

---

Octrooiraad



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8800748**

Nederland

⑲ NL

---

⑤4 **Samenstelling die met ultraviolet licht uithardbare onverzadigde monomeren en/of oligomeren, een fotoinitiator en colloidaal silica met een organosilaanverbinding bevat en de toepassing van deze samenstelling in bekledingsmiddelen.**

⑤1 Int.Cl<sup>4</sup>: C08F 2/50, C08F 220/20, C09C 1/30, C09C 3/12, C09D 3/48.

⑦1 Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.

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

---

②1 Aanvraag Nr. 8800748.

②2 Ingediend 25 maart 1988.

③2 --

③3 --

③1 --

⑥2 --

---

④3 Ter inzage gelegd 16 oktober 1989.

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

---

Stamicarbon B.V.

Uitvinder: Tosko A. Misev te Zwolle

SAMENSTELLING DIE MET ULTRAVIOLET LICHT UITHARDBARE ONVERZADIGDE  
MONOMEREN EN/OF OLIGOMEREN, EEN FOTOINITIATOR EN COLLOIDAAL  
SILICA MET EEN ORGANOSILAANVERBINDING BEVAT EN DE TOEPASSING  
VAN DEZE SAMENSTELLING IN BEKLEDINGSMIDDELEN

De uitvinding betreft een samenstelling die met ultraviolet licht uithardbare onverzadigde monomeren en/of oligomeren, een fotoinitiator en colloidaal silica met een organosilaanverbinding bevat en de toepassing van deze samenstelling in bekledingsmiddelen.

- 5 Samenstellingen die met ultraviolet licht uithardbare onverzadigde monomeren en/of oligomeren, een fotoinitiator, colloidaal silica en een silaanverbinding bevatten zijn beschreven in GB-A-2089826. Deze samenstellingen vinden toepassing in bekledingsmid-
- 10 delen die op kunststofsubstraten worden aangebracht. In de automobielindustrie wordt momenteel gezocht naar transparante, krasvaste bekledingsmiddelen die op transparante thermoplastische polymeren, in het bijzonder op polycarbonaat, kunnen worden opgebracht. Deze
- 15 transparante polymeren worden, voornamelijk in plaatvorm, als vervanging voor glasplaten toegepast. Men probeert glas ook in andere takken van de industrie door onbreekbare, lichtgewicht, transparante kunststoffen zoals polycarbonaten, poly(methylmeth)acrylaten, celluloseesters, polystyreen en polyvinylchloride te vervangen. Deze
- 20 kunststoffen hebben echter het nadeel dat hun oppervlakken zeer gemakkelijk beschadigd worden en weinig oplosmiddelbestendig zijn. Om een aantal van deze nadelige eigenschappen te voorkomen moeten deze kunststoffen derhalve worden bekleed.

De uitvinding heeft tot doel een samenstelling te verschaffen die toepassing kan vinden in bekledingsmiddelen op dergelijke kunststofsubstraten.

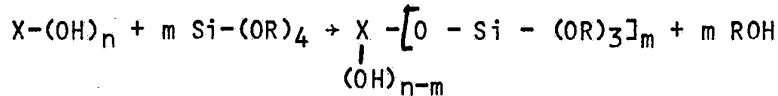
8800748

Volgens de uitvinding wordt een samenstelling die met ultraviolet licht uithardbare monomeren en/of oligomeren, een fotoinitiator en colloidaal silica met een organosilaanverbinding bevat daardoor gekenmerkt, dat als organosilaanverbinding polyalkoxysilaan wordt toegepast en dat de samenstelling een zure katalysator bevat.

Colloidaal silica, toepasbaar in de samenstelling volgens de uitvinding, kan worden verkregen uit colloidaal hydrofiel silica.

Colloidaal hydrofiel silica is een dispersie van fijn verdeeld SiO<sub>2</sub> in een verdeelmiddel zoals bijvoorbeeld water of ethyleenglycol. Colloidaal hydrofiel silica kan zowel in de zure als in basische vorm toegepast worden.

Het hydrofiele colloïdale silica kan met een organosilaanverbinding organofiel worden gemaakt door een polyalkoxysilaan te enten op hydrofiele silicadeeltjes, waarbij het hydrofiele colloïdale silica met het polyalkoxysilaan in watervrij milieu reageert volgens de reactie (bij tetraalkoxysilaan):



waarbij

X= hydrofiel colloidaal silicadeeltje en  
R= alkyl.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding wordt als polyalkoxysilaan tetraalkoxysilaan, in het bijzonder tetramethoxysilaan gekozen. Andere geschikte tetraalkoxysilanen zijn tetraethoxysilaan, tetrapropoxysilaan, tetrabutoxysilaan of mengsels hiervan. Voorts zijn ook di- en oligomeren bruikbaar, zoals bijvoorbeeld di- en oligomeren verkrijgbaar door oligomerisatie van bovengenoemde alkoxy-silanen onder invloed van water.

Het aldus verkregen condensatieproduct wordt gemengd met onverzadigde, met ultraviolet licht uithardbare monomeren en/of oligomeren.

Geschikte onverzadigde monomeren zijn bijvoorbeeld mono- of polyfunctionele (meth)acrylzure esters of amides, mono- of polyfunctionele vinylverbindingen, mono- of polyfunctionele allylische esters

of ethers, esters van onverzadigde dizuren, acrylzuur en methacryl-  
zuur.

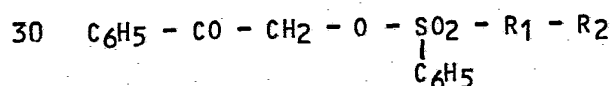
5 Geschikte onverzadigde oligomeren zijn bijvoorbeeld (meth)-  
acrylzure urethanen, (meth)acrylzure epoxyverbindingen, (meth)acryl-  
zure polyesters of onverzadigde polyesters op basis van maleïnezuur,  
fumaarzuur of itaconzuur, allylethers van polyfunctionele alcoholen of  
allylalcohol.

10 De gewichtverhouding onverzadigde dubbele bindingen bevat-  
tende monomeren en/of oligomeren : colloidaal silica ligt bij voorkeur  
tussen 20 : 1 en 1 : 20.

15 De bekledingsmiddelsamenstelling volgens de uitvinding hardt  
uit door enerzijds de radicaalpolymerisatie in aanwezigheid van een  
fotoinitiator van de ultravioletlicht uithardbare monomeren en/of  
oligomeren die onverzadigde dubbele bindingen bevatten en anderzijds  
de uitharding onder invloed van vocht in aanwezigheid van een zure  
katalysator van colloidaal silica door polycondensatie van polyalkoxy-  
silaangroepen. Deze uithardingsreacties vinden plaats op het substraat  
bij kamertemperatuur.

20 Geschikte fotoinitiatoren zijn gebruikelijke initiatoren  
zoals ketonen en mengsels van ketonen bijvoorbeeld benzofenon, chloor-  
benzofenon, 4-benzoyl-4-methyl-difenylsulfide, 4-fenyl-benzofenon,  
difenyleenketonoxide (derivaten), acetofenon (derivaten) en/of ben-  
zoïne (derivaten) in hoeveelheden tussen 0,1 en 10 gew.%.

25 Geschikte zure katalysatoren zijn bijvoorbeeld paratolueen-  
sulfonzuur, dodecylsulfonzuur, naftaleensulfonzuur, zwavelzuur, fos-  
forzuur en/of zoutzuur in hoeveelheden tussen 0,1 en 10 gew.%. Als  
zure katalysator kan ook een latente katalysator, die onder invloed  
van UV-licht vrij zuur geeft, worden toegepast. Een voorbeeld van een  
dergelijke latente katalysator is een katalysator volgens de formule:



waarbij

R<sub>1</sub> = fenyleen of naftyleen

R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> of C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>.

35 De onderhavige samenstelling kan verder additieven zoals bij-

8800748

voorbeeld antistatica, stabilisatoren, oppervlakteactieve stoffen en vloeiverbeteraars bevatten. Het verkregen mengsel kan op het kunststofsubstraat worden opgebracht door middel van gebruikelijke coatingwerkwijzen zoals rollercoating of spraycoating.

- 5 De uitvinding wordt aan de hand van de hierna volgende voorbeelden nader toegelicht, echter zonder daartoe beperkt te zijn.

#### Voorbeeld I

##### Bereiding van colloidaal silica met een organosilaanverbinding

- 10 375 gram van een waterige dispersie van een zuur type hydrofiel colloïdaal silica met 34 %  $\text{SiO}_2$  en een deeltjesgrootte van maximaal 20 nanometer (Nalco-ag-1034 A-Nalco Chem. Co.) werd met 500 gram etheenglycolmonoethylether gemengd. Het mengsel werd gedestilleerd totdat het watergehalte minder dan 0,1 % bedroeg. Er werden 490 gram van een dispersie van colloidaal silica in etheenglycolmonoethylether met een  $\text{SiO}_2$ -gehalte van 25 % verkregen. Vervolgens werden 100 gram 15 van de verkregen dispersie gemengd met 26 gram tetramethoxysilaan (Dynasil M-Dynamit Nobel) en gedurende 40 uur op kamertemperatuur gehouden waarna het produkt in een verdampingsapparaat werd geplaatst. Methanol en etheenglycolmonoethylether werden daarna afge- 20 destilleerd. In de vorm van een visceuze vloeistof die 58 %  $\text{SiO}_2$  bevatte werden 60 gram organofiel silica verkregen.

#### Voorbeelden II-IV

- 25 77 gewichtsdelen van een mengsel bestaande uit pentaerytritol-tetraacrylaat, vinylpyrrolidon en dimethoxyfenylacetofenon (gewichtsverhouding 70 : 20 : 3), 33 gewichtsdelen organofiel colloidaal silica volgens Voorbeeld I (hetgeen overeenkomt met 20 gewichtsdelen  $\text{SiO}_2$ ) en 3 gewichtsdelen paratolueensulfonzuur in 40 % ethanoloplossing werden gemengd. Deze bekledingsmiddelsamenstelling werd in een laagdikte van 6  $\mu\text{m}$  op een polycarbonaatsubstraat aangebracht. De uitharding werd met 30 UV-licht (kwiklamp, 80 W/cm) met een totale dosering van 17,5 J/cm<sup>2</sup> uitgevoerd. De afschuurweerstand werd vervolgens bepaald met de zogenaamde Taber Abraser Test (ASTM D 1044-85). Met behulp van een met 500 gram beladen afschuurwiel (CS-10 F) werd de troeheling ("haze")

8800748

bepaald na respectievelijk 50, 100, 500 en 1000 omwentelingen, respectievelijk onmiddellijk na de uitharding, na 2 weken en na 6 weken. De resultaten werden uitgedrukt in "delta haze" ( $\Delta H$ ) welke het verschil aangeeft in "haze" tussen een blanco en een aan de Taber Abraser Test 5 onderworpen monster.

T A B E L 1

$\Delta H$  na aantal omwentelingen

| Vorb. | Tijd                          | 50  | 100 | 500 | 1000 |
|-------|-------------------------------|-----|-----|-----|------|
| 10 II | onmiddellijk na UV-uitharding | 0,8 | 2,3 | 6,4 | 14,8 |
| III   | 2 weken                       | 0,9 | 3,9 | 8,4 | 13,3 |
| IV    | 6 weken                       | 0,9 | 2,4 | 5,3 | 7,8  |

Hieruit bleek dat vooral de  $\Delta H$  van het monster dat onderworpen werd aan de test met 1000 omwentelingen na 6 weken (door de langere tijd meer vernetting van het colloïdale silica) aanzienlijk verbeterd werd.

