Octrooiraad

(10)A **Terinzagelegging** (11) **8002217**

Nederland (19) **NL**

(54) **Werkwijze ter vervaardiging van een voortbrengsel van polycarbonaat met een uniforme en duurzame bekleding van organopolysiloxan.**

(51) Int.Cl³.: C08J7/04, C09D3/80, C09D3/82, C08L33/08.

(71) Aanvrager: General Electric Company te Schenectady, New York, Ver. St. v. Am.

(74) Gem.: Ir. G.H. Boelsma c.s.
Octrooibureau Polak & Charlouis
Laan Copes van Cattenburch 80
2585 GD 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8002217.

(22) Ingediend 16 april 1980.

(32) Voorrang vanaf 18 april 1979.

(33) Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

(31) Nummer van de voorrangsaanvrage: 31130 .

(23) - -

(61) - -

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 21 oktober 1980.

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

Werkwijze ter vervaardiging van een voortbrengsel van polycarbonaat met een uniforme en duurzame bekleding van organopolysiloxan.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het aanbrengen van een beschermende bekledingslaag op een polycarbonaatoppervlak; meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het verschaffen van een uniforme en duurzaam gehechte bekleding die het onderliggende substraat van polycarbonaat beschermt tegen de nadelige effecten van ultraviolet licht en tegen krassen, afslijten en andere vormen van beschadiging en tegen aantasting door chemische oplosmiddelen. Volgens de onderhavige werkwijze worden de volgende stappen toegepast: (i) op het substraat van polycarbonaat brengt men een grondlaag aan door bekleden met een emulsie die (a) een thermohardend acrylpolymeer, (b) ten minste één ultraviolette stralen absorberende verbinding, en wel een benzylideenmalonaat of een cyanoacrylaat, (c) water en (d) een hydroxy-ether of een alkanol met 1 - 4 koolstofatomen bevat; (ii) uit de grondlaagemulsie worden het water en de hydroxy-ether of alkanol verdampt, waarbij een dunne laag resteert die het thermohardende acrylpolymeer en de UV-stralen absorberende verbinding bevat; (iii) de dunne laag wordt verwarmd onder harding van het thermohardende acrylpolymeer, waardoor een geharde grondlaag gevormd wordt die een door warmte gehard acrylpolymeer en de ultravioletter stralen absorberende verbinding bevat; (iv) het van de grondlaag voorziene substraat wordt bekleed met een bovenlaag door aanbrengen van een bekledingsmateriaal dat een verder hardbaar organopolysiloxan bevat; (v) eventueel aanwezig oplosmiddel wordt uit het bekledingsmateriaal voor de bovenlaag verdampt; en (vi) het verder hardbare organopolysiloxan wordt gehard onder vorming van een bovenlaag die een gehard organopolysiloxan bevat.

Het gebruik van transparante beglazingsmaterialen onder toepassing van polycarbonaathars als structuurcomponent voor ramen, autoruiten en dergelijke, is bekend. Hoewel deze polycarbonaatharsen gemakkelijk in de gewenste vorm kunnen worden vervaardigd en voortreffelijke fysische en chemische eigenschappen bezitten, bijvoorbeeld een geringere dichtheid dan glas en een grotere bestandheid tegen breken dan glas, is hun bestandheid tegen afslijten, krassen en andere vormen van beschadiging betrekkelijk gering en heeft langdurig blootstellen aan ultraviolette stralen een nadelige invloed.

Ten einde de betrekkelijk geringe bestandheid tegen krassen en andere vormen van beschadiging te verbeteren, zijn verschillende bekledingen op deze polycarbonaatharsen aangebracht. De Amerikaanse octrooischriften 3.451.838, 3.986.997 en 4.027.073 beschrijven organopolysiloxan bevattende

bekledingsmaterialen en methoden voor het aanbrengen van organopolysiloxan bevattende bekledingen op deze oppervlakken. Hoewel deze bekledingen vele gewenste eigenschappen bezitten, bijvoorbeeld een goede hardheid en bestandheid tegen krassen en andere vormen van beschadiging en tegen oplosmiddelen, vertonen zij niet in alle gevallen de gewenste mate van uniforme hechting aan het polycarbonaatoppervlak en de gewenste mate van duurzaamheid. Ter verbetering van de hechting van de organopolysiloxan bevattende bekledingen aan het substraat heeft men (zie bijvoorbeeld het Amerikaanse octrooischrift 3.707.397) voorgesteld de substraten van een grondlaag te voorzien alvorens het organopolysiloxan bevattende bekledingsmateriaal aan te brengen.

De moeilijkheid bij het aanbrengen op het polycarbonaat van een grondlaag die de hechting bevordert, is gelegen in het onderhevig zijn van de polycarbonaatharsen aan aantasting en afbraak door sommige actieve materialen die aanwezig kunnen zijn in de grondlaag zelf of in het aanbrengingssysteem van de grondlaag. De grondlaag dient derhalve niet alleen te fungeren als middel voor het bevorderen van de hechting tussen het organopolysiloxan en het polycarbonaat, maar dient tevens verenigbaar te zijn met zowel het polycarbonaat als het organopolysiloxan. Verder dient niet alleen de grondlaag zelf verenigbaar te zijn met zowel het polycarbonaat als met de organopolysiloxan bevattende bekleding, maar tevens dient het systeem, waarmee de grondlaag op het polycarbonaat wordt aangebracht, geen nadelige invloed op het polycarbonaat te hebben. Daar de stand van de techniek in het algemeen leert om de grondlaag als oplossing van het grondlaagmateriaal in een organisch oplosmiddel aan te brengen, en daar veel van deze organische oplosmiddelen het polycarbonaat op agressieve wijze aantasten, is een dergelijke methode voor het aanbrengen van een grondlaag op een polycarbonaat niet zeer doelmatig of praktisch voor het verkrijgen van beklede voortbrengselen van polycarbonaat, die bestand zijn tegen krassen en andere vormen van beschadiging.

Er bestaat derhalve behoefte aan polycarbonaat met een hieraan uniform, stevig en duurzaam gehechte, tegen krassen en andere vormen van beschadiging en tegen oplosmiddelen bestendige bekleding; de uitvinding verschaft dergelijke voortbrengselen, alsmede een doelmatige werkwijze voor het verkrijgen hiervan.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bekleden van polycarbonaat met een organopolysiloxan bevattende bekleding, door eerst het substraat van polycarbonaat te voorzien van een grondlaag door aanbrengen van een emulsie die een thermohardend acrylpolymeer, een verbinding die ultraviolette stralen absorbeert, water en een hydroxy-ether of alkanol be-

vat, en vervolgens hierop een organopolysiloxan bevattende bovenlaag aan te brengen.

Volgens de uitvinding wordt vóór het aanbrengen van de organopolysiloxan bevattende bekleding op het polycarbonaatoppervlak, dit oppervlak eerst van een grondlaag voorzien door hierop een grondlaagsamenstelling aan te brengen, die gevormd wordt door een emulsie welke water, een hydroxy-ether of alkanol, ten minste één UV-stralen absorberende verbinding en een thermohardend acrylpolymeer bevat. Vervolgens wordt een aanzienlijk deel van het water en de hydroxy-ether of alkanol uit het grondlaagmateriaal verdampt; de verkregen vaste laag, die het thermohardende acrylpolymeer en ten minste één ultraviolette stralen absorberende verbinding bevat, wordt thermisch gehard onder verkrijging van een grondlaag die een gehard acrylpolymeer en een UV-stralen absorberende verbinding bevat. Het van de grondlaag voorziene polycarbonaat wordt vervolgens voorzien van een bovenlaag door aanbrengen van een materiaal dat een in oplosmiddel oplosbaar, verder hardbaar organopolysiloxan bevat, waarna men de vluchtige oplosmiddelen uit het bovenlaagmateriaal verdrijft, waarbij een vaste laag achterblijft die het verder hardbare organopolysiloxan bevat; het verder hardbare organopolysiloxan wordt thermisch gehard onder verschaffing van een hechtende en duurzame bovenlaag van organopolysiloxan op het van een grondlaag voorziene polycarbonaat.

Het volgens de uitvinding toegepaste carbonaatpolymeer, dat bij voorkeur een aromatisch carbonaatpolymeer is, bezit zich herhalende eenheden volgens formule (1) van het formuleblad, waarin elk der symbolen R een fenyleengroep, een door halogeen gesubstitueerde fenyleengroep of een door alkyl gesubstitueerde fenyleengroep voorstelt, en elk der symbolen A en B een waterstofatoom of een koolwaterstofgroep die vrij is van alifatische onverzadiging, voorstelt of A en B vormen samen met het koolstofatoom, waaraan zij gebonden zijn, een cycloalkylgroep, waarbij het totaal aantal koolstofatomen in A en B ten hoogste 12 bedraagt.

