



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl. 3: C 09 D 3/82

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



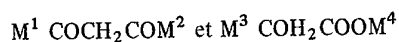
FASCICULE DU BREVET A5

628 366

<p>① Numéro de la demande: 2623/78</p> <p>② Date de dépôt: 10.03.1978</p> <p>③ Priorité(s): 11.03.1977 JP 52-26109</p> <p>④ Brevet délivré le: 26.02.1982</p> <p>⑤ Fascicule du brevet publié le: 26.02.1982</p>	<p>⑥ Titulaire(s): Toray Industries, Inc., Chuo-ku/Tokyo (JP)</p> <p>⑦ Inventeur(s): Masaharu Suzuki, Takatsuki-shi/Osaka-fu (JP) Takashi Taniguchi, Yasu-gun/Shiga-ken (JP) Hideki Yamagishi, Otsu-shi/Shiga-ken (JP)</p> <p>⑧ Mandataire: William Blanc & Cie conseils en propriété industrielle S.A., Genève</p>
--	---

⑨ Revêtements se prêtant à la teinture et articles munis de tels revêtements.

⑩ Cette composition renferme (A) (1) des hydrolysats de composés de silane contenant au moins un groupe époxy et au moins 2 groupes alcoxy directement liés à l'atome de Si dans la molécule, et éventuellement, (2) des composés contenant des groupes silanol et/ou siloxane dans la molécule et/ou (3) des composés époxy, (B) des particules de silice ayant un diamètre moyen d'environ 1 à 100 μ , et (C) un composé de chélate d'aluminium ayant la formule générale $Al X_n Y_{3-n}$ où X est OL (L étant un groupe alkyle inférieur), Y représente au moins un coordinaat produit à partir d'un composé choisi parmi



où M^1 , M^2 , M^3 et M^4 sont des groupes alkyles inférieurs, et n est 0, 1 ou 2.

Par application de cette composition sur la surface d'un article, par exemple en matière plastique, puis durcissement thermique de la couche de composition, on peut obtenir un revêtement protecteur constitué par un film dur pouvant être teint et résistant aux égratignures.

REVENDEICATIONS

1. Composition de revêtement, caractérisée en ce qu'elle comprend

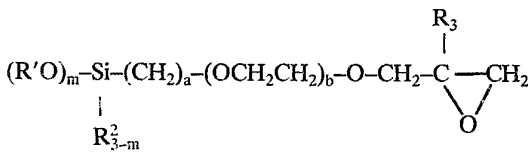
(A) un hydrolysat d'un composé de silane, contenant au moins un groupe époxy et au moins deux groupes alcoxy directement liés à l'atome de Si dans la molécule;

(B) de fines particules de silice ayant un diamètre moyen de 1 à 100 mμ, et

(C) des composés de chélate d'aluminium ayant la formule générale AlX_nY_{3-n} dans laquelle X est un atome d'oxygène lié à un groupe alkyle inférieur, Y est au moins un coordinat produit à partir d'un composé choisi parmi $M^1COCH_2COM^2$ et $M^3COCH_2COOM^4$ où M^1 , M^2 , M^3 et M^4 sont des groupes alkyles inférieurs et n est 0, 1 ou 2.

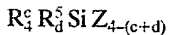
2. Composition de revêtement selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, au moins un composé choisi dans le groupe se composant de: un composé contenant un groupe silanol et/ou siloxane dans la molécule, et un composé époxy.

3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisée en ce que le composé de silan a la formule générale:



où R' est un groupe alkyle ou alcoxyalkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, R² est un groupe alkyle ou aryle ayant 1 à 6 atomes de carbone, R³ est l'hydrogène ou un groupe méthyle, m est 2 ou 3, a est un nombre entier de 1 à 6 et b est 0, 1 ou 2.

4. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le composé contenant un groupe silanol et/ou siloxane est un hydrolysat d'un composé ayant la formule générale:

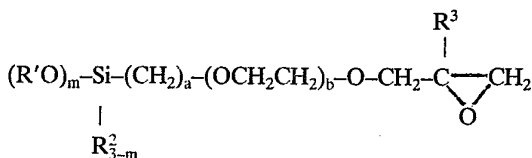


où R⁴ et R⁵ sont des groupements choisis parmi les groupes alkyles, alkényles, aryles et méthacryloxypropyle, Z est un groupe alcoyle ou acyloxy, c et d sont chacun égaux à 0, 1 ou 2, et c + d est égal à 0, 1 ou 2.

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend, outre les composants A, B et C, un solvant comprenant plus de 1% en poids d'eau.

6. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, un solvant comprenant plus de 1% en poids d'eau.

7. Composition selon la revendication 5, ou la revendication 6, caractérisée en ce que l'hydrolysat constituant le composant A comprend un composé ayant la formule générale:



où R' est un groupe alkyle ou alcoxyalkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, R² est un groupe alkyle ou aryle ayant 1 à 6 atomes de carbone, R³ est l'hydrogène ou un groupe méthyle, m est 2 ou 3, a est un nombre entier de 1 à 6 et b est 0, 1 ou 2.

8. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce

que le composé contenant un groupe silanol et/ou siloxane comprend un hydrolysat d'un composé ayant la formule générale: $R_c^4 R_d^5 Si Z_{4-(c+d)}$ où R⁴ et R⁵ sont des groupements choisis parmi les groupes alkyles, alkényles et méthacryloxypropyle, Z est un groupe alcoyle ou acyloxy, c et d sont chacun 0, 1 ou 2, et c + d est égal à 0, 1 ou 2.

9. Utilisation de la composition selon la revendication 1 pour la fabrication d'un article revêtu d'un film dur, formé par durcissement thermique de ladite composition préalablement appliquée sur la surface de l'article.

10. Utilisation selon la revendication 9 de la composition selon l'une des revendications 2 à 8.

15 La présente invention se rapporte à des compositions de revêtement et à des articles ou produits industriels revêtus avec ces compositions. La composition de revêtement est excellente du point de vue résistance aux égratignures, flexibilité, propriétés antistatiques et aptitudes à la teinture.

L'utilisation d'articles fabriqués avec des matières plastiques est très répandue, puisqu'ils sont facilement formés et légers. Toutefois les matières employées pour fabriquer ces articles présentent l'inconvénient d'avoir une mauvaise résistance aux égratignures et une faible dureté. Bien que les matières plastiques trouvent de larges utilisations dans des domaines où des qualités de transparence sont nécessaires, elles ne sont pas sans problème. Les lentilles ou verres de lunettes en matière plastique, par exemple, sont devenus de plus en plus courants. Cependant, ils sont faciles à rayer par comparaison avec des lentilles en verre classiques. L'emploi de revêtements résistant aux égratignures ainsi que celui de diverses compositions à base de résines de silicone, ont souvent été suggérés pour remédier à ce défaut. Parmi ces résines de silicone, il y a des hydrolysats de composés de silane, tels que des tétraalcoxysilanes, et des trialkoxyalkylsilanes, comprenant ou non des groupes réactifs dans les groupes alkyles.

D'autres revêtements perfectionnés contiennent des particules fines de composés de silicium et de silice. Ces revêtements présentent une résistance améliorée aux égratignures.

Il est hautement souhaitable que des matières plastiques acquièrent certaines propriétés qui ne peuvent pas être obtenues avec des produits en verre classique. Ces propriétés comprennent la flexibilité et l'aptitude à la teinture, par exemple, ainsi que la résistance aux égratignures. En conséquence, des matières plastiques présentant une flexibilité renforcée, une aptitude renforcée à la teinture et une résistance renforcée aux égratignures peuvent remplacer le verre dans de nombreux cas. De nombreux films de revêtement, jusqu'à présent, ont manqué de flexibilité, et, jusqu'à présent, ont été craquelés parce qu'ils ont été chauffés ou distordus.

Jusqu'à présent, il a été pratiquement impossible de teinter ou de teindre des films de revêtement qui ont une résistance aux égratignures.

La présente invention a pour objet de résoudre ces problèmes en fournissant des compositions de revêtement permettant de former des films durs et transparents, à flexibilité élevée et à aptitude élevée à la teinture.

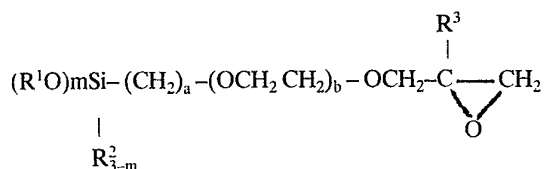
La composition de revêtement de la présente invention comprend principalement trois composants A, B et C, tels qu'identifiés ci-après.

Le composant A comprend (1) des hydrolysats de composés de silane contenant un groupe époxy et au moins deux groupes alcoyles qui sont directement liés à l'atome de Si dans la molécule. Les composés suivants (2) et (3) peuvent y être ajoutés: (2) composés contenant un groupe silanol et/ou siloxane dans la molécule; (3) composés époxy.

Le composant B comprend de fines particules de silice ayant un diamètre moyen de l'ordre de 1 à 100 mμ.

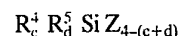
Le composant C comprend des composés de chélate d'aluminium ayant la formule $AlX_n Y_{3-n}$ dans laquelle X est OL (L étant un groupe alkyle inférieur), Y est au moins un coordina-
5 produit à partir d'au moins l'un des composés suivants: $M^1 COCH_2 COM^2$ et $M^3 COCH_2 COOM^4$ où M^1 , M^2 , M^3 et M^4 sont des groupes alkyles inférieurs, et n est 0, 1 ou 2.

Les composés (1) dans le composant A sont, de préférence,
10 des hydrolysats des composés ayant la formule:



dans laquelle R¹ est un groupe alkyle ou un groupe alcoxyalkyle
15 ayant 1 à 4 atomes de carbone; R² est un groupe alkyle ou un groupe aryle ayant 1 à 6 atomes de carbone; R³ est l'hydrogène ou un groupe méthyle; m est 2 ou 3; a est un nombre entier valant 1 à 6, et b est 0, 1 ou 2. Ces composés comprennent le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane, le γ -glycidoxypropyltriéthoxysilane, le γ -glycidoxypropylméthyl-diméthoxysilane, le γ -glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane et le γ -glycidoxypropylméthyl-diméthoxysilane.

Les composés (2) dans le composant A sont, de préférence,
20 des hydrolysats de composés représentés par la formule suivante:



où R⁴ et R⁵ sont des groupements choisis parmi les groupes
25 alkyles, alkényles, aryles et méthacryloxypropyle; Z est un groupe alcoyle ou acyloxy; c et d sont chacun égaux à 0, 1 ou 2, et c + d est 0, 1 ou 2. Ces composés comprennent (1) des tétraalcoxysilanes, tels que le silicate de méthyle, le silicate d'éthyle, le silicate d'isopropyle, le silicate de n-butyle, le silicate de sec-butyle et le silicate de t-butyle, et/ou (2) des trialcoxysilanes, tels que le méthyltriméthoxysilane, le méthyltriéthoxysilane, le vinyltriméthoxysilane, le vinyltriéthoxysilane, le vinyltriacétoxy-silane, le phényltriméthoxysilane, et le méthacryloxypropyltriméthoxysilane, et/ou (3) des dialcoxysilanes tels que le diméthyl-diméthoxysilane et le méthylphényl-diméthoxysilane.
30 On utilise, de préférence, des hydrolysats de tétraalcoxysilanes et de trialcoxysilanes ou leurs mélanges, mais il est aussi possible d'utiliser des hydrolysats de dialcoxysilanes, dans certains cas.

Les composés d'hydrolysats de silanes, indiqués ci-dessus,
35 sont préparés en ajoutant de l'eau pure, ou une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique ou sulfurique, au silane. Il est possible, également, d'effectuer l'hydrolyse sans ajouter de solvant, en utilisant seulement l'alcool ou l'acide carboxylique formé lors de la réaction de l'eau et des composés de silane. Il est également possible de remplacer les solvants qui sont produits au cours de l'hydrolyse (tels que l'alcool et/ou l'acide carboxylique) par d'autres solvants. Divers solvants tels qu'un alcool, une cé-
40 tone, un hydrocarbure halogéné, un hydrocarbure aromatique, et leurs mélanges, entrent en ligne de compte.

Les composés (3) du composant A sont des composés époxy
45 qui sont bien connus pour le revêtement ou le moulage. Ces composés époxy ont, de préférence, au moins deux groupes époxy dans la molécule. De préférence, ces composés sont choisis parmi les éthers polyglycidyliques et les esters polyglycidyliques. Le composé d'éther polyglycidylique peut être synthétisé par la réaction de l'épichlorhydrique avec (1) un phénol polyfonctionnel, notamment le 2,2-di(p-hydroxyphényl)propane

(bisphénol-A) ayant un poids moléculaire inférieur à 1.000 ou
5 (2) un alcool aliphatique ou alicyclique polyfonctionnel ayant au plus 15 atomes de carbone, tels que le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le néopentyl glycol, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le diglycérol, le sorbitol, ou le 1,4-dihydroxyméthylcyclohexane.

L'ester polyglycidylique peut être synthétisé par la réaction
10 de l'épichlorhydrique avec des acides carboxyliques aliphatiques ou alicyclique polyfonctionnels, ayant au plus 8 atomes de carbone tels que l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide tétrahydrophthalique, l'acide hexahydrophthalique ou l'acide hexahydrotéréphthalique.

Les composés (1), (2) et (3) du composant A peuvent être
15 utilisés individuellement comme composant A, mais il est préférable d'employer leurs mélanges. Le pourcentage en poids calculé de composé (1) dans le composant A dans un film est supérieur à 10, et le pourcentage en poids calculé de la somme de (1) et de (3) dans le composant A dans le film est supérieur à 30. Le pourcentage en poids calculé du composant (A) dans le film est défini comme étant le pourcentage du poids calculé des
20 composés (1), (2) ou (3) dans le composant (A) dans le film, en se basant sur la somme des poids des composés (1), (2) et (3). Dans le cas de (1) et (2), le poids calculé correspond au poids de l'unité de siloxane, $Q_k Si O_{(4-k)/2}$ où Q est un substituant orga-
25 nique lié à Si, par liaison C-Si, et $Q_k Si O_{(4-k)/2}$ est dérivé d'hydrolysats de $Q_k Si(OS)_{4-k}$, où S est un groupe alkyle ou acyle, k est 0, 1 ou 2. Dans le cas de (3), le poids calculé représente le poids net du composé (3).

Quand le pourcentage en poids calculé du composé (1) du
30 composant A dans le film est inférieur à 10, le revêtement et le film durci ne peuvent pas avoir simultanément une résistance suffisante aux égratignures et une aptitude suffisante à la teinture. Quand le pourcentage en poids calculé de la somme des
35 composés (1) et (3) du composant A dans le film est inférieur à 30, le revêtement et le film durci ne présentent pas une aptitude à la teinture suffisante.

En ce qui concerne le composant B dans la présente inven-
40 tion, c'est-à-dire les fines particules de silice ayant un diamètre moyen de 1 à 100 mμ environ, il peut être, par exemple, avantageusement constitué par un sol de silice. Un sol de silice est une dispersion colloïdale d'anhydride silicique à poids moléculaire élevé, dans l'eau et/ou dans un solvant alcoolique, ce produit étant facilement disponible dans le commerce. Pour la mise
45 en œuvre de la présente invention, on peut avantageusement utiliser une dispersion faiblement acide de silice ayant un diamètre de 5 à 50 mμ, environ.

A la place de la silice, on peut utiliser des hydrolysats d'or-
50 thosilicates d'alkyle pour améliorer la dureté du revêtement.

Toutefois, ces hydrolysats ont une mauvaise adhérence aux
55 substrats et présentent une mauvaise aptitude à la teinture. La teinture de films comprenant des hydrolysats d'orthosilicates d'alkyle est presque impossible, comme on l'illustrera par les exemples comparatifs indiqués ci-après.

Le composant B est essentiel, parce que des revêtements de
film pouvant être teints ont une dureté insuffisante sans ce com-
60 posant, comme on le montrera dans les exemples comparatifs.

Le composant C dans la présente invention comprend un
65 composé de chélate d'aluminium ayant la formule $AlX_n Y_{3-n}$ (définie précédemment). Divers composés sont disponibles, mais les composés suivants sont préférables par suite de leur solubilité dans des compositions, de leur stabilité et de leur activité catalytique: l'acétylacétonate d'aluminium, l'éthylacétoacé-
tate bisacétylacétonate d'aluminium, le biséthylacétoacé-
tate acétylacétonate d'aluminium, le di-n-butylate monoéthylacé-
tate acétylacétonate d'aluminium et le di-isopropylate-monométhylacé-
tate acétylacétonate d'aluminium. Bien entendu, on peut également utiliser
des mélanges de ces composés.

Des composants D peuvent, en outre, être employés pour former les revêtements faisant l'objet de l'invention. On peut choisir mélanger et utiliser ces composants selon le procédé de revêtement des substrats ou selon la température de chauffage. Cependant, il est nécessaire d'utiliser au moins 1 % en poids, de préférence au moins 2 % en poids d'eau, par rapport au poids des composants D, pour augmenter la stabilité et supprimer la condensation partielle des composés avant le revêtement. Lorsqu'on utilise moins de 1 % en poids d'eau, la viscosité de la composition de revêtement augmente constamment par suite de la réaction entre les hydrolysats des composés de silane, et il devient impossible de régler l'épaisseur du film. En outre, par suite des réactions entre les hydrolysats de silane en solution avant le revêtement, la polymérisation dans le stade de formation de film est imparfaite, et la dureté du film reste faible. L'eau dans la composition de revêtement peut provenir d'une hydrolyse imparfaite de silane, ou de la condensation entre les hydrolysats de silane, ou bien l'eau peut être ajoutée dans la préparation de la composition de revêtement.

Il est également possible d'utiliser divers additifs. Par exemple, on peut employer des produits tensio-actifs qui améliorent l'aspect lisse de la surface en augmentant l'écoulement du film durant le stade de revêtement et diminuent le coefficient de frottement. Comme exemple typique de ces additifs, on peut citer les copolymères séquencés ou greffés de diméthylsiloxane et d'oxyde d'alkylène.

En outre, d'autres additifs comprennent des produits d'absorption de rayonnement ultraviolets, pour améliorer la résistance aux intempéries, et des anti-oxydants ayant pour fonction d'améliorer la résistance à la chaleur. Des matières colorantes telles que des pigments, des matières de teinture et/ou des produits de charge, peuvent être aussi utilisées. On peut employer d'autres polymères organiques pour améliorer les propriétés de revêtement, les propriétés d'adhérence, ou d'autres propriétés physiques.

Comme exemple d'articles revêtus selon la présente invention, on peut citer des articles constitués par des polymères acryliques, notamment le polyméthacrylate de méthyle, le polycarbonate de (2,2-dihydroxyphénylpropane) et un polymère de carbonate de diéthylène glycol bisallyle; des polyesters, notamment le polytétraphtalate de polyéthylène; et des copolymères acrylonitrile-styrène. En plus des articles en plastique indiqués ci-dessus, on peut également appliquer un revêtement, selon la présente invention sur des articles en verre minéral, en bois ou en métal. Cependant, pour obtenir les améliorations de propriétés résultant de la mise en œuvre de la présente invention, telles que la transparence, la résistance aux égratignures, la flexibilité et l'aptitude à la teinture, ce sont les matières plastiques qui sont les matériaux les plus appropriés. Des articles en plastique revêtus avec la composition décrite ici sont utilisés comme lentilles, ou verres, notamment pour la fabrication de lunettes de soleil et de lentilles optiques, de verres de montre, de divers types d'appareils d'éclairage, et de miroirs.

En ce qui concerne le procédé de revêtement, on peut utiliser les procédés ordinaires, tels que l'immersion, le revêtement par rotation, le revêtement au rouleau, le revêtement par écoulement à rideau, le revêtement par écoulement et le revêtement par pulvérisation.

La quantité de composant B dans la présente composition est environ 1 à 500 parties en poids, de préférence environ 10 à 200 parties en poids, pour 100 parties en poids du composant A. Des pourcentages en poids inférieurs du composant B sont insuffisants pour améliorer la dureté. Des pourcentages en poids supérieurs à ceux indiqués ci-dessus entraînent des défauts tels que des craquelures.

La quantité de composant C dans la composition de revêtement doit être de l'ordre de 0,01 à 50, de préférence de 0,05 à 10, parties en poids pour 100 parties en poids de composant A.

Si on en utilise moins que cette quantité, le durcissement thermique est insuffisant. Si on en utilise plus que cette quantité, il y a des défauts, tels qu'une diminution de transparence dans certaines surfaces et une diminution d'adhérence entre le revêtement et le substrat.

Le durcissement de la composition de revêtement selon la présente invention est réalisé par chauffage, mais on peut opérer dans une large gamme de conditions de chauffage, par opposition à la gamme relativement étroite requise lors de l'utilisation d'autres compositions de résines thermodurcissables. La cuisson dans l'intervalle de 50 à 250 °C donne de bons résultats.

Comme mentionné ci-dessus, le film de revêtement ou les articles revêtus, préparés en appliquant la composition de la présente invention, sont transparents, ont une excellente dureté, et présentent une remarquable résistance aux égratignures. Le film de revêtement et les articles revêtus ne subissent pas d'égratignure quand ils sont frottés par une matière dure, telle que de la laine d'acier. Ils remédient ainsi aux problèmes posés par la faible résistance aux égratignures des composés plastiques

moulés. Ainsi, ils peuvent être utilisés pour produire des articles de haute qualité. Le revêtement de film non seulement présente une excellente résistance aux égratignures, mais présente également les caractéristiques suivantes qui sont difficiles à obtenir dans des revêtements plastiques de polysiloxane: (1) résistance élevée à la traction et résistance élevée aux craquelures; (2) faible contraction et faible résistance à l'enroulement dans les applications de revêtement à film mince; (3) bonnes propriétés antistatiques et bonne résistance contre l'adhérence de poussière; (4) aptitude à la teinture, spécialement par teinture avec des matières colorantes à dispersion, en rendant ainsi possible la production de matières ayant un revêtement dur pouvant être teint et mis au goût du jour; (5) aptitude élevée à la réflexion en surface.

Les exemples suivants sont des illustrations de procédés et des compositions de revêtement de la présente invention, sans aucune limitation. Toutes les indications de «parties» et de «pourcentages», dans ces exemples, sont exprimées en pourcentage en poids, sauf indication contraire.

Exemple 1

Partie 1 – Préparation d'hydrolysats de γ -glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane.

Un hydrolysate de γ -glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane a été préparé en plaçant 248 parties de γ -glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane dans un réacteur ayant un rotor, en agitant violemment avec un agitateur magnétique et en ajoutant immédiatement 36 parties d'acide chlorhydrique 0,05 N. Au début, la composition était trouble et non homogène mais elle est ensuite devenue transparente et homogène par agitation pendant 10 minutes. Ensuite, la composition a été agitée pendant une heure de plus et on l'a laissée vieillir par décantation pendant une journée, sans agitation. La teneur en solide de la composition d'hydrolysate était de 61,3 % (résidu après chauffage de la composition pendant 2 heures, dans un four de séchage à l'air à 90 °C).

Partie 2 – Préparation des compositions de revêtement

La composition de revêtement a été préparée en mélangeant 144 parties d'hydrolysats du premier constituant (composant A), 294,2 parties d'une dispersion de silice colloïdale dans du méthanol (composant B-«Méthanol silica Sol» de la société dite Nissan Chemical Industries, Ltd, ayant une teneur en solide d'environ 30 %), et 7,9 parties d'acétylacétonates d'aluminium (composant C), et en ajoutant ensuite au mélange 0,04 % de produit tensio-actif à base de silicone et 5 % du produit dit phénylcellosolve. La composition de revêtement avait une teneur en solide de 39 % et une viscosité de 4,5 centipoises à 20 °C; elle était stable pendant un mois à 20 °C, avec une augmentation de

viscosité de 1 centipoise. La composition de revêtement avait une teneur en eau de 5,8% en se basant sur le solvant, selon la méthode de Karl Fischer.

La composition de revêtement, telle que préparée ci-dessus, a été appliquée à un verre de lunette de soleil en polyméthacrylate de méthyle, obtenu par moulage par injection de polyméthacrylate de méthyle (produit dit Acrypet VH, de la société Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) pour former un article de 75 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Le revêtement de la lentille revêtue a été durci en maintenant la lentille revêtue pendant 2 heures dans un four de séchage à l'air à 90 °C.

Par comparaison avec des verres non revêtus, le verre revêtu était moins sensible à la poussière. Des résultats supplémentaires de l'expérience de cet exemple sont les suivants:

(a) Résistance aux égratignures – après frottement avec de la laine d'acier no 0000, on n'observe que quelques traces d'égratignures.

(b) Aspect en tant que verre pour lunettes – la surface du verre était excellente du point de vue transparence et aspect lisse.

(c) Adhérence – un essai de collage de bande adhésive a été réalisé et le pelage ne s'est pas produit. L'essai en question a été réalisé en arrachant brusquement la bande adhésive à partir de la surface du verre sous un angle de 90 °.

(d) Résistance à l'eau chaude – il n'y avait pas de changement après immersion dans l'eau à 80 °C pendant une heure.

(e) Aptitude à la teinture – 0,5 partie de matière colorante par dispersion (produit dit «Diacecliton Fast Navy Blue 2B», de la Société Mitsubishi Chemical Industries, Co., Ltd.), 0,025 partie d'éther nonylphénylique de polyoxyéthylène et 100 parties d'eau ont été utilisées comme bain de teinture. Le verre en matière plastique a été plongé dans le bain de teinture pendant 15 minutes à 80 °C, et a été coloré de manière dense. Le verre était aussi résistant, vis-à-vis de la lumière solaire, de l'abrasion, de la sublimation, des solvants organiques et de l'eau chaude, que le verre ordinaire.

Exemple 2

Une composition de revêtement a été préparée comme dans l'exemple 1 et appliquée à un verre pour lunettes de soleil coulées, produit à partir de polymère d'un carbonate de diéthylène-glycolbisallyle (produit dit CR-39). Dans ce cas, le verre doit être préalablement plongé dans un alcali (environ 5–30% en poids d'alcali, tel que NaOH ou KOH, dans l'eau) avant l'application de la composition de revêtement. Le revêtement a été durci par chauffage pendant 4 heures, à 95 °C dans un four de séchage à l'air. Le verre en plastique revêtu a été évalué comme dans l'exemple 1 avec de bons résultats. Il n'y avait pas de changement d'aspect après chauffage du verre pendant 1 heure à 140 °C et son immersion dans de l'eau bouillante pendant 2 heures.

Exemple 3

Dans cette expérience, 82,2 parties de γ -glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane, 34,7 parties de vinyltriéthoxysilane et 21,8 parties d'acide chlorhydrique 0,05 N ont été placées dans un réacteur ayant un rotor, et violemment agitées au moyen d'un agitateur magnétique à 20 °C. Dans cette composition (composant A), on a ajouté 223 parties du produit dit «Méthanol Silica Sol» (composant B), 117,5 parties d'éther polyglycidyle de triméthylolpropane (composant A), 7,2 parties d'acétylacétonate d'aluminium (composant C), 25,6 parties de dichloroéthane, 207,2 parties de trichloroéthylène et 0,29 partie d'un produit tensio-actif au silicone. Le mélange résultant a été mélangé par agitation pour fournir une composition de revêtement homogène. La teneur en solide était 38%, la viscosité était 4,9 centipoises à 20 °C et la teneur en eau, en se basant sur le solvant, était 3,1%.

La composition de revêtement a été alors appliquée à une feuille de polyméthacrylate de méthyle produite par un procédé de coulée (produit dit «Sumipex», de la société Sumitomo Chemical Industries Co., Ltd.), par immersion de la feuille de polyméthacrylate de méthyle dans la composition de revêtement et cuisson pendant 2 heures dans un four de séchage à l'air à 93 °C. La feuille revêtue a été évaluée comme dans l'exemple 1 et de bons résultats ont été obtenus. Les craquelures du film revêtu ne se produisaient pas jusqu'à ce que le substrat soit détruit, il n'y avait pas de changement après chauffage jusqu'à 150 °C et distorsion de la feuille par application sur un mandrin ayant un diamètre de 75 mm.

Exemple 4

15 Partie 1 – Préparation d'hydrolysats de γ -glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane.

Des hydrolysats de γ -glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane ont été préparés en plaçant 220 parties de γ -glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane dans un réacteur ayant un rotor, en agitant violemment avec un agitateur magnétique et en ajoutant immédiatement 36 parties de solution aqueuse 0,01 N d'acide chlorhydrique. Après quelques minutes, la solution est devenue homogène et claire. Le mélange a été ensuite agité pendant une heure et refroidi jusqu'à 5 °C dans un réfrigérateur, de façon à obtenir des hydrolysats.

Partie 2 – Préparation de la composition de revêtement

La composition de revêtement a été préparée en mélangeant 100 parties des hydrolysats (composant A) préparés dans la partie 1, ayant une teneur en solides de 68%, 143,2 parties d'un condensat de silice colloïdale aqueuse (dit «Snowtex O», de la société Nissan Chemical Industries, Ltd., composant B), ayant un pH de 3 à 4, contenant 47,5 % de silice, ayant un diamètre de 15 μ , 6,8 parties de biséthylacétoacétate acétylacétonate d'aluminium (composant C), et 28,8 parties d'alcool éthylique avec agitation. La composition de revêtement ainsi préparée avait une teneur en eau de 60%, en se basant sur le solvant.

Partie 3 – Revêtement et cuisson

Une matière pour lentilles ou verres produite à partir d'un polymère acrylique réticulé a été lavée avec un produit tensio-actif non ionique et de l'eau, revêtue par immersion avec la composition de revêtement préparée dans la partie 2 de cet exemple, et durcie par chauffage dans un four de séchage à l'air pendant 2 minutes à 120 °C. Aussitôt après que l'opération de durcissement thermique a été achevée, le verre revêtu a été placé dans un moule ayant une surface ronde et lisse, chauffé jusqu'à 100 °C et comprimé sous 1000 kg/cm². La température du moule a été augmentée jusqu'à 220 °C et maintenue à cette température pendant 5 minutes, puis refroidie à une température de 50 °C.

Partie 4 – Evaluation

Le verre préparé dans la partie 3 de cet exemple était exempt d'égratignure après frottement du verre avec de la laine d'acier no. 0000. La transparence du verre était bonne et aucune distorsion optique, ni présence de substances étrangères n'étaient observables dans le film, à l'œil nu.

Un bain de teinture a été préparé à partir d'une matière colorante par dispersion dite «Sapphire Blue» de la Société Ciba Geigy A.G.) et le verre a été teinté en le plongeant dans le bain pendant 10 minutes à 80 °C.

Exemple 5

Après avoir appliqué une couche de produit d'apprêt en copolymère d'ester acrylique sur une face d'un film biaxialement orienté de téréphtalate de polyéthylène (produit dit «Lumirror» de la société Toray Industries Inc.), de 50 μ d'épais-

seur, une couche de 3 μ d'une composition de revêtement (épaisseur de film sec) a été appliquée sur la surface du film au moyen d'un dispositif de revêtement à rouleau et durcie par chauffage pendant une minute à 150 °C.

La composition de revêtement a été préparée à partir d'un hydrolysate de 100 parties de γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane hydrolysé par une solution aqueuse 0,01 N d'acide chlorhydrique, ayant une teneur en silice de 58% (composant A), 383 parties de dispersion de silice colloïdale aqueuse (produit dit «Snowtex O» de la société dite Nissan Chemical Industries Ltd.), ayant une teneur en silice de 20% (composant B), 58 parties d'éther polyglycidique de triméthylolpropane (composant A), 8 parties d'acétylacétate d'aluminium (composant C), 0,32 partie de produit tensioactif au silicone et 90 parties d'un mélange 2/1 d'isopropanol et de n-butanol comme solvant. La composition avait une teneur en eau de 72%, basée sur le solvant.

L'aspect lisse et la transparence du film revêtu étaient bonnes et l'adhérence, la résistance aux égratignures vis-à-vis de la laine d'acier, la résistance à l'eau chaude et la résistance aux produits chimiques étaient toutes satisfaisantes. Quand le film revêtu a été enroulé autour d'un cylindre ayant un diamètre de 3 mm sa flexibilité était excellente et aucune craquelure ne s'est formée. Également, on n'a pas trouvé de craquelures, ni de dégradations après un test accéléré d'action d'agents atmosphériques en utilisant un dispositif dit Sunshine-Weather-O-Meter pendant 200 heures. Le coefficient de frottement entre deux films revêtus, tel que défini dans l'essai normalisé ASTM-D-1894, était 0,20 dans le frottement statique et 0,15 dans le frottement cinétique. Le coefficient de frottement entre des films analogues à ceux qui sont décrits ci-dessus, mais n'ayant pas de silice colloïdale, était supérieur à 8.

Exemple 6

384 parties d'une dispersion aqueuse de silice colloïdale à pH 4 contenant 20% de silice d'un diamètre d'environ 45 μ m et 256 parties du produit dit «Methanol silica sol», ayant une teneur en solides de 30%, ont été utilisées comme dans l'exemple 5. La composition de revêtement avait une teneur en eau de 51%, basée sur le solvant. Les résultats obtenus étaient égaux à ceux de l'exemple 1.

Exemple 7

En utilisant une composition de revêtement comprenant la composition de revêtement de l'exemple 5 et 20 parties d'hydrolysats de γ -glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, on a préparé un film revêtu comme dans l'exemple 5. La teinture avec une solution aqueuse à 0,5% du produit dit «Sapphire Blue-4G» de la société Ciba Geigy A.G., pendant 10 minutes à 80 °C, entraînait la production d'un film isolé avec des couches teintées de manière homogène. Il n'y avait pas de dégradation d'adhérence ou de résistance aux égratignures vis-à-vis du test à la laine d'acier.

Exemple 8

351 parties d'un γ -glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane ont été placées dans un réacteur ayant un rotor et 51 parties d'une solution aqueuse 0,05 N d'acide chlorhydrique ont été ajoutées, la température étant maintenue à 10 °C. Immédiatement après, 328 parties de méthyltriméthoxysilane ont été ajoutées et 130 parties d'acide chlorhydrique 0,01 N ont été ajoutées goutte à goutte (composant A). Ensuite, 1,814 parties de produit dit «Methanol Silica Sol» (composant B), 136 parties d'éther polyglycidique de sorbitol (composant A), 108 parties d'alcool benzylique, 140 parties du produit dit phénylcellulose, 21,2 parties d'acétylacétate d'aluminium (composant C) et 4,6 parties de produit tensio-actif au silicone ont été ajoutées, et la composition de revêtement homogène résultante avait une

teneur en solides de 40,1%. La viscosité était 4,4 centipoises à 10 °C et la composition avait une teneur en eau de 9,2%, basée sur le solvant (comme déterminé par la méthode de Karl Fischer pour la détermination de la teneur en eau). La composition de revêtement était stable pendant un mois à 10 °C, sans changement substantiel.

Un verre en matière plastique, fabriqué à partir de carbonate de diéthylèneglycolbisallyle et préalablement plongé dans un alcali, a été revêtu en l'immergeant dans la composition de revêtement et en le cuisant dans un four de séchage à l'air pendant 4 heures à 95 °C. L'article revêtu résultant a été évalué comme dans l'exemple 1, et les résultats se sont révélés satisfaisants.

Exemple 9

La composition de revêtement préparée comme dans l'exemple 8 a été appliquée à un verre de lunette de soleil produit à partir de polyméthacrylate de méthyle (produit dit «Acrypet VH» de la société Mitsubishi Rayon Co. Ltd.) par moulage par injection. Le verre revêtu a été alors cuit pendant 2 heures à 97 °C. Le verre revêtu a été évalué comme dans l'exemple 1 et les résultats étaient satisfaisants. Le verre teinté pour lunette de soleil ne présentait pas de changement d'aspect et d'adhérence après avoir été soumis pendant 400 heures à un test accéléré d'action des agents atmosphériques avec un dispositif dit Sunshine Weather-O-meter.

Exemple 10

31,5 parties d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,05 N ont été ajoutées goutte à goutte à un mélange comprenant 124 parties de γ -glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane et 47,5 parties de vinyltriéthoxysilane (composant A). Le mélange résultant a été agité pendant 30 minutes et, ensuite, 82,8 parties du produit dit «Méthanol Silica Sol» (composant B), 303,3 parties de trichloroéthylène, 0,42 partie d'un produit tensio-actif au silicone et 10,5 parties d'acétylacétate d'aluminium (composant C) ont été ajoutées et mélangées. La teneur en eau de la composition de revêtement résultante était 3,5%, basée sur le solvant (tel que déterminé par le procédé de Karl Fischer). Après application d'une couche de produit d'apprêt en copolymère acrylonitrile-styrène à la surface, une feuille plastique produite à partir de polycarbonate de (2,2-dihydroxyphénylpropane) produit dit «Iupilon» de la société dite Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) a été revêtue avec la composition de revêtement ci-dessus par immersion, et ensuite cuite dans un four de séchage à l'air pendant 2 heures à 120 °C. La feuille revêtue avait un bon aspect, présentait une bonne adhérence, montrait une excellente résistance aux égratignures. Il n'y avait pas de changement d'aspect et d'adhérence de la feuille revêtue, après qu'elle ait été immergée dans l'eau pendant 13 heures à 80 °C.

Exemple 11

21,7 parties de solution aqueuse 0,05 N d'acide chlorhydrique ont été ajoutées à 149 parties de γ -glycidoxypropylméthyl-diéthoxysilane, goutte à goutte, à 10 °C. Immédiatement après, on a ajouté 42,5 parties de méthyltriméthoxysilane, puis 16,9 parties d'acide chlorhydrique 0,01 N ont été ajoutées goutte à goutte (composant A). Ensuite, 418,5 parties de produit dit «Methanol Silica Sol» (composant B) et 12,6 parties d'acétylacétate d'aluminium (composant C) ont été ajoutées, tout en agitant. La composition de revêtement résultante avait une viscosité de 5,6 centipoises et une teneur en eau, basée sur le solvant, de 5,2%.

Un verre en matière plastique coulé produit à partir de polymère de carbonate de diéthylèneglycolbisallyle et préalablement plongé dans un alcali a été revêtu avec la composition de revêtement et cuit dans un four de séchage à l'air pendant 4 heures à 93 °C. Ce

film revêtu avait un bel aspect, une bonne adhérence, une bonne résistance aux égratignures et une bonne aptitude à la teinture.

Exemple 12

Partie 1 – Préparation d'hydrolysats de γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane

La préparation d'hydrolysats de γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane a été réalisée en ajoutant, goutte à goutte, 24 parties de solution aqueuse 0,05 N d'acide chlorhydrique à un mélange de 212 parties de γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane et de 14 parties d'acide acétique. Ensuite, la solution d'hydrolysats a été durcie et vieillie dans un réfrigérateur (composant A).

Partie 2 – Préparation de la composition de revêtement

La composition de revêtement a été préparée en ajoutant 70 parties de résine époxy (produit dit «Epikote 827», de la société dite Shell Chemical Corp.) (composant A), 500 parties du produit dit «Methanol Silica Sol» (composant B), 60 parties de diacétonealcool, 106 parties d'alcool n-butylique, 0,2 partie de produit tensio-actif au silicone, et 14 parties d'acétylacétate d'aluminium (composant C), à une solution des hydrolysats préparée dans la partie 1, tout en agitant.

La composition de revêtement ainsi préparée avait une viscosité de 3,3 centipoises et une teneur en eau de 2,5%, en se basant sur le solvant.

Partie 3 – Revêtement et évaluation

Un boîtier de plastique moulé par injection, produit à partir d'un copolymère acrylonitrile-styrène, revêtu avec la composition de revêtement préparée dans la partie 2, a été ensuite cuit dans un four de séchage à l'air pendant 2 heures à 87 °C. Le substrat revêtu présentait un excellent aspect, une excellente adhérence et une excellente résistance aux égratignures. Par comparaison avec un substrat non revêtu, la dureté en surface du substrat revêtu était excellente.

Exemple 13

Une composition de revêtement a été préparée comme dans l'exemple 12, de l'ester diglycidyle d'acide hexahydrophthalique étant utilisé à la place du produit dit «Epikote 827». La composition de revêtement a été alors appliquée à un boîtier de plastique produit à partir d'un copolymère acrylonitrile-styrène,

comme dans l'exemple 12. Les résultats étaient égaux à ceux obtenus dans l'exemple 12.

Exemple comparatif 1

5 Du silicate d'éthyle a été utilisé comme source de silice au lieu du produit dit «Methanol Silica Sol» de l'exemple 1. A 208 parties de silicate d'éthyle ayant une teneur en silice de 21,4%, 72 parties de solution aqueuse 0,05 N d'acide chlorhydrique ont été ajoutées. Des hydrolysats de silicate d'éthyle ont été employés à la place du produit dit «Methanol Silica Sol», et un film a été préparé comme décrit dans l'exemple 1. La résistance aux égratignures et l'aspect du film étaient bons, mais l'adhérence au substrat était mauvaise et l'article ne pouvait pas être teinté.

Exemple comparatif 2

15 100 parties de la composition de revêtement de l'exemple 8 ont été traitées avec le produit dit «Zeolum A-3» (de la société Toyo Soda Manufacturing Co. Ltd.) à 10 °C, pour l'enlèvement de l'eau. La teneur en eau a été diminuée à 0,8%, en se basant sur le solvant.

20 Le film revêtu a été préparé par le procédé décrit dans l'exemple 1 puis évalué. Ce film présentait une mauvaise résistance aux égratignures, telle qu'indiquée à titre d'exemple par une formation prononcée d'égratignures à la surface durant le test à la laine d'acier. La viscosité de la composition de revêtement augmentait de 6,9 centipoises à 7,9 centipoises à 10 °C, en une semaine.

Par comparaison avec l'exemple 1, la composition de revêtement devient instable lorsqu'on la retire de l'eau.

Exemple comparatif 3

30 Une composition de revêtement, préparée comme dans l'exemple 8 mais n'ayant pas de sol silice, a été utilisée dans la composition de revêtement et évaluée comme dans l'exemple 9. Un substrat, revêtu avec la composition, avait un bon aspect, une bonne adhérence et une bonne aptitude à la teinture, mais présentait une mauvaise résistance aux égratignures, tel qu'indiqué à titre d'exemple par le test à la laine d'acier. Par comparaison avec l'exemple 9, il apparaît que le sol de silice de l'exemple 40 9 a pour effet d'augmenter la résistance aux égratignures, mais sans diminuer l'aptitude à la teinture et la transparence.