15 Voorbeelden V-VII

Rekledingmiddelsamenstellingen werden bereid door het toevoegen van respectievelijk 5, 10 en 15 gew.% colloïdaal silica (berekend op  $SiO_2$ -gehalte) bereid volgens Voorbeeld I aan een met ultraviolet licht uithardbaar oligomeer mengsel bestaande uit tri-20 methylolpropanetriacrylaat en vinylpyrrolidon (in een gewichtsverhouding 80 : 20). Bovendien werden 3 gew.% dimethylfenylacetofenon als UV-hardende katalysator en 3 gew.% paratoluensulfonzuur als 40 % oplossing in ethanol als zure katalysator toegevoegd. De uitharding vond plaats zoals in Voorbeelden II-IV beschreven.

25 De  $\Delta H$ -meting na 6 weken gaf de volgende resultaten:

8800748

TABEL 2

$\Delta H$  na aantal omwentelingen

| Voorb. | % SiO <sub>2</sub> | 50  | 100 | 500  |
|--------|--------------------|-----|-----|------|
| V      | 5                  | 2,4 | 4,3 | 25,5 |
| 5 VI   | 10                 | 3,0 | 4,4 | 18,2 |
| VII    | 15                 | 3,2 | 6,0 | 14,2 |

Hieruit bleek dat een toename van de hoeveelheid SiO<sub>2</sub> resulteerde in een verlaging van de  $\Delta H$  bij een groter aantal omwentelingen.

8800748

C O N C L U S I E S

1. Samenstelling die met ultraviolet licht uithardbare onverzadigde monomeren en/of oligomeren, een fotoinitiator en colloidaal silica met een organosilaanverbinding bevat, met het kenmerk, dat als organosilaanverbinding polyalkoxysilaan wordt toegepast en dat de samenstelling een zure katalysator bevat.
2. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat als polyalkoxysilaan een tetraalkoxysilaan wordt toegepast.
3. Samenstelling volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat als tetraalkoxysilaan tetramethoxysilaan wordt toegepast.
4. Samenstelling volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding onverzadigde dubbele bindingen bevattende monomeren en/of oligomeren : colloidaal silica ligt tussen 20 : 1 en 1 : 20.
5. Samenstelling volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat als zure katalysator een latente katalystor wordt toegepast, die onder invloed van UV-licht vrij zuur geeft.
6. Bekledingsmiddel dat een samenstelling volgens een der conclusies 1-5 bevat.
7. Substraat bekleed met bekledingsmiddel volgens conclusie 6.
8. Werkwijze voor de vervaardiging van een substraat met een bekledingsmiddel, door op een substraat op basis van een doorzichtige thermoplastische kunststof een samenstelling te brengen omfattende met ultraviolet uithardbare onverzadigde monomeren en/of oligomeren, een fotoinitiator en colloidaal silica met een organosilaanverbinding, en deze samenstelling onder invloed van ultraviolet licht uit te laten harden, met het kenmerk, dat als organosilaanverbinding een polyalkoxysilaan wordt toegepast, en dat de samenstelling tevens een zure katalysator omvat, waarbij het colloïdale silica onder invloed van vocht wordt uitgehard.
9. Samenstelling, bekledingsmiddel en bekleed substraat zoals in hoofdzaak is beschreven en/of in de voorbeelden nader is toegelicht.

880 0748

U I T T R E K S E L

De uitvinding betreft een samenstelling die met ultravioletlicht uithardbare onverzadigde monomeren en/of oligomeren, een fotoinitiator en colloidaal silica met organosilaanverbinding waarbij als organosilaanverbinding een polyalkoxysilaan wordt toegepast en waarbij de samenstelling een zure katalysator  
5 bevat.

880 0748