.% van silanol $(\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3)$ is, in water en een organisch oplosmiddel, welk organisch oplosmiddel gevormd wordt door alifatische alcohol en een mengsel van met water mengbare polaire oplosmiddelen die kunststoffen aantasten; en
 - (ii) een geringe hoeveelheid polysiloxan-polyethercopolymeer; welk materiaal 10-40 % vaste stof bevat, welke vaste stof in hoofdzaak bestaan uit 10-70 gew.% colloidaal siliciumoxide en 30-90 gew.% van het partiële condensatieprodukt, en een pH van circa 7,1-7,8 bezit.
2. Waterig bekledingsmateriaal volgens conclusie 1, met het kenmerk dat het mengsel van met water mengbare polaire oplosmiddelen gekozen is uit 2-ethoxyethylacetaat en 2-butanon; 2-butanon en ethylacetaat; 2-ethoxyethylacetaat en nitropropan; 2-ethoxyethylacetaat en aceton; 2-ethylacetaat en aceton; en ethylacetaat en nitropropan.
3. Waterig bekledingsmateriaal volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat het polysiloxan-polyethercopolymeer de structuurformule volgens figuur (1) van het formuleblad bezit, in welke formule R en R' eenwaardige koolwaterstofgroepen zijn; R" een lage alkylgroep voorstelt; a een waarde van ten minste 2 bezit; b een waarde van 2-3 bezit; n een waarde van 2-4 bezit; en x een waarde van ten minste 5 bezit.
4. Waterig bekledingsmateriaal volgens conclusie 3, met het kenmerk dat R een methylgroep, R' een methylgroep, R" een butylgroep, a 4, b 3, n 2,4 en x 28,5 is.
5. Waterig bekledingsmateriaal volgens conclusies 1-4, met het kenmerk dat ten minste één van de met water mengbare polaire oplosmiddelen 2-butanon of 2-ethoxyethylacetaat is.
6. Waterig bekledingsmateriaal volgens conclusies 2-5, met het kenmerk dat het mengsel van met water mengbare polaire oplosmiddelen gekozen is uit 2-ethoxyethylacetaat en 2-butanon; 2-ethoxyethylacetaat en aceton; en 2-ethoxyethylacetaat en nitropropan.
7. Waterig bekledingsmateriaal volgens conclusie 6, met het kenmerk dat in het mengsel van met water mengbare polaire oplosmiddelen 4 gew.dln. 1-ethoxyethylacetaat per gew.dl. keton of nitropropan aanwezig is.
8. Waterig bekledingsmateriaal volgens conclusies 1-7, met het kenmerk dat de alifatische alcohol methanol is.

800 24 30

9. Waterig bekledingsmateriaal volgens conclusies 1-8, met het kenmerk dat het partiële condensatieprodukt gevormd is uit $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$.
10. Waterig bekledingsmateriaal volgens conclusies 1-9, gekenmerkt door circa 0,05-0,5 gew.% van een gebufferde latente silanol-condensatie-
- 5 katalysator.
11. Waterig bekledingsmateriaal volgens conclusie 10, met het kenmerk dat de katalysator natriumacetaat is.
12. Waterig bekledingsmateriaal volgens conclusie 10, met het kenmerk dat de katalysator tetramethylammoniumacetaat is.
- 10 13. Waterig bekledingsmateriaal volgens conclusies 1-12, met het kenmerk dat de pH circa 7,2-7,8 bedraagt.
14. Waterig bekledingsmateriaal volgens conclusies 1-13, gekenmerkt door circa 18-25 gew.% vaste stof die in hoofdzaak bestaat uit 25-45 gew.% col-loidaal siliciumoxide en 55-75 gew.% van het partiële condensatieprodukt.
- 15 15. Waterig bekledingsmateriaal volgens conclusies 1-14, met het kenmerk dat het polysiloxan-polyethercopolymeer aanwezig is in een hoeveelheid van circa 2,5-15 gew.% van de totale hoeveelheid vaste stof of van het materiaal.
16. Waterig bekledingsmateriaal volgens conclusies 14-15, gekenmerkt door circa 20 gew.% vaste stof.
- 20 17. Waterig bekledingsmateriaal volgens conclusie 15 of 16, met het kenmerk dat het polysiloxan-polyethercopolymeer aanwezig is in een hoeveelheid van circa 4 gew.% van het gehalte aan vaste stof.
18. Vast substraat, met het kenmerk dat ten minste één oppervlak bekleed is met een waterig bekledingsmateriaal volgens conclusies 1-17.
- 25 19. Vast substraat volgens conclusie 18, met het kenmerk dat ten minste één oppervlak bekleed is met een waterig bekledingsmateriaal volgens conclusie 3.
20. Voorwerp volgens conclusie 18 of 19, met het kenmerk dat het vaste substraat een synthetisch organisch polymeer is.
- 30 21. Voorwerp volgens conclusie 18 of 19, met het kenmerk dat het vaste substraat een metaal is.
22. Voorwerp volgens conclusie 20, met het kenmerk dat het vaste substraat een synthetisch organisch polymeer met een gemetaliseerd oppervlak is.
- 35 23. Voorwerp volgens conclusie 20, met het kenmerk dat het polymere substraat transparant is.
24. Voorwerp volgens conclusie 20 of 23, met het kenmerk dat het polymeer een polycarbonaat is.
25. Voorwerp volgens conclusie 24, met het kenmerk dat het polycarbo-

800 24 30

naat een transparant poly(bisfenol-A-carbonaat) is.

26. Voorwerp volgens conclusie 20 of 23, met het kenmerk dat het poly-
meer een acrylpolymeer is.

27. Voorwerp volgens conclusie 26, met het kenmerk dat het acrylpolymeer
5 gegoten acrylpolymeer is.

28. Voorwerp volgens conclusie 26 of 27, met het kenmerk dat het sub-
straat van acrylpolymeer niet van een grondlaag is voorzien.

29. Voorwerp volgens conclusies 18-28, met het kenmerk dat het waterige
bekledingsmateriaal op het oppervlak van het vaste substraat gehard is.

10 30. Werkwijze voor het vormen van een tegen afslijten bestendige be-
kleding op een substraat, met het kenmerk dat men op het substraat een
waterig bekledingsmateriaal aanbrengt, welk bekledingsmateriaal bevat:

(1) een dispersie van colloidaal siliciumoxide in een oplossing van het
partiële condensatieprodukt van een silanol met de formule $\text{RSi}(\text{OH})_3$, waarin
15 R gekozen is uit alkylgroepen met 1-3 koolstofatomen en arylgroepen, waarbij
het silanol voor ten minste 70 gew.% $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ is, welk organisch oplos-
middel gevormd wordt door alifatische alcohol en een mengsel van met water
mengbare, polaire organische oplosmiddelen die kunststof aantasten; en (ii)
een geringe hoeveelheid van een polysiloxan-polyethercopolymeer; welk be-
20 kledingsmateriaal 10-40 % vaste stoffen bevat, welke vaste stoffen in hoofd-
zaak bestaan uit 10-70 gew.% colloidaal siliciumoxide en 30-90 gew.% van het
partiële condensatieprodukt, en een pH van circa 7,1-7,8 bezit.

31. Werkwijze volgens conclusie 30, met het kenmerk dat het substraat
een gegoten acrylpolymeer is.

25 32. Werkwijze volgens conclusie 31, met het kenmerk dat het gegoten
acrylpolymeer geen grondlaag bevat.

33. Werkwijze volgens conclusies 30-32, met het kenmerk dat men een
waterig bekledingsmateriaal gebruikt dat circa 20 % vaste stoffen bevat.

34. Werkwijze volgens conclusies 30-33, met het kenmerk dat het partiële
30 condensatieprodukt gevormd is uit $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$.

35. Werkwijze volgens conclusies 30-34, met het kenmerk dat het poly-
siloxan-polyethercopolymeer aanwezig is in een hoeveelheid van circa 4 gew.%
van het gehalte aan vaste stoffen.

36. Werkwijze volgens conclusies 30-35, met het kenmerk dat het mengsel
35 van met water mengbare, polaire oplosmiddelen gekozen is uit 2-ethoxyethyl-
acetaat en 2-butanon; 2-ethoxyethylacetaat en aceton; en 2-ethoxyethylacetaat
en nitropropan.

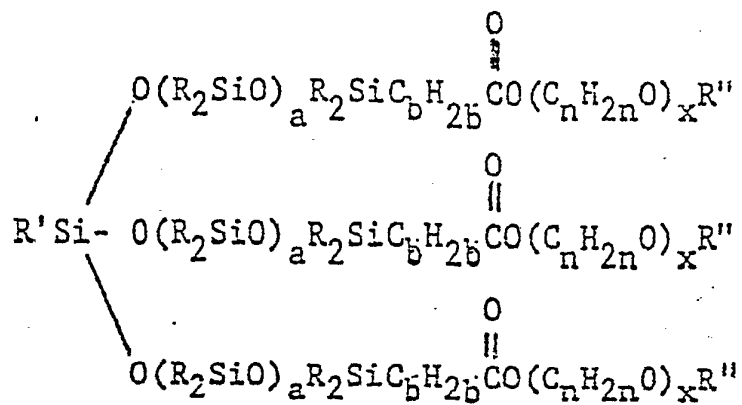
37. Werkwijze volgens conclusie 36, met het kenmerk dat in het mengsel
van polaire oplosmiddelen de gewichtsverhouding tussen 2-ethoxyethylacetaat

800 24 30

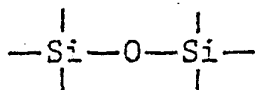
en keton of nitropropan 4:1 bedraagt.

38. Werkwijze volgens conclusies 30-37, met het kenmerk dat men de bekleding op het substraat hardt.

(1)



(2)



8002430