De volgens de uitvinding toegepaste aromatische carbonaatpolymeren kunnen bereid worden volgens bekende methoden, bijvoorbeeld zoals beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.161.615, 3.220.973, 3.312.659, 3.312.660, 3.313.777, 3.666.614 en 3.989.672.

Tevens kunnen vertakte polycarbonaten worden toegepast, die bereid worden door een polyfunctionele aromatische verbinding met een tweewaardig fenol en een carbonaat-voorprodukt om te zetten onder verkrijging van thermoplastisch polycarbonaat met willekeurige verdeling van de vertakkingen, waarbij de zich herhalende eenheden volgens formule (1) vertakkende groepen

bevatten.

De bij voorkeur toegepaste polycarbonaatharsen kunnen bereid worden door omzetting van bisfenol-A en fosgeen. Deze polycarbonaten bezitten 10 - 400 zich herhalende eenheden volgens formule (2) van het formuleblad.

Het polycarbonaat dient een intrinsieke viscositeit van 0,3 - 1,0, bepaalt bij 25°C in dichloormethaan, te bezitten; bij voorkeur bedraagt deze intrinsieke viscositeit 0,40 - 0,65.

De volgens de uitvinding toegepaste emulsie voor de grondlaag bevat in het algemeen circa 1 - 10 gew.% vast, door warmte hardbaar acrylpolymeer, circa 1 - 10 gew.% van ten minste één UV-stralen absorberende verbinding, gekozen uit benzylideenmalonaten en cyanoacrylaten, circa 20 - 40 gew.% van een hydroxy-ether of een alkanol met 1 - 4 koolstofatomen, en circa 40 - 78 gew.% water. Het vaste, door warmte hardbare acrylpolymeer wordt verschaft in de vorm van een emulsieconcentraat van een thermohardbaar acrylpolymeer. Dit emulsieconcentraat van een thermohardbaar acrylpolymeer wordt gevormd door een dispersie van een thermohardbaar acrylpolymeer in water. Het polymeer bevindt zich in het algemeen in de vorm van afzonderlijke bolvormige deeltjes (met een diameter van circa 0,1 micron), die gedispergeerd zijn in water. Daar de polymeerdeeltjes gescheiden zijn van de continue waterige fase, is de viscositeit van de dispersie of emulsie betrekkelijk onafhankelijk van het molecuulgewicht van het polymeer. Derhalve kan het emulsieconcentraat en daarmee de emulsie voor de grondlaag polymeren van hoog molecuulgewicht bevatten en toch een betrekkelijk geringe viscositeit bezitten.

De in de emulsie aanwezige thermohardende acrylpolymeren zijn bekende materialen. Voorbeelden van thermohardende acrylpolymeren die volgens de uitvinding kunnen worden toegepast, zijn vermeld in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 1, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc., 1964, blz. 173 e.v. en in "Chemistry of Organic Film Formers" door D.H. Solomon, John Wiley & Sons, Inc., 1967, blz. 251 e.v.

Tot deze thermohardende acrylpolymeren behoren: (1) acrylcopolymeren met reactieve functionele groepen die onderling kunnen reageren onder vorming van verknopingen; (2) acrylcopolymeren met reactieve functionele groepen, waaraan een geschikt verenigbaar verknopingsmiddel is toegevoegd dat reageert met de functionele groepen onder vorming van verknopingen; en (3) een mengsel van twee polymeren met verknoopbare functionele reactieve groepen.

De reacties die optreden bij het verknopen van de thermohardende acrylpolymeren zijn reacties tussen bijvoorbeeld: functionele epoxide-groepen en

functionele amino-groepen; functionele epoxide-groepen en functionele zuuranhydridegroepen; functionele epoxide-groepen en functionele carboxidegroepen, met inbegrip van fenolische hydroxylgroepen; functionele epoxidegroepen en N-methylolgroepen of N-methyloletherGroepen, functionele carboxylgroepen en functionele N-methylol- of N-methyloletherGroepen; carboxylgroepen en isocyanaatgroepen; hydroxylgroepen (bijvoorbeeld aanwezig in polyolen) en isocyanaatgroepen; en aminogroepen en N-methylol- of N-methylolethergroepen. In het gebruikelijke geval van harsmengsels, is het acrylpolymeer aanwezig in een overwegende hoeveelheid, dat wil zeggen in een hoeveelheid van meer dan 50 gew.% en in representatieve gevallen in een hoeveelheid van meer dan circa 70 gew.%. De functionele groep die nodig is in het acrylcopolymeer (de basis van het thermohardende acrylpolymeer) wordt verschaft door bij de copolymerisatie een monomeer te gebruiken dat de benodigde reactieve groep in de polymeerketen brengt. Gewoonlijk is dit copolymeriseerbare monomeer, dat een functionele groep verschaft, aanwezig in een geringe hoeveelheid, dat wil zeggen van de orde van 25 gew.% of minder, bijvoorbeeld circa 1 - 20 gew.%, van de monomeermassa die gepolymeriseerd wordt. Voorbeelden van deze monomeren die een functionele groep verschaffen, zijn glycidylacrylaat, glycidylmethacrylaat, allylglycidylether, dimethylaminoethylmethacrylaat, vinylpyridine, tert.butylaminoethylmethacrylaat, maleienzuuranhydride, itaconzuuranhydride, allylalcohol, monoallylethers van polyolen, hydroxyethylmethacrylaat, hydroxypropylmethacrylaat, hydroxypropylacrylaat, acrylamide, methacrylamide, maleienamide, N-methylolmethacrylamide, vinylisocyanaat en allylisocyanaat. Gewoonlijk is het andere monomeer, dat samen gepolymeriseerd wordt met het monomeer dat de functionele groep verschaft, een lage (C_1-C_2)alkylacrylester of een mengsel van deze verbindingen, bijvoorbeeld methylacrylaat, ethylacrylaat, methylmethacrylaat, ethylmethacrylaat of een mengsel hiervan, welk monomeer wordt toegepast in een hoeveelheid van circa 75 - 99 gew.dln en in representatieve gevallen in een hoeveelheid van circa 80 - 97 gew.dln.

Deze volgens de uitvinding geschikte emulsieconcentraten van thermohardende acrylpolymeren zijn in het algemeen in de handel verkrijgbaar, bijvoorbeeld "Rhoplex", een produkt van Rohm and Haas Company. In het algemeen bevatten deze emulsieconcentraten circa 40 - 55 % vaste stof. Bij het bereiden van de emulsie voor de grondlaag is het echter gewenst gebleken dat deze emulsie circa 1 - 10 gew.% vast acrylpolymeer bevat. Derhalve is het in het algemeen nodig deze in de handel verkrijgbare emulsieconcentraten te verdunnen door hieraan water toe te voegen. Deze emulsies voor de grondlaag kunnen verder hardingskatalysatoren voor de acrylpolymeren bevat-

ten. De katalysator kan aanwezig zijn in een hoeveelheid van circa 0,0 - 2 gew.%, betrokken op het vaste acrylpolymeer. Voorbeelden van deze katalysatoren zijn tolueensulfonzuur, citroenzuur, fosforzuur, enz.

Een tweede component van de grondlaagmaterialen is een hydroxy-ether of alkenol met 1 - 4 koolstofatomen. De hydroxy-ethers kunnen worden voorgesteld door de algemene formule (3) van het formuleblad, waarin R^1 een alkyl- of alkoxyalkylgroep met 1 tot circa 6 koolstofatomen en R^2 een alkyleengroep met 1 tot circa 6 koolstofatomen voorstelt, met dien verstande dat de som van de in R^1 en R^2 aanwezige koolstofatomen 3 tot circa 10 bedraagt. Voorbeelden van de alkanolen met 1 - 4 koolstofatomen zijn methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, tert.butanol en dergelijke.

De aanwezigheid van de bovenvermelde hydroxy-ether of alkanol in een hoeveelheid van circa 20 - 40 gew.% van de grondlaagsamenstelling (emulsie) is kritisch voor een bevredigend gedrag van het grondlaagmateriaal voor wat betreft het vormen van een doelmatige grondlaag. Indien geen hydroxy-ether of alkanol of een hoeveelheid hydroxy-ether of alkanol van minder dan circa 20 gew.% aanwezig is, vloeit de grondlaagemulsie niet gelijkmatig over het substraat van polycarbonaat, dat wil zeggen het materiaal wordt ongelijkmatig verdeeld over het substraat met een te hoge concentratie van het materiaal in bepaalde gebieden en een totale afwezigheid van het grondlaagmateriaal in andere gebieden. Dit leidt ertoe dat een ongelijkmatig verdeelde en niet-uniforme grondlaag gevormd wordt, hetgeen weer leidt tot een inferieure hechting van de siloxan bevattende bovenlaag en een streperig uiterlijk van het uiteindelijke produkt. Indien te veel hydroxy-ether of alkanol aanwezig is, dat wil zeggen een hoeveelheid van meer dan circa 40 gew.%, treden in het algemeen coagulatie en precipitatie van het vaste acrylpolymeer op binnen enige minuten tot verscheidene dagen. De emulsie bevat derhalve een doelmatige hoeveelheid hydroxy-ether of alkanol, dat wil zeggen een hoeveelheid die voldoende is om een gelijkmatige vloeiing en verdeling hiervan op het substraat mogelijk te maken maar onvoldoende om precipitatie van het vaste acrylpolymeer en coagulatie van de emulsie te bewerkstelligen. In het algemeen bedraagt deze doelmatige hoeveelheid circa 20 - 40 gew.%.

De concentratie van het vaste acrylpolymeer in de als grondlaagmateriaal dienende emulsie is eveneens in het algemeen zeer belangrijk. Organopolysiloxan bevattende bovenlagen, die zijn aangebracht op door warmte geharde acryl-grondlagen, die zijn verkregen uit een grondlaagemulsie die minder dan circa 1 gew.% of meer dan circa 10 gew.% thermohardend acrylpolymeer bevatten, hebben in het algemeen de neiging een sterke achteruit-

gang in de duurzaamheid van de hechting te vertonen, in het bijzonder na blootstellen aan weersinvloeden, alsmede een sterke achteruitgang in de bestandheid tegen afslijten, vergeleken met organopolysiloxan bevattende bovenlagen die zijn aangebracht op door warmte geharde acryl-grondlagen welke zijn verkregen uit grondlaagemulsies die circa 1 - 10 gew.% van een thermohardend acrylpolymeer bevatten. Voor het aanbrengen van een grondlaag bestemde emulsie die circa 2 - 6 gew.% thermohardend acrylpolymeer bevatten, verdienen de voorkeur.

De derde component van de grondlaagemulsie is een verbinding die ultraviolette stralen absorbeert. Om in de grondlaagemulsies doelmatig te kunnen worden toegepast, dienen de ultraviolette stralen absorberende verbindingen (i) voldoende oplosbaar te zijn in de grondlaagemulsie ter verschaffing van een grondlaagemulsie die een hoeveelheid ultraviolette stralen absorberende verbinding bevat die voldoende is ter verkrijging van een grondlaag met een ultraviolette stralen absorberende verbinding die het substraat van polycarbonaat doelmatig beschermt tegen ultraviolette stralen, dat wil zeggen de grondlaagemulsie dient in het algemeen circa 1 - 10 gew.% UV-licht absorberende verbinding te bevatten; (ii) verenigbaar te zijn met de grondlaagemulsie, dat wil zeggen de verbindingen mogen geen afbreuk doen aan de stabiliteit van de emulsie; en (iii) de hechting-bevorderende eigenschappen van de grondlaag niet nadelig te beinvloeden. Hoewel vele verbindingen voortreffelijke middelen voor het absorberen van ultraviolette stralen zijn, kunnen ze niet in de onderhavige grondlaagemulsies worden toegepast omdat ze niet voldoende oplosbaar zijn in de grondlaagemulsie. Voorbeelden van deze typen verbindingen zijn de gesubstitueerde benzotriazolen en bepaalde gesubstitueerde benzofenonen zoals 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzofenon. Andere verbindingen die voortreffelijke middelen voor het absorberen van ultraviolette stralen zijn en voldoende oplosbaar zijn in de onderhavige grondlaagemulsiesystemen, hebben bijvoorbeeld een nadelige invloed op de stabiliteit van de emulsie en bewerkstelligen coagulatie van het vaste acrylpolymeer. Voorbeelden van deze typen van verbindingen zijn bepaalde gesubstitueerde fenonen zoals 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzofenon en 2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfobenzofenon.

Gebleken is dat twee groepen verbindingen die ultraviolette stralen absorberen, niet alleen oplosbaar zijn in en verenigbaar met de grondlaagemulsie, maar tevens zeer verrassend en onverwacht de duurzaamheid verhogen van een organopolysiloxan bevattende bovenlaag die is afgezet op een substraat van polycarbonaat, dat voorzien is van een grondlaag die het bovenbeschreven, door warmte geharde acrylpolymeer en het middel voor het

absorberen van ultraviolet licht bevat.

Deze ultraviolette stralen absorberende verbindingen worden gekozen uit benzylideenmalonaten en α-cyanoacrylaten.

De benzylodeenmalonaten zijn bekende verbindingen en kunnen worden voorgesteld door de algemene formule (4) van het formuleblad, waarin X waterstof, OH, halogeen, alkyl, bij voorkeur met 1 tot circa 10 koolstofatomen, of alkoxy, bij voorkeur met 1 tot circa 10 koolstofatomen, voorstelt; en elk der symbolen R^3 en R^4 een alkylgroep, bij voorkeur met 1 tot circa 10 koolstofatomen, een gesubstitueerde alkylgroep, bij voorkeur met 1 tot circa 10 koolstofatomen en hydroxyl of halogeen als substituenten, een arylgroep, bij voorkeur fenyl, een alkarylgroep, bij voorkeur met 7 tot circa 12 koolstofatomen, een aralkylgroep, bij voorkeur met 7 - 12 koolstofatomen, of een gesubstitueerde arylgroep, bij voorkeur fenyl met hydroxyl of halogeen als substituenten, voorstelt.

Voorbeelden van alkylgroepen met 1 tot circa 10 koolstofatomen zijn de methyl-, ethyl-, n.propyl-, isopropyl-, n.butyl-, isobutyl-, sec.butyl- en octylgroep en dergelijke. Voorbeelden van gesubstitueerde alkylgroepen met 1 tot circa 10 koolstofatomen en hydroxyl of halogeen als substituent, zijn de chloormethyl-, 3-broompropyl- en 2-hydroxypropylgroep en dergelijke.

Voorbeelden van alkoxygroepen met 1 tot circa 10 koolstofatomen zijn de methoxy-, ethoxy-, propoxy-, isobutoxy-, n.butoxygroep en dergelijke.

Voorbeelden van alkarylgroepen met 7 tot circa 12 koolstofatomen zijn de tolyl-, 2,3-xylyl-, 2,4-xylyl-, 2,5-xylyl-, o-, m- en p-cumenylgroep en dergelijke. Voorbeelden van aralkylgroepen met 7 tot circa 12 koolstofatomen zijn de benzyl-, fenylethyl-, fenylpropyl- en fenylbutylgroep en dergelijke.

Bij voorkeur toegepaste benzylideenmalonaten volgens formule (4) zijn die waarin X een alkoxygroep met 1 tot circa 10 koolstofatomen voorstelt en elk der symbolen R^3 en R^4 een alkylgroep met 1 tot circa 10 koolstofatomen. Voorbeelden van deze voorkeursverbindingen zijn diethylparamethoxybenzylideenmalonaat en dimethylparamethoxybenzylideenmalonaat.

De volgens de uitvinding geschikte α-cyanoacrylaten zijn eveneens bekende verbindingen en kunnen worden voorgesteld door de algemene formule (5) van het formuleblad, waarin R^5 dezelfde betekenissen bezit als R^3 in formule (4).

Bij voorkeur toegepaste cyanoacrylaten zijn die waarin R^5 een alkylgroep met 1 tot circa 10 koolstofatomen is. Voorbeelden van deze voorkeursverbindingen zijn octyl 2-cyano-3,3-difenylacrylaat en ethyl 2-cyano-3,3-difenylacrylaat.

De grondlaagemulsies van de uitvinding kunnen één van deze ultraviolette stralen absorberende verbindingen of een mengsel van twee of meer van deze verbindingen bevatten; bij voorkeur bevat de emulsie twee van deze verbindingen. Zo kan de grondlaagemulsie bijvoorbeeld twee verschillende verbindingen volgens formule (4), twee verschillende verbindingen volgens formule (5) of een verbinding volgens formule (4) en een verbinding volgens formule (5) bevatten.

Volgens de uitvinding wordt een dunne laag van het grondlaagmateriaal op het substraat van polycarbonaat aangebracht, hetgeen volgens elke bekende methode kan geschieden, bijvoorbeeld door sproeien, onderdompelen, bekleden met een rol of dergelijke. In het algemeen wordt het grondlaagmateriaal aangebracht in een hoeveelheid die voldoende is ter verschaffing van een geharde grondlaag met een dikte van circa 0,25 - 2,5 micron; bij voorkeur bedraagt deze dikte circa 0,50 - 2,0 micron. Vervolgens wordt een overwegend deel van het water en de hydroxy-ether of alkanol afgedampt, bijvoorbeeld door drogen aan de lucht of door een milde verwarming, waarbij een uniforme vaste laag achterblijft die het thermohardende acrylpolymeer en de ultraviotelle stralen absorberende verbinding bevat. Het thermohardende acrylpolymeer wordt vervolgens gehard door de vaste laag te verhitten op een temperatuur van circa 90° - 130°C, waardoor een grondlaag gevormd wordt die circa 10 - 90 gew.% en bij voorkeur circa 40 - 80 gew.% en nog meer bij voorkeur circa 50 - 70 gew.% van een door warmte gehard acrylpolymeer en circa 10 - 90 gew.% en bij voorkeur circa 20 - 60 gew.% en nog meer bij voorkeur circa 30 - 50 gew.% van ten minste één tegen ultraviolette stralen stabiliserende verbinding bevat.

Nadat het polycarbonaat van een grondlaag is voorzien door hierop het grondlaagmateriaal aan te brengen en het oplosmiddel uit het grondlaagmateriaal te verdampen, wordt op het van een grondlaag voorziene substraat van polycarbonaat een verder hardbaar organopolysiloxan aangebracht. Het verder hardbare organopolysiloxan is in het algemeen het partiële hydrolyse- en condensatieprodukt van ten minste één verbinding volgens de algemene formule (6) van het formuleblad, waarin R^6 een eenwaardige koolwaterstofgroep of een gehalogeneerde eenwaardige koolwaterstofgroep voorstelt, Z een hydrolyseerbare groep is, en n uiteen kan lopen van 0 tot 3 en bij voorkeur 0 - 2 bedraagt.

Voorbeelden van groepen die door Z worden voorgesteld, zijn halogeenatomen, alkoxygroepen, acyloxygroepen en aryloxygroepen.

Bij voorkeur is R^6 een alkylgroep met 1 tot circa 8 koolstofatomen, bijvoorbeeld de methylgroep, ethylgroep en de normale en isomere propyl-

tot en met octylgroepen; een alkenylgroep met 2 tot circa 8 koolstofatomen, bijvoorbeeld de vinylgroep en de normale en isomere propenyl- tot en met octenylgroepen; of een fenylgroep. Z is bij voorkeur een alkoxygroep met 1 tot circa 8 koolstofatomen, bijvoorbeeld de methoxy-, ethoxy-, propoxy-, heptoxy- of octoxygroep en dergelijke; een acyloxygroep met 2 tot circa 9 koolstofatomen, bijvoorbeeld de acetoxy-, propionoxy-, butanoxy-, pentanoxy- of hexanoxygroep en dergelijke; of een fenoxygroep; n bedraagt bij voorkeur 0 - 2.

Voorkeursverbindingen volgens formule (6) zijn silanen volgens formule (7) en silanen volgens formule (8) van het formulebiad, waarin elk der symbolen R^7 en R^9 een eenwaardige koolwaterstofgroep of een gehalogeneerde eenwaardige koolwaterstofgroep voorstelt, bij voorkeur een alkylgroep met 1 tot circa 8 koolstofatomen, een alkenylgroep met 2 tot circa 8 koolstofatomen of een fenylgroep; elk der symbolen R^8 en R^{10} een eenwaardige koolwaterstofgroep of een gehalogeneerde eenwaardige koolwaterstofgroep voorstelt, zoals alkylgroepen en fenylgroepen, maar bij voorkeur alkylgroepen met 1 - 8 koolstofatomen; a 0 - 3 en bij voorkeur 0 - 2 bedraagt; en b 0 - 3 en bij voorkeur 0 - 2 bedraagt.

Bij hydrolyse worden de verbindingen volgens formule (6), bijvoorbeeld de verbindingen volgens formules (7) en (8), omgezet in de overeenkomstige silanolen. Bij vorming van het silanol treedt condensatie van de hydroxylgroepen op onder vorming van -Si-O-Si-bindingen. De condensatie is niet volledig: het organopolysiloxan behoudt een aantal aan silicium gebonden hydroxylgroepen. Dit partiële condensatieprodukt kan worden gekenmerkt als een verder hardbaar, dat wil zeggen verder condenseerbaar, siloxanol-polymeer. Tijdens de harding van het verder hardbare organopolysiloxan, dat is afgezet op het van een grondlaag voorziene substraat van polycarbonaat, condenseren de resterende hydroxylgroepen onder verkrijging van een door warmte gehard organopolysiloxan.

Het verder hardbare organopolysiloxan kan worden verwerkt tot het materiaal voor de bovenlaag in de vorm van een oplossing van het siloxanol-polymeer in water en alcohol (nevenprodukt), een geconcentreerde oplossing van siloxanol in water en alcohol (nevenprodukt) door verdampen van een aanzienlijke hoeveelheid van de als nevenprodukt verkregen alcohol en water; ook ken het verder hardbare organopolysiloxan worden verwerkt tot het materiaal voor de bekledingslaag in de vorm van een vast, gedeeltelijk voorgehard produkt door een aanzienlijke hoeveelheid alcohol (nevenprodukt) en water te verdampen en het geconcentreerde produkt vervolgens gedeeltelijk te harden en vast te laten worden.

Voorbeelden van materialen die volgens de uitvinding geschikt zijn voor de bovenlagen, zijn de bovengenoemde silanen met functionele alkoxy- en aryloxygroepen volgens formule (7) en silanen met functionele acyloxygroepen volgens formule (8). Deze silanen met alkoxyfuncties, aryloxyfuncties en acyloxyfuncties zijn bekende materialen en kunnen gemakkelijk verkregen worden. De silanen met acyloxyfuncties worden in het algemeen toegepast voor bekledingsmaterialen zonder enig oplosmiddel daar gebleken is dat de toepassing van oplosmiddelen bij het aanbrengen van een dergelijke bovenlaag soms in ernstige mate afbreuk doet aan de kwaliteit van de aangebrachte bovenlaag van siloxan. Bij voorkeur worden de silalen volgens formule (8), dat wil zeggen de silanen met acyloxyfuncties, aangebracht als 100 % vaste stof of 20 - 100 % vaste stof. In het geval van acyloxysilanen waarbij het gehalte aan vaste stof minder dan 100 % bedraagt, is het siloxan eenvoudig het waterhydrolyse- en partiële condensatieprodukt van de bovengenoemde acyloxysilanen volgens formule (8). De alkoxy- en aryloxysilanen volgens formule (8) worden in het algemeen toegepast voor een oplosmiddelen bevattend bovenlaag-bekledingsmateriaal in een concentratie van circa 20 - 95 gew.%. Voorbeelden van oplosmiddelen die voor het bovenlaag-bekledingsmateriaal kunnen worden toegepast, zijn methanol, ethanol, butanol, ethylacetaat, benzeen, tolueen, xyleen, ethyleenglycol en dergelijke. De alkoxy- en aryloxysilanen kunnen echter evenals de acyloxysilanen worden toegepast voor een bovenlaag-bekledingsmateriaal dat geen andere oplosmiddelen bevat dan de als nevenprodukt gevormde alcohol en het water dat gebruikt wordt voor het vormen van de partiële hydrolyse- en condensatieprodukten van deze silanen.

De bovengenoemde silanen met aryloxyfuncties, alkoxyfuncties en acyloxyfuncties zijn bekende materialen, die bijvoorbeeld vermeld worden in de Amerikaanse octrooischriften 3.888.815 en 3.701.753.

Een bijzondere groep van verder hardbare organopolysiloxanen die in de onderhavige bovenlaag-bekledingsmaterialen worden toegepast, zijn de partiële hydrolyse- en condensatieprodukten van silanen met alkoxyfuncties, bij voorkeur alkyltrialkoxysilanen, bij voorkeur alkyltrialkoxysilanen waarin de alkylgroep 1 tot circa 8 koolstofatomen bevat, en aryltrialkoxysilanen, bij voorkeur fenyltrialkoxysilanen, of mengsels hiervan, waarin de alkoxygroep 1 tot circa 8 koolstofatomen bevat (bijvoorbeeld methoxy, ethoxy, isopropoxy, butoxy, pentoxy, hexoxy, octoxy en dergelijke). Deze verder hardbare organopolysiloxanen worden in het algemeen bereid volgens een werkwijze waarbij men het alkyltrialkoxysilaan, aryltrialkoxysilaan of een mengsel van alkyltrialkoxysilaan en aryltrialkoxysilaan verwarmt in

aanwezigheid van water, waarbij de molverhouding tussen water en de totale hoeveelheid silaan ten minste circa 1,5:1 bedraagt, en in aanwezigheid van een doelmatige hoeveelheid van een hydrolysekatalysator, bijvoorbeeld een mineraal zuur zoals HCl, gedurende circa 1 - 10 uren bij een temperatuur tussen de temperatuur van de omgeving en de refluxtemperatuur, onder verkrijging van een siloxan als partieel condensatieprodukt; het partiële condensatieprodukt wordt vervolