

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09K 3/18 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380106452.8

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 100351340C

[22] 申请日 2003.10.18

[21] 申请号 200380106452.8

[30] 优先权

[32] 2002.12.17 [33] DE [31] 10259240.3

[86] 国际申请 PCT/EP2003/011544 2003.10.18

[87] 国际公布 WO2004/055128 德 2004.7.1

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.17

[73] 专利权人 罗姆两合公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 T·哈斯克尔 P·贝克尔

R·内布 G·赛欧姆

[56] 参考文献

EP0149182A2 1985.7.24

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

可成型的水铺展性塑料制品及其生产方法

[57] 摘要

本发明涉及包含塑料基材、至少一层水铺展性无机涂层(a)和位于塑料基材与无机涂层之间的增粘性中间层(b)的水铺展性塑料制品,所述塑料制品可以通过下述方式获得:由含有具有挥发度指数小于或等于20的化合物的混合物施涂中间层(b),其中无机涂层(a)和中间层(b)的层厚总和为最高0.7 μm。

1. 可成型的水铺展性塑料制品, 所述塑料制品包含塑料基材、至少一层水铺展性的无机涂层(a)和一层位于塑料基材与无机涂层之间的增粘性中间层(b), 所述塑料制品通过从含有具有挥发度指数小于或等于 20 的溶剂的混合物施涂中间层(b)而获得, 其中无机涂层(a)的层厚与中间层(b)的层厚的总和为最高 700nm, 向用于生产无机涂层(a)的涂布组合物中加入一种或多种非离子流平助剂和一种阴离子流平助剂, 其中阴离子流平助剂对非离子流平助剂的重量比为 0.01:1 至 1:1。

2. 根据权利要求 1 的塑料制品, 其特征在于溶剂具有的挥发度指数小于或等于 15。

3. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于施涂中间层所用的混合物包含至少 70 重量%的具有挥发度指数小于或等于 20 的溶剂。

4. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于在 60 分钟的作用时间和 10 次摩擦轮旋转之后具有挥发度指数小于或等于 20 的化合物具有的 $\Delta$ 雾度为至少 6%。

5. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于溶剂为羧酸酯。

6. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于塑料基材包括环烯烃共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯和/或聚(甲基)丙烯酸酯。

7. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于塑料基材由聚甲基丙烯酸甲酯构成。

8. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于塑料基材具有的根据 ISO 179/1 的冲击强度为至少 10kJ/m<sup>2</sup>。

9. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于塑料基材具有的厚度为 1mm-200mm。

10. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于增粘性中间层

(b) 的厚度为 50-400nm。

11. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于增粘性中间层包含由极性基团改性的乙烯基聚合物。

12. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于无机涂层 (a) 的碳含量为最高 17 重量%, 基于无机涂层 (a) 的重量。

13. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于无机涂层 (a) 通过使无机化合物和/或有机金属化合物的胶体溶液固化而获得。

14. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于无机涂层 (a) 通过使包含基于可缩合的硅烷的含量为至少 80 重量%的烷基三烷氧基硅烷和/或四烷氧基硅烷的组合物缩合获得。

15. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于无机涂层 (a) 和中间层 (b) 的层厚为 100-500nm。

16. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于根据 DIN 53778 的塑料制品的耐擦洗性为至少 10000 次循环。

17. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于塑料制品具有的根据 ISO 527-2 的弹性模量为至少 1500MPa。

18. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于塑料制品具有的根据 DIN 53 387 的耐气候老化性为至少 5000 小时。

19. 根据权利要求 1 或 2 的塑料制品, 其特征在于塑料制品具有的根据 DIN 5033 的透明度为至少 70%。

20. 生产根据权利要求 1-19 中任一项的水铺展性塑料制品的方法, 其特征在于

a) 从含有具有挥发度指数小于或等于 20 的化合物的混合物施涂增粘性中间层 (b) 并使其固化, 然后

b) 施涂水铺展性的无机涂层 (a) 并使其固化。

21. 根据权利要求 20 的方法, 其特征在于通过流涂施涂中间层 (b)。

22. 根据权利要求 20 或 21 的方法, 其特征在于通过流涂施涂无机涂层 (a)。

## 可成型的水铺展性塑料制品及其生产方法

本发明涉及可热成型的水铺展性塑料制品，所述塑料制品具有塑料基材、水铺展性的无机涂层和位于塑料基材与无机涂层之间的增粘性中间层。

水铺展性的塑料具有一种性能，处于其表面上的水在此并不凝聚成彼此分开的珠滴，而是，珠滴铺展开并且在接触时汇流成闭合层。结果是实现改进的在用水润湿的表面的光反射并且-在透明塑料的情况下-更好的透光率，和使水从塑料制品的底面滴落下来变得困难。

已进行许多尝试在斥水性塑料表面上生产由交联亲水性聚合物构成的防雾涂层。

根据 DE-OS 21 61 645，上述类型的涂层由一种共聚物生产，所述共聚物由丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯、羟烷基酯和季氨基烷基酯和甲基丙烯酰胺的羟甲基醚作为交联剂构成。它们最初吸水溶胀，并在此逐渐转变为水铺展性的状态。但是，由于溶胀，涂层变软并且对机械损伤敏感。

EP-A-0 149 182 也公开了水铺展性的制品。所述塑料制品包括基于  $\text{SiO}_2$  的无机涂层。

但是，公开于 EP-A-0 149 182 中的水铺展性塑料制品的缺点在于，当热成型时，所述类型的塑料制品完全丧失了水铺展性的性能，其中在成型制品上的涂层呈现出乳白色混浊且变得不美观。

但是，后续成型提供有水铺展性的层的片材出于各种原因是期望的。特别地，例如平面片材由于较好可堆叠性使得它们的运输成本比成型制品的成本低。

待考虑的另一点在于，由不同的公司生产涂布片材及其用途，例如作为结构部件。因此，与针对一个消费者特定生产的预成型片材相比，可制造针对更宽得多范围的买方的涂布可成型结构部件。

此外，对于成形部件，许多特别有利的涂布法不能实施或只能困难地实施，实例包括辊子或滚筒涂布法。

鉴于此处所述和所讨论的现有技术，本发明的一个目的是提供水铺展性塑料制品，所述塑料制品可热成形，而水铺展性能不由此受到不利影响或出现混浊。

本发明的又一个目的是提供水铺展性的塑料制品，其水铺展性的涂层对塑料基材具有特别高的粘附作用。此性能应不受湿气的损害。

本发明的另一个目的在于，塑料制品具有高耐久性，特别是高的耐 UV 辐射性或耐候性。

本发明所基于的另一个目的是提供水铺展性塑料制品，所述塑料制品可特别简单地生产。例如，特别地，为生产塑料制品可使用通过挤出、注塑或通过浇铸法获得的基材。

本发明的另一个目的在于提供水铺展性塑料制品，所述塑料制品具有优异的机械性能。所述性能对于其中塑料制品应具有高抗冲击作用的稳定性的应用特别重要。

另外，塑料制品应具有特别好的光学性能。

本发明的另一个目的在于提供其尺寸和形状可简单地适应要求的塑料制品。

由权利要求 1 中所述的塑料制品实现了上述目的以及其它目的，尽管所述其它目的未明确记载，但也是由在此所讨论的上下文自然衍生或由其必然得出。本发明的塑料制品的有利改进在从属于权利要求中 1 的从属权利要求中进行保护。

关于制备方法，权利要求 20 提供了本发明所基于的目的的解决方案。

水铺展性塑料制品可成功地通过从含有挥发度指数小于或等于 20 的溶剂的溶液中施涂增粘性中间层 (b) 而提供，所述塑料制品可热成形，而水铺展性的性能不会由此受到不利影响或出现混浊；所述中间层位于塑料基材与水铺展性的无机涂层 (a) 之间，其中无机涂层 (a) 的层厚与中间层 (b) 的层厚的总和为最高 700nm。

通过本发明的方法特别实现的优点包括如下：

- 本发明的塑料制品的水铺展性的涂层对塑料基材具有特别高的粘附作用，其中即使在暴露于湿气中时也不会损害所述性能。
- 本发明的塑料制品具有高的耐UV辐射性。
- 本发明的塑料制品可在低成本下生产。
- 本发明的塑料制品可适于特定要求。特别地，塑料制品的尺寸和形状可在宽范围内变化，而可成形性不由此受损害。此外，本发明还提供了具有优异的光学性能的塑料制品。
- 本发明的塑料制品具有良好的机械性能。

本发明的塑料制品通过涂布塑料基材获得。适用于本发明的目的的塑料基材本身是已知的。特别地，此类基材包括聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酯，如聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET），其还可使用二醇改性，和聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、环烯烃聚合物（COC）和/或聚（甲基）丙烯酸酯。此处优选聚碳酸酯、环烯烃聚合物和聚（甲基）丙烯酸酯，其中特别优选聚（甲基）丙烯酸酯。

聚碳酸酯在本领域中是已知的。聚碳酸酯形式上可看作是由碳酸与脂族或芳族二羟基化合物生成的聚酯。它们易于在缩聚或酯交换反应中通过使二甘醇或双酚与光气或碳酸二酯反应而获得。

此处优选衍生自双酚的聚碳酸酯。这些双酚特别包括2,2-双(4-羟基苯基)丙烷（双酚A）、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷（双酚B）、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷（双酚C）、2,2'-亚甲基联苯酚（双酚F）、2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷（四溴双酚A）和2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷（四甲基双酚A）。

这些芳族聚碳酸酯通常通过界面缩聚或酯交换反应制备，其中 *Encycl. Polym. Sci. Engng.* 11, 648-718 中给出了详细情况。

在界面缩聚中，将作为碱性水溶液形式的双酚在惰性有机溶剂中，如二氯甲烷、氯苯或四氢呋喃中乳化，并使其在逐步反应中与光气反应。可使用胺作为催化剂，并且在位阻双酚的情况下也可使用相转移催化剂。所得到的聚合物可溶于所用的有机溶剂中。

聚合物的性能可通过选择双酚而宽泛地变化。在同时使用不同种双酚的情况下，还可在多步缩聚中构成嵌段聚合物。

环烯烃聚合物为可通过使用环烯烃，特别是通过使用多环烯烃获得的聚合物。

环烯烃包括，例如单环烯烃，如环戊烯、环戊二烯、环己烯、环庚烯、环辛烯，以及含有1-3个碳原子的这些单环烯烃的烷基衍生物，烷基实例为甲基、乙基或丙基，如甲基环己烯或二甲基环己烯，以及这些单环化合物的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯衍生物。此外，还可使用具有烯烃侧链的环烷烃作为环烯烃，实例为甲基丙烯酸环戊酯。

优选桥连多环烯烃化合物。所述多环烯烃化合物可在环中具有双键，在该情况下它们是桥连多环环烯烃；还可在侧链中含有双键。在所述条件下它们为多环环烷烃化合物的乙烯基衍生物、烯丙氧基羰基衍生物和（甲基）丙烯酸酯氧基衍生物。这些化合物还可具有烷基、芳基或芳烷基取代基。

在不意由此进行限定的情况下，多环化合物的实例是二环[2.2.1]庚-2-烯（降冰片烯）、二环[2.2.1]庚-2,5-二烯（2,5-降冰片二烯）、乙基二环[2.2.1]庚-2-烯（乙基降冰片烯）、乙叉二环[2.2.1]庚-2-烯（乙叉-2-降冰片烯）、苯基二环[2.2.1]庚-2-烯、二环[4.3.0]壬-3,8-二烯、三环[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-癸烯、三环[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3,8-癸烯-(3,8-二氢二环戊二烯)、三环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-十一碳烯、四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>,1<sup>7,10</sup>]-3-十二碳烯、乙叉四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>,1<sup>7,10</sup>]-3-十二碳烯、甲氧基羰基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>,1<sup>7,10</sup>]-3-十二碳烯、乙叉-9-乙基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>,1<sup>7,10</sup>]-3-十二碳烯、五环[4.7.0.1<sup>2,5</sup>,0,0<sup>3,13</sup>,1<sup>9,12</sup>]-3-十五碳烯、五环[6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-十五碳烯、六环[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-十七碳烯、二甲基六环[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-十七碳烯、双（烯丙氧基羰基）三环[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]癸烷、双（甲基丙烯酸酯氧基）三环[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]癸烷、双（丙烯酸酯氧基）三环[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]癸烷。

环烯烃聚合物使用至少一种上述环烯烃化合物，特别是多环烃化合

物制备。

此外,在环烯烃聚合物的制备中可使用能与上述环烯烃单体共聚的其它烯烃。这些单体的实例特别是乙烯、丙烯、异戊二烯、丁二烯、甲基戊烯、苯乙烯和乙烯基甲苯。

大多数上述烯烃,特别还有环烯烃和多环烯烃,可商购获得。此外,许多环状和多环烯烃可通过 Diels-Alder 加成反应获得。环烯烃聚合物可采用已知方法制备,如特别在日本专利文献 11818/1972、43412/1983、1442/1986 和 19761/1987 和日本公开文献 75700/1975、129434/1980、127728/1983、168708/1985、271308/1986、221118/1988 和 180976/1990 和欧洲专利申请 EP-A-0 6 610 851、EP-A-0 6 485 893、EP-A-0 6 407 870 和 EP-A-0 6 688 801 中所述。

例如,环烯烃聚合物可在溶剂中使用铝化合物、钒化合物、钨化合物或硼化合物作为催化剂而聚合。

设想,视条件,特别是所用的催化剂而定,聚合可在开环或双键打开的条件下进行。

还可以通过自由基聚合获得环烯烃聚合物,其中使用光或引发剂作为自由基产生剂。这特别适用于环烯烃和/或环烷烃的丙烯酰基衍生物。所述类型的聚合可以溶液的方式或以本体的方式进行。

另外优选的塑料基材包括聚(甲基)丙烯酸酯。所述聚合物通常通过包含(甲基)丙烯酸酯的混合物的自由基聚合获得。术语(甲基)丙烯酸酯包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯以及两者的混合物。

这些单体是公知的。其中,它们特别包括衍生自饱和醇的(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯和(甲基)丙烯酸-2-乙基己基酯;衍生自不饱和醇的(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸油基酯、(甲基)丙烯酸-2-丙炔基酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯;(甲基)丙烯酸芳基酯,如(甲基)丙烯酸苄酯或(甲基)丙烯酸苯酯,其中每种情况下芳基可是未取代的或具有最高至 4 个取代基;



(甲基)丙烯酸环烷基酯, 如(甲基)丙烯酸-3-乙烯基环己基酯、(甲基)丙烯酸冰片酯;

(甲基)丙烯酸羟烷基酯, 如(甲基)丙烯酸-3-羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸-3,4-二羟基丁基酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙基酯;

二醇二(甲基)丙烯酸酯, 如1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯,

醚醇的(甲基)丙烯酸酯, 如(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸乙烯氧基乙氧基乙基酯;

(甲基)丙烯酸的酰胺和腈, 如N-(3-二甲基氨基丙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(二乙基膦酰基)(甲基)丙烯酰胺、1-甲基丙烯酰氨基-2-甲基-2-丙醇;

含硫的甲基丙烯酸酯, 如(甲基)丙烯酸乙基亚磺酰基(sulfinyl)乙基酯、(甲基)丙烯酸-4-氟硫基丁基酯、(甲基)丙烯酸乙基磺酰基乙基酯、(甲基)丙烯酸氟硫基甲基酯、(甲基)丙烯酸甲基亚磺酰基甲基酯、双((甲基)丙烯酰氧基乙基)硫化物;

多官能(甲基)丙烯酸酯, 如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯。

在本发明的一个优选方面中, 所述混合物包括至少40重量%, 优选至少60重量%, 且特别优选至少80重量%的甲基丙烯酸甲酯, 基于单体的重量。

除了上述的(甲基)丙烯酸酯, 待聚合的组合物还可包括能与甲基丙烯酸甲酯和上述(甲基)丙烯酸酯共聚的其它不饱和单体。

其它不饱和单体的实例是1-烯烃, 如1-己烯、1-庚烯; 支化的烯烃, 如乙烯基环己烷、3,3-二甲基-1-丙烯、3-甲基-1-二异丁烯、4-甲基-1-戊烯;

丙烯腈; 乙烯基酯, 如乙酸乙烯酯;

苯乙烯, 侧链中含有1个烷基取代基的取代苯乙烯, 如 $\alpha$ -甲基苯乙烯和 $\alpha$ -乙基苯乙烯, 环上含有1个烷基取代基的取代苯乙烯, 如乙烯基甲苯和对甲基苯乙烯, 卤代苯乙烯, 如单氯代苯乙烯、二氯代苯

乙烯、三溴代苯乙烯和四溴代苯乙烯；

杂环状乙烯基化合物，如 2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、3-乙基-4-乙烯基吡啶、2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶、乙烯基嘧啶、乙烯基哌啶、9-乙烯基吡唑、3-乙烯基吡唑、4-乙烯基吡唑、1-乙烯基咪唑、2-甲基-1-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯烷酮、2-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷、3-乙烯基吡咯烷、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基丁内酰胺、乙烯基氧杂环戊烷 (oxolan)、乙烯基呋喃、乙烯基噻吩、乙烯基硫杂环戊烷 (thiolan)、乙烯基噻唑和氢化乙烯基噻唑、乙烯基噁唑和氢化乙烯基噁唑；

乙烯基醚和异戊二烯基醚；

马来酸衍生物，如马来酸酐、甲基马来酸酐、马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺；和二烯，如二乙烯基苯。

所述共聚单体的通常使用量为 0-60 重量%，优选 0-40 重量%，且特别优选 0-20 重量%，基于单体的重量，此处这些化合物可单独使用或作为混合物使用。

聚合通常用已知的自由基引发剂引发。优选的引发剂的实例特别是本领域公知的偶氮引发剂，如 AIBN 和 1,1-偶氮双环己腈，以及过氧化物，如过氧化甲乙酮、过氧化乙酰丙酮、过氧化二月桂基、过-2-乙基己酸叔丁酯、酮过氧化物、过氧化甲基异丁基酮、过氧化环己酮、过氧化二苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、2,5-双(2-乙基己酰基过氧化)-2,5-二甲基己烷、过氧-2-乙基己酸叔丁基酯、过氧 3,5,5-三甲基己酸叔丁基酯、过氧化二枯基、1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、过氧化氢枯基、过氧化氢叔丁基、过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯、上述化合物中两种或更多种彼此之间的混合物以及上述化合物与同样可产生自由基的未提及的化合物的混合物。

这些化合物的通常使用量为 0.01-3 重量%，优选 0.05-1 重量%，基于单体的重量。

上述聚合物可单独使用或可作为混合物使用。此处，还可使用例如

在分子量或单体组成方面不同的各种聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯或环烯烃聚合物。

本发明的塑料基材可例如由上述聚合物的模塑组合物生产。在此, 通常使用热塑性塑料成形法, 如挤出或注塑。

按本发明用作为生产塑料基材用的模塑组合物的均聚物和/或共聚物的重均分子量  $M_w$  可在宽范围内变化, 其中分子量通常与应用目的和模塑组合物的加工方法相匹配。但是, 在不意由此进行限定的情况下, 所述重均分子量通常为 20 000 至 1 000 000g/mol, 优选 50 000 至 500 000g/mol, 且特别优选 80 000 至 300 000g/mol。所述变量可例如通过凝胶渗透色谱法测定。

塑料基材还可通过隔槽式浇铸法生产。其中作为实例, 将适合的(甲基)丙烯酸类混合物加料至模具中并使其聚合。所述(甲基)丙烯酸类混合物通常包括上述(甲基)丙烯酸酯, 特别是甲基丙烯酸甲酯。此外, (甲基)丙烯酸类混合物可包含上述共聚物, 并且特别是为了调节粘度, 还可包含聚合物, 特别是聚(甲基)丙烯酸酯。

通过隔槽式浇铸法制备的聚合物的重均分子量  $M_w$  通常高于模塑组合物中使用的聚合物的分子量。这样产生了一系列已知优点。在不意由此进行限定的情况下, 通过隔槽式浇铸法制备的聚合物的重均分子量通常为 500 000 至 10 000 000g/mol。

通过隔槽式浇铸法制备的优选塑料基材可以商品名®Plexiglas GS 从 Röhm GmbH & Co. KG 商购获得。

用于生产塑料基材的模塑组合物以及丙烯酸类树脂还可包含所有类型的常规添加剂。所述添加剂的实例特别是抗静电剂、抗氧剂、脱模剂、阻燃剂、润滑剂、染料、流动改进剂、填料、光稳定剂和有机磷化合物, 如磷酸酯、磷酸二酯和磷酸单酯、亚磷酸盐(酯)、Phosphorinane、Phospholane 或膦酸盐(酯)、颜料、耐气候老化稳定剂和增塑剂。但是, 添加剂的用量受限于应用目的。

包含聚(甲基)丙烯酸酯的特别优选的模塑组合物以商品名 Acrylite® 从公司 Cyro Inc., USA 购买获得。包含环烯烃聚合物的优

选模塑组合物可以商品名®Topas 从 Ticona 购得和以®Zeonex 从 Nippon Zeon 购得。作为实例,聚碳酸酯模塑组合物以商品名®Makrolon 从 Bayer 或以®Lexan 从 General Electric 获得。

塑料基材特别优选包含至少 80 重量%,特别是至少 90 重量%的聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯和/或环烯烃聚合物,基于基材的总重。塑料基材特别优选由聚甲基丙烯酸甲酯构成,其中所述聚甲基丙烯酸甲酯可包含常规添加剂。

在一个优选的实施方案中,塑料基材可具有根据 ISO 179/1 的冲击强度为至少  $10\text{kJ/m}^2$ , 优选至少  $15\text{kJ/m}^2$ 。

塑料基材的形状以及尺寸对本发明而言并不是重要的。通常,经常使用片状或板状的基材,该基材具有的厚度为 1mm-200mm,特别是 5-30mm。

在对塑料基材提供有涂层之前,为了促进粘合可通过适合的方法将它们活化。为此,作为实例,塑料基材可用化学和/或物理方法处理,其中每种情况下的方法由塑料基材决定。

首先将本发明的塑料制品提供有位位于塑料基材与无机涂层之间的增粘性中间层(b)。

增粘性层的重要性能在于:其对塑料表面和对水铺展性的涂层两者的粘附强度高于后者对塑料表面的粘附强度。虽然存在许多种能很好地粘附到斥水性塑料表面上的有机聚合物材料,但需要对具有特定性能的水铺展性的涂层有足够的粘附作用。

所述性能基于具有极性基团且位于增粘性层内的聚合物,其中这些聚合物在水中具有低溶解度和低可溶胀性。中间层的聚合物的溶解度通常低于 1 g/l。

所述极性通常可通过极性基团获得,所述极性基团可以是主链和/或侧链的组成部分。

例如,聚合物可通过聚加成或缩聚反应获得。所述聚合物的实例是聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯、环氧树脂和聚酰胺。

聚乙烯基化合物为另一类适于用作聚合物的化合物。其实例为聚烯

烃，例如聚丙烯、聚乙烯；聚芳基化合物，如聚苯乙烯；聚（甲基）丙烯酸酯和聚乙酸乙烯酯。适于制备上述聚合物的乙烯基化合物已在上文论述。

为了使所述聚合物具有上述的增粘作用，这些聚合物可包含极性基团。作为实例，所述基团可通过选择适合的共聚物而引入到聚合物中。此外，所述基团还可通过接枝共聚而接枝到聚合物上。

可以提及的极性基团特别是羟基、羧基、磺酰基、羧酰胺、腈和硅烷醇基团。它们优选是同时含有非极性基团，如烷基、亚烷基、芳基或亚芳基的大分子化合物的组成部分。

必须选择聚合物中极性基团与非极性基团的比，以便获得对斥水性，即非极性塑料表面以及对水铺展性，即亲水性的涂层均获得粘附作用。极性水平不允许太高，以致于使增粘性层的材料本身可溶于水或水可溶胀的。在 20℃ 下用水饱和时的溶胀度不大于 10 体积%，且优选不大于 2 体积%。但是，聚合物的极性程度还不应太低，以致于材料可溶于完全非极性溶剂，如汽油。大多数适合的材料可溶于有限极性的有机溶剂，如氯代烃、酯、酮、醇或醚或其与芳族化合物的混合物中。

如果增粘性层的材料在 100g 聚合物材料中含有 0.4-100 毫当量的极性基团，则通常获得与两个相邻层的亲合力的要求的平衡。

极性基团在其极化效率方面不同。其按以下顺序增加：腈、羟基、伯羧酰胺、羧基、磺酰基、硅烷醇。极化作用越强，聚合物材料方面所要求的含量越低。虽然在弱极性基团的情况下，每 100g 聚合物材料中使用 4-100 毫当量的极性基团，但 0.4-20 毫当量/100g 强极性基团也足够了。如果极性基团的含量选择得太低，则水铺展性的涂层不能达到足够的粘附作用。相反，如果极性基团的含量太高，则水溶胀性提高得太强，这反而降低了粘附作用。

可特别通过与基于每个硅原子含有至少两个可水解基团，如卤原子、烷氧基和/或芳氧基的硅烷的反应而提高聚合物的极性，所述聚合物通过缩聚或聚加成获得且包含羟基。

这些化合物的实例特别为四烷氧基硅烷,如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷;三烷氧基硅烷,如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷;二烷氧基硅烷,如二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二正丙基二甲氧基硅烷、二正丙基二乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丙基二乙氧基硅烷。

根据通过缩聚或聚加成获得的聚合物,也可将可通过乙烯基化合物的自由基聚合获得的聚合物进行改性。

为了将这些聚乙烯基化合物改性,特别可使用的是包含不可水解的乙烯基的硅烷。特别适合的乙烯基硅烷化合物的实例特别是  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  和  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{SiCl}_3$ 。

还优选含有在形成中间层(b)期间和/或之后导致交联的基团的聚合物。对此特别合适的是含有3个可水解基团以及1个乙烯基的硅烷,其中所述硅烷的实例已在上文论述。

极性聚合物在增粘性中间层(b)中单独存在或作为混合物存在。

此外,中间层(b)可包含常规添加剂。所述添加剂的实例特别为流平助剂,其还包含表面活性剂。

重要的是,所述中间层通过从溶液施涂获得,所述溶液包含挥发度指数小于或等于20,优选小于或等于15的溶剂。挥发度指数(VD)为对待测液体所测的挥发时间与对作为比较液体的乙醚( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ )的挥发时间的比,在此测试条件是DIN 53 170中所述的条件。

这些化合物是公知的且可商购。优选使用羧酸酯,其中特别是,特别优选乙酸乙酯、乙酸丙酯和乙酸丁酯。

在本发明的一个特别方面中,从溶液中施涂中间层(b),所述溶液包含至少70重量%,优选至少90重量%的一种或多种具有挥发度

指数小于或等于 20 的溶剂。

在本发明的一个特别方面中,在塑料基材与具有挥发度指数小于或等于 20 的化合物接触时发生基材的软化。挥发度指数小于或等于 20 的化合物的增塑作用可通过 10 次旋转之后根据 Taber 测试(DIN52347)的雾度值增加量进行测定。根据 DIN 52347 的测试在施加力为 5.4N 下进行,其中使用购自公司 Teledyne Taber 的“CS10F”摩擦轮。雾度值如第 5.3.1 章节测试规程 A 进行测定。为此,将塑料基材浸入适当的溶剂中 60 分钟。在随后的 Taber 测试中在摩擦轮的 10 次旋转之后,优选的挥发度指数小于或等于 20 的化合物显示出的  $\Delta$  雾度为至少 4%,优选至少 6%,且特别优选 6.8%。PMMA 为此处特别优选的基材。

但是,在另一个优选的实施方案中,塑料基材在施涂中间层时不变混浊。相应地,挥发度指数小于或等于 20 的化合物应具有非常高的最大作用时间,其中所述最大作用时间由时间间隔描述,在该时间间隔中没有由于接触挥发度指数小于或等于 20 的化合物而发生塑料基材的混浊。所述作用时间的极限可通过简单的预试验测定,其中测量直至由于挥发度指数小于或等于 20 的化合物的作用而发生塑料基材的可见混浊之前的时间。通过接触挥发度指数小于或等于 20 的化合物而发生的混浊可通过雾度值增加量为 20% 确定,其中测量混浊的方法在 DIN 52347,特别是第 5.3.1 章节测试规程 A 中所论述。所述作用时间优选为至少 60 分钟,且优选至少 240 分钟。

可将上述涂布混合物通过任何已知方法施涂到塑料基材上。所述方法的实例特别为浸涂法、喷涂法、刮涂、流涂法和通过滚筒或通过辊子施涂。其中,特别优选流涂。

流涂法对于本领域技术人员而言是已知的。通常将液体倾倒在材料上方。此处,压力一般足够低,以便当液体接触基材时不产生任何液滴。在贮槽中收集过量的涂布组合物,并且适当的情况下,将其通过过滤器再施用。一般通过喷嘴进行施涂,但是其中所选压力较低。通过机械装置在片材上方或沿片材边缘引导所述喷嘴,以便采用非常低的压力施涂的液体产生均匀涂布基材的流动幕。对液体用量以及在基

材上方引导喷射的推进速度进行选择,以得到涂层的均匀施涂。在这一点上,进一步的详细情况见于 Brock/Groteklaes/Mischke “Lehrbuch der Lacktechnologie (涂料技术教科书)”,第二版,1998, Vincentz 出版社。

流涂法所用涂布组合物通常包含的固含量为 0.01-5 重量%,优选 0.1-3 重量%,以便获得低涂层厚度。

可在较短时间内,例如在 1 分钟-1 小时内,通常在约 3 分钟-30 分钟内,优选在约 5 分钟-20 分钟内并且在较低温度下,例如在 70-110 °C 下,优选在约 80 °C 下使如此施涂的涂层固化或干燥。

中间层的层厚度不是特别关键,但其中无机涂层(a)和中间层(b)的层厚总和必须为最高 700nm。但是,如果可能,从经济原因考虑,选择所述层厚较低,其中下限由整个涂层(a)和(b)的稳定性给出。但是,在不意由此进行限定的情况下,固化之后增粘性中间层的厚度通常为 50nm-400nm,优选 100nm-200nm。涂层(a)和/或(b)的层厚通过透射电子显微镜(TEM)的照片测定,其中平均值通常通过对层面积积分获得。

在使增粘性中间层(b)干燥之后,向其上施涂水铺展性的无机涂层(a)。

术语“水铺展性”意思是水滴在表面上形成的接触角为最高 20°,优选最高 10°。所述变量在 20 °C 下使用购自公司 Krüss, Hamburg 的 G40 接触角测量系统测定。

就本发明而言,术语无机意思是无机涂层的碳含量最大为 25 重量%,优选最大为 17 重量%,且非常特别优选最大 10 重量%,基于无机涂层(a)的重量。所述变量可通过元素分析测定。

可施涂的无机涂层特别是聚硅氧烷、硅烷共缩合物和硅溶胶,其中将其碳含量限定在上述范围内。

可用于生产涂层(a)的硅烷共缩合物本身是已知的并用于配备聚合物装玻璃材料。其由于无机特性而具有良好的耐 UV 辐射和耐气候老化作用。



所述硅烷共缩合物可特别通过通式 (I) 的有机硅化合物的缩合或水解获得:



其中,  $R^1$  为含有 1-20 个碳原子的基团,  $X$  为含有 1-20 个碳原子的烷氧基或卤素, 且  $n$  为 0-3 的整数, 优选 0 或 1, 并且其中各种基团  $X$  或  $R^1$  在每种情况下可相同或不同。

术语“含有 1-20 个碳原子的基团”表示含有 1-20 个碳原子的有机化合物的残基。它包括含有 1-20 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、烯基和炔基, 以及除了碳原子和氢原子以外特别还含有氧原子、氮原子、硫原子和磷原子的杂脂族或杂芳族基团。所述的这些基团可以是支化或未支化的, 并且此处基团  $R^1$  可以是取代或未取代的。上述取代基特别包括卤素、含有 1-20 个碳原子的基团、硝基、磺酸基、烷氧基、环烷氧基、烷酰基、烷氧基羰基、磺酸酯基、亚磺酸基、亚磺酸酯基、硫醇基、氰基、环氧基、(甲基)丙烯酰基、氨基和羟基。就本发明而言, 术语“卤素”意思是指氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

优选的烷基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、1-丁基、2-丁基、2-甲基丙基、叔丁基、戊基和 2-甲基丁基。

优选的环烷基包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基, 适当的情况下, 所述基团由支化或未支化的烷基取代。

优选的烷氧基包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、叔丁氧基、己氧基、2-甲基己氧基、癸氧基或十二烷氧基。

优选的环烷氧基包括其烃基为一种上述优选的环烷基的环烷氧基。

非常特别优选基团  $R^1$  为甲基或乙基。

关于与含有 1-20 个碳原子的烷氧基和卤素有关的式 (I) 中的基团  $X$  的定义, 可参见上述定义。基团  $X$  优选是甲氧基或乙氧基或溴原子或氯原子。

上述化合物可单独使用或作为混合物使用以制备硅烷共缩合物。

基于可缩合的硅烷的重量, 优选至少 80 重量%, 特别是至少 90

重量%的所用硅烷化合物具有四个烷氧基或卤素原子。

四烷氧基硅烷包括四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷和四正丁氧基硅烷。

特别优选四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷。在本发明的一个特别方面中，所述特别优选的四烷氧基硅烷的比例为至少 80 重量%，特别是至少 90 重量%，基于所用硅烷化合物的重量。

在本发明的另一个方面中，还可以使用包含胶态溶解的  $\text{SiO}_2$  粒子的硅烷缩合物。这种溶液可通过溶胶-凝胶方法获得，其中特别是使四烷氧基硅烷和/或四卤代硅烷缩合。

含水涂布组合物通常从上述硅烷化合物，通过采用对于水解过程足够量的水，即  $>0.5\text{mol 水/mol}$  预计用于水解的基团，如烷氧基，优选使用酸催化而使有机硅化合物水解而获得。可加入的酸的实例为无机酸，如盐酸、硫酸、磷酸、硝酸等，或有机酸，如羧酸、有机磺酸等，或酸性离子交换剂，其中水解反应的 pH 通常为 2-4.5，优选 3。

反应配对物结合后，通常观察到温度升高。在某些情况下，为了引发反应，有必要引入外热，例如通过将混合物加热至  $40-50^\circ\text{C}$ 。通常应注意，反应温度不超过  $55^\circ\text{C}$ 。反应时间通常较短，并且通常少于 1 小时，例如为 45 分钟。

可使硅烷化合物缩合产生聚合物，所述聚合物的重均分子量  $M_w$  通常为  $100-20\ 000\text{g/mol}$ ，优选  $200-10\ 000\text{g/mol}$ ，且特别优选  $500-1500\text{g/mol}$ 。测定所述分子量的方法的实例为 NMR 光谱法。

终止缩合反应的方法的实例是将温度冷却至低于  $0^\circ\text{C}$ ，或使用适合的碱，例如有机碱，如胺、碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物而提高 pH 值。

为了进一步处理，可例如通过蒸馏，将一部分水/醇混合物和挥发性酸从反应混合物分离除去。

根据本发明可使用的硅烷共缩合物可包含例如为锌化合物和/或其他金属化合物，如钴化合物、铜化合物或钙化合物，且特别是其辛酸盐或环烷酸盐的形式的固化催化剂。在不意由此进行限定的情况下，

固化催化剂的含量通常为 0.1-2.5 重量%，特别是 0.2-2 重量%，基于总的硅烷共缩合物。作为实例，可特别提及的是环烷酸锌、辛酸锌、醋酸锌、硫酸锌等等。

还可使用氧化物涂层，特别是半金属和金属氧化物作为水铺展性的涂层 (a)。适合的化合物特别包括衍生自硅、铝、钛、锆、锌和/或铬的氧化物和氢氧化物。

所述氧化物可单独使用或作为混合物，例如作为混合的氧化物的形式使用。所述氧化物和/或氢氧化物在水中的溶解度应尽可能小，且 20°下在水中的溶解度应该，例如低于 1000  $\mu\text{g/l}$ ，优选低于 200  $\mu\text{g/l}$ 。

例如，所述氧化物可以通过烷氧基化合物的水解获得的胶体溶液的形式进行施涂。这种胶体溶液例如公开于 EP-A-0 149 182、EP-A-0 826 663、EP-A-0 850 203 和 EP- 1 022 318 中。

所述氧化物粒子的粒度并不关键，但透明度取决于粒度。粒度优选为最高 300nm，在此其特别是 1-200nm，优选 1-50nm。

在本发明的一个特别方面中，胶体溶液优选在 pH 值高于或等于 7.5，特别是高于或等于 8，且特别优选高于或等于 9 下进行施涂。

碱性胶体溶液比酸性溶液价格低。另外，氧化物粒子的碱性胶体溶液特别易于存储并且可存储很长时间。

上述涂布组合物可以商品名®Ludox (公司 Grace, Worms)；®Levasil (公司 Bayer, Leverkusen)；®Klebosol (公司 Clariant) 商购获得。

此外，用于生产无机涂层 (a) 的涂布组合物可包含常规添加剂和加工助剂。其实例特别为流平助剂，该助剂还包含表面活性剂。

用于生产无机涂层 (a) 的上述涂布组合物可通过任一种已知方法施涂到塑料基材上，所述方法已示例性地在上文论述。

特别优选流涂法，但此处将添加剂的选择限定在基本上对水铺展性的作用没有不利影响的物质。

优选使用阴离子流平助剂，所述流平助剂具有与水的高混溶性。例如，在未形成相，特别是在未形成胶束的情况下，20℃下溶于 1000g

水的量特别为至少 10g, 优选至少 50g, 且特别优选至少 150g。

对本发明而言, 流平助剂为能降低水的表面能的化合物。在本发明的一个特别方面中, 20℃下包含 0.1 重量% 流平助剂的含水混合物具有的表面张力比纯水的表面张力低至少 5mN/m, 优选至少 10mN/m, 且特别优选至少 15mN/m。表面张力可使用 Krüss 界面张力计 K8600 E/E 通过根据 DIN 53914 的 Lecompte du Noüy 所述进行测定。

阴离子流平助剂对本领域而言是已知的, 其中所述流平助剂通常具有羧基、磺酸根基团和/或硫酸根基团。所述流平助剂优选包含至少一个磺酸根基团。与此相区分的是两性流平助剂, 其除了包含阴离子基团还包含阳离子基团。

阴离子流平助剂优选包含 2-20 个, 特别优选 2-10 个碳原子, 此处有机基团可包含脂族基团和芳族基团两者。在本发明的一个特别方面中, 使用包含含有 2-10 个碳原子的烷基或环烷基的阴离子流平助剂。

阴离子流平助剂可具有其它极性基团, 如羧基、硫代羧基或亚氨基、羧酸酯基、碳酸酯基、硫代羧酸酯基、二硫代羧酸酯基、硫代碳酸酯基、二硫代碳酸酯基和/或二硫代碳酰胺基。

特别优选使用下式 (II) 的流平助剂:



其中 X 独立地为氧或硫原子, Y 为式 OR<sup>2</sup>、SR<sup>2</sup>或 NR<sup>2</sup>的基团, 其中 R<sup>2</sup>独立地为含有 1-5 个, 优选 1-3 个碳原子的烷基, 且 R<sup>3</sup>为含有 1-10 个, 优选 2-4 个碳原子的亚烷基, 且 M 为阳离子, 特别是碱金属离子, 特别是钾或钠, 或铵离子。

将阴离子流平助剂的加入量限定到基本上不对水铺展性的涂层具有不利作用的用量。通常加入到涂布组合物中 0.01-1 重量%, 特别是 0.03-0.1 重量%的一种或多种阴离子流平助剂, 基于涂布组合物的总重量。

这样的化合物可特别以商品名 Raschig OPX 或 Raschig DPS 从 Raschig 获得。

除了阴离子流平助剂，涂布组合物还可包含其它流平助剂，特别是非离子流平助剂。其中，特别优选乙氧基化物，此处可特别使用酯以及含有乙氧基的醇和酚。其实例特别为壬基苯酚乙氧基化物。

特别地，乙氧基化物包含 1-20 个，特别是 2-8 个乙氧基。乙氧基化醇和酯的疏水基优选包含 1-40 个，优选 4-22 个碳原子，此处可使用线性和支化的醇和/或酯基团两者。

这类产品可例如以商品名®Genapol X80 商购获得。

将非离子流平助剂的加入量限定在基本上对水铺展性的涂层不产生不利作用的量。通常加入到涂布组合物中 0.01-2 重量%，特别是 0.1-1 重量%的一种或多种非离子流平助剂，基于涂布组合物的总重量。

如果将阴离子流平助剂和非离子流平助剂两者均加入到用于生产无机涂层的涂布组合物中，则阴离子流平助剂对非离子流平助剂的重量比为 0.01:1-1:1，特别优选 0.05:1-0.3:1。

通常可在较短的时间内，例如在 0.5 分钟-1 小时内，通常在约 1 分钟-30 分钟内，优选在 3 分钟-20 分钟内，并且在较低温度例如 60-110℃下，优选在约 80℃下使如此施涂的涂料完全固化以产生具有优异粘附强度的涂层。

无机涂层 (a) 的层厚相对而言是不关键的，但无机涂层 (a) 和中间层 (b) 的层厚总和必须为最高 700nm。但是，在不意由此进行限定的情况下，固化处理之后上述变量的值通常为 50nm-600nm，优选 100nm-400nm，且特别优选 150nm-250nm。

无机涂层 (a) 和中间层 (b) 的层厚总和必须为最高 700nm，且这些值优选为 100-500nm。

本发明的塑料制品可优异地热成形，而不会由此对其水铺展性的涂层存在损害。成形方法对于本领域技术人员而言是已知的。在所述方法中，将塑料制品加热并通过适合的模板成形。进行成形方法的温

度取决于生产塑料制品所用的基材的软化温度。其它参数，例如成形速率和成形力同样取决于塑料，在此这些参数对于本领域技术人员而言是已知的。在成形方法中，特别优选弯曲成形法。该类方法特别用于加工浇铸玻璃。进一步的详细情况见于H. Kaufmann等的“Acrylglas und Polycarbonat richtig Be- und Verarbeiten (丙烯酸类玻璃和聚碳酸酯的正确处理和加工)”，由 Technologie-Transfer-Ring Handwerk NRW 出版，以及 VDI-Richtlinie (VDI 指南) 2008 第 1 页，以及 DIN 8580/9/。

本发明的塑料制品具有高的耐擦洗性，所述塑料制品提供有水铺展性的涂层。根据 DIN 53778 的耐擦洗性优选高于或等于 3000 次循环，特别是高于或等于 5000 次循环，且特别优选高于或等于 10 000 次循环。

在本发明的一个特别方面中，塑料制品是透明的，其中根据 DIN 5033 的透明度  $\tau_{D65/10}$  为至少 70%，优选至少 75%。

在不意由此进行限定的情况下，塑料制品优选具有的根据 ISO 527-2 的弹性模量为至少 1000MPa，特别是至少 1500MPa。

本发明的塑料制品通常为高度耐气候老化性。例如，根据 DIN 53387 (Xenotest (氙灯耐候试验)) 的耐气候老化性为至少 5000 小时。

在不意由此进行限定的情况下，即使在多于 5000 小时的长时间 UV 辐射之后，优选塑料制品的根据 DIN 6167 (D65/10) 的黄度指数仍少于或等于 8，优选少于或等于 5。

本发明的塑料制品可例如用于建筑领域，特别是用于生产温室，或可用作噪声防护墙。

下面通过实施例和比较例更详细解释说明本发明，但不意将本发明限定在所述实施例上。

## 实施例 1

### 生产增粘性中间层

将由 87.6% 的甲基丙烯酸甲酯和 12.4% 的  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷生成的共聚物溶于乙酸丁酯中，其中固含量为 0.7 重量%；并将其通过流涂以薄层的形式施涂到长度 3m 的 PMMA 片材上。乙酸丁酯的挥发度指数为 11。在滴落完之后，将涂布的片材在 80℃ 下在烘箱中干燥 20 分钟。

### 生产水铺展性的涂层

将 25 重量份阴离子硅溶胶（固含量 30%；购自 Bayer AG 的®Levasil）与 0.1 重量份 0-乙基二硫代碳酸的 3-磺基丙基酯的钾盐（购自 Raschig AG 的®Raschig OPX）和 0.4 重量份乙氧基化脂肪酸醇（®Genapol X80）采用完全去离子水补足至 100 重量份，使用 NaOH 调节至 pH 值为 9.5，并将其通过流涂以薄层的形式涂布到提供有增粘性层的片材上。流涂路径长度为 3m（片材长度），且流涂喷嘴的推进速度为 0.75m/min。

风干之后，将提供有增粘性层且提供有水铺展性的涂层的片材在 80℃ 下在对流烘箱中干燥 20 分钟。

可借助薄切片在透射电子显微镜中测定超薄涂层的层厚度。取决于流涂的方向，中间层的厚度为 140-220nm，并且无机涂层的厚度为 170-270nm。

涂层的粘附作用通过根据 DIN53778 的湿法擦洗试验，使用购自公司 Gardner 的型号为 M 105/A 的湿法擦洗试验机测定。在层厚总共为 310nm 下测定值为 10 000 次循环（沿流涂的方向上观察，涂布片材的上部区域）。在层厚总共为 490nm 下测定的值为 17 000 次循环（片材的下部区域）。

塑料制品还可热成形。热成形通过将涂布的片材在对流烘箱中加热至 150-170℃ 进行。温度的选择取决于基材的耐热变形性。在挤出的 PMMA 的情况下，较低温度也已足够，所述挤出的 PMMA 与浇铸 PMMA 相比具有增塑共聚单体，如丙烯酸酯，并且具有较低的分子量。在浇铸 PMMA 的情况下，所用的温度较高，所述浇铸 PMMA 具有高于 1 百万，

高至几百万的分子量并且通常由纯的 MMA 均聚物构成，适当的情况下具有轻微交联。在片材软化后，将它们在具有预定弯曲半径的半圆模具上方弯曲并使之冷却，其中弯曲成形的进一步详细情况见于 H.Kaufmann 等人的“Acrylglas und Polycarbonat richtig Be- und Verarbeiten”，由 Technologie-Transfer-Ring Handwerk NRW 出版。在采用弯曲半径为 47.5mm 进行成形之后，实施例 1 中生产的片材在涂层中不具有混浊或裂缝，并且在水铺展性方面是有效的，具有低接触角。

由于弯曲样品不在测角仪的测量能力范围内，水铺展性评价仅可对弯曲基材加以目测进行。在这种情况下，将它们定性地评价为良好。

不再次对弯曲样品进行湿法擦洗试验，因为该试验也要求平面基材。

#### 比较例 1

基本上重复实施例 1，但是通过流涂从含有 MOP（1-甲氧基-2-丙醇）的共聚物混合物施涂增粘性中间层。MOP 的挥发度指数为 22。

涂层层厚与实施例 1 的层厚相同。水铺展性同样良好。

根据在流涂过程中溶液的流动路径长度，耐擦洗性同样为 10 000-17 000 次循环。在热成形时，观察到强混浊，在此水铺展性的目测评价差。