

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 26301

⑭ Stratifiés de polycarbonate perfectionnés.

⑮ Classification internationale (Int. Cl.³). B 32 B 27/28, 17/00; B 60 J 1/00; C 03 C 27/12.

⑯ Date de dépôt..... 11 décembre 1980.

⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée : *EUA*, 12 décembre 1979, n° 102.775.

⑳ Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 26 du 26-6-1981.

㉑ Déposant : GENERAL ELECTRIC COMPANY, résidant aux *EUA*.

㉒ Invention de : Richard Edgar Molari, Jr.

㉓ Titulaire : *Idem* ㉑

㉔ Mandataire : Alain Catherine, Getsco,
42, av. Montaigne, 75008 Paris.

Cette invention concerne des stratifiés résistant aux chocs perfectionnés. Elle concerne plus particulièrement des stratifiés qui comprennent plusieurs feuilles dont une feuille arrière de polycarbonate du côté opposé à celui qui reçoit le choc et dont la surface externe comporte un revêtement externe relativement fragile et dur, et entre le revêtement externe et la feuille de polycarbonate, une couche intermédiaire, relativement moins dure et moins fragile que la feuille de polycarbonate. Ces stratifiés présentent la caractéristique particulière de comprendre une couche intermédiaire interposée entre la feuille arrière de polycarbonate et le revêtement externe relativement dur et fragile, ce qui diminue l'écaillage ou les autres types de rupture qui peuvent se produire au dos ou surface aval du polycarbonate lorsque les stratifiés sont soumis à des chocs.

L'utilisation de ce que l'on appelle des vitres de sécurité ou des vitres résistant à la pénétration pour des fenêtres, des pare-brises, etc., comprenant des feuilles de résine de polycarbonate comme élément constitutif est bien connue. Le brevet des Etats Unis d'Amérique n°3666614 par exemple, décrit des stratifiés à base de résine de polycarbonate et de verre, dans lesquels le verre et le polycarbonate sont réunis par un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle. Dans le brevet des Etats Unis d'Amérique n°3.520.768, on décrit des stratifiés de verre relativement épais comprenant une feuille de polycarbonate comparative-ment mince sur le matériau liant. Il est également connu, comme l'indique le brevet des Etats Unis d'Amérique n°4.027.072 d'utiliser certains copolymères séquencés polysiloxane-polycarbonate comme adhésifs pour la préparation de stratifiés contenant des polycarbonates. Il est de pratique courante dans la fabrication de certains stratifiés de ce type d'utiliser du verre ou des matériaux résineux solides relativement durs pour les feuilles soumises aux chocs et du polycarbonate pour la feuille arrière ou aval. Dans les cas où on utilise du polycarbonate pour une feuille

d'un stratifié, on doit souvent à cause de son absence relative de dureté, la protéger, et en particulier sa surface exposée au choc, à l'aide d'un revêtement résistant aux rayures superficielles et profondes et préservant la transparence. Le brevet des Etats Unis d'Amérique n°4.123.588 décrit donc un stratifié comprenant une feuille arrière de polycarbonate revêtue d'une couche de micro-verre résistant aux rayures. D'une manière générale, on peut citer parmi ces revêtements résistant aux rayures qui -----
10 sont bien connus, des oxydes de métaux; des mélamines modifiées; des matériaux organiques durcissables à la lumière ultra-violette comme des monomères acryliques ou des mélanges de ces monomères avec des résines polymériques
15 des verres de silice ou d'alumine; des polyuréthanes; des silicones; des résines de silicone contenant des groupes organiques récurrents comme de poly(méthacrylate de méthyle); des résines de silicone chargées avec de la silice, et par exemple avec de la silice colloïdale; des résines
20 de silicone dérivées de silanes à terminaisons époxy; et des résines polyamide-ester. Ces matériaux, que l'on a cité parmi d'autres, sont plus durs et relativement plus fragiles que la feuille de polycarbonate sous-jacente qu'ils protègent. On a trouvé toutefois que dans des stratifiés résistant aux chocs comprenant ce type de revêtement relative-
25 ment dur et fragile associé au polycarbonate, le matériau relativement fragile se fissure lors du choc ce qui endommage les objets placés derrière le stratifié. L'éclatement est dû à ce que l'on appelle la "sensibilité aux entailles" des polycarbonates. Donc, si la couche supérieure fragile
30 se fissure, les lignes de rupture se propagent au polycarbonate et jouent le rôle d'entailles "critiques" qui provoquent la rupture fragile du polycarbonate avec une absorption d'énergie faible par rapport à l'absorption d'énergie
35 classique de ce matériau normalement résistant aux chocs.

Plus la température est basse, et plus la "sensibilité aux entailles" des polycarbonates est importante.

Le brevet britannique n°1.504.198 décrit un moyen de remédier à l'inconvénient que constitue cette "sensibilité aux entailles", en indiquant que l'on diminue de manière importante la sensibilité aux entailles de la couche de polycarbonate recouverte d'un revêtement relativement plus fragile, dans des stratifiés résistant aux chocs, en limitant l'épaisseur de cette couche à de 0,762 mm à moins de 5,588 mm. La présente invention met au point un autre moyen de remédier à l'inconvénient que constitue la "sensibilité aux entailles" dans des stratifiés résistant aux chocs qui comprennent du polycarbonate et un revêtement supérieur relativement plus fragile.

On a découvert conformément à la présente invention que l'on diminue de manière importante la sensibilité aux entailles de la feuille arrière de polycarbonate recouverte d'un revêtement résistant aux rayures relativement dur et fragile sur sa surface externe, c'est-à-dire sur la surface opposée à celle qui reçoit le choc, si on interpose une couche relativement molle et moins fragile entre le revêtement résistant aux rayures relativement dur et fragile et la feuille arrière de polycarbonate.

Alors que le revêtement résistant aux rayures est relativement dur et fragile, c'est-à-dire qu'il est plus dur et plus fragile que le polycarbonate sous-jacent qu'il protège, la couche intermédiaire est plus molle et moins fragile que le revêtement résistant aux rayures. La couche intermédiaire peut présenter des valeurs de fragilité et de dureté comprises entre des valeurs légèrement inférieures à celles du polycarbonate sous-jacent et des valeurs supérieures à celles du polycarbonate sous-jacent dans la mesure où elle est moins fragile et moins dure que le revêtement résistant aux rayures.

Le revêtement résistant aux rayures, dur et fragile présente une fragilité et une dureté qui lui permettent de protéger efficacement le polycarbonate sous-jacent

contre l'abrasion, les rayures superficielles et les rayures profondes. On peut citer parmi ces revêtements résistant aux rayures, qui sont connus dans la technique, des oxydes de métaux, des mélamines modifiées; des matériaux organiques durcissables à la lumière ultraviolette comme des monomères acryliques ou des mélanges de ces monomères avec des résines polymériques modifiées par des acrylates, comme des polyuréthannes modifiés par des acrylates; des verres inorganiques comme des verres de silice ou d'alumine; des polyuréthannes; des résines de silicone; des résines de silicone contenant des groupes organiques récurrents comme le poly(acrylate ou méthacrylate de méthyle); des résines de silicone chargées avec de la silice; et par exemple avec de la silice colloïdale; des résines de silicone dérivées de silanes à terminaisons époxy; des résines de polyamide-ester et des revêtements à base de mélamine.

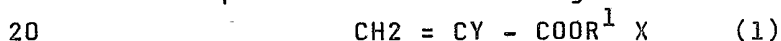
On recommande particulièrement comme revêtements résistant aux rayures les résines de silicone et particulièrement les résines de silicone chargées avec de la silice colloïdale, et les revêtements à base de mélamine. Les revêtements résistant aux rayures du type résines de silicone chargées avec de la silice colloïdale sont décrits dans les brevets des Etats Unis d'Amérique n°4.027.073 et 4.159.206.

La couche primaire ou couche intermédiaire placée entre le revêtement supérieur résistant à l'abrasion et le polycarbonate est constituée par un matériau organique polymérique présentant les caractéristiques suivantes: (1) il est moins fragile et moins dur que le revêtement résistant à l'abrasion, et (2) il diminue efficacement la tendance à l'éclatement de la feuille de polycarbonate sous-jacente. On recommande les couches intermédiaires constituées de polymères d'acrylates, que ce soit des polyacrylates thermodurcis ou thermoplastiques.

Tel qu'on l'utilise ici le terme de "polycacrylates thermoplastiques" englobe des polymères ou des résines résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères

acrylates comme, par exemple, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-
2-hexyle, etc., ainsi que des méthacrylates comme, par exem-
ple, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle,
5 le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'hexyle, etc.
Le terme de "polyacrylates thermoplastiques", tel qu'on
l'utilise ici, englobe également les copolymères des mono-
mères acrylates et méthacrylates précédents. On peut mettre
en oeuvre la polymérisation des acrylates monomériques pour
10 préparer les résines de polyacrylates thermoplastiques que
l'on utilise dans la mise en pratique de la présente inven-
tion, selon n'importe quelle technique de polymérisation
bien connue.

Tel qu'on l'utilise ici le terme de "polyacrylates ther-
moplastiques" englobe également des polymères acryliques ou
15 méthacryliques thermoplastiques contenant des groupes fonc-
tionnels. Ces polymères résultent de la polymérisation de un
ou plusieurs monomères acryliques ou méthacryliques substi-
tués répondant à la formule générale:



dans laquelle Y représente H ou un radical méthyle; R^1 re-
présente un radical hydrocarboné aliphatique saturé divalent,
contenant de préférence de 1 à environ 20 atomes de carbone
et X est choisi dans le groupe constitué par les radicaux
25 hydroxy, carboxy, amino, époxy, amido, SH, SO_3H , COOR^2 , et
 $\text{Si}(\text{OR}^3)_3$, R^2 et R^3 représentant des radicaux alkyles, et
de préférence des radicaux alkyles ayant de 1 à environ 20
atomes de carbone. Ce terme englobe également les copoly-
mères résultant de la polymérisation de monomères acryla-
tes ou méthacrylates non substitués, tels que décrits pré-
cédemment, avec des monomères acrylates substitués ou méthac-
rylates substitués. On peut donner comme exemples de ces
copolymères ceux que l'on obtient en copolymérisant du
30 méthacrylate d'éthyle et du méthacrylate d'hydroxyméthyle,
du méthacrylate d'éthyle et du gamma-méthacryloxy propyl-
triéthoxy silane, et de l'acrylate de méthyle et de l'acry-
late d'hydroxyéthyle.

Le terme de "polyacrylates thermodurcis" tel qu'on l'utilise ici, englobe des polymères d'acrylates et de méthacrylates réticulés. On trouvera des exemples de polyacrylates thermodurcis par exemple dans Encyclopedia of Polymer Science and Technology (Encyclopédie de la science et de la technique des polymères), Vol 1, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc., copyright 1964, p.273 et suivantes, et dans Chemistry of Organic Film Formers, (Chimie des substances organiques filmogènes), de D.H. Solomon, John Wiley & Sons, Inc. 1967 p.25 et suivantes, et dans les références qu'ils citent.

D'une manière générale on peut classer les polyacrylates thermodurcis en trois groupes. Un de ces groupes comprend des copolymères acryliques contenant des groupes fonctionnels réactifs qui sont capables de réagir entre eux pour effectuer une réticulation. On comprendra, bien sûr, que ces groupes fonctionnels peuvent être identiques, à condition qu'ils soient d'un type leur permettant de réagir entre eux, ou le copolymère peut contenir deux types différents de groupes réactifs fonctionnels, comme, par exemple, un groupe époxy et un groupe carboxy. Un autre groupe comprend des copolymères acryliques présentant un groupe fonctionnel réactif auxquels on ajoute un accélérateur compatible approprié ou un agent de réticulation polymérique qui réagira avec le groupe fonctionnel réactif auxquels on ajoute un accélérateur compatible approprié ou un agent de réticulation polymérique qui réagira avec le groupe fonctionnel pour effectuer la réticulation voulue. On peut citer parmi les matières acryliques thermodurcies classiques, un copolymère de styrène et/ou d'acrylate de méthyle, d'acrylate d'éthyle et d'acrylamide ou de méthacrylamide que l'on transforme en matière acrylique thermodurcie par réaction ultérieure avec du formaldéhyde et un alcool. Le troisième groupe qui constitue en fait, une modification du groupe décrit immédiatement ci-dessus, comprend un mélange de deux polymères présentant des groupes fonctionnels réactifs réticulables. Les deux polymères

peuvent être des copolymères acryliques présentant des groupes fonctionnels réactifs réticulables, ou un des polymères peut être un copolymère acrylique présentant un groupe fonctionnel réactif et l'autre polymère peut appartenir à un ou plusieurs autres types de polymères connus présentant des groupes fonctionnels qui peuvent réagir de la même manière avec les groupes fonctionnels acryliques pour conduire par réticulation au produit thermodurci.

10 On peut citer parmi les matières acryliques thermodurcies appartenant à ce dernier groupe, des mélanges d'un copolymère acrylique contenant des motifs acrylamides copolymérisés et d'une résine urée-formaldéhyde, d'un copolymère acrylique contenant des motifs acide acrylique ou acide méthacrylique copolymérisés et d'une résine époxy du type bisphénol-A, d'un copolymère acrylique contenant des groupes fonctionnels réactifs carboxy et hydroxy et d'une résine amine-formaldéhyde. On peut citer un autre système, qui est en fait un mélange de polymères constitué par un mélange d'un copolymère acrylique dont un des monomères est l'acide méthacrylique ou l'acide acrylique, d'une résine phénol-formaldéhyde partiellement condensée, et d'une résine polyépoxy, ce mélange ternaire pouvant être réticulé pour atteindre un état thermodurci, en utilisant par exemple, une résine de mélamine butylée comme catalyseur.

Les réactions qui se produisent lors de la réticulation des polymères acryliques thermodurcissables sont classiquement des réactions entre, par exemple, des groupes fonctionnels époxy et des groupes fonctionnels amines, des groupes fonctionnels époxy et des groupes fonctionnels anhydrides d'acide, des groupes fonctionnels époxy et des groupes fonctionnels carboxy, y compris des groupes fonctionnels hydroxy phénoliques; des groupes fonctionnels époxy et des groupes fonctionnels N-méthylol ou N-méthoxy; des groupes fonctionnels carboxy et des groupes fonctionnels N-méthylol ou N-méthoxy; une interaction entre des groupes carboxy et isocyanates; des réactions entre des groupes

hydroxy, par exemple de polyols, et des groupes isocyanates, et des réactions entre des groupes amines et des groupes N-méthylol ou N-méthoxy. L'homme de l'art choisira facilement le système approprié au but particulier recherché. Dans le cas courant de mélanges de résines, la matière acrylique sera présente en proportion majeure, c'est-à-dire de plus de 50 pour cent en poids, et plus classiquement, en une quantité supérieure à environ 70 pour cent. On introduit le groupe fonctionnel nécessaire dans le copolymère acrylique, qui est la base du polymère acrylique thermodurcissable, en utilisant dans la copolymérisation un monomère qui apporte le groupe fonctionnel réactif voulu dans la chaîne du polymère. Ce monomère copolymérisable apportant le groupe fonctionnel voulu sera habituellement présent en petite quantité, c'est-à-dire, de l'ordre de 25 pour cent en poids au moins, et classiquement en une quantité comprise entre environ 1 et 20 pour cent de la masse des monomères polymérisés. On peut citer comme exemples de ces monomères apportant le groupe fonctionnel voulu, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle, le glycidyoxy-3 propène-1, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, la vinylpyridine, le méthacrylate de tertibutylaminoéthyle, l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'alcool allylique, les mono allyl éthers de polyols, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate d'hydroxypropyle, l'acrylamide, le méthacrylamide, le maléamide, le N-méthylolméthacrylamide, l'isocyanate de vinyle, l'isocyanate d'allyle. L'autre monomère que l'on polymérisera avec le monomère apportant le groupe fonctionnel voulu, sera généralement choisi dans le groupe constitué par les esters acryliques d'alkyles inférieurs (C1-C3) ou leurs mélanges, par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le styrène, ou leurs mélanges et on l'utilisera en une quantité comprise entre environ 75 parties et environ 99 parties, et plus classiquement

ment, entre environ 80 parties et environ 97 parties.

L'épaisseur combinée du revêtement résistant aux rayures et de la couche intermédiaire moins dure et moins fragile sera généralement comprise entre environ 0,00127 et
5 environ 0,0508 mm et, de préférence entre environ 0,00254 et environ 0,0254 mm. Le revêtement résistant aux rayures est généralement de 10 à 100 fois plus épais que la couche intermédiaire. Le revêtement résistant aux rayures présente donc généralement une épaisseur comprise entre environ
10 0,00126 et environ 0,04572 mm et de préférence entre environ 0,00251 et environ 0,02286 mm, alors que la couche intermédiaire présente une épaisseur comprise entre environ 0,00001 et environ 0,00508 mm et de préférence entre environ 0,00003 et environ 0,00254 mm. On pourra choisir les
15 matériaux constituant les couches avant ou couches recevant le choc dans le groupe constitué par du verre, du polycarbonate, ou des matériaux résineux solides parmi lesquels on peut citer des résines époxy, des polyuréthanes, des éthers aromatiques chlorés, des polyéther sulfones, des matières
20 acryliques (polyméthacrylate de méthyle), et des matières acryliques modifiées au caoutchouc, des polyarylsulfones, le polystyrène, le butyrate acétate de cellulose, des polyesters, des polycarbonates de bisphénol fluorénone et des polycarbonates à base de phénolphtaléine, parmi d'autres.

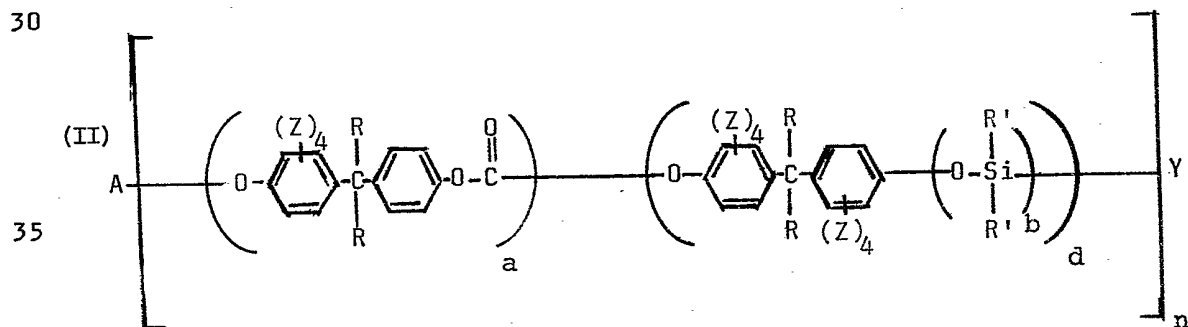
On peut utiliser n'importe quelle résine de polycarbonate pour les couches recevant le choc et pour la feuille arrière de polycarbonate, et en particulier, mais sans que l'on doive s'y limiter, les résines décrites dans les brevets des Etats Unis d'Amérique n°3.161.615, 3.220.973,
30 3.312.659, 3.312.660, 3.313.777, 3.666.614, parmi d'autres. On peut utiliser en liaison avec la présente invention n'importe quel type de verre employé dans les applications dites de sécurité, et en particulier du verre trempé ou renforcé
35 chimiquement et thermiquement revêtu ou non, aussi bien que du verre courant non trempé lorsque c'est indiqué. Ces couches sont, de préférence transparentes.

Lorsqu'on le souhaite, on peut utiliser des couches de fond promotrices d'adhérence pour favoriser l'adhérence, constituées de matériaux bien connus parmi lesquels on peut citer parmi d'autres, des vinylalcoxysilanes, des aminoalkylalcoxylanes, des alcoxysilanes, des peroxydes de silyle et des aminoalcoxysilanes, ces matériaux étant décrits dans le brevet des Etats Unis d'Amérique n°366.614 cité précédemment, et dans d'autres publications. Avantageusement, il n'est pas nécessaire habituellement d'utiliser de couche de fond avec la résine ou le polycarbonate employé, bien que l'on puisse en utiliser lorsque c'est indiqué.

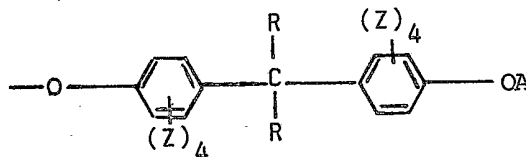
On peut utiliser n'importe quel adhésif classique entre les couches, et, en particulier, des polyvinylbutyrals, des terpolymères de l'éthylène, des résines époxy, des polyuréthanes, des silicones, des matières acryliques, et des acides éthyléneacryliques, entre autres. La couche intermédiaire en contact avec une couche de polycarbonate quelconque et plus particulièrement avec la feuille arrière de polycarbonate ne doit pas seulement bien adhérer à cette couche mais elle doit également être compatible chimiquement avec le polycarbonate. On recommande d'utiliser pour la couche intermédiaire en contact avec la feuille de polycarbonate un copolymère séquencé polysiloxane-polycarbonate.

On peut représenter les copolymères séquencés polysiloxane-polycarbonate par la formule moyenne:

(II)

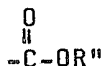


dans laquelle n est au moins égal à 1, et représente de préférence un nombre entier compris entre 1 et environ 1000 inclus; a est compris entre 1 et environ 200, inclus; b est compris entre environ 5 et environ 200 inclus; et b présente de préférence une valeur moyenne comprise entre environ 15 et environ 90, inclus, sachant que le rapport de a à b peut varier d'environ 0,05 à environ 3, inclus, et que lorsque b présente une valeur moyenne comprise entre environ 15 et environ 90 inclus, le rapport de a à b est de préférence compris entre environ 0,67 et environ 0,45, inclus; d est égal à 1 ou plus; Y représente:



15

A représente un élément choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène et



R représente un élément choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène, les radicaux hydrocarbonés monovalents et les radicaux hydrocarbonés monovalents halogénés; R' représente un élément choisi dans le groupe constitué par les radicaux hydrocarbonés monovalents, les radicaux hydrocarbonés monovalents halogénés et les radicaux cyanoalkyles; R'' représente un élément choisi dans le groupe constitué par les radicaux hydrocarbonés monovalents et les radicaux hydrocarbonés halogénés, et Z représente un élément choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène, les radicaux alkyles inférieurs, les halogènes et leurs mélanges.

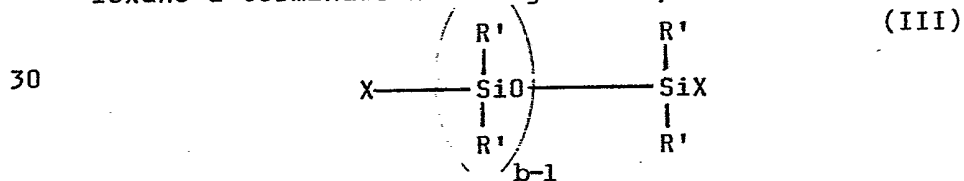
On peut citer parmi les radicaux que peut représenter R dans la formule II, des radicaux aryles et des radicaux aryles halogénés comme les radicaux phényle, chlorophényle, xylyle, tolyle, etc; des radicaux aralkyles comme les radicaux phényl-éthyle, benzyle, etc; des radicaux aliphatiques, haloaliphatiques, et cycloaliphatiques comme les radicaux alkyle, alcényle, cycloalkyle, haloalkyle, et en particulier les radicaux méthyle, éthyle, propyle, chlorobutyle, cyclohexyle, etc.; R peut toujours représenter le même

35

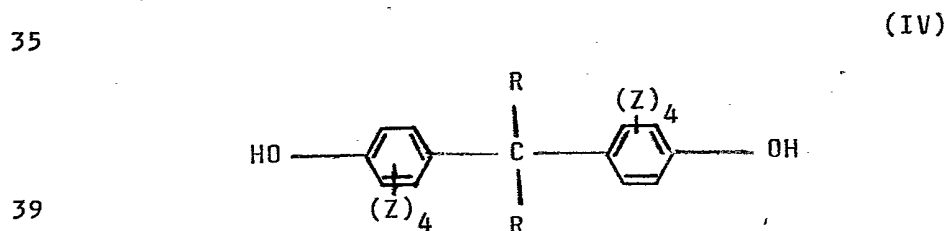
radical ou représenter deux quelconques ou plusieurs des radicaux cités précédemment, bien que R représente de préférence le groupe méthyle; R' peut représenter tous les radicaux que peut représenter R et que l'on a cités plus haut, excepté l'hydrogène, et R' peut également toujours représenter le même radical ou représenter deux quelconques ou plusieurs des radicaux cités précédemment pour R, excepté l'hydrogène, et R' représente de préférence le groupe méthyle, R' peut également représenter, en plus des radicaux que peut représenter R, à part l'hydrogène, des radicaux cyanoalkyles comme les radicaux cyanoéthyle, cyanobutyle, etc. On peut citer parmi les radicaux que peut représenter Z dans la formule (II), l'hydrogène, les radicaux méthyle, éthyle, propyle, chloro, bromo, iodo, etc., et leurs combinaisons, et Z représente de préférence l'hydrogène.

Ces copolymères hydrolytiquement stables se caractérisent encore en ce qu'ils comprennent des motifs copolymériques récurrents d'un polydiorganosiloxane relié par des liaisons silicium-aryloxy substitué à un polyester d'un diphénol et d'un précurseur de l'acide carbonique, chacun des motifs copolymériques récurrents représentant en moyenne en poids environ 10% à environ 75% et de préférence environ 40 à 70% en poids du polydiorganosiloxane.

On peut préparer les copolymères répondant à la formule II en faisant réagir à des températures comprises entre 0°C et 100°C, et de préférence entre 20°C et 50°C, en présence d'un accepteur de protons, un mélange d'un polydiorganosiloxane à terminaisons halogène répondant à la formule:



et d'un diphénol répondant à la formule:



et en phosgénant ensuite le produit de réaction obtenu jusqu'à ce que le copolymère résultant présente un indice limite de viscosité maximum, R, R', Z et b étant tels que définis précédemment et X représentant un halogène, et de préférence le chlore.

On peut préparer les polydiorganosiloxanes à terminaisons halogène de Formule III par des procédés classiques, comme l'hydrolyse réglée d'un diorganodihalosilane, et par exemple du diméthyl-dichlorosilane, comme l'indiquent les brevets des Etats Unis d'Amérique n°2.381.366, 2.629.726 et 2.902.507.

On peut employer un autre procédé qui comprend la mise en équilibre d'un mélange d'un diorgano-dichlorosilane et d'un polydiorganosiloxane cyclique en présence d'un catalyseur métallique comme le chlorure de fer comme le décrit le brevet des Etats Unis d'Amérique n°2.421.653. Bien que les différents procédés utilisés pour la formation du polysiloxane à terminaisons halogène ne soit pas critiques, on a trouvé qu'il était souhaitable d'une manière générale, de maintenir la teneur en halogène du polysiloxane à terminaisons halogène résultant entre environ 0,4 et environ 35% en poids, et, de préférence entre environ 1 et environ 10% en poids pour 100% en poids de polysiloxane à terminaisons halogène. Le polysiloxane à terminaisons halogène revêt de préférence la forme d'un polydiméthylsiloxane chloré.

On peut citer parmi les diphénols qui répondent à la formule III par exemple, le bis (hydroxy-4 phényl)-2,2 propane (bisphénol-A); le dihydroxy-2,4' diphénylméthane; le bis (hydroxy-2 phényl)-méthane; le bis-(hydroxy-4 phényl) méthane; le bis (hydroxy-4 phényl)-1,1 éthane; le bis (hydroxy-4 phényl)-1,2 éthane; le bis (hydroxy-4-chloro-2 phényl)-1,1 éthane; le bis (diméthyl-2,5 hydroxy-4 phényl)-1,1 éthane; le bis (méthyl-3 hydroxy-4 phényl)-1,3 propane; le bis (isopropyl-3 hydroxy-4 phényl)-2,2 propane, etc. On peut également utiliser des mélanges. D'autres diphénols possibles apparaitront à l'homme de l'art.

Ces copolymères comprennent essentiellement des motifs récurrents constitués par un polydiorganosiloxane réticulé

par des liaisons silicium-aryloxy substitué avec un polyester d'un précurseur de l'acide carbonique et d'un diphenol.

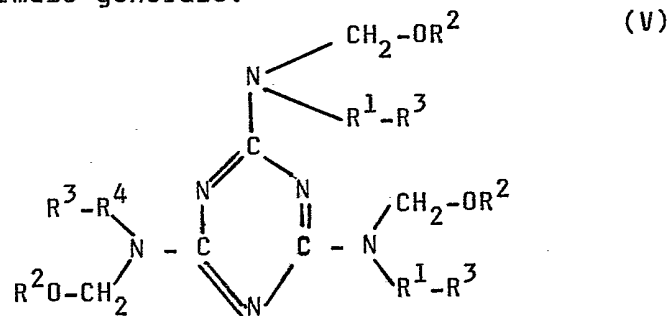
Le brevet des Etats Unis d'Amérique n°3.189.662 décrit également des matériaux du type précédent que l'on peut
5 utiliser seuls, tels quels, ou avec des modificateurs bien connus pour obtenir des propriétés particulières voulues.

On peut citer comme exemple des copolymères séquencés précédents le produits LR-3320 de General Electric. Ce ma-
10 tériau présente une densité de 1,12; une résistance à la traction de 175,75 kg/cm² à 274,17 kg/cm²; un allongement de 230 à 430%; une résistance au déchirement (Matrice C) de 4,6 kgm; une température de fragilité à froid inférieure à -60°C; et une température de fléchissement sous charge (0,254 mm sous une charge de 4,64 kg/cm²) de 71°C.

15 Un autre copolymère de ce type, à savoir le produit LR 5530 de General Electric, présente une densité de 1,07; une résistance à la traction de 154,66 à 175,75 kg/cm²; un allongement de 500 à 700%; une résistance au déchirement (Matrice C) de 2,3 kgm; une température de fragilité à froid
20 inférieure à -60°C, et une température de fléchissement sous charge (4,64 kg/cm²) de 54°C.

Lorsqu'on mentionne ici une couche de polycarbonate sans autre description ou désignation, il s'agit de polycarbonate de bisphénol-A ou bis (hydroxy-4 phényl)-2,2 propane.

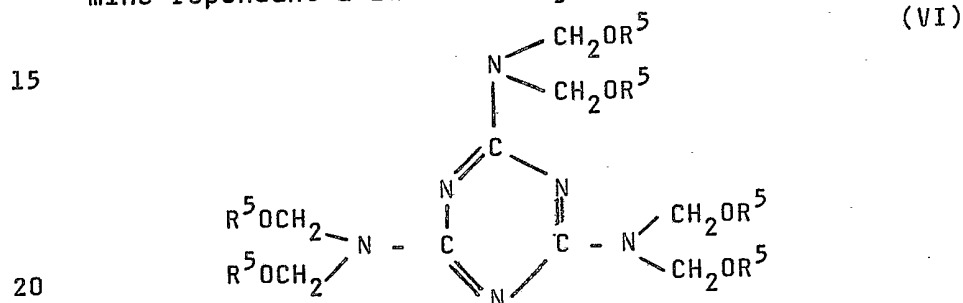
25 On peut plus particulièrement utiliser comme revêtement résistant aux rayures, dur et fragile, un revêtement à base de mélamine. On recommande particulièrement parmi ces revêtements à base de mélamine, un revêtement comprenant quatre constituants. Le premier constituant est une mélamine répon-
30 dant à la formule générale:



35

dans laquelle R^2 est indépendamment choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène et les groupes alkyles inférieurs, renfermant de préférence de 1 à environ 4 atomes de carbone; R^4 est indépendamment choisi dans le groupe constitué par les groupes alkylènes, renfermant de préférence de 1 à environ 4 atomes de carbone; et R^3 est indépendamment choisi dans le groupe constitué par le groupe hydroxy, les groupes alcoxy inférieurs, renfermant de préférence de 1 à environ 4 atomes de carbone et les groupes alkyles inférieurs, renfermant de préférence de 1 à environ 4 atomes de carbone.

Le composé de mélamine répondant à la formule (V) est, de préférence, un hexa alkyl éther de l'hexaméthylolmélamine répondant à la formule générale:



25 dans laquelle R^5 est indépendamment choisi dans le groupe constitué par les groupes alkyles inférieurs renfermant, de préférence de 1 à environ 4 atomes de carbone.

30 On peut citer comme exemples non limitatifs de composés répondant à la Formule VI ci-dessus l'hexakis (méthoxyméthyl) mélamine, l'hexakis-(éthoxyméthyl) mélamine, l'hexakis (n-propoxyméthyl) mélamine, l'hexakis-(n-butoxyméthyl) mélamine, l'hexakis (t-butoxyméthyl) mélamine et l'hexakis-(isobutoxyméthyl) mélamine.

35 Le second composant est un polyester-polyol ou un polyéther-polyol. On peut choisir le polyester-polyol ou le polyéther-polyol à partir d'une grande variété de polyols, comme des triols, des tétrols, etc et leurs mélanges contenant des groupes aliphatiques, des groupes polyéthers aliphatiques ou des groupes polyesters aliphatiques. Bien qu'il soit

possible d'avoir quelques groupes aromatiques, cycloalipha-
tiques et aliphatiques ramifiés, il est préférable, dans la
mise en pratique de la présente invention, que les restes
organiques soient des restes aliphatiques subséquentment li-
néaires. D'une manière générale les polyesters polyols ali-
phatiques sont les composés les plus recommandés.

On peut utiliser n'importe quel polyester polyhydroxylé
approprié, comme, par exemple, le produit de réaction d'un
acide polycarboxylique et d'un polyol. On peut utiliser
n'importe quel acide polycarboxylique approprié pour la
préparation du polyester comme, par exemple, l'acide adipique,
l'acide succinique, l'acide subérique, l'acide sébacique,
l'acide oxalique, l'acide méthyladipique, l'acide glutarique,
l'acide pimélique, l'acide azélaïque, l'acide phtalique,
l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide benzène,
tricarboxylique-1,2,4, l'acide thiodiglycollique, l'acide
thiodipropionique, l'acide maléïque, l'acide fumarique, l'a-
cide citraconique, l'acide itaconique, etc. On peut utiliser
n'importe quel polyol approprié dans la réaction avec l'acide
polycarboxylique pour former un polyester comme par exemple,
l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le propylène glycol,
le butanédiol, l'hexanediol, l'hexanetriol, la glycérine,
le bis (hydroxyméthyl)cyclohexane, le triméthylol propane,
le pentaérythritol, etc.

On peut utiliser n'importe quel poly (oxyde d'alkylène)
polyhydroxylé approprié, comme, par exemple, le produit de
condensation d'un oxyde d'alkylène et d'une petite quantité
d'un composé renfermant des groupes contenant un atome d'hy-
drogène actif, comme par exemple, l'eau, l'éthylène glycol,
le propylène glycol, le butylène glycol, l'amylèneglycol, le
triméthylol propane, la glycérine, le pentaérythritol, l'he-
xanetriol, etc. On peut également utiliser n'importe quel
produit de condensation d'oxyde d'alkylène, comme, par exem-
ple, les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène, de
l'oxyde de propylène, de l'oxyde de butylène, de l'oxyde
d'amylène, et de leurs mélanges. On peut utiliser les poly
(oxydes d'alkylène) préparés à partir du tétrahydrofurane.
On peut préparer les poly(oxydes d'alkylène) polyhydroxylé
par n'importe quel procédé connu, comme, par exemple, le

procédé décrit par Wurtz en 1859 et dans "Encyclopedia of Chemical Technology" (Encyclopédie de la technologie chimique) volume 1, pages 257 à 262, publiée par Interscience Publishers en 1951. On peut citer parmi les polyesters polyols aliphatiques que l'on trouve dans le commerce et qui sont particulièrement appropriés à la mise en pratique de la présente invention, les polyesters-polyols vendus sous la marque Multron R.10, Multron R.12 et Desmophen 1100, par Mobay Chemical Company. Le Multron R.12, par exemple, présente une masse molaire d'environ 1000 et contient trois groupes hydroxy par molécule. Ce matériau présente une masse moyenne équivalente d'environ 330, si on se base sur les groupes hydroxy.

Le troisième constituant de la composition de revêtement est un diol, et, de préférence un alkyl (inférieur) diol contenant de 2 à environ 8 atomes de carbone. On peut citer comme exemples limitatifs de ces diols recommandés, le butanediol-1,4, l'éthanediol-1,2, le propanediol-1,2, le propanediol-1,3, le butanediol-1,2, le diméthyl-2,3 butanediol-2,3, etc.

La composition de revêtement peut également renfermer un agent d'adhérence et d'égalisation. Cet agent d'adhérence et d'égalisation contient généralement un aminoplaste, et de préférence un composé de mélamine. On a trouvé que le produit vendu sous le code d'identification des fabricants R.830 par Bee Chemical Company, Lansing, Illinois, qui contient le produit de réaction d'un composé de mélamine et d'un acrylate à fonctions hydroxy, constituait un agent d'adhérence et d'égalisation extrêmement efficace pour composer le revêtement de la présente invention.

La composition de revêtement durcie renfermant le composé de mélamine, le polyester ou polyéther-polyol, le diol et l'agent d'adhérence et d'égalisation décrits précédemment présente les propriétés suivantes: pas de stillation à l'état fondu, résistance à l'abrasion et aux rayures superficielles, résistance à l'attaque chimique, bonne adhérence au substrat de polycarbonate et compatibilité avec le subs-

trat de polycarbonate, par exemple, le revêtement n'exerce pas d'action défavorable sur le substrat de polycarbonate en entraînant une fissuration sous contraintes en milieu tensio-actif, en provoquant une propagation de fissures à l'intérieur du polycarbonate due à la fragilité du revêtement lui-même, et/ou en diminuant d'une manière générale les propriétés du polymère, comme par exemple sa résistance aux chocs, son allongement, sa résistance à la traction, etc.

10 On prépare ces compositions de revêtement à base de mélamine en composant tout d'abord un mélange de pré-réaction en mélangeant entre eux le diol, le composé de mélamine de Formule V, le polyester polyol ou polyéther-polyol, et l'aminoplaste utilisé comme promoteur d'adhérence et agent d'égalisation, et en faisant durcir ensuite le mélange de réaction sur place, sur l'article de polycarbonate. On ajoute généralement aussi à ce mélange une quantité catalytique d'un catalyseur acide et une quantité de solvant suffisante pour le dissoudre. On empêche ce mélange de pré-réaction de réagir jusqu'à ce qu'on l'applique sur le substrat de polycarbonate. Pour ce faire, on maintient la température au-dessous d'environ 40°C et/ou on incorpore au mélange de pré-réaction un agent volatil de blocage du catalyseur acide, comme une amine, et, par exemple, la triéthylamine. Lorsque l'on a appliqué le mélange de pré-réaction sur le substrat de polycarbonate, on initie la réaction en chauffant le substrat de polycarbonate revêtu du mélange de pré-réaction. On continue de chauffer jusqu'à ce que le revêtement ait durci, c'est-à-dire jusqu'à ce que la réticulation soit achevée.

30 Si un agent de blocage du catalyseur acide comme une amine volatile est présent, le chauffage permet de volatiliser l'amine et de l'éliminer ainsi du mélange ce qui libère le catalyseur qui peut alors catalyser la réaction.

35 D'une manière générale, on peut mettre en oeuvre la réaction sous la pression atmosphérique, sous une pression inférieure à la pression atmosphérique ou sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, bien que l'on recom-

mande la pression atmosphérique. La température à laquelle se forment les produits de réaction est généralement comprise entre environ 50°C et environ 150°C, et, de préférence, entre environ 80°C et environ 120°C.

5 Le rapport pondéral du diol au composé de mélamine de Formule V et au polyester ou polyéther polyol est compris entre environ 1: 1:3 et environ 3: 3:1, respectivement, et est de préférence égal à environ 1: 2:1. Le rapport pondéral du diol, du composé de mélamine de formule V et du
10 polyester ou polyéther polyol au promoteur d'adhérence et agent d'égalisation, comme le produit R.830 de Bee Chemical Company est compris entre environ 2:1 et environ 10:1, respectivement.

On peut citer parmi les catalyseurs acides que l'on peut
15 utiliser, des acides comme l'acide sulfonique, l'acide chlorhydrique, l'acide p-toluène sulfonique, etc. ainsi que des acides organiques comme l'acide phtalique, l'acide oxalique, l'acide acétique, l'acide chloracétique, etc. On utilise le catalyseur en une quantité catalytique c'est-à-dire en une
20 quantité efficace pour catalyser la réaction. Cette quantité représente généralement d'environ 0,1% à environ 5,0% et de préférence d'environ 1,0% à environ 2,0% en poids de la composition de revêtement.

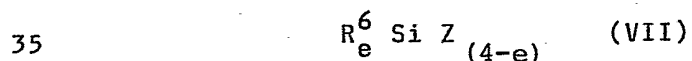
Le mélange de pré-réaction renferme de préférence un
25 solvant organique, on peut citer comme exemples de solvants appropriés, les cétones, comme l'acétone, la méthyléthylcétone; des alcools comme l'alcool méthylique et l'alcool propylique; les hydrocarbures aromatiques comme le benzène, le dioxane; l'acétate de butyle; etc. La concentration en solvant utilisée n'est pas critique et il suffit en général
30 d'employer n'importe quelle quantité suffisante pour dissoudre les composants de la réaction.

Les compositions peuvent également renfermer, si on le souhaite, des additifs comme des antioxydants, des accélérateurs, des colorants, des inhibiteurs, des activateurs,
35 des charges, des pigments, des agents anti-statiques, des épaississants, des agents thixotropiques, des agents tensioactifs, des agents de modification de la viscosité, des

huiles d'extension, des plastifiants, des agents d'adhésivité, des agents absorbant la lumière ultra-violette, etc. On préhomogénéise habituellement ces additifs avec les réactifs indiqués précédemment avant ou pendant l'étape de formulation du mélange. On peut citer parmi les charges que l'on peut utiliser, des résines naturelles et synthétiques, du noir de carbone, des fibres de verre, de la sciure de bois, de l'argile, de la silice, de l'alumine, des carbonates, des oxydes, des hydroxydes, des silicates, des flocons de verre, des perles de verre, des borates, des phosphates, de la terre de diatomées, du talc, du kaolin, du sulfate de baryum, du sulfate de calcium, du carbonate de calcium, de l'oxyde d'antimoine, etc. Les additifs ci-dessus peuvent être présents en des quantités pouvant aller jusqu'à environ 5000 parties ou plus pour 100 parties en poids de constituants actifs du revêtement, mais, de préférence comprises entre environ 0,0005 et environ 300 parties pour 100 parties en poids de constituants actifs du revêtement.

Un autre revêtement résistant aux rayures, dur et fragile particulièrement utile, contient un polyorganosiloxane thermdurci. D'une manière générale, on obtient les revêtements de ce type en appliquant une composition de revêtement de polyorganosiloxane contenant un polyorganosiloxane durcissable ultérieurement sur le polycarbonate revêtu d'une couche de fond, puis en faisant durcir le polyorganosiloxane durcissable ultérieurement, par exemple par application de chaleur, pour former un revêtement contenant un polyorganosiloxane thermdurci.

Le polyorganosiloxane durcissable ultérieurement utilisé dans la mise en pratique de la présente invention est le produit d'hydrolyse et de condensation partielles d'au moins un composé répondant à la formule générale:

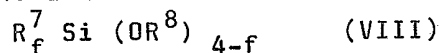


dans laquelle R^6 représente un radical hydrocarboné monovalent et un radical hydrocarboné monovalent halogéné; Z représente un groupe hydrolysable et e est compris entre 0 et 2. Z sera, plus particulièrement, indépendamment

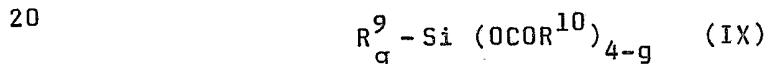
choisi dans le groupe constitué par les halogènes et les radicaux alcoxy, acyloxy et aryloxy.

R^6 représente, de préférence, un radical alkyle contenant de 1 à environ 8 atomes de carbone, comme les radicaux méthyle, éthyle, et propyle à octyle (normal et isomérique), un radical alcényle contenant de 2 à environ 8 atomes de carbone, comme le radical vinyle, et les formes normales et isomériques des radicaux propényle à octényle, et le radical phényle ; Z représente, de préférence un radical alcoxy contenant de 1 à environ 8 atomes de carbone comme les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, heptoxy, octoxy, etc., un radical acyloxy contenant de 2 à environ 9 atomes de carbone comme les radicaux acétoxy, propionoxy, butyroxy, pentanoxy, hexanoxy, etc. et un radical phénoxy; et e représente un nombre entier compris entre 0 et 2.

On recommande parmi les composés de Formule VII, des silanes répondant à la formule:



et des silanes répondant à la formule:



dans laquelle R^7 et R^8 représentent un radical hydrocarboné monovalent et un radical hydrocarboné monovalent halogéné, et de préférence un radical alkyle contenant de 1 à environ 8 atomes de carbone, un radical alcényle contenant de 2 à environ 8 atomes de carbone, et le radical phényle; R^9 et R^{10} représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents et des radicaux hydrocarbonés monovalent halogénés comme des radicaux alkyles et le radical phényle, mais représentent de préférence des radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone; f est égal à 0 ou à 1 et g est compris entre 0 et 2.

Lors de l'hydrolyse, les composés de Formule VII, et plus particulièrement ceux de Formules VIII et IX, se transforment en des silanols correspondants. Lorsque les silanols se forment, les substituants hydroxy se condensent pour former des liaisons -Si-O-Si-. La condensation n'est pas complète, mais le polyorganosiloxane conserve une

certaine quantité de groupes hydroxy liés au silicium. On peut définir ce produit de condensation partielle comme un polymère de siloxanol durcissable ultérieurement, c'est-à-dire condensable ultérieurement.

5 On peut introduire le polyorganosiloxane durcissable ultérieurement dans la composition de revêtement superficiel sous la forme d'une solution du polymère de siloxanol condensable ultérieurement dans de l'eau et dans l'alcool obtenu comme sous-produit, sous la forme d'une solution concentrée de siloxanol condensable ultérieurement
10 dans de l'eau et dans l'alcool obtenu comme sous-produit, formée par évaporation d'une quantité importante de l'alcool obtenu comme sous-produit et de l'eau, ou sous la forme d'un produit solide partiellement pré-durci formé par
15 l'évaporation d'une quantité importante de l'alcool obtenu comme sous-produit et de l'eau, puis pré-durcissement partiel et solidification du produit concentré.

On peut citer comme exemples de bons revêtements superficiels de silicone, les silanes à fonction alcoxy et aryloxy, répondant à la Formule VIII et les silanes à fonction acyloxy répondant à la Formule IX, indiqués précédemment. Ces silanes à fonction alcoxy, à fonction aryloxy et à fonction acyloxy sont des matériaux bien connus des fabricants de silicone et faciles à obtenir.

25 En ce qui concerne les silanes à fonction acyloxy, on applique généralement ces matériaux sans utiliser de solvant puisqu'on a découvert que l'utilisation de solvants lors de l'application de ces revêtements superficiels dégrade parfois sérieusement le revêtement superficiel de silicone appliqué. On applique de préférence les silanes de
30 formule IX, c'est-à-dire les silanes à fonction acyloxy, en une concentration de 100% de matières solides ou de 20 à 100% de matières solides. Dans le cas où la teneur en matières solides des acyloxysilanes est inférieure à 100%, le silane est
35 simplement le produit d'hydrolyse dans l'eau et de condensation partielle du silane à fonction acyloxy de formule IX indiqué précédemment. On applique généralement les silanes à fonction alcoxy et aryloxy de Formule VIII sous la forme d'une composition de revêtement superficiel contenant des
40 solvants et présentant une concentration en substances solides

comprise entre environ 20 et 95% en poids. On peut citer
comme exemples de solvants que l'on peut utiliser pour
préparer la composition de revêtement superficiel, le mé-
thanol, l'éthanol, le butanol, l'acétate d'éthyle, le ben-
zène, le toluène, le xylène, l'éthylène-glycol, etc.

On peut toutefois appliquer les silanes à fonction al-
coxy et aryloxy, de la même manière que les silanes à fonc-
tion acyloxy sous la forme d'une composition de revêtement
superficiel qui ne renferme pas d'autres solvants que l'al-
cool obtenu comme sous-produit et l'eau utilisée pour for-
mer les produits d'hydrolyse et de condensation partielles
de ces silanes.

En ce qui concerne les silanes à fonction aryloxy, à
fonction alcoxy et à fonction acyloxy indiqués précédemment,
ces matériaux sont bien connus dans la technique, voir, par
exemple, les brevets des Etats Unis d'Amérique n°3.888.815
et 3.701.753.

On peut citer parmi les polyorganosiloxanes durcissables
ultérieurement que l'on peut utiliser dans les compositions
de revêtement superficiel de la présente invention le groupe
constitué par les produits d'hydrolyse et de condensation par-
tielles de silanes à fonction alcoxy, de préférence, d'alkyl-
trialcoxysilanes, et mieux encore d'alkyltrialcoxysilanes
dans lesquels le groupe alkyl₂ contient de 1 à environ 8 ato-
mes de carbone et d'aryltrialcoxysilanes, et mieux encore de
phényltrialcoxysilanes, ou leurs mélanges, dans lesquels le
groupe alcoxy contient de 1 à environ 8 atomes de carbone,
comme par exemple les groupes méthoxy, éthoxy, isopropoxy,
butoxy, pentoxy, hexoxy, octoxy, etc. On prépare générale-
ment les polyorganosiloxanes durcissables ultérieurement
selon un procédé dans lequel on chauffe l'alkyltrialcoxy-
silane, l'aryltrialcoxysilane, ou un mélange d'alkyltrial-
coxysilane et d'aryltrialcoxysilane en présence d'eau, le
rapport molaire de l'eau à la totalité du ou des silanes
étant au moins égal à environ 1,5:1, et en présence d'une
quantité efficace d'un catalyseur d'hydrolyse, comme un
acide minéral, par exemple HCl, pendant d'environ 1 à

environ 10 heures, à une température comprise entre la température ambiante et la température de reflux, pour produire un produit de condensation partielle de siloxane; on concentre ensuite le produit de condensation partielle en le chauffant pour éliminer de 50 à environ 90 moles pour cent de l'alcanol obtenu comme sous-produit et une partie de l'eau, après quoi on fait prédurcir le produit de condensation partielle concentré en le chauffant à une température inférieure à son point de gélification, et, comprise d'une manière générale entre environ 70 et 300°C pour produire le polyorganosiloxane soluble dans des solvants, durcissable ultérieurement. On dissout ensuite dans un solvant approprié ce polyorganosiloxane pré-durci soluble dans des solvants, durcissable ultérieurement, pour former la composition de revêtement superficiel, puis on applique cette composition de revêtement superficiel sur le substrat de polycarbonate revêtu d'une couche de fond. On fait ensuite évaporer le solvant et on fait durcir le polyorganosiloxane durcissable ultérieurement restant pour l'amener à un état thermodurci et former un revêtement superficiel adhérent uniformément et fortement sur le substrat de polycarbonate revêtu d'une couche de fond. On met en oeuvre ce durcissement à des températures élevées, comprises entre environ 50 et 135°C, pendant des temps compris entre environ 1 heure et environ 72 heures, selon la température à laquelle on met en oeuvre le durcissement. D'une manière générale, on fera, de préférence, durcir le revêtement superficiel de silicone à une température élevée pour obtenir le durcissement voulu, mais la température devra être inférieure à la température de transition vitreuse du polycarbonate. Si on dépasse la température de transition vitreuse du polycarbonate, la pièce de polycarbonate pourra, bien évidemment, se déformer et perdre son utilité.

On peut plus particulièrement utiliser comme polyorganosiloxane durcissable ultérieurement pour la composition de revêtement superficiel de la présente invention, le produit d'hydrolyse et de condensation partielles du méthyltriéthoxysilane. On prépare ce polyorganosiloxane durcissable

ultérieurement en hydrolysant du méthyltriéthoxysilane avec de l'eau en présence d'une quantité efficace d'un catalyseur d'hydrolyse, comme HCl, pendant d'environ 1 à 10 heures à une température approximativement comprise entre 40°C et la température de reflux pour obtenir un produit de condensation partielle. On concentre ensuite ce produit de condensation partielle en le chauffant pour éliminer une partie de l'alcanol obtenu comme sous-produit et de l'eau. On fait ensuite pré-durcir ce produit concentré à une température comprise entre environ 70 et environ 300°C et inférieure à son point de gélification, puis on le fait se solidifier pour obtenir un polyorganosiloxane solide, soluble dans les solvants, durcissable ultérieurement. On dissout ensuite le polyorganosiloxane solide, soluble dans les solvants, durcissable ultérieurement, dans un solvant approprié, à la concentration voulue, pour former la composition de revêtement superficiel. On applique ensuite la composition de revêtement superficiel sur le substrat de polycarbonate revêtu d'une couche de fond, après quoi on fait évaporer le solvant et on fait finalement durcir le polyorganosiloxane durcissable ultérieurement pour former un revêtement superficiel de polyorganosiloxane thermodurci, dur, résistant à l'abrasion et aux solvants chimiques, sur le substrat de polycarbonate.

On peut utiliser comme autre polyorganosiloxane durcissable ultérieurement dans la mise en pratique de la présente invention, le produit d'hydrolyse et de condensation partielles d'un mélange de méthyltriéthoxysilane et de phényltriéthoxysilane. On prépare ce polyorganosiloxane en hydrolysant un mélange de méthyltriéthoxysilane et de phényltriéthoxysilane avec de l'eau, en présence d'un catalyseur d'hydrolyse comme HCl pour obtenir un produit de condensation partielle. On concentre ensuite ce produit de condensation partielle en le chauffant pour éliminer une quantité importante de l'alcanol obtenu comme sous-produit et une partie de l'eau. On fait ensuite pré-durcir partiellement ce produit concentré en le chauffant puis on le fait se solidifier pour obtenir un polyorganosiloxane solide, soluble

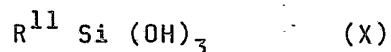
dans les solvants, durcissable ultérieurement. On dissout ensuite le polyorganosiloxane solide, soluble dans les solvants, durcissable ultérieurement, dans un solvant approprié, à la concentration voulue pour former la composition de revêtement superficiel contenant un polyorganosiloxane durcissable ultérieurement. On applique ensuite la composition de revêtement superficiel sur le substrat de polycarbonate revêtu d'une couche de fond, après quoi on fait évaporer le solvant et on fait finalement durcir le polyorganosiloxane durcissable ultérieurement pour former un revêtement superficiel de polyorganosiloxane thermodurci, résistant à l'abrasion et aux produits chimiques, adhérant fortement et de manière durable sur le substrat de polycarbonate.

Ce ne sont pas les seules silicones que l'on peut utiliser pour les revêtements superficiels de la présente invention. On peut citer parmi les silicones moins recommandées que l'on peut utiliser pour former les revêtements superficiels de la présente invention, par exemple, des résines de silicone composées de motifs trifonctionnels et difonctionnels, des résines de silicone composées de motifs trifonctionnels, de motifs difonctionnels et de motifs tétrafonctionnels, dans lesquels les groupes substituants organo des motifs trifonctionnels peuvent être choisis parmi les radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à environ 8 atomes de carbone, et de préférence parmi les radicaux méthyle, phényle, et vinyle; et dans lesquels les groupes substituants organo des motifs siloxy difonctionnels peuvent être choisis parmi les motifs hydrocarbonés ayant de 1 à environ 8 atomes de carbone, et de préférence parmi les radiaux alkyles, le radical vinyle et le radical phényle. Ces résines de silicone présentent habituellement un rapport atomique du silicium aux éléments organiques compris entre environ 1:1 et 1,9:1; elles peuvent présenter une teneur en silanol comprise entre environ 4 et 10 pour cent en poids, et peuvent éventuellement présenter une teneur en groupes alcoxy comprise entre 2 et 4%. On trouvera des procédés de préparation de ces résines de silicone que l'on peut utiliser comme revêtement superficiel dans la présente invention, par exemple dans les brevets

des Etats Unis d'Amérique n°3.375.223, 3.435.001, 3.450.672, 3.790.527, 3.832.319, 3.865.766, 3.887.514 et 3.925.276.

Un autre revêtement résistant aux rayures, dur et fragile, particulièrement utile, contient un polyorganosiloxane thermodurci renfermant une charge de silice colloïdale. D'une manière générale, on obtient ces revêtements en appliquant une composition de revêtement de polyorganosiloxane renfermant une charge de silice colloïdale qui contient de la silice colloïdale et un polyorganosiloxane durcissable ultérieurement sur le polycarbonate revêtu d'une couche de fond, puis en faisant durcir, à savoir par application de chaleur, le polyorganosiloxane durcissable ultérieurement pour former un revêtement contenant un polyorganosiloxane thermodurci renfermant une charge de silice colloïdale.

Comme le décrivent les brevets des Etats Unis d'Amérique n°3.986.977 et 4.027.073, cette composition de revêtement superficiel de polyorganosiloxane durcissable ultérieurement renfermant une charge de silice colloïdale comprend une dispersion de silice colloïdale dans une solution dans un alcool aliphatique inférieur et dans l'eau du produit de condensation partielle d'un silanol répondant à la formule:



dans laquelle R^{11} est choisi dans le groupe constitué par des radicaux alkyles contenant de 1 à 3 atomes de carbone, le radical vinyle, le radical trifluoro-3,3,3 propyle, le radical gamma-glycidoxypropyle et le radical gamma-méthacryloxy propyle au moins 70 pour cent en poids du silanol étant constitué par $CH_3 Si (OH)_3$. Cette composition renferme généralement d'environ 10 à environ 50 pour cent en poids de substances solides, constituées essentiellement d'un mélange d'environ 10 à environ 70 pour 100 en poids de silice colloïdale et d'environ 30 à environ 90 pour cent en poids du produit de condensation partielle d'un silanol. On prépare le produit de condensation partielle du silanol, c'est-à-dire le siloxanol de préférence entièrement par condensation de $CH_3 Si (OH)_3$, toutefois le produit de condensation partielle peut également se composer d'une partie princi-

pale obtenue par condensation de $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ et d'une partie secondaire obtenue par condensation de monoéthyltrisilanol, de monopropyltrisilanol, de monovinyltrisilanol, de monogammaméthacryloxypropyltrisilanol, de monogamma-glycidoxypropyltrisilanol, ou de leurs mélanges. La composition
5 contient encore une quantité d'acide suffisante pour que le pH soit compris entre environ 3,0 et 6,0. On maintient le pH entre ces valeurs pour éviter une gélification prématurée, augmenter la durée de conservation de la composition de revêtement superficiel de polyorganosiloxane
10 renfermant une charge de silice et pour obtenir un revêtement durci présentant des propriétés optimum.

On peut citer parmi les acides appropriés, des acides organiques et inorganiques comme les acides chlorydrique,
15 chloracétique, acétique, citrique, benzoïque, formique, propionique, maléïque, oxalique, glycolique, etc. On peut ajouter l'acide au silane qui s'hydrolyse pour former le composant silanol de la composition, ou à l'hydrosol avant de mélanger les deux composants.

20 On forme le composant trisilanol de la composition de revêtement superficiel de la présente invention in-situ, en ajoutant les trialcoxysilanes correspondants aux dispersions aqueuses de silice colloïdale. On peut citer parmi les trialcoxysilanes appropriés, ceux qui contiennent des substituants
25 méthoxy, éthoxy, isopropoxy, et t-butoxy. Lorsque le silanol se forme dans le milieu acide aqueux il se produit une condensation des substituants hydroxy pour former des liaisons -Si-O-Si-. La condensation n'est pas complète, mais le siloxane conserve une quantité appréciable de groupe hydroxy
30 liés au silicium, ce qui rend le polymère de polyorganosiloxane soluble dans le solvant eau-alcool. On peut définir ce produit de condensation soluble, comme un polymère de siloxanol contenant au moins un groupe hydroxy lié au silicium pour trois motifs -SiO-. Pendant le durcissement de la composition de revêtement superficiel sur la couche de fond,
35 ces groupes hydroxy restants se condensent pour former un silsesquioxane, $\text{R}^{11}\text{Si } 03/2$.

Le composant silice de la composition de revêtement superficiel se trouve sous la forme de silice colloïdale. Les dispersions aqueuses de silice colloïdale présentent généralement un diamètre de particules compris entre 5 et 150 millimicrons. On prépare ces dispersions de silice par des procédés bien connus dans la technique et on peut les trouver dans le commerce. Il est préférable d'utiliser de la silice colloïdale qui présente un diamètre de particules compris entre 10 et 30 millimicrons pour obtenir des dispersions présentant une plus grande stabilité et pour fabriquer des revêtements superficiels qui présentent des propriétés optiques supérieures.

On prépare les compositions de revêtement superficiel de polyorganosiloxane renfermant une charge de silice en ajoutant des trialkoxysilanes à un hydrosol de silice colloïdale et en réglant le pH entre 3,0 et 6,0 par addition d'acide.

Comme on l'a indiqué précédemment, on peut ajouter l'acide au silane ou à l'hydrosol de silice avant de mélanger les deux composants. De l'alcool se forme pendant l'hydrolyse des trialkoxysilanes en trisilanols. Selon le pourcentage en substances solides voulu dans la composition de revêtement final, on peut encore ajouter de l'alcool, de l'eau ou un solvant miscible à l'eau. On peut citer parmi les alcools appropriés, les alcools aliphatiques inférieurs comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le tertiobutanol, et leurs mélanges. D'une manière générale, le système de solvants contiendra d'environ 20 à environ 75 pour cent en poids d'alcool pour assurer la solubilité du siloxanol formé par condensation du silanol. Si on le souhaite on peut ajouter une petite quantité d'un solvant polaire, miscible à l'eau, supplémentaire comme l'acétone, la butylcellosolve, etc au système de solvants eau-alcool. D'une manière générale, on ajoute suffisamment d'alcool ou de solvant eau-alcool pour obtenir une composition contenant d'environ 10 à environ 50 pour cent en poids de substances solides, les substances solides comprenant généralement d'environ 10 à 70 pour cent en poids de silice colloïdale et d'en-

viron 30 à environ 90 pour cent en poids de produit de condensation partielle du silanol. On laisse vieillir la composition une courte période de temps pour assurer la formation du produit de condensation partielle du silanol, c'est-à-dire du siloxanol. Cette condensation se produit lorsque le silanol se forme dans le milieu acide aqueux, par l'intermédiaire des substituants hydroxy pour former des liaisons -Si-O-Si. La condensation n'est pas complète et conduit à un siloxane renfermant une quantité appréciable de groupes hydroxy liés au silicium. On applique ensuite cette composition de revêtement superficiel de polyorganosiloxane vieillie, durcissable ultérieurement, renfermant une charge de silice sur le polycarbonate revêtu d'une couche de fond par n'importe quel procédé courant connu, par exemple par immersion, pulvérisation, coulée, etc. Après avoir appliqué la composition de revêtement superficiel sur le polycarbonate revêtu d'une couche de fond, on fait sécher le polycarbonate à l'air pour faire évaporer les solvants volatils de la composition de revêtement superficiel. On chauffe ensuite pour durcir le revêtement superficiel. Pendant le durcissement les groupes hydroxy restants du siloxane se condensent pour former un silsesquioxane $R^{11}Si O_{3/2}$. On obtient ainsi un revêtement superficiel de polyorganosiloxane réticulé renfermant une charge de silice qui adhère fortement au substrat et qui présente une résistance très élevée aux rayures profondes et superficielles, à l'abrasion et aux solvants chimiques. Le revêtement superficiel contient généralement d'environ 10 à environ 70 pour cent en poids de silice et d'environ 30 à environ 90 pour cent en poids de polyorganosiloxane, présent sous la forme de silsesquioxane $R^{11}Si O_{3/2}$.

Pour que l'homme de l'art puisse mieux comprendre la mise en pratique de la présente invention, on donne les exemples suivants dans un but illustratif, mais ils ne sont pas supposés limiter l'invention. Sauf indication contraire, toutes les parties et tous les pourcentages sont exprimés en poids.

On prépare de la manière suivante une composition de revêtement superficiel de polyorganosiloxane durcissable ultérieurement, renfermant une charge de silice colloïdale: on ajoute 0,2 grammes d'acide acétique glacial à 200 grammes d'une dispersion aqueuse de silice colloïdale du commerce 5 présentant un pH initial de 3,1 et contenant 34% de SiO_2 présentant une taille de particules d'environ 15 microns et une teneur en Na_2O inférieure à 0,01 pour cent en poids. On ajoute 138 grammes de méthyltriméthoxysilane à 10 la dispersion acidifiée, en agitant et il se forme du méthanol et du méthyltrisilanol. On laisse la composition au repos environ 1 heure, et son pH se stabilise à 4,5. On règle le pH de la composition entre 3,7 et 5,6. On laisse vieillir la composition 4 jours pour assurer la formation du produit 15 de condensation partielle de $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ dans la dispersion de silice dans l'eau et le méthanol. La composition contient 40% de substances solides, constituées pour moitié de SiO_2 et pour moitié de silicone, calculées en fonction du poids de $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ présent dans la composition durcie. On dilue la 20 composition vieillie pour l'amener à une teneur en substances solides de 25 pour cent en poids, en lui ajoutant de l'isopropanol.

On recouvre un côté d'une feuille de polycarbonate de 12,7 mm d'épaisseur avec une composition de couche de fond 25 contenant une matière acrylique thermodurcissable. On chauffe ensuite la feuille revêtue de la composition de couche de fond 30 minutes à 125°C pour durcir la matière acrylique thermodurcissable et l'amener à un état thermodurci, pour produire une feuille de polycarbonate revêtue d'une couche 30 de fond contenant une matière acrylique thermodurcie. On applique ensuite sur la feuille revêtue de la couche de fond, la composition de revêtement superficiel de polyorganosiloxane renfermant une charge de silice décrite précédemment. On chauffe ensuite la feuille revêtue de la couche 35 de fond et de la composition de revêtement superficiel, 1 heure à 125°C pour durcir le polyorganosiloxane et l'a-

mener à un état thermodurci pour produire une feuille de polycarbonate revêtue d'une couche de fond portant un revêtement superficiel de polyorganosiloxane thermodurci renfermant une charge de silice colloïdale appliqué sur la
5 couche de fond ou couche intermédiaire contenant une matière acrylique thermodurcie. On désignera ci-après cette feuille revêtue d'une couche de fond et d'un revêtement superficiel par le terme de "feuille A".

On prépare une composition de revêtement à base de mélamine en mélangeant 360 grammes de R.380 produit et vendu
10 par Bee Chemical Company (agent d'adhésivité et d'égalisation contenant une mélamine et un acrylate à fonctions hydroxy), 400 grammes de butanediol-1,4, 760 grammes d'hexakis-(méthoxyméthyl) mélamine, 480 grammes de Desmophen 1100, un polyester à terminaisons hydroxy vendu par Mobay Chemical Co,
15 1,1 gramme d'acide p-toluène sulfonique, et 1500 ml de butoxy-2 éthanol. On agite ce mélange à température ambiante jusqu'à dissolution de toutes les substances solides.

On recouvre un côté d'une feuille de polycarbonate de
20 12,7 mm d'épaisseur avec une composition de couche de fond contenant une matière acrylique thermodurcissable. On chauffe ensuite la feuille revêtue de la composition de couche de fond 30 minutes à 125°C pour durcir la matière acrylique thermodurcissable et l'amener à un état thermodurci, pour
25 produire une feuille de polycarbonate revêtue d'une couche de fond contenant une matière acrylique thermodurcie. On applique ensuite sur la feuille revêtue de la couche de fond la composition de revêtement à base de mélamine décrite précédemment, et on la chauffe à 125°C pendant
30 environ 2 heures pour durcir le revêtement et produire ainsi une feuille de polycarbonate revêtue d'une couche de fond, portant un revêtement superficiel à base de mélamine appliquée sur la couche de fond ou couche intermédiaire, contenant une matière acrylique thermodurcie.
35 On désignera ci-après cette feuille revêtue d'une couche de fond et portant un revêtement par le terme de "feuille B".

On recouvre un côté d'une feuille de polycarbonate de 12,7 mm d'épaisseur avec une composition de couche de fond

ou couche intermédiaire contenant du poly(méthacrylate de méthyle). On applique ensuite sur la feuille revêtue de la couche de fond la composition de revêtement de mélamine décrite précédemment et on la chauffe à environ 125°C pendant environ 2 heures pour durcir le revêtement et produire ainsi une feuille de polycarbonate revêtue d'une couche de fond et portant un revêtement superficiel à base de mélamine appliqué sur la couche de fond ou couche intermédiaire contenant une matière acrylique thermoplastique. On désignera ci-après cette feuille revêtue d'une couche de fond et portant un revêtement par le terme de "feuille C".

On recouvre un côté d'une feuille de polycarbonate de 12,7 mm d'épaisseur avec la composition de revêtement de mélamine décrite précédemment et on la chauffe à environ 125°C pendant environ 2 heures pour durcir le revêtement et produire ainsi un revêtement à base de mélamine sur la feuille de polycarbonate non revêtue d'une couche de fond. On désignera ci-après cette feuille non revêtue d'une couche de fond et portant un revêtement à base de mélamine sous le terme de "feuille D".

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne un stratifié ne faisant pas partie du domaine de la présente invention dans la mesure où on n'a pas placé sur la surface externe arrière ou intérieure de la couche arrière de polycarbonate, qui est opposée à celle qui reçoit le choc, de couche intermédiaire moins dure et moins fragile entre le polycarbonate et le revêtement superficiel résistant aux rayures superficielles, dur et fragile.

On a fabriqué dans un autoclave en utilisant une technique d'ensachage des bords classique, avec une température de 142°C, une pression de 7,03 kg/cm² et un temps de maintien de 20 minutes, un stratifié constitué par une feuille de polycarbonate avant ou recevant le choc de 12,7 mm d'épaisseur non revêtue d'une couche de fond ni d'un quelconque revêtement, liée par 0,86 mm de copolymère séquencé polysiloxane-polycarbonate LR-3320 à la feuille de polycarbonate D, décrite précédemment, cette dernière portant le revête-

ment à base de mélamine sur sa surface arrière, externe ou intérieure. Lorsqu'on a tiré trois balles "moyenne puissance" d'un super-automatique 38, formant un groupement de trois balles triangulaire, les impacts des balles étant espacés d'environ 10,16 cm, sur la feuille avant de polycarbonate conformément à la norme de Underwriters Laboratory for Bullet-Resisting Equipment (matériel résistant aux balles), UL-752, du 23 février 1973, à une température de 0°C, la surface externe de la feuille D subissait une rupture du type fragile, endommageant des indicateurs de carton placés derrière le stratifié, soumis à l'essai, à environ 45,72 cm de celui-ci.

Les exemples suivants concernent des stratifiés faisant partie du domaine de la présente invention dans le mesure où on a placé sur la surface externe arrière ou intérieure de la couche arrière de polycarbonate, qui est opposée à celle qui reçoit le choc, une couche intermédiaire moins dure et moins fragile entre le polycarbonate et le revêtement superficiel résistant aux rayures, dur et fragile.

20 EXEMPLE 2

On a fabriqué dans un autoclave en utilisant une technique d'ensachage des bords classiques, avec une température de 142°C, une pression de 7,03 kg/cm² et un temps de maintien de 20 minutes, un stratifié constitué par une feuille de polycarbonate avant ou recevant le choc de 12,7 mm d'épaisseur non revêtue d'une couche de fond ni d'un quelconque revêtement, liée par 0,86 mm de copolymère séquencé polysiloxane-polycarbonate LR 3320 à la feuille de polycarbonate C décrite précédemment, cette dernière étant revêtue d'une couche de fond contenant du poly(méthacrylate de méthyle) et d'un revêtement superficiel à base de mélamine sur sa surface arrière, externe ou intérieure. Lorsqu'on a tiré trois balles "moyenne puissance" d'un super-automatique 38, formant un groupement de trois balles triangulaire, les impacts des balles étant espacés d'environ 10,16 cm, sur la feuille avant de polycarbonate, conformément à la norme Underwriters Laboratory for Bullet Resisting Equipment

(Matériel résistant aux balles). UL 752, du 23 février 1973, à une température de 0°C, on n'a pas constaté de pénétration ou de rupture de la feuille arrière C.

EXEMPLE 3

5 On a répété l'Exemple 2, excepté que l'on a utilisé comme feuille arrière de polycarbonate, la feuille B décrite précédemment, revêtue d'une couche de fond contenant une matière acrylique thermodurcie et d'un revêtement superfi-
10 ciel à base de mélamine sur sa surface arrière, externe ou interne. Lorsqu'on a soumis ce stratifié à l'essai indiqué dans l'exemple 2; on n'a pas constaté de pénétration ou de rupture même lorsqu'on soumettait le stratifié à l'essai à une température de -32°C.

EXEMPLE 4

15 On a répété l'Exemple 2, excepté que l'on a utilisé comme feuille arrière de polycarbonate, la feuille A décrite précédemment, revêtue d'une couche de fond contenant une matière acrylique thermodurcissable et d'un revêtement superficiel de polyorganosiloxane renfermant de
20 la silice colloïdale sur sa surface arrière, externe ou intérieure. Lorsqu'on a soumis ce stratifié à l'essai indiqué dans l'Exemple 2, on n'a pas constaté de pénétration ou de rupture, même lorsqu'on soumettait le stratifié à l'essai à une température de -32°C.

25 La comparaison de l'Exemple 1 avec les Exemples 2 et 4 montre clairement que la présence d'une couche intermédiaire moins dure et moins fragile entre le polycarbonate et le revêtement superficiel résistant aux rayures, dur et fragile permet de venir à bout de la tendance à la sensibilité
30 aux entailles que présentent les feuilles de polycarbonate lorsqu'elles sont revêtues avec un matériau relativement plus fragile et plus dur du côté opposé à celui qui reçoit le choc.

35 La présente invention met donc au point des stratifiés perfectionnés, résistant aux chocs dont les feuilles de polycarbonate ne présentent plus aucune tendance à la sensibilité aux entailles lorsqu'elles sont revêtues avec un

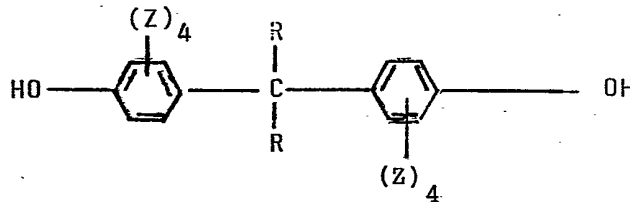
matériau relativement plus fragile du côté opposé à celui qui reçoit le choc. L'invention rend encore possible la fabrication et l'utilisation de stratifiés du type décrit qui ne présentent pas seulement une résistance aux chocs supé-
5 rieur, mais qui résistent aux rayures superficielles et profondes, et à d'autres dégradations de ce type qui nuisent à la transparence, lorsqu'on utilise ces stratifiés comme pare-brise, fenêtres, regards, vitrages, etc. On peut également incorporer des éléments chauffants ou des dispo-
10 sitifs indicateurs, comme fils, films, etc ... bien connus de l'homme de l'art, dans les structures de la présente invention.

REVENDEICATIONS

- 1 - Stratifié résistant aux chocs, caractérisé en ce qu'il comprend plusieurs couches recevant le choc, choisies dans le groupe constitué par des polycarbonates, des verres, et des matériaux résineux solides, et une feuille arrière de polycarbonate du côté opposé à celui qui reçoit le choc, la feuille de polycarbonate étant revêtue, du côté opposé à celui qui reçoit le choc, d'un revêtement résistant aux rayures plus dur et plus fragile que la feuille de polycarbonate sous-jacente, une couche intermédiaire relativement moins fragile et moins dure que le revêtement résistant aux rayures étant placée entre la feuille arrière de polycarbonate et le revêtement résistant aux rayures, les couches étant liées entre elles par un adhésif compatible.
- 2 - Stratifié selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche intermédiaire est constituée par un polymère acrylique thermoplastique.
- 3 - Stratifié selon la revendication 2, caractérisé en ce que le polymère acrylique thermoplastique est le poly(méthacrylate de méthyle).
- 4 - Stratifié selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche intermédiaire est constituée par une matière acrylique thermodurcie.
- 5 - Stratifié selon la revendication 1, 2 ou 4, caractérisé en ce que le revêtement résistant aux rayures est un revêtement à base de mélamine.
- 6 - Stratifié selon la revendication 1, 2 ou 4, caractérisé en ce que le revêtement résistant aux rayures est constitué par un polyorganosiloxane thermodurci.
- 7 - Stratifié selon la revendication 1, 2 ou 4, caractérisé en ce que le revêtement résistant aux rayures superficielles est constitué par un polyorganosiloxane thermodurci renfermant une charge de silice colloïdale.
- 8 - Stratifié selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau résineux solide est un polycarbonate.
- 9 - Stratifié selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau résineux solide est une matière acrylique.
- 10 - Stratifié selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'adhésif compatible est un copolymère polysiloxane-

polycarbonate préparé en faisant réagir (a) un polydiorganosiloxane à terminaisons halogène composé d'environ 5 à 200 motifs diorganosiloxy chimiquement combinés, essentiellement constitués de motifs dialkylsiloxy reliés les uns aux autres par des liaisons silicium-oxygène-silicium, deux radicals organo étant fixés à chacun des atomes de silicium par une liaison silicium carbone, et (b) un diphénol répondant à la formule:

10



15

dans laquelle Z est choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène, les radicaux alkyles inférieurs, les halogènes, et leurs combinaisons, et R est choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène, les radicaux hydrocarbonés et halogénés, et en phosgénant le produit de réaction purifié.