



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 11 302 T2** 2007.04.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 357 145 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 11 302.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 010 294.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **21.05.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.10.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **10.05.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.04.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 5/00** (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2002119243 22.04.2002 JP

(73) Patentinhaber:
**Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Tokio/Tokyo,
JP; Ipposha Oil Industries Co. Ltd., Ono, Hyogo,
JP**

(74) Vertreter:
HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:
**Yamamoto, Takaichi, Ono-city, Hyogo 675-1301,
JP; Kimura, Takeshi, Ono-city, Hyogo 675-1301,
JP; Sugimori, Seiji, Ono-city, Hyogo 675-1301, JP**

(54) Bezeichnung: **Transparenter Harzschichtstoff und damit versehener Formkörper**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1) GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein transparentes Harzlaminat und einen Formartikel, umfassend dasselbe und insbesondere ein transparentes Harzlaminat mit guter Haftung zwischen jeder Harzschicht, das im Hinblick auf eine Wetterbeständigkeit ausgezeichnet ist, ebenso wie eine Abriebfestigkeit, Wärmefestigkeit und Wasserfestigkeit, umfassend ein Polycarbonatharzbasismaterial/Acrylharzschicht/gehärtete Schicht und einen Formartikel, umfassend dasselbe. Das transparente Harzlaminat und der Formartikel sind auf die Gebiete von Fenstern, Sonnendächern und Lampenabdeckungen für Autos, transparente Dächer und Mansardenfenster, wie in Gewächshäusern, schalldichte Wände, Anzeigetafeln, Vordertafeln automatischer Verkaufsmaschinen, Carports, optische Materialien, wie Brillenlinsen und Kameralinsen, Schutzabdeckungen für eine Anzeige von LCD und EL und Membranen, die gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit abriegeln, anwendbar.

2) STAND DER TECHNIK

[0002] Transparente organische Kunststoffmaterialien, insbesondere ein Polycarbonatharz, sind auf verschiedene Verwendungen als optische Materialien anwendbar, und zwar aufgrund ihrer ausgezeichneten Schlagzähigkeit, Dimensionsstabilität, Formfähigkeit und selbstauslöschenden Feuereigenschaften und haben eine hohe Wärmeverformungstemperatur. Sie können jedoch zu einem Problem führen, das die Transparenz als besonders wichtige Eigenschaft eines transparenten Materials negativ beeinflusst ist, da die Oberflächenhärte niedrig und die Abriebfestigkeit gering ist.

[0003] Weiterhin sind andere transparente Kunststoffmaterialien, z.B. Polymethylmethacrylat, Polystyrol und Polyvinylchlorid auf verschiedene Verwendungen anwendbar, da sie im Hinblick auf die Transparenz ausgezeichnet leichtgewichtig, einfach formbar und ausgezeichnet im Hinblick auf ihre Schlagzähigkeit sind. Formartikel, die auch von diesen Materialien erhalten werden, führen jedoch zu Problemen, dass die Abriebfestigkeit, chemische Festigkeit und Lösungsmittelfestigkeit schlechter sind als bei anderen Materialien und ihre Oberflächen werden einfach beschädigt.

[0004] Um die oben erwähnten Probleme zu lösen, wurde ein Polyorganosiloxanharz als Beschichtung zur Verbesserung der Oberflächenhärte und der Abriebfestigkeit von Kunststoffformartikeln, wie z.B. ein Polycarbonatharz und ein Acrylharz verwendet (japanische Patente Kokai (Offenlegung) Nr. 2-182764, 8-230127, 9-174783, 55-59929 und 58-107316).

[0005] Die US-A-5409778 offenbart ein transparentes Harzlaminat, umfassend eine Polycarbonatbasischicht, eine Acrylschicht, umfassend ein UV-Absorptionsmittel, beschichtet auf eine Oberfläche des Polycarbonats und eine gehärtete Schicht, umfassend Polyorganosiloxan mit einem UV-Absorptionsmittel auf der Acrylschicht.

[0006] Wenn transparente Kunststoffe, die mit einem Polyorganosiloxanharz beschichtet sind, jedoch für Anwendungen im Freien verwendet werden, z.B. bei Fenstern, Sonnendächern und Lampenabdeckungen für Autos und andere Gefährte, für transparente Dächer und Mansardenfenster, wie z.B. in Gewächshäusern, bei Brillenlinsen und Kameralinsen, sind jedoch die Beschichtungen für Leistungen, die den schwierigen Umgebungen im Freien, wie z.B. Sonnenlicht, Regen, Feuchtigkeit, Temperaturunterschieden zwischen hohen und niedrigen Temperaturen widerstehen können in der gegenwärtigen Situation noch nicht ausreichend.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die oben erwähnten Probleme im Stand der Technik zu lösen und ein transparentes Harzlaminat mit guter Haftung zwischen jeder Harzschicht, einer ausgezeichneten Wetterfestigkeit, Abriebfestigkeit, Wärmefestigkeit und Wasserfestigkeit und einen Formartikel, umfassend dasselbe, bereitzustellen.

[0008] Als Ergebnis, um die oben erwähnten Probleme im Stand der Technik zu lösen, haben die Erfinder festgestellt, dass ein transparentes Harzlaminat und ein Formartikel, umfassend dasselbe mit guter Haftung zwischen jeder Harzschicht, ausgezeichneter Wetter-, Abrieb-, Wärme- und Wasserfestigkeit und ein Formartikel, umfassend dasselbe, erhalten werden können, indem ein Harzlaminat verwendet wird, umfassend eine

Acrylharzschicht, umfassend ein Ultraviolettabsorptionsmittel, geschichtet auf mindestens eine Oberfläche eines Polycarbonatharz-Basismaterial und eine gehärtete Schicht, gebildet durch Beschichtung einer Zusammensetzung, umfassend Polyorganosiloxan und ein spezifisches Ultraviolettabsorptionsmittel, worin ein Unterschied des linearen Expansionskoeffizienten zwischen jeder Harzschicht gering gemacht wird und haben die vorliegende Erfindung vervollständigt.

[0009] D.h., die vorliegende Erfindung stellt ein transparentes Harzlaminat bereit, umfassend ein Polycarbonatharz-Basismaterial, eine Acrylharzschicht, umfassend ein Ultraviolettabsorbens, laminiert auf mindestens eine Oberfläche des Polycarbonatharz-Basismaterials, und eine gehärtete Schicht, gebildet durch Beschichten einer Zusammensetzung, umfassend Polyorganosiloxan und ein siliconhaltiges Polymer-Ultraviolettabsorbens, auf die Acrylharzschicht und dann Aushärten, wobei das Acrylharz in der Acrylharzschicht ein Copolymer von Methylmethacrylat und einem Acrylat ist, enthaltend mindestens 80 mol-% einer monomeren Methylmethacrylatstruktureinheit von den Gesamtmonomeren aller Struktureinheiten, und wobei die Acrylharzschicht eine Dicke von 3 bis 80 µm aufweist, erhältlich durch Laminieren der Acrylharzschicht auf das Polycarbonatharz-Basismaterial durch Coextrusionsformen.

[0010] Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung einen Formartikel für Fensterglas und ein Sonnendach eines Autos bereit, erhalten durch Insertion des oben beschriebenen transparenten Harzlamينات in eine Form einer Spritzgussmaschine und Einspritzen eines anderen Polycarbonatharzes in die Polycarbonatharz-Basismaterialseite und dann Spritzgussformen für eine Integration.

[0011] Die vorliegende Erfindung stellt einen Formartikel für Fensterglas und ein Sonnendach eines Autos bereit, erhalten durch Biegen des oben erwähnten transparenten Harzlamينات.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0012] Die vorliegende Erfindung wird im Detail unten beschrieben.

[0013] Das transparente Harzlaminat umfasst Polycarbonatharz-Basismaterial/Acrylharzschicht/gehärtete Schicht.

[0014] Es wird bevorzugt, dass das Polycarbonatharz-Basismaterial ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht von 24.000 bis 53.000 aufweist. In dem oben erwähnten Bereich des gewichtsgemittelten Molekulargewichts liegt der lineare Expansionskoeffizient im Bereich von $6 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ bis $8 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$. Je höher das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des Polycarbonatharzes desto größer der lineare Expansionskoeffizient des Polycarbonatharzes.

[0015] Die Form des Polycarbonatharzmaterials ist ein Formartikel, ein Film, ein Blatt oder ein Brett.

[0016] Die gehärtete Schicht wird gebildet durch Beschichtung einer Zusammensetzung, umfassend ein siliconhaltiges Polyorganosiloxan und ein Polymer-ultraviolettes (hiernach "UV") Absorptionsmittel auf das Acrylharz.

[0017] Es wird bevorzugt, dass das Polyorganosiloxan ein Hydrolysat und/oder ein teilweise kondensiertes Produkt ist, erhalten durch Hydrolyse und Kondensation von Organosilan, dargestellt durch die allgemeine Formel $\text{R}^1_n\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-n}$, worin n eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist und dass es vom wärmehärtenden Typ ist.

[0018] R^1 in dem Organosilan ist eine organische Gruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. Beispiele für R^1 beinhalten Alkylgruppen, wie z.B. Methylgruppe, Ethylgruppe, n-Propylgruppe, n-Butylgruppe, i-Butylgruppe, sec-Butylgruppe, n-Hexylgruppe und n-Heptylgruppe, γ -Chlorpropylgruppe, Vinylgruppe, 3,3,3-Trifluorpropylgruppe, Glycidoxypropylgruppe, γ -Methacryloxypropylgruppe, γ -Mercaptopropylgruppe, Phenylgruppe und 3,4-Epoxycyclohexylethylgruppe. R^2 in dem Organosilan ist eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Acylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispiele für R^2 beinhalten Methylgruppe, Ethylgruppe, n-Propylgruppe, n-Butylgruppe, i-Butylgruppe, sec-Butylgruppe, tert-Butylgruppe, Acetylgruppe, Propionylgruppe und Butyrylgruppe.

[0019] Beispiele für das Organosilan beinhalten Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, n-Propyltrimethoxysilan, n-Propyltriethoxysilan, i-Propyltrimethoxysilan, i-Propyltriethoxysilan, γ -Chlorpropyltrimethoxysilan, γ -Chlorpropylethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, 3,3,3-Trifluorpropyltrimethoxysilan, 3,3,3-Trifluorpropyltriethoxysilan, γ -Gly-

cidoxypropyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltriethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltriethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -Mercaptopropyltriethoxysilan, Prepyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, 3,4-Epoxy cyclohexylethyltrimethoxysilan, 3,4-Epoxy cyclohexylethyltriethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Diethyldimethoxysilan, Diethyldiethoxysilan, Di-n-propyldimethoxysilan, Di-n-propyldiethoxysilan, Di-i-propyldimethoxysilan, Di-i-propyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan und Diphenyldiethoxysilan, unter diesen werden Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan und Dimethyldiethoxysilan bevorzugt.

[0020] Das Organosilan kann allein oder in Kombination von zwei oder mehr Arten verwendet werden. Weiterhin sind vorzugsweise 40 Mol% oder mehr und noch bevorzugter 50 mol% oder mehr des oben erwähnten Organosilans $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR}^2)_3$.

[0021] Die Organosilane werden mit einer vorgeschriebenen Menge Wasser hydrolysiert und kondensiert, um die Oligomere zu verändern. Das Organosilanmonomer ist ungefähr verbraucht und liegt im Reaktionssystem nicht vor. Dann lässt man die Reaktion weiter fortschreiten, um ein Polyorganosiloxan zu erzeugen, das im wesentlichen kein Monomer und Dimer enthält und 65 Gew.% oder mehr Hexamer oder höhere Oligomere enthält und einen zahlengemittelten Polymerisationsgrad von 8 bis 30 aufweist.

[0022] Wenn das durch die Reaktion so erhaltene Polyorganosiloxan im wesentlichen weder Monomer noch Dimer enthält und 65 Gew.% oder mehr Hexamer oder höhere Oligomere und einen zahlgemittelten Polymerisationsgrad von 8 bis 30 aufweist, liegt der lineare Expansionskoeffizient der gehärteten Schicht, gebildet durch Aushärten des Polyorganosiloxans, mit dem zahlengemittelten Polymerisationsgrad im Bereich von $7 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ bis $15 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$. In dem Bereich von 65 Gew.% oder mehr von Hexamer oder höhere Oligomere und einem zahlengemittelten Polymerisationsgrad von 8 bis 30 ist je größer der Gehalt an Hexamer oder höheren Oligomeren oder der zahlengemittelte Polymerisationsgrad, desto größer der lineare Expansionskoeffizient des Polyorganosiloxans. Es ist möglich, den Unterschied des linearen Expansionskoeffizienten zwischen der Acrylharzschicht und der gehärteten Schicht gering einzustellen, um dem Bereich des linearen Expansionskoeffizienten der vorliegenden Erfindung zu entsprechen, wobei das oben betrachtete Mittel in die Betrachtung mit einbezogen wird.

[0023] In der oben erwähnten Reaktion liegt die Reaktionstemperatur in der Regel bei 25 bis 70°C , vorzugsweise 30 bis 60°C und noch bevorzugter 30 bis 50°C . Die Nachreaktion schreitet graduell voran. Wenn die Reaktionstemperatur unterhalb von 25°C liegt wird dies nicht bevorzugt, da es lange Zeit benötigt, um die beabsichtigten Oligomerbestandteile zu erhalten, während oberhalb von 70°C nicht bevorzugt wird, da manchmal eine Vernetzungsreaktion auftritt.

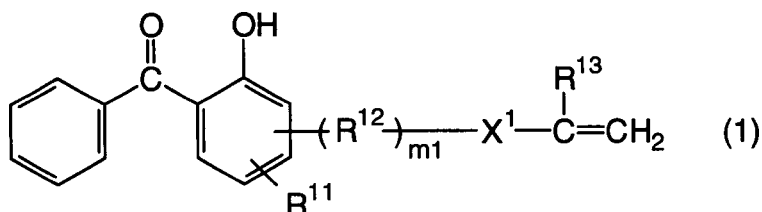
[0024] Die Hydrolyse des Organosilans um das Polyorganosiloxan, das in der vorliegenden Erfindung verwendet werden soll, zu erhalten, kann durch konventionelle Verfahren durchgeführt werden. Es wird bevorzugt dies in Gegenwart von Wasser, enthaltend einen sauren hydrolysierbaren Katalysator, durchzuführen. Der Katalysator für die oben erwähnte Hydrolyse kann aus bekannten Katalysatoren gewählt werden, um eine Säure eines pHs von 2 bis 5 anzugeben. Z.B. wird es bevorzugt, ein saures Hydrogenhalogenid, eine Carbonsäure und Sulfonsäure, saure oder schwach saure anorganische Salze oder feste Säuren, so wie ein Ionenaustauschharz zu verwenden.

[0025] Beispiele für den Katalysator für die Hydrolyse beinhalten anorganische Säure, beinhaltend typischerweise Hydrogenfluorid, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, organische Säuren, wie z.B. Essigsäure und Maleinsäure, Methylsulfonsäure und ein Kationenaustauschharz mit einer Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppe auf der Oberfläche. Die Menge des Katalysators für die Hydrolyse kann in geeigneter Weise abhängig von den verschiedenen Verwendungen eingestellt werden. In der vorliegenden Erfindung wird es bevorzugt, dass sie im Bereich von 0,001 bis 5 mol% Alkoxysilan liegt.

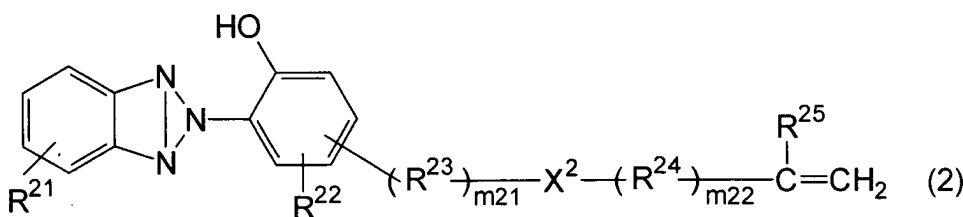
[0026] Eine Pufferlösung, um den pH einzustellen, beinhaltend Kombinationen aus sauren und basischen Verbindungen, wie z.B. eine Kombination aus Essigsäure und Natriumacetat und eine Kombination aus Dinatriumhydrogenphosphat und Citronensäure, ein Dispersionslösungsmittel oder ein organisches Harz, ein Pigment, ein Farbstoff, ein Nivellierungsmittel, ein UV-Absorptionsmittel und ein Konservierungsstabilisator zur Bereitstellung ausgezeichneter Beschichtungsleistungen können in geeigneter Weise zugefügt werden.

[0027] In der Zusammensetzung, umfassend Polyorganosiloxan gemäß der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein siliconhaltiges Polymer-UV-Absorptionsmittel enthalten. Das siliconhaltige Polymer-UV-Absorptionsmittel ist ein Polymer, erhalten von (A) mindestens einem UV-absorbierenden Monomer, gewählt aus der Grup-

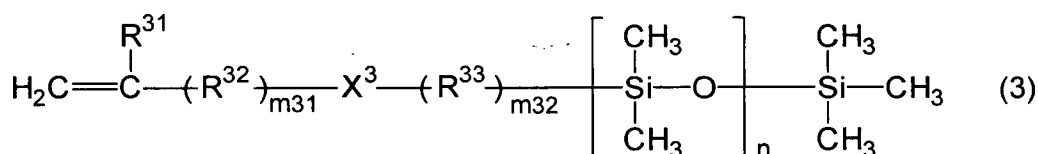
pe, bestehend aus Benzophenon-UV-absorbierenden Monomeren, dargestellt durch die folgende Formel (1) und Benzotriazol-UV-absorbierenden Monomeren, dargestellt durch die folgende Formel (2), (B) einem Siliconmakromer, dargestellt durch die folgende Formel (3), (C) einem funktionalen gruppenhaltigen copolymerisierbaren Vinylmonomer und (D) einer funktionalen Gruppen nicht-haltigen copolymerisierbaren Vinylverbindung und hat ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht von 10.000 bis 100.000:



worin R^{11} ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist; R^{12} ist eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Oxyalkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und m_1 ist 0 oder 1; R^{13} ist ein Wasserstoffatom oder eine Niederalkylgruppe und X^1 ist eine Esterbindung, eine Amidbindung, eine Etherbindung oder eine Urethanbindung;



worin R^{21} ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Methylgruppe ist; R^{22} ist ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenwasserstoffatomen; R^{23} ist eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Oxyalkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und m_{21} ist 0 oder 1; R^{24} ist eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkylgruppe mit einer Aminogruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkylgruppe mit einer Hydroxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und m_{22} ist 0 oder 1; R^{25} ist ein Wasserstoffatom oder eine Niederalkylgruppe und X^2 ist eine Esterbindung, eine Amidbindung, eine Etherbindung oder eine Urethanbindung;



worin R^{31} ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist; R^{32} ist eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Oxyalkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und m_{31} ist 0 oder 1; R^{33} ist eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkylgruppe mit einer Aminogruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Alkylgruppe mit einer Hydroxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und m_{32} ist 0 oder 1 und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 200 und X^3 ist eine Esterbindung oder eine Amidbindung.

[0028] In der vorliegenden Erfindung es bevorzugt, dass ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht von (B) dem Siliconmakromer 200 bis 10.000 ist.

[0029] In der vorliegenden Erfindung liegt jeder Anteil von (A) dem ultraviolett-absorbierenden Monomer, (B) dem Siliconmakromer, (C) dem funktionalen gruppenhaltigen copolymerisierbaren Vinylmonomer und (D) der funktionalen Gruppen nicht-haltigen copolymerisierbaren Vinylverbindung zur Gesamtmenge der Bestandteile (A), (B), (C) und (D) vorzugsweise bei (A)/(B)/(C)/(D) = 5 bis 50/5 bis 60/50 bis 80/5 bis 20 (Gew.%) und noch bevorzugter bei 10 bis 30/10 bis 30/60 bis 70/10 bis 15 (Gew.%).

[0030] Beispiele für die Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (R^{11}) in der Formel (1) beinhalten Methylgruppe, Ethylgruppe, Propylgruppe, Isopropylgruppe, Butylgruppe, s-Butylgruppe, t-Butylgruppe, Pentylgruppe und Hexylgruppe, worunter eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bevorzugt wird und eine Alkylgruppe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen noch mehr bevorzugt wird. Beispiele für eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (R^{11}) beinhalten Methoxygruppe, Ethoxygruppe, Propoxygruppe und Butoxygruppe worunter eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bevorzugt wird und eine Alkoxygruppe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen wird noch mehr bevorzugt.

[0031] R¹¹ kann in jeder Position eines Hydroxylgruppensubstituierten Benzolrings substituiert sein. Die bevorzugte Substitutionsposition ist die 3- oder 5-Stelle.

[0032] Beispiele für eine Alkylengruppe bis 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (R¹², R²³) in Formel (1) und/oder Formel (2) beinhalten Methylengruppe, Ethylengruppe, Trimethylengruppe, Propylengruppe, Tetramethylengruppe, Pentamethylengruppe, Hexamethylengruppe, Octamethylengruppe und Decamethylengruppe, worunter eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bevorzugt wird und eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen noch mehr bevorzugt wird. Beispiele für eine Oxyalkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (R¹², R²³) beinhalten Oxymethylengruppe, Oxyethylengruppe und Oxypropylengruppe.

[0033] R¹² kann an jeder Position eines Hydroxylgruppensubstituierten Benzolrings substituiert werden. Bevorzugte Substitutionsposition von R¹² ist die 4- oder 5-Stelle und noch bevorzugter die 4-Stelle.

[0034] R²³ kann an jeder Position eines Hydroxylgruppensubstituierten Benzolrings substituiert sein. Die bevorzugte Substitutionsposition von R²³ ist die 5-Stelle.

[0035] Beispiele für die Niederalkylgruppe (R¹³ und R²⁵) beinhalten eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

[0036] Beispiele für das Halogenatom (R²¹) beinhalten ein Fluoratom, ein Chloratom und ein Bromatom, worunter ein Chloratom bevorzugt wird. Wenn R²¹ ein Halogenatom oder eine Methylgruppe ist, kann R²¹ an jeder Position des Benzolrings substituiert sein. Bevorzugt ist R²¹ ein Wasserstoffatom.

[0037] In einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (R²²) wird eine Alkylgruppe bevorzugt. Beispiele für eine solche Alkylgruppe beinhalten die oben beispielhaft genannte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. R²² kann an irgendeiner Position eines Hydroxylgruppen-substituierten Benzolrings substituiert sein. Die bevorzugte Substitutionsposition von R²² ist die 3-Stelle.

[0038] Beispiele für eine Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (R²⁴) beinhalten die oben beispielhaft genannte Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, unter denen eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bevorzugt und eine Alkylengruppe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen noch mehr bevorzugt wird. Beispiele für eine Alkylengruppe mit einer Aminogruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkylengruppe mit einer Hydroxylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen beinhalten die oben beispielhaft erwähnte Alkylengruppe mit einer Aminogruppe oder einer Hydroxylgruppe.

[0039] Beispiele für X¹ und X² beinhalten -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-, -O-, -NHCOO- und -COONH-.

[0040] m¹, m²¹ und m²² sind 0 oder 1. Wenn beispielsweise m¹ 0 ist, bedeutet X¹ eine Bindung direkt an einen Hydroxylgruppensubstituierten Benzolring und nicht durch R¹². D.h., wenn m¹, m²¹ oder m²² 0 ist, liegt R¹¹, R²³ oder R²⁴ nicht vor. Wenn m¹, m²¹ oder m²² 1 ist, liegt R¹¹, R²³ oder R²⁴ vor. Wenn beispielsweise m¹ 1 ist, bedeutet X¹ eine Bindung an R¹².

[0041] Beispiele für das Benzophenon-UV-absorbierende Monomer, dargestellt durch die oben erwähnte Formel (1), beinhalten 2-Hydroxy-4-acryloyloxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methacryloyloxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-(2-acryloyloxy)ethoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-(2-methacryloyloxy)ethoxybenzophenon und 2-Hydroxy-4-(2-methyl-2-acryloyloxy)ethoxybenzophenon.

[0042] Beispiele für die Benzotriazol-UV-absorbierenden Monomere, dargestellt durch die oben erwähnte Formel (2), beinhalten 2-[2'-Hydroxy-5'-(methacryloyloxy)phenyl]benzotriazol, 2-[2'-Hydroxy-5'-(acryloyloxy)phenyl]benzotriazol, 2-[2'-Hydroxy-3'-t-butyl-5'-(methacryloyloxy)phenyl]benzotriazol, 2-[2'-Hydroxy-3'-methyl-5'-(acryloyloxy)phenyl]benzotriazol, 2-[2'-Hydroxy-5'-(methacryloyloxypropyl)-5-chlor]benzotriazol, 2-[2'-Hydroxy-5'-(methacryloyloxyethyl)phenyl]benzotriazol, 2-[2'-Hydroxy-5'-(acryloyloxyethyl)phenyl]benzotriazol, 2-[2'-Hydroxy-3'-t-butyl-5'-(methacryloyloxyethyl)phenyl]benzotriazol, 2-[2'-Hydroxy-3'-methyl-5'-(acryloyloxyethyl)phenyl]benzotriazol, 2-[2'-Hydroxy-5'-(acryloyloxybutyl)phenyl]-5-methylbenzotriazol und [2-Hydroxy-3-t-butyl-5-(acryloyloxyethoxycarbonyl)ethyl]phenyl]benzotriazol.

(A) Das UV-absorbierende Monomer kann durch Umsetzen einer UV-absorbierenden Verbindung mit einer funktionalen Gruppe (Gruppen), wie z.B. einer Hydroxylgruppe, Carboxylgruppe und einer Aminogruppe, mit einem 2-Hydroxybenzophenon-Grundgerüst oder 2-Hydroxybenzotriazol-Grundgerüst mit einer copolymerisierbaren Vinylverbindung, wie z.B. Acrylsäure und Methacrylsäure zur Bildung einer Bindung (Bindungen), wie z.B. einer Esterbindung, einer Amidbindung, einer Etherbindung und einer Urethanbindung her-

gestellt werden.

(B) Das Siliconmakromer ist eine Siliconbestandteil-haltige Vinylverbindung, dargestellt durch die Formel (3). Beispiele für eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (R^{32}) oder eine Oxyalkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (R^{32}) in der Formel (3) beinhalten die oben beispielhaft genannte Alkylen- oder Oxyalkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

[0043] Beispiele für eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (R^{33}) beinhalten die oben beispielhaft genannte Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, unter denen eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bevorzugt und eine Alkylengruppe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen noch mehr bevorzugt wird. Beispiele für eine Alkylengruppe mit einer Aminogruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einer Alkylengruppe mit einer Hydroxylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen beinhalten die oben beispielhaft genannte Aminogruppe- oder Hydroxylgruppen-substituierte Alkylengruppe.

[0044] m^{31} und m^{32} sind 0 oder 1. n ist eine ganze Zahl von 1 bis 200, die eine sich wiederholende Zahl von Siliconbestandteilen oder ihren Polymerisationsgrad anzeigt.

[0045] Beispiele für X^3 beinhalten $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{NHCO}-$ und $-\text{CONH}$.

[0046] Beispiele für das (B) Siliconmakromer beinhalten 1-(3-Methacryloxypropyl)polydimethylsiloxan, 3-Methacryloxypropylpolydimethylsiloxan und Polydimethylsiloxanmethacrylamid. Beispiele für kommerzielle (B) Siliconmakromere beinhalten die Marken "Sailaprene FM-0721" und "Sailaprene FM-0725", jeweils hergestellt von Chisso Corporation in Japan.

[0047] Das Verfahren zur Herstellung von (B) dem Siliconmakromer ist nicht begrenzt. Z.B. kann das (B) Siliconmakromer hergestellt werden durch eine Veresterungsreaktion von 1-(3-Hydroxypropyl)polydimethylsiloxan und Acrylsäure oder Methacrylsäure oder durch Umsetzung von 2-Hydroxyethylacrylat und 1-(3-Glycidoxypropyl)polydimethylsiloxan.

[0048] Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht von (B) dem Siliconmakromer ist nicht begrenzt. Es wird im Hinblick auf die Kompatibilität des siliconhaltigen Polymer-UV-Absorptionsmittels mit einem Harz bevorzugt, dass es bei 200 bis 10.000 liegt. Daher wird es bevorzugt, dass n der Formel (3) ungefähr 1 bis 130 ist. Es wird noch mehr bevorzugt, dass das gewichtsgemittelte durchschnittliche Molekulargewicht von (B) dem Siliconmakromer 500 bis 5.000 ist.

[0049] Das (B) Siliconmakromer kann allein oder als Kombination von zwei oder mehr Arten verwendet werden.

[0050] Das (C) funktionale gruppenhaltige copolymerisierbare Vinylmonomer bedeutet eine Vinylverbindung mit einer funktionalen Gruppe (Gruppen), wie z.B. einer Carboxylgruppe und einer Hydroxylgruppe. Die (C) funktionale gruppenhaltige copolymerisierbare Vinylverbindung ist nicht begrenzt und Beispiele beinhalten Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat und Diethylenglycolmonomethacrylat und kann allein oder als Kombination von zwei oder mehr Arten verwendet werden.

[0051] Die (D) funktionale Gruppen nicht-enthaltende copolymerisierbare Vinylverbindung bedeutet eine Vinylverbindung ohne funktionale Gruppen, wie z.B. Carboxyl- und Hydroxylgruppen. In der vorliegenden Erfindung ist eine copolymerisierbare Vinylverbindung mit einer funktionalen Gruppe (Gruppen) in der copolymerisierbaren Vinylverbindung in (C) dem funktionalen gruppenhaltigen copolymerisierbaren Vinylmonomer beinhaltet und eine copolymerisierbare Vinylverbindung ohne funktionale Gruppen ist in (D) der funktionalen Gruppen nicht-enthaltenden copolymerisierbaren Vinylverbindung beinhaltet. Die (D) funktionale Gruppen nicht-enthaltende copolymerisierbare Vinylverbindung kann allein oder als Kombination von zwei oder mehr Arten verwendet werden.

[0052] Die (D) funktionale Gruppen nicht-enthaltende Verbindung ist nicht begrenzt und Beispiele beinhalten Acrylat, Methacrylat, Alkylvinylether, Alkylvinylester und Styrol.

[0053] Im Detail beinhalten Beispiele für Acrylat oder Methacrylat C_{1-18} -Alkylacrylate, wie z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Octylacrylat, Laurylacrylat und Stearylacrylat und C_{1-18} -Alkylmethacrylate, wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat.

[0054] Beispiele für den Alkylvinylether beinhalten C₁₋₁₈-Alkylvinylether, wie z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether und Stearylvinylether. Beispiele für den Alkylvinylester beinhalten C₁₋₁₈-Alkylvinylester, wie z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat.

[0055] Das siliconhaltige Polymer-UV-Absorptionsmittel kann durch konventionelle Polymerisationsverfahren hergestellt werden, wie z.B. ein Lösungspolymerisationsverfahren, ein Suspensionspolymerisationsverfahren und ein Emulsionspolymerisationsverfahren. Wenn es beispielsweise durch ein Lösungspolymerisationsverfahren hergestellt wird, werden die Monomerbestandteile von (A) dem UV-absorbierenden Monomer, (B) dem Siliconmakromer, (C) dem funktionalen gruppen-haltigen copolymerisierbaren Vinylmonomer und (C) der funktionalen Gruppen nicht-enthaltenen copolymerisierbaren Vinylverbindung zu einem organischen Lösungsmittel (Lösungsmitteln) zugefügt und die Polymerisation wird in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators durchgeführt. Der Polymerisationsinitiator ist nicht begrenzt.

[0056] Der Gehalt des siliconhaltigen Polymer-UV-Absorptionsmittels zu Polyorganosiloxan in der Zusammensetzung liegt bei 0,5 bis 10 Gew.% und vorzugsweise 1 bis 5 Gew.% und noch bevorzugter 3 bis 5 Gew.%. Ein Gehalt im oben erwähnten Bereich übt keinen Einfluss auf den linearen Expansionskoeffizienten der gehärteten Schicht aus.

[0057] Das Dispersionslösungsmittel kann in einem Bereich verwendet werden, so dass es die vorteilhaften Wirkungen der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt. Als Dispersionslösungsmittel wird es bevorzugt Wasser, niedere Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol und Isobutanol oder Ketone, wie z.B. Methylethylketon und Diacetylketon zu verwenden. Um die oben erwähnten vorteilhaften Wirkungen des Lösungsmittels in der vorliegenden Erfindung zu entwickeln wird es bevorzugt, einen Wassergehalt in der Zusammensetzung bei 15% oder darunter zu erhalten. Wenn er oberhalb von 15% liegt, verschlechtert sich die Stabilität der Silanolgruppe, da Wasser selektiv an die Silanolgruppe koordiniert ist.

[0058] Die Konservierungstemperatur der Zusammensetzung, umfassend das Polyorganosiloxan, das hier erhalten wird, liegt in der Regel bei 25°C oder weniger, vorzugsweise 15°C oder weniger und noch bevorzugter 5°C oder weniger. Wenn sie oberhalb von 25°C liegt wird dies nicht bevorzugt, da eine Hydrolyse- und Kondensationsreaktion bei Langzeitkonservierung graduell fortschreitet.

[0059] Bekannte Härtekatalysatoren, Metalloxide und andere Additive können in geeigneter Weise bei der Bildung eines gehärteten Films mit der Zusammensetzung umfassend das Polyorganosiloxan der vorliegenden Erfindung zugefügt werden, um die Härte und Abriebfestigkeit des gehärteten Films zu verbessern und optische Funktionen, wie z.B. einen hohen Brechungsindex bereitzustellen.

[0060] Beispiele für Härtungskatalysatoren beinhalten basische Verbindungen, wie z.B. Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumethylat, Natriumacetat, Kaliumacetat, Natriumformat, Kaliumformat, n-Hexylamin, Kaliumpropionat, Tributylamin und Diazabicycloundecen, Metallverbindungen wie z.B. Tetraisopropyltitanat, Tetrabutyltitanat, Aluminiumtriisobutoxid, Aluminiumtriisopropoxid, γ -Aminopropyltrimethoxysilan, Aluminiumacetylacetonataluminiumperchlorat, Aluminiumchlorid, Cobaltoctylat, Cobaltacetylacetonat, Eisenacetylacetonat, Zinnacetylacetonat und Dibutoxyzinnoctylat, saure Verbindungen, wie z.B. p-Toluolsulfonat und Trichloracetat. Es wird bevorzugt, dass die Menge des Härtungskatalysators 0,01 bis 10 Gew.-Teile zu 100 Gew.-Teilen der Zusammensetzung, umfassend das Polyorganosiloxan beträgt.

[0061] Beispiele für das Metalloxid beinhalten Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titaniumdioxid, Ceriumoxid, Zinnoxid, Zirconiumoxid, Antimonoxid und Eisenoxid. Insbesondere, wenn sie als Aushärtebeschichtung mit beabsichtigter Abriebfestigkeit verwendet wird, wird kolloidales Siliciumdioxid (Silicasol) bevorzugt. Wenn Metalloxid als Härtebeschichtung verwendet wird, liegt die Menge bei 5 bis 500 Gew.-Teilen und vorzugsweise 10 bis 200 Gew.-Teilen zu 100 Gew.-Teilen des Polyorganosiloxanharzes. Die Kondensationsreaktion kann in Gegenwart eines Metalloxids durchgeführt werden oder kann nach der Kondensationsreaktion zugefügt werden.

[0062] Die Beschichtungsverfahren der Zusammensetzung, umfassend Polyorganosiloxan, beinhalten ein Bürsten, Walzen, Eintauchen, Flussbeschichtung, Sprühen, Walzenbeschichtung, Flussbeschichter, Zentrifugenbeschichter, Ultraschallbeschichter, Siebverfahren, elektrolytisches Ablagerungsverfahren und Dampfablagerungsverfahren, abhängig von dem Zweck.

[0063] Die zwischen dem Polycarbonatharz-Basismaterial und der gehärteten Schicht der Zusammensetzung positionierte Acrylharzschicht, umfassend Polyorganosiloxan, wird im Detail unten beschrieben werden.

[0064] Das Acrylharz in der Acrylharzschicht enthält 80 mol% oder mehr vorzugsweise 80 bis 99 mol% eines Monomers der Methylmethacrylatstruktureinheit zu den gesamten Monomeren aller Struktureinheiten und hat vorzugsweise ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht von 70.000 bis 150.000. Wenn das Acrylharz ein Homopolymer von Methylmethacrylat ist, ist seine Wärmestabilität schlecht. In dem oben erwähnten Bereich der Struktureinheitsmenge von Methylmethacrylat und gewichtsgemitteltem Molekulargewicht, liegt der lineare Expansionskoeffizient im Bereich von $5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ bis $9 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$. Je größer die Struktureinheitsmonomermenge von Methylmethacrylat desto kleiner der lineare Expansionskoeffizient der Acrylharzschicht. Es ist möglich sowohl den Unterschied des linearen Expansionskoeffizienten zwischen dem Polycarbonatharz-Basismaterial und der Acrylharzschicht als auch den Unterschied des linearen Expansionskoeffizienten zwischen der gehärteten Schicht und der Acrylharzschicht gering zu machen und ihn in dem Bereich der vorliegenden Erfindung zu halten, unter Einbezug der Struktureinheitsmonomermenge von Methylmethacrylat im Acrylharz und dem gewichtsgemittelten Molekulargewicht.

[0065] Das Acrylharz umfasst die Methylmethacrylateinheit als Hauptbestandteil und das Acrylharz ist vorzugsweise ein Copolymer von Methylmethacrylat mit Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylacrylat. Ein Polycarbonatharz und ein Acrylharz werden durch Koextrusion geformt. Die Wärmedeformationstemperatur liegt bei 90°C oder mehr, vorzugsweise 95°C oder mehr und besonders bevorzugt 100°C oder mehr, da wenn sich die Wärmefestigkeit eines Acrylharzes verschlechtert Probleme, wie ein Versengen und ein Wärmezerfall während des Koextrusionsformens ausgelöst werden.

[0066] Das Verfahren zur Erzeugung eines Acrylharzes wird allgemein im wesentlichen in Verfahren für ein Emulsionspolymerisationsverfahren, ein Suspensionspolymerisationsverfahren und ein homogenes Polymerisationsverfahren klassifiziert. Es wird bevorzugt, dass das in der vorliegenden Erfindung zu verwendende Acrylharz ein Acrylharz ist, das durch eine homogene Polymerisation verwendet wird. Das homogene Polymerisationsverfahren wird weiter in ein kontinuierliches Massepolymerisationsverfahren und ein kontinuierliches Lösungspolymerisationsverfahren eingeteilt. In der vorliegenden Erfindung kann ein Acrylharz verwendet werden, das durch irgendeines der Verfahren erhalten wurde.

[0067] Bei dem Emulsions- und Suspensionspolymerisationsverfahren wird ein Emulgator oder ein Suspensionsdispersionsmittel während der Polymerisationsreaktion verwendet. Nach Abschluss derselben werden diese Additive durch Waschen in einem Wasserwaschschritt entfernt. Es ist schwierig sie vollständig zu entfernen. Es wurde beispielsweise in dem Erscheinungsbild eines laminiertes Blatts, erzeugt durch Koextrusion eines Acrylharzes (Parapet HR-L), das durch Suspensionspolymerisation hergestellt wurde und eines Polycarbonatharzes, das Auftreten einer großen Menge von Eruptionen und Streifen beobachtet. Als Ergebnis einer mikroskopischen IR-Analyse im Hinblick auf diese Eruptionen wurden angenommen, dass sie durch das in geringer Menge eingemischte Suspensionsdispersionsmittel erzeugt wurden, da der IR-Chart ein IR-Chart war, der sich sowohl vom Acrylharz als auch dem Polycarbonatharz unterschied. Die Streifen lagen an einer Grenzfläche zwischen der Acrylharzschicht und der Polycarbonatharzschicht vor und wurden als Fremdstoffen aufgrund eines Unterschieds im Brechungsindex beobachtet. Es wurde angenommen, dass die Streifen aus Eruptionen in einem Farbstoffkopf als Basispunkt auftraten.

[0068] Andererseits werden in dem kontinuierlichen Massepolymerisationsverfahren oder dem kontinuierlichen Lösungspolymerisationsverfahren die oben erwähnten Additive nicht verwendet. Es werden lediglich Polymerisationsinitiator und ein Kettenübertragungsmittel, um das Molekulargewicht einzustellen, zugefügt. Bei dem kontinuierlichen Lösungspolymerisationsverfahren beinhalten Beispiele für das Lösungsmittel Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Hexan, Octan, Cyclohexan, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Aceton und Methyl-ethylketon, wobei die vorliegende Erfindung hier nicht darauf begrenzt ist. Ein Lösungsmittel, das die Polymerisationsreaktion effektiv durchführen kann und nicht in dem erhaltenen Acrylharz verbleibt, kann verwendet werden.

[0069] Als Polymerisationsinitiator werden auf effektive Weise konventionelle Azopolymerisationsinitiatoren oder Peroxidpolymerisationsinitiatoren gewählt. Verschiedene in den Katalogen der NOF Corporation, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., und Kayaku Akzo, K.K., in Japan beschriebene Polymerisationsinitiatoren können verwendet werden.

[0070] Beispiele für Azopolymerisationsinitiatoren beinhalten 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 1-1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril) und Beispiele für Peroxidpolymerisationsinitiatoren beinhalten Benzoylperoxid, Di-t-butylperoxid und Di-t-amylperoxid, worauf die vorliegende Erfindung nicht begrenzt ist.

[0071] Als Kettenübertragungsmittel werden üblicherweise Mercaptane verwendet. Verschiedene in den Katalogen der Kao Corporation und NOF Corporation in Japan beschriebene Mercaptane können verwendet werden. Beispiele für Mercaptane beinhalten Butylmercaptan, Hexylmercaptan, Octylmercaptan und Dodecylmercaptan, worauf die vorliegende Erfindung nicht begrenzt ist.

[0072] Diese Polymerisationsinitiatoren und Kettenübertragungsmittel führen nicht zu Eruptions- und Streifenproblemen, da sie an einem Ende (Enden) eines Acrylpolymeris vorliegen. Abbaustoffe eines Polymerisationsinitiators, die nicht an ein Ende (Enden) des Polymeris binden, führen nicht zu den oben erwähnten Problemen, da sie im Acrylpolymer gelöst sind. Nicht-umgesetzte Mercaptane werden ungefähr perfekt in einem Schritt der Verflüchtigung nicht-umgesetzter Monomere und Lösungsmittel entfernt. Mercaptane, die in sehr geringer Menge verbleiben, führen nicht zu den oben erwähnten Problemen, da sie in dem Acrylharz und dem Polycarbonatharz vollständig gelöst sind.

[0073] Ein UV-Absorptionsmittel (mehrere UV-Absorptionsmittel) mit 0,01 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,02 bis 3,5 Gew.% und noch bevorzugter 0,05 bis 3,0 Gew.% können in dem Acrylharz enthalten sein, um eine Wetterfestigkeit über längere Zeit aufrechtzuerhalten. In einem Gehalt im oben erwähnten Bereich übt die Zugabe des UV-Absorptionsmittels keinen Einfluss auf den linearen Expansionskoeffizienten der Acrylharzschicht aus. Bekannte Antioxidantien und farbresistente Mittel zusätzlich zu dem UV-Absorptionsmittel können der Acrylharzschicht zugefügt werden. Wenn die Menge des UV-Absorptionsmittels unterhalb von 0,01 Gew.% liegt, wird keine zufriedenstellende Wetterfestigkeit erreicht. Wenn sie oberhalb von 5 Gew.% liegt kann nicht nur keine weitere Verbesserung der Wetterfestigkeit erwartet werden, sondern die Additive führen auch zu einem Ausbluten, so dass ein Weißeln und ein Versagen der Adhäsion und eine Verschlechterung mechanischer Eigenschaften, insbesondere der Aufschlagzähigkeit, auftreten kann.

[0074] Beispiele für dem Acrylharz zuzufügende UV-Absorptionsmittel beinhalten UV-Absorptionsmittel von Benzotriazolen, Benzophenonen, Phenylsalicylaten und Triazinen, die die Transparenz der Acrylharzschicht erhalten können.

[0075] Beispiele für Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel beinhalten 2-(5-Methyl-2-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-[2-Hydroxy-3,5-bis(α,α -dimethylbenzyl)phenyl]-2H-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-octylphenyl)benzotriazol und 2,2-Methylenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylenbutyl)-6-(2H-benzotriazol-2-yl)phenol].

[0076] Beispiele für Benzophenon-UV-Absorptionsmittel beinhalten 2-Hydroxy-4-octoxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-chlorbenzophenon, 2,2-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon und 2,2-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon.

[0077] Beispiele für Phenylsalicylat-UV-Absorptionsmittel beinhalten p-t-Butylphenylsalicylat.

[0078] Beispiele für Triazin-UV-Absorptionsmittel beinhalten 2,4-Diphenyl-6-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Diphenyl-6-(2-hydroxy-4-ethoxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Diphenyl-(2-hydroxy-4-propoxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Diphenyl-(2-hydroxy-4-butoxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Diphenyl-6-(2-hydroxy-4-butoxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Diphenyl-6-(2-hydroxy-4-hexyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Diphenyl-6-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Diphenyl-6-(2-hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Diphenyl-6-(2-hydroxy-4-benzyloxyphenyl)-1,3,5-triazin und 2,4-Diphenyl-6-(2-hydroxy-4-butoxyethoxy)-1,3,5-triazin.

[0079] Weiterhin sind allgemein erhältliche Antioxidantien und Farbfestigkeitsmittel in der Acrylharzschicht enthalten.

[0080] Als Antioxidantien und Farbfestigkeitsmittel, die der Acrylharzschicht zugefügt werden können, können verschiedene Antioxidantien und Farbfestigkeitsmittel, wie beschrieben in den Katalogen von Ciba Specialty Chemicals K.K., Sumitomo Chemical Co., Ltd. und Asahi Denka Kogyo K.K., in Japan verwendet werden.

[0081] Beispiele für Antioxidantien und Farbfestigkeitsmittel beinhalten 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol, 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-Methylenbis(4-ethyl-6-t-butylphenol), 3,3',3'',5,5',5''-Hexa-t-butyl-a, a', a''-(mesitylen-2,4,6-tolyl)tri-p-cresol, Ethylenbis(oxyethylen)bis[3-(5-t-butyl-4-hydroxy-m-tolyl)propionat], Hexamethylenbis-[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], 2,6-Di-t-butyl-4-[4,6-bis(octylthio)-1,3,5-triazin-2-yl-amino]phenol, Pentaerythritoltetrakis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], N,N'-Hexan-1,6-diyl-bis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamid]-1,3,5-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion, 1,3,5-Tris[(4-t-butyl-3-hydroxy-2,6-xylyl)methyl]-1,3,5-tria-

zin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion, Diallyl-3,3'-thiodipropionat, Pentaerythrityltetrakis-(3-Laurylthiopropionat), Tris(nonylphenyl)phosphit, Tris(dinonylphenyl)phosphit, 4,4'-Thiobis(3-6-t-butylphenol), Thiodiethylenbis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], Trisnonylphenylphosphit, Triphenylphosphit und Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit und weiter PEP4C, PEP8, PEP24G, PEP36 und HP-10, beschrieben im Katalog von Asahi Denka Kogyo K.K. in Japan, wobei die vorliegende Erfindung nicht hierauf begrenzt ist.

[0082] Bei der Koextrusion des Polycarbonatharzes und des Acrylharzes kann ein Gleitmittel zum Zweck der Formbarkeit mit einem Zufuhrblock, einer T-Düse und einer Verhinderung eines Rollens in einer Polierwalze mit 0,1 bis 1 Gew.%, vorzugsweise 0,2 bis 0,8 Gew.% und noch bevorzugter 0,2 bis 0,7 Gew.% dem Acrylharz zugefügt werden. Wenn die Menge des Gleitmittels unterhalb von 0,1 Gew.% liegt, trägt es nicht zu einer Verbesserung der Adhäsion für eine Walze bei, so dass keine ausreichende Wirkung gezeigt wird, während oberhalb von 1% keine weitere verbessernde Wirkung auf die Formbarkeit gezeigt wird, so dass das Gleitmittel zu einem Ausbluten führt, um manchmal Oberflächeneigenschaften eines Laminats, wie z.B. Staubadhäsion und ein Versagen einer Adhäsion an einer Beschichtung in dem folgenden Schritt zu verschlechtern. Als dem Acrylharz zuzufügendes Gleitmittel können verschiedene Gleitmittel, wie beschrieben in den Katalogen von Kao Corporation, NOF Corporation und Asahi Denka Kogyo K.K. in Japan angewandt, werden.

[0083] Beispiele für Gleitmittel beinhalten Ester, wie z.B. Butylstearat, Alkohole, wie z.B. Stearylalkohol, Glyceride, wie z.B. Stearinsäuremonoglycerid, Sorbitane, wie z.B. Sorbitanmonopalmitat und Sorbitanmonostearat, mehrwertige Alkohole; wie Mannit, Fettsäuren, wie z.B. Stearinsäure, Wachse vom Fett- und Öltyp, wie z.B. gehärtetes Castoröl, Amide, wie z.B. Stearinsäureamid und Ölsäureamid, Bisamide, wie z.B. Ethylenbistearinsäureamid und zusammengesetzte Gleitmittel.

[0084] Die Filmdicke der Acrylharzschicht, die durch die Koextrusion erzeugt wird, liegt bei 3 bis 80 µm und bevorzugt 5 bis 50 µm. Wenn sie unterhalb von 1 µm liegt wird die Wirkung nicht gezeigt, während oberhalb von 100 µm die Schlagzähigkeit des Polycarbonatharzes in manchen Fällen deutlich verschlechtert wird und weiterhin ökonomisch nicht mehr vorteilhaft ist.

[0085] Ein Beispiel für ein Verfahren zur Erzeugung des Harzlaminats der vorliegenden Erfindung wird unten beschrieben.

[0086] Ein für die Erzeugung des Laminats zu verwendender Extruder umfasst allgemein einen Hauptextruder, um ein Polycarbonatharz als Basismaterialschicht zu extrudieren und mindestens einen Subextruder, um ein Acrylharz als Beschichtung zu extrudieren. Als Subextruder kann ein kleinerer Extruder als der Hauptextruder verwendet werden. Die Temperaturbedingungen des Hauptextruders liegen allgemein bei 230 bis 290°C und vorzugsweise 240 bis 280°C. Die Temperaturbedingungen des Subextruders liegen üblicherweise bei 220 bis 270°C und bevorzugt bei 230 bis 260°C. Als Verfahren zur Beschichtung von zwei Arten oder mehr eines geschmolzenen Harzes, können bekannte Verfahren, z.B. wie ein Zufuhrblockverfahren und ein Multiverteilerdüsenverfahren verwendet werden. In diesem Fall werden geschmolzene Harze, laminiert durch den Zufuhrblock in eine Blattformdüse, wie z.B. eine T-Düse eingeführt und in Blattform geformt und dann auf eine Formwalze (Polierwalze) übertragen, und einer Polierbehandlung für die Oberfläche zur Bildung eines Wulsts unterworfen. Der Formartikel mit Blattform wird einem Hochglanzpolieren unterzogen und einem Abkühlen, während er durch die Formwalze geführt wird, während ein Laminat gebildet wird. Im Fall der Multiverteilerdüse werden die geschmolzenen Harze, laminiert in der Düse, zu einer Blattform innerhalb der Düse geformt und dann einem Oberflächen-Finish unterworfen und abgekühlt in einer Formwalze, wodurch ein Laminat gebildet wird. Die Temperatur der Düse liegt üblicherweise bei 220 bis 280°C und vorzugsweise 230 bis 270°C. Die Temperatur der Formwalze liegt üblicherweise bei 100 bis 190°C und vorzugsweise 110 bis 180°C. Eine Walze vom longitudinalen Typ oder eine Walze vom horizontalen Typ kann in geeigneter Weise verwendet werden.

[0087] Das besonders wichtige Merkmal des Harzlaminats der vorliegenden Erfindung ist dasjenige, das der Unterschied im linearen Expansionskoeffizienten zwischen jeder Harzschicht gering eingestellt wird. In der vorliegenden Erfindung liegt der Unterschied des linearen Expansionskoeffizienten zwischen dem Polycarbonat-Basismaterial und der Acrylharzschicht und der Unterschied des linearen Expansionskoeffizienten zwischen Acrylharzschicht und der gehärteten Schicht bei 0°C bis $5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ bis $10 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ bzw. vorzugsweise bei 0°C bis $3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$. Je geringer der Unterschied der linearen Expansion zwischen dem Polycarbonatharz-Basismaterial und der Acrylharzschicht und je geringer der Unterschied des linearen Expansionskoeffizienten zwischen Acrylharzschicht und gehärteter Schicht desto besser kann die Haftung zwischen jeder Schicht aufrecht erhalten werden. Eine ausgezeichnete Wetterfestigkeit kann erreicht werden, indem eine gute Haftung zwischen jeder Harzschicht aufrechterhalten wird.

[0088] Der lineare Expansionskoeffizient jeder Harzschicht kann in geeigneter Weise gewählt werden um den oben erwähnten Bereich der Unterschiede des linearen Expansionskoeffizienten zwischen jeder Harzschicht der vorliegenden Erfindung zu entsprechen, wobei die Beziehung zwischen Molekulargewicht und linearem Expansionskoeffizienten eines Polycarbonatharzes, die Beziehung zwischen Monomergehalt der Methylmethacrylatstruktureinheit in einem Acrylharz und linearem Expansionskoeffizienten eines Acrylharzes und die Beziehung zwischen Menge von Hexamer oder mehr und der durchschnittlichen Polymerisation des Polyorganosiloxans vor dem Härten und dem linearen Expansionskoeffizienten des Polyorganosiloxans in die Betrachtung einbezogen werden.

[0089] Wenn das Harzlaminat eine Dicke von 3 mm oder mehr aufweist, wird das Formen durch Biegen durchgeführt.

[0090] Der so erhaltene Formling wird im wesentlichen für Fensterglas und Sonnendächer für Autos verwendet.

BEVORZUGTE AUSFÜHRUNGSFORM DER ERFINDUNG

[0091] Die vorliegende Erfindung wird unten im größeren Detail beschrieben, wobei auf Beispiele Bezug genommen wird, die den Umfang der vorliegenden Erfindung nicht begrenzen sollen. Weiterhin bedeutet das Wort "Teil" "Teil pro Gewicht" und das Wort "%" bedeutet "% pro Gewicht", außer bei besonderer Bezeichnung.

[0092] Bewertungsverfahren und Testverfahren, wie verwendet in Beispielen und Vergleichsbeispielen, sind unten angegeben.

[VERFAHREN ZUR MESSUNG DES LINEAREN EXPANSIONSKOEFFIZIENTEN]

[0093] Die Messung wurde gemäß JIS K7197 durchgeführt. Eine Probe (1 mm oder oberhalb × 1 mm oder oberhalb × 100 µm bis 5 mm) wurde auf ein Quarzbrett platziert und ein zylindrischer Stab mit einem Querschnittsbereich von 0,53 mm² wurde darauf platziert. Die Temperatur wurde mit einer Rate von 10°C/min angehoben. Auf diese Weise wurde die Messung durchgeführt.

(Herstellung der Polyorganosiloxanprobe)

[0094] 3 g einer Zusammensetzung, umfassend Polyorganosiloxan wurden in einer Aluminiumtasse abgewogen und man ließ dies auf einer heißen Platte bei ungefähr 45°C 2 Stunden stehen, um flüchtige Bestandteile zu entfernen. Dann wurde das Aushärten in einer Trockenvorrichtung für 2 Stunden bei 125°C durchgeführt und das gehärtete Produkt, das so erhalten wurde, wurde aus der Aluminiumtasse geschält, wodurch eine Probe von ungefähr 3 mm × ungefähr 3 mm × Dicke von ungefähr 100 µm hergestellt wurde.

(Herstellung der Polycarbonatharzprobe)

[0095] Ein Polycarbonatharzblatt mit einer Dicke von 5 mm wurde in eine Größe von ungefähr 3 mm × ungefähr 3 mm geschnitten und die Schnittflächen wurden mit einem Schnittmesser geglättet, wodurch die Probe hergestellt wurde.

(Herstellung einer Acrylharzprobe)

[0096] Beide Querschnitte eines Polymethylmethacrylatpellets mit ungefähr einem Durchmesser von 3 mm × ungefähr 5 mm wurden mit einem Microtom mit Abschrägung geschnitten, wodurch die Probe hergestellt wurde.

Analyseapparat:	TMA 100, hergestellt von Seiko Denshi Kogyo K.K., in Japan
Temperatur-Bedingungen:	30 bis 190°C, ansteigende Temperatur mit 10°C/min
Beladung:	1 g
Atmosphäre:	N ₂ , 300 ml/min
Messung:	

[0097] Daten bei einer Anstiegstemperatur von 2-mal oder danach wurden angenommen, da die Wärmehysterese einmal abgebrochen wurde. Die Messung wurde 5-mal wiederholt und ein Durchschnittswert in der Tem-

peratur von 60 bis 90°C wurde bestimmt.

[VERFAHREN ZUR MESSUNG MIT GPC DER ZUSAMMENSETZUNG, UMFASSEND POLYORGANOSILOXAN]

[0098] Flüchtige Bestandteile, umfassend Wasser als Hauptbestandteil und organische Lösungsmittel, wie z.B. Alkohole und Acetylaceton wurden aus 5 g einer Zusammensetzungslösung entfernt, umfassend Polyorganosiloxan in einem Eisbad bei reduziertem Druck von 10 mmHg oder darunter. Dann wurde die von flüchtigen Bestandteilen befreite Zusammensetzung in THF gelöst, um eine Lösung mit einer 0,1%igen Konzentration herzustellen und dann durch einen Membranfilter mit 0,1 µm geführt und die GPC-Analyse wurde durchgeführt.

Analysebedingungen:	Apparat Shodex System 21, hergestellt von Showa Denko K.K., Japan
Säule (für niedermolekulares Gewicht):	KF-803L × 1 + KF-802,5 × 1 + KF-801 × 2
Probenkonzentration:	0,1% THF
Transferschicht:	THF
Ofentemperatur:	40°C
Kalibrierungskurve:	Monodisperse Polystyrolstandardsubstanz

[MESSVERFAHREN MIT GPC VON DEM POLYMER-UV-ABSORPTIONSMITTEL]

[0099] Ein Polymer-UV-Absorptionsmittel wurde in THF gelöst, um eine Lösung mit einer 0,2%igen Konzentration herzustellen und wurde dann durch einen Membranfilter mit 0,1 µm geführt und die GPC-Analyse wurde durchgeführt.

Säule:	TSKGel GMHXL × 2 + [TSKGel G2000HXL) × 1, hergestellt von Toso K.K., Japan
Transferschicht:	THF
Probenkonzentration:	0,1% THF
Ofentemperatur:	40°C
Detektor:	UV-8000, hergestellt von Tosoh Corporation, Japan

[MESSVERFAHREN MIT GPC DES HARZES]

[0100] Ein Acrylharz oder ein Polycarbonatharz wurden in THF gelöst, um eine Lösung mit einer Konzentration von 0,3 herzustellen und wurde dann durch einen Membranfilter mit 0,1 µm geführt und die GPC-Analyse wurde durchgeführt.

[0101] Die Messung wurde unter Verwendung von Polystyrol als Standardpolymer durch einen GPC-Apparat durchgeführt, hergestellt von Waters Co. (Säule: Ultrastalzel 105 + 104 + 103 + 500Å, hergestellt von Waters Co.). Dann wurde ein gewichtsgemittelt Molekulargewicht aus einer Kalibrierungskurve bestimmt, dies bestimmte die Beziehung zwischen Auflösungszeit und Molekulargewicht von Acryl- oder Polycarbonatharz durch ein universelles Kalibrierungsverfahren.

[WETTERFESTIGKEIT]

[0102] Der Test wurde in einem Zyklus einer Lichtbestrahlung für 5 Stunden (UV-Intensität 50 mW/cm³, Schwarzpaneltemperatur 63°C und Feuchtigkeit 50%) und einem Anfeuchten für 1 Stunde (Temperatur 30°C oder mehr und Feuchtigkeit 100%) mit einem Super-UV-Tester, hergestellt von Iwasaki Denki K.K., Japan und weiterhin mit einem Duschen 10 Sekunden alle 10 Minuten während der Lichtbestrahlung durchgeführt. Der Wechsel des Erscheinungsbilds, wie z.B. Risse und natürliches Ablösen, wurden jedes Mal beobachtet. "Keine Veränderung" wurde als "bestanden" bewertet.

[TABER-ABRIEB]

[0103] Ein Schleier unter einer Belastung von 500 g nach 500 Rotationen, gemessen mit einem Taber-Abriebtester mit eingebautem Abriebring CS-10F gemäß ASTM 1044. Der Wert (ΔH%), abgezogen von einem Wert vor dem Testen, wurde angegeben.

[ANFÄNGLICHE ADHÄSION]

[0104] Gemäß JIS K5400 wurden je sechs longitudinale und horizontale Spalten in 2 mm Intervallen in eine Probe inseriert, mit einem Rasiermesser, um 25 kreuzweise Quadrate herzustellen und wurden dann ausreichend an ein kommerzielles Cellophanband angehaftet. Wenn das Cellophanband plötzlich zur Seite mit 90° abgelöst wurde, wurde die Zahl der Quadrate, die ohne ein Ablösen verblieben, durch X/25 repräsentiert.

[OPTISCHE EIGENSCHAFTEN/SCHLEIER]

[0105] Die Messung wurde durch eine Schleiermessvorrichtung 80-NDH, hergestellt von Nihon Denshoku Kogyo K.K. in Japan, durchgeführt.

[SIEDEFESTIGKEIT]

[0106] Eine Probe wurde in kochendes Wasser mit 100°C 2 Stunden eingetaucht und dann wurde die Veränderung des Erscheinungsbilds und die Haftung bewertet.

[WÄRMEFESTIGKEIT]

[0107] Man ließ eine Probe in einem Heißwindzirkulationstrockner bei 130°C für 1 Stunde stehen und dann wurden Veränderung des Erscheinungsbilds und Haftung bewertet.

SYNTHESEBEISPIEL 1

(SYNTHESE VON POLYORGANOSILOXAN)

[0108] 272 Teile Methyltrimethoxysilan und 160 Teile Methanol wurden einem Reaktor zugefügt, der mit einer Rührvorrichtung und einem Rückflusskondensator ausgerüstet und eisgekühlt war, um bei 10°C oder weniger unter Stickstoffatmosphäre zu verbleiben. Dann wurden 400 Teile einer 0,1%igen Essigsäurelösung tröpfchenweise über 40 Minuten zur Hydrolyse des Alkoxysilans zugefügt. Nach Abschluss der tröpfchenweisen Zugabe wurde die Reaktion unter Kühlung mit Eis 1 Stunde fortgesetzt und dann wurde das Rühren bei Raumtemperatur für 3 Stunden fortgesetzt, wodurch die Hydrolyse vervollständigt wurde.

[0109] 200 Teile eines Methanolsilicasols (Teilchendurchmesser 15 µm, Silicafeststoffe 30%) und 600 Teile Isopropanol wurden der so erhaltenen Silanollösung zugefügt und dann wurde unter reduziertem Druck von 20 bis 50 mmHg bei einer Innentemperatur von 35°C oder weniger zur Entfernung von Methanol und verbliebenem Wasser eine Austreibung durchgeführt. Die schließlich erhaltene Polyorganosiloxanlösung (nicht-flüchtige Stoffe 20%) hat 650 Teile. Weiterhin wurde graduell eine Kondensationsreaktion in dieser Reaktionslösung bei 40°C für 7 Tage an einer dunklen Stelle durchgeführt. Eine GPC-Analyse der Polyorganosiloxanlösung (H1) wurde durchgeführt. Sie enthielt weder Monomer noch Dimer und enthielt 0,01 Trimer, 9,9% Tetramer, 11,4% Pentamer und 78,7% Hexamer oder mehr und der zahlengemittelte Polymerisationsgrad lag bei 10,8. Es wird angenommen, dass jedes Molekül in einem geraden Zustand während der Oligomerisierungsreaktion gebunden war. Diese Lösung wurde 2 Stunden bei 125°C gehärtet. Das so erhaltene gehärtete Produkt hatte einen linearen Expansionskoeffizienten von $10,0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ bei 60 bis 90°C.

SYNTHESEBEISPIEL 2

(SYNTHESE DES ACRYLPRIMERS)

[0110] 100 Teile Diacetonalkohol wurden zu einem Reaktor zugefügt, ausgerüstet mit einer Rührvorrichtung, einem Rückflusskondensator, einem Stickstoffgaszufuhrrohr und einem Tropftrichter und das Reaktorinnere wurde ausreichend durch Stickstoffgas unter Rühren ersetzt und auf 80 bis 90°C erwärmt. 20 Teile Trimethoxypropylmethacrylat, 60 Teile Methylmethacrylat, 5 Teile Methylacrylat, 5 Teile Vinylacetat, 10 Teile Glycidylmethacrylat, 0,2 Teile Ethylenglycoldimethacrylat und 3 Teile Azobisisobutyronitril (AIBN) als Initiator in dem Tropftrichter wurden graduell dem Reaktor über 1 Stunde zugefügt. Mittlerweile wurden Rühren und Einführen eines Stickstoffgases fortgesetzt. Dann wurde die Reaktion bei 90°C 3 Stunden fortgesetzt und abgeschlossen 20 Teile Polymethylmethacrylat mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht (Mw) von 150.000, 150 Teile Methylisobutylketon, 150 Teile Cellosolvacetat, 110 Teile Propylenglycolmonomethylether, 110 Teile Isopropanol und 50 Teile Diacetonalkohol als Lösungsmittel wurden hinzugefügt und nicht-flüchtige Stoffe wurden auf 15% hergestellt. 2% 2,2'-Dihydroxybenzophenon als UV-Absorptionsmittel wurde den nicht-flüchtigen Stoffen

zu der Reaktionslösung zugefügt, wodurch eine Primerbeschichtungszusammensetzung erhalten wurde. Diese Zusammensetzungslösung wurde 2 Stunden bei 125°C gehärtet, um ein gehärtetes Produkt zu erhalten. Der lineare Expansionskoeffizient bei 60 bis 90°C des gehärteten Produkts, das so erhalten wurde, lag bei $24,0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$.

SYNTHESEBEISPIEL 3

(SYNTHESE EINES POLYMER-UV-ABSORPTIONSMITTELS)

[0111] 40 g 2-Hydroxy-4-methacryloyloxybenzophenon als (A) UV-absorbierendes Monomer, 60 g Siliconmakromer, Marke "Sairaplene FM-0711", hergestellt von Chisso Corporation in Japan, gewichtsgemittelt Molekulargewicht 1.000 als (B) Siliconmakromer, 80 g 2-Hydroxyethylmethacrylat als (C) funktionales gruppenhaltiges Vinylmonomer (hiernach manchmal bezeichnet als "(C) funktionales gruppenhaltiges Vinylmonomer"), 20 g Methylmethacrylat als (D) funktionales Gruppen nicht-enthaltendes Vinylmonomer (hiernach manchmal bezeichnet als "(D) funktionales Gruppen nicht-enthaltendes Vinylmonomer"), 2 g n-Dodecylmercaptan als Kettenübertragungsmittel und 200 g Methylethylketon als organisches Lösungsmittel wurden zu einem Trenn-Kolben von 1 l zugefügt, ausgerüstet mit einem Dimroth-Kondensator, einem Tropftrichter, einem Thermometer, einem Stickstoffzufuhrrohr und einer Rührvorrichtung und die Innentemperatur wurde auf 50°C angehoben, während Stickstoff von dem Stickstoffzufuhrrohr injiziert wurde. Dann wurde 1,0 g Azobisisobutyronitril, in geringer Menge von Methylethylketon gelöst, tröpfchenweise über 30 Minuten zugefügt. Nach Abschluss der tröpfchenweisen Zufügung wurde die Innentemperatur auf 70°C angehoben und die Reaktion wurde 8 Stunden durchgeführt, wodurch ein silikonhaltiges Polymer-UV-Absorptionsmittel hergestellt wurde. Die GPC-Analyse des silikonhaltigen Polymer-UV-Absorptionsmittels wurde durchgeführt und sein gewichtsgemittelt Molekulargewicht betrug 20.000.

PRODUKTIONSBEISPIEL 1

(ACRYLHARZ MGC-10, DAS VERFAHREN WIE BESCHRIEBEN IN DEM JAPANISCHEN PATENT KOKAI (VERÖFFENTLICHUNG) NR. 7-133303)

[0112] 88 Teile Methylmethacrylat, 4 Teile Methylacrylat, 8 Teile Methanol, 0,032 Teile (2×10^{-3} mol/l) Di-t-butylperoxid und 0,21 Teile (2×10^{-3} mol/l) n-Dodecylmercaptan wurden vermischt und dann wurde gelöster Sauerstoff durch Stickstoffinjektion entfernt, wodurch eine Rohmaterialflüssigkeit hergestellt wurde. 5 kg der Rohmaterialflüssigkeit wurden vorläufig einem Polymerisationsgefäß mit einer Innenkapazität von 6 l zugefügt, ausgerüstet mit einem Gehäuse, um ein heißes Medium zu zirkulieren und einem Helikalband-Rührmesser, um es hermetisch abzuriegeln und die Innentemperatur wurde auf 150°C angehoben, während ein uniformer Mischzustand mit ausreichendem Rühren aufrechterhalten wurde und die Polymerisation wurde durchgeführt.

[0113] Wenn die Polymerisationstemperatur und die durchschnittliche Aufenthaltszeit bei 150°C bzw. ungefähr 5 Stunden gehalten wurden, wurden eine Polymerisationsflüssigkeitsviskosität von 45 Pa·sec, eine Monomerumwandlung von 75% und eine Polymerkonzentration von 69% stabil aufrechterhalten. Die Polymerisationsflüssigkeit wurde mit einer Rate von 1 kg/h entzogen und auf 250°C erwärmt und dann in einen Verflüchtigungstank, der unter reduziertem Druck stand, gespült. Das entlüftete Polymer wurde in einem geschmolzenen Zustand aus dem unteren Teil des Entlüftungstanks entnommen und in einem Strangzustand mit Düsen entnommen und wassergekühlt und dann mit einem Pelletisierer pelletisiert. Das so erhaltene Pellet enthielt 0,27% Methylmethacrylat und 0,01% Methylacrylat als verbliebene flüchtige Stoffe und enthielt keinen Polymerisationsinitiator und n-Dodecylmercaptan in der GC-Analyse. Das Erscheinungsbild des so erhaltenen Pellets war farblos und transparent. Das Pellet hatte ein gewichtsgemittelt Molekulargewicht (M_w) von 103.000 und eine Wärmeverformungstemperatur von 105°C und einen linearen Expansionskoeffizienten von $8,0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ bei 60 bis 90°C.

PRODUKTIONSBEISPIEL 2

(PRODUKTION EINES KOEXTRUSIONSBLATTS)

[0114] Ein Polycarbonatharz, E-2000U, hergestellt von Mitsubishi. Gas Chemical Co., Inc., mit einem gewichtsgemittelten durchschnittlichen Molekulargewicht von 35.500 wurde als Basismaterialschicht verwendet. Ein Extruder, um das Polycarbonatharz zu extrudieren, wurde auf einen Trommeldurchmesser von 65 mm, 35(L/D) Schneckenlänge und eine Zylindertemperatur von 270°C eingestellt. Ein Extruder um das Acrylharz zu extrudieren, um eine Beschichtung zu bilden, wurde auf einen Trommeldurchmesser von 32 mm, eine

Schneckenlänge von 32 (L/D) und eine Zylindertemperatur von 250°C eingestellt. Zwei Harzarten wurden miteinander simultan schmelzextrudiert. Bei der Lamination wurde das Acrylharz auf eine Seitenoberfläche des Polycarbonatharzes mit einem Zufuhrblock mit einer Breite von 500 mm laminiert. Die Innentemperatur des Düsenkopfes wurde auf 260°C eingestellt. Die in der Düse laminierten Harze wurden zu drei Polierwalzen geführt und einem Hochglanzpolieren unterzogen und die Walzentemperatur wurde für die erste Walze auf 110°C, für die zweite Walze auf 180°C und die dritte Walze auf 180°C eingestellt. In dem Walzenintervall, in das anfänglich eingeflossen werden sollte, wurde ein Wulst gebildet und dann wurde durch die zweite und dritte Walze geführt. Die Zuggeschwindigkeit wurde auf 1,2 m/min und die Treibrollengeschwindigkeit für das Ziehen auf 1,6 m/sec eingestellt. Das so erhaltene Blatt hatte eine Dicke von 0,9 mm und die Acryl-geschichtete Schicht hatte eine Dicke von 20 µm und ein gutes Erscheinungsbild.

[0115] Das hier verwendete Acrylharz war ein Harz, versetzt mit 2 Tinuvin 1577, hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K.K., Japan als UV-Absorptionsmittel, 0,1% Sumilizer BHT, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan und 0,05% Adekastabu PEP-36, hergestellt von Asahi Denka Kogyo K.K., Japan als Antioxidantien und 0,4% Stearylalkohol als Gleitmittel zu dem Acrylharz (Produktionsbeispiel 1), MGC-10, hergestellt von Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., erzeugt durch ein kontinuierliches Polymerisationsverfahren.

[0116] Jeder lineare Expansionskoeffizient des Polycarbonats, der drei Arten von Polymethylmethacrylat, Polyorganosiloxan des Synthesebeispiels 1 nach dem Härten, dem Methacrylprimer des Synthesebeispiels 2 nach dem Härten wurde gemessen. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 1 dargestellt.

PRODUKTIONSBEISPIEL 3

(PRODUKTION EINES KOEXTRUSIONSBLATTES)

[0117] Das Blatt wurde in denselben Apparat und mit den Produktionsbedingungen wie in Produktionsbeispiel 2 gebildet. Das hier verwendete Acrylharz war Atoglass V020, hergestellt von Atofina in einem kontinuierlichen Lösungs-(Toluol)-Polymerisationsprozess. Das so erzeugte Blatt hatte keine Eruption, keine Streifen und keinen Schaum und sein Erscheinungsbild war gut.

PRODUKTIONSBEISPIEL 4

(PRODUKTION EINES KOEXTRUSIONSBLATTES)

[0118] Das Koextrusionsblatt wurde auf dieselbe Weise wie in Produktionsbeispiel 3 erzeugt, außer dass das Acrylharz von Atoglass V020, erzeugt durch kontinuierliche Polymerisation in extrudierte Pellets, geführt durch ein Sieb mit 5 µm von Parapet HR-L (hergestellt von Kuraray Co., Ltd., Japan), erzeugt durch Suspensionspolymerisation geändert wurde. Das so erzeugte Blatt hatte keine Eruption, keine Streifen und keinen Schaum und sein Erscheinungsbild war gut.

BEISPIEL 1

[0119] 1 g des Polymer-UV-Absorptionsmittels von Synthesebeispiel 3 wurde zu 150 g der Polyorganosiloxanlösung (nicht-flüchtige Stoffe 20%), die vorläufig in Synthesebeispiel 1 erzeugt wurde, zugefügt und vermischt. Die so erhaltene Mischung (hiernach als "Polymer-UV-Absorptionsmittel-enthaltende Polyorganosiloxanlösung A" bezeichnet) wurde auf die Acrylharzseite des Polycarbonatharz/Acrylharzblattes von 500 mm × 1.000 mm × 0,9 mm (Dicke) geschichtet, mit einer Acrylschichtdicke von 20 µm, erzeugt in Produktionsbeispiel 2, und bei Raumtemperatur 20 Minuten natürlich getrocknet und dann 1 Stunde bei 130°C gehärtet. Die Bewertung der Beschichtung einschließlich dem Erscheinungsbild, einer optischen Eigenschaft/Schleier, einer Abriebfestigkeit, einer Haftung (Gitterschnitttest), einer Wärmefestigkeit und einer Siedefestigkeit und ein Wetterfestigkeitstest wurden durchgeführt. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 2 dargestellt. Das Harzlaminatblatt zeigte ein gutes Erscheinungsbild und eine ausgezeichnete Wetterfestigkeit.

VERGLEICHSBEISPIEL 1

[0120] Das extrudierte Blatt wurde durch Extrusion eines Polycarbonatharzes, E-2000U, hergestellt von Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 35.500 mit einem Extruder mit einem Trommeldurchmesser von 65 mm, einer Schneckenlänge von 35 (L/D) und einer Zylindertemperatur von 270°C unter Verwendung einer flachen Düse mit einer Breite von 500 mm hergestellt. Die flache Düsenkopffinnentemperatur wurde auf 260°C eingestellt. Das so erhaltene extrudierte Blatt wurde in drei Po-

lierrollen eingeführt, und einem Hochglanzpolieren unterworfen, wobei diese auf eine erste Walzentemperatur von 110°C, eine zweite Walzentemperatur von 180°C und eine dritte Walzentemperatur von 180°C eingestellt waren. In dem anfänglich einzuführenden Walzenintervall wurde ein Wulst gebildet und dann wurde dies durch die zweite und dritte Walze geführt. Die Zuggeschwindigkeit betrug 1,2 m/min und die Treibrollengeschwindigkeit für das Ziehen wurde auf 1,6 m/min eingestellt. Die Dicke des so erhaltenen Blatts betrug 0,9 mm.

[0121] Der in Synthesebeispiel 2 erzeugte Acrylprimer wurde auf das Polycarbonatharzblatt geschichtet, geschnitten in eine Größe von 500 mm × 1.000 mm und 20 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und dann 1 Stunde bei 125°C gehärtet. Dann wurde die Polymer-UV-Absorptionsmittel-enthaltende Polyorganosiloxanlösung A darauf geschichtet und für 20 Minuten bei Raumtemperatur natürlich getrocknet und dann 1 Stunde bei 130°C gehärtet. Die Bewertung der Beschichtung einschließlich dem Erscheinungsbild, einer optischen Eigenschaft/Schleier, einer Abriebfestigkeit, einer Haftung (Gitterschnitttest), einer Wärmefestigkeit und einer Siedefestigkeit und ein Wetterfestigkeitstest wurden durchgeführt. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 2 dargestellt. Das Harzlaminatblatt zeigte ein gutes Erscheinungsbild, jedoch war die Wetterfestigkeit unzureichend.

BEISPIEL 2

[0122] Die Polymer-UV-haltige Polyorganosiloxanlösung A wurde auf die Acrylharzseite des Polycarbonatharz/Acrylharzblatts von 500 mm × 1.000 mm × 0,9 mm (Dicke) geschichtet und die Acrylschicht mit einer Dicke von 20 µm, wie erhalten in Produktionsbeispiel 3, und es wurde natürlich bei einer Raumtemperatur für 20 Minuten getrocknet und 1 Stunde bei 130°C gehärtet. Die Bewertung der Beschichtung einschließlich dem Erscheinungsbild, einer optischen Eigenschaft/Schleier, einer Abriebfestigkeit, einer Haftung (Gitterschnitttest), einer Wärmefestigkeit und einer Siedefestigkeit und ein Wetterfestigkeitstest wurden durchgeführt. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 2 dargestellt. Das Harzlaminatblatt zeigte ein gutes Erscheinungsbild und eine ausgezeichnete Wetterfestigkeit.

BEISPIEL 3

[0123] Die Polymer-UV-haltige Polyorganosiloxanlösung A wurde auf die Acrylharzseite des Polycarbonatharz/Acrylharzblatts von 500 mm × 1.000 mm × 0,9 mm (Dicke) geschichtet und die Acrylschicht mit einer Dicke von 20 µm, wie erhalten in Produktionsbeispiel 3, und es wurde natürlich bei einer Raumtemperatur für 20 Minuten getrocknet und 1 Stunde bei 130°C gehärtet. Die Bewertung der Beschichtung einschließlich dem Erscheinungsbild, einer optischen Eigenschaft/Schleier, einer Abriebfestigkeit, einer Haftung (Gitterschnitttest), einer Wärmefestigkeit und einer Siedefestigkeit und ein Wetterfestigkeitstest wurden durchgeführt. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 2 dargestellt. Das Harzlaminatblatt zeigte ein gutes Erscheinungsbild und eine ausgezeichnete Wetterfestigkeit.

VERGLEICHSBEISPIEL 2

[0124] Die in Synthesebeispiel 1 hergestellte Polyorganosiloxanlösung wurde auf die Acrylharzseite des Polycarbonatharz/Acrylharzblattes von 500 mm × 1.000 mm × 0,9 mm (Dicke) und die Acrylschicht mit einer Dicke von 20 µm, wie erhalten in Produktionsbeispiel 2, geschichtet und 20 Minuten bei Raumtemperatur gehärtet und 1 Stunde bei 130°C gehärtet. Die Bewertung der Beschichtung einschließlich dem Erscheinungsbild, einer optischen Eigenschaft/Schleier, einer Abriebfestigkeit, einer Haftung (Gitterschnitttest), einer Wärmefestigkeit und einer Siedefestigkeit und ein Wetterfestigkeitstest wurden durchgeführt. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 2 dargestellt. Das Harzlaminatblatt zeigte ein gutes Erscheinungsbild, jedoch war die Wetterfestigkeit derjenigen unterlegen, wobei eine Polymer-UV-Absorptionsmittel einer Polyorganosiloxanlösung zugefügt wurde.

BEISPIEL 4

[0125] Das Harzlaminatblatt, wie erhalten in Beispiel 1, wurde auf die Größe einer Form mit einer durchschnittlichen Dicke von 5 mm und einer Außengröße von 800 mm × 400 mm für ein Spritzgussformen eines dreieckigen Fensterglases für ein Auto geschnitten und so installiert, damit die Polyorganosiloxan-gehärtete Schicht des Harzlaminatblattes der Form gegenüberlag. Ein anderes Polycarbonatharz wurde in eine Höhlung der Form injiziert und zwar bei einer Zylindertemperatur von 280°C mit einem Spritzgussdruck von 1.600 kg/cm² und bei einer Formtemperatur von 60°C abgekühlt, wodurch ein Formartikel für ein dreieckiges Fensterglas für Autos erhalten wurde.

BEISPIEL 5

[0126] Die Polyorganosiloxanlösung (nicht-flüchtige Stoffe 20%), wie hergestellt in Synthesebeispiel 1, wurde auf die Acrylharzseite des Polycarbonatharz/Acrylharzblattes von 500 mm × 1.000 mm × 6,0 mm (Dicke) und eine Acrylschicht mit einer Dicke von 20 µm, hergestellt auf dieselbe Weise wie in Produktionsbeispiel 3, geschichtet und natürlich bei Raumtemperatur für 20 Minuten getrocknet und dann 1 Stunde bei 130°C gehärtet. Das so erhaltene Blatt wurde in eine Größe von 450 mm × 900 mm für ein Rückfenster eines Autos geschnitten und dann in einer Form bei 160°C 3 Minuten erwärmt, so dass die Polyorganosiloxanschicht dieses Harzlaminats eine konvexe Oberfläche bilden konnte und bei einer Rate von 5 mm/min verriegelt. Das Biegen wurde unter einem Druck von 10 kg/cm² vervollständigt, wodurch ein Rückfenster für ein Auto erhalten wurde.

[0127] In dem transparenten Harzlaminat der vorliegenden Erfindung werden ein Polycarbonatharz-Basismaterial und ein Acrylharz, umfassend ein UV-Absorptionsmittel in einen Film oder in ein Blatt oder ein Brett durch ein Koextrusionsverfahren geformt und eine Zusammensetzung, umfassend Polyorganosiloxan wird auf die Acrylharzschicht beschichtet und gehärtet und weiterhin wird jeder Unterschied des linearen Expansionskoeffizienten zwischen dem Polycarbonatharz-Basismaterial und dem Acrylharz und zwischen dem Acrylharz und der gehärteten Schicht der Zusammensetzung, umfassend das UV-Absorptionsmittel klein eingestellt, wodurch das fertige Harzlaminat mit einer guten Haftung zwischen Polycarbonatharz-Basismaterial und der Acrylharzschicht oder zwischen dem Acrylharz und der gehärteten Schicht, einer ausgezeichneten Wetterfestigkeit, Abriebfestigkeit, Wärmefestigkeit und Wasserfestigkeit verbessert werden kann, wobei eine Beschichtung mit einem hohen Glanz erhalten werden kann.

Tabelle 1

Harz	Grad (Hersteller)	Linearer Expansionskoeffizient (60~90°C) (x10 ⁻⁵ /°C)
Polycarbonat	E-2000U (Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc.)	7,5
Polymethylmethacrylat	MGC-10 (Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc.)	8
Polymethylmethacrylat	Atoglass V020 (Atofina)	8
Polymethylmethacrylat	Parapet HR-L (Kuraray Co., Ltd.)	8,3
Polyorganosiloxan	Synthesebeispiel 1	10
Methacrylsäureprimer	Synthesebeispiel 2	24

Tabelle 2

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergl.-Beisp. 1	Vergl.-Beisp. 2
Unterschied des linearen Expansionskoeffizienten ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$) zwischen gehärteter Schicht und Acrylharz	1,7	2	2	14	1,7
Unterschied des linearen Expansionskoeffizienten ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$) zwischen Acrylharz und Polycarbonatharz	0,8	0,5	0,5	16,5	0,5
Dicke der Acrylharzschicht (μm)	20	20	20	7	20
Dicke der gehärteten Schicht (μm)	4	4	4	5	4
Erscheinungsbild nach dem Härten	gut	gut	gut	gut	gut
Anfängliche Haftung	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
Erscheinungsbild nach dem Kochen	gut	gut	gut	gut	gut
Haftung nach dem Kochen	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
Wetterfestigkeit 200 h	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
300 h	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
400 h	bestanden	bestanden	bestanden	Risse	bestanden
500 h	bestanden	bestanden	bestanden	Ablösung	bestanden
600 h	bestanden	bestanden	bestanden	-	Risse
1.000 h	bestanden	bestanden	bestanden	-	Ablösung

Patentansprüche

1. Transparentes Harzlaminate, umfassend ein Polycarbonatharz-Basismaterial, eine Acrylharzschicht, umfassend ein Ultraviolettabsorbens, laminiert auf mindestens eine Oberfläche des Polycarbonatharz-Basismaterials, und eine gehärtete Schicht, gebildet durch Beschichten einer Zusammensetzung, umfassend Polyorganosiloxan und ein siliconhaltiges Polymer-Ultraviolettabsorbens, auf die Acrylharzschicht und dann Aushärten, wobei das Acrylharz in der Acrylharzschicht ein Copolymer von Methylmethacrylat und einem Acrylat ist,

enthaltend mindestens 80 mol-% einer monomeren Methacrylatstruktureinheit von den Gesamtmonomeren aller Struktureinheiten, und wobei die Acrylharzschicht eine Dicke von 3 bis 80 μm aufweist, erhältlich durch Laminieren der Acrylharzschicht auf das Polycarbonatharz-Basismaterial durch Coextrusionsformen.

2. Transparentes Harzlaminat gemäss Anspruch 1, wobei ein Unterschied des linearen Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem Polycarbonatharz-Basismaterial und der Acrylharzschicht und ein Unterschied des linearen Ausdehnungskoeffizienten zwischen der Acrylharzschicht und der gehärteten Schicht je 0°C bis $5 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ beträgt.

3. Transparentes Harzlaminat gemäss Anspruch 1, wobei das Polycarbonatharz-Basismaterial ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht von 24.000 bis 53.000 und einen linearen Ausdehnungskoeffizienten von $6 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ bis $8 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ aufweist.

4. Transparentes Harzlaminat gemäss Anspruch 1, wobei das Polycarbonatharz-Basismaterial ein Formartikel, ein Film, ein Blatt oder eine Tafel ist.

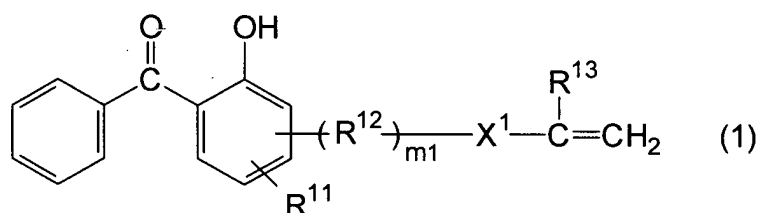
5. Transparentes Harzlaminat gemäss Anspruch 1, wobei das Acrylharz in der Acrylharzschicht ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht von 70.000 bis 150.000 und einen linearen Ausdehnungskoeffizienten von $5 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ bis $9 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ aufweist.

6. Transparentes Harzlaminat gemäss Anspruch 1, wobei das Ultraviolettabsorbens in der Acrylharzschicht ein Ultraviolettabsorbens ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzotriazolen, Benzophenonen, Phenylsalicylaten und Triazinen.

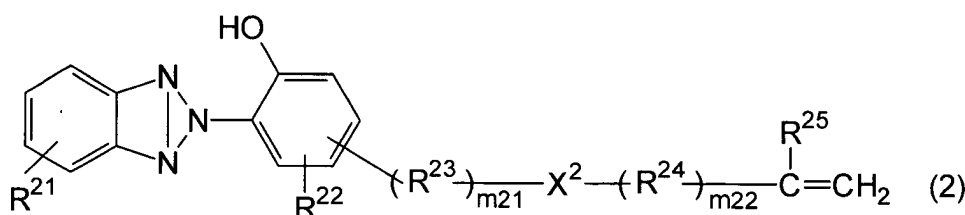
7. Transparentes Harzlaminat gemäss Anspruch 1, wobei der Gehalt des Ultraviolettabsorbens in der Acrylharzschicht 0,01 bis 5 Gew.% beträgt.

8. Transparentes Harzlaminat gemäss Anspruch 1, wobei das Polyorganosiloxan im wesentlichen kein Monomer und Dimer enthält und 65 Gew.% oder mehr Hexamer oder höhere Oligomere enthält und einen zahlengemittelten Polymerisationsgrad von 8 bis 30 aufweist und ein linearer Ausdehnungskoeffizienten der gehärteten Schicht, geformt durch Härten des Polyorganosiloxans mit diesem zahlengemittelten Polymerisationsgrad, $7 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ bis $15 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ beträgt.

9. Transparentes Harzlaminat gemäss Anspruch 1, wobei das siliconhaltige Polymer-Ultraviolettabsorbens ein Polymer ist, erhalten von (A) mindestens einem ultraviolettabsorbierenden Monomer, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzophenonultraviolettabsorbierenden Monomeren, dargestellt durch die folgende Formel (1) und Benzotriazolultraviolettabsorbierenden Monomeren, dargestellt durch die folgende Formel (2), (B) einem Siliconmakromer, dargestellt durch die folgende Formel (3), (C) einem funktionelle Gruppen enthaltenden, copolymerisierbaren Vinylmonomer und (D) einer keine funktionelle Gruppen enthaltenden, copolymerisierbaren Vinylverbindung, und ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht von 10.000 bis 100.000 aufweist;

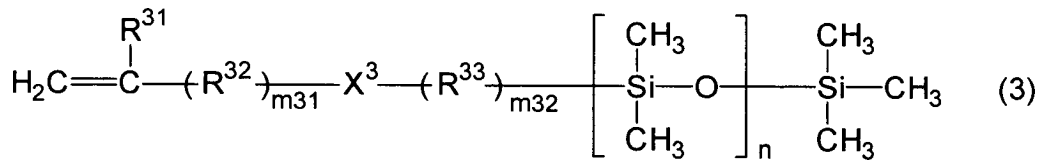


worin R^{11} ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist; R^{12} ist eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Oxyalkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und m_1 ist 0 oder 1; R^{13} ist ein Wasserstoffatom oder eine Niederalkylgruppe und X^1 ist eine Esterbindung, eine Amidbindung, eine Etherbindung oder eine Urethanbindung;



worin R^{21} ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Methylgruppe ist; R^{22} ist ein Wasserstoffatom oder

eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenwasserstoffatomen; R^{23} ist eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Oxyalkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und m_{21} ist 0 oder 1; R^{24} ist eine Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkylengruppe mit einer Aminogruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkylengruppe mit einer Hydroxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und m_{22} ist 0 oder 1; R^{25} ist ein Wasserstoffatom oder eine Niederalkylgruppe und X^2 ist eine Esterbindung, eine Amidbindung, eine Etherbindung oder eine Urethanbindung;



worin R^{31} ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist; R^{32} ist eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Oxyalkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und m_{31} ist 0 oder 1; R^{33} ist eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkylengruppe mit einer Aminogruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Alkylengruppe mit einer Hydroxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und m_{32} ist 0 oder 1 und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 200 und X^3 ist eine Esterbindung oder eine Amidbindung.

10. Transparentes Harzlaminat gemäss Anspruch 9, wobei das gewichtsgemittelte Molekulargewicht von (B) dem Siliconmakromer 200 bis 10.000 beträgt.

11. Transparentes Harzlaminat gemäss Anspruch 9, worin jeder Anteil von (A) dem ultraviolett absorbierenden Monomer, (B) dem Siliconmakromer, (C) dem funktionelle Gruppen enthaltenden, copolymerisierbaren Vinylmonomer und (D) der nicht-funktionelle Gruppen enthaltenden copolymerisierbaren Vinylverbindung zur Gesamtmenge der Komponenten (A), (B), (C) und (D) $(A)/(B)/(C)/(D) = 5$ bis $50/5$ bis $60/50$ bis $80/5$ bis 20 (Gew.%) beträgt.

12. Transparentes Harzlaminat gemäss Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung weiterhin kolloidales Siliciumdioxid enthält.

13. Formartikel für Fensterglas und Sonnendächer von Autos, erhalten durch Einbringen des in Anspruch 1 beschriebenen transparenten Harzlamينات in eine Form einer Spritzgussformvorrichtung und Einspritzen eines weiteren Polycarbonatharzes auf die Polycarbonatharz-Basismaterialseite und dann Spritzgiessen zur Integration.

14. Formartikel für Fensterglas und ein Sonnendach von Autos, erhalten durch Biegen des transparenten Harzlamينات gemäss Anspruch 1.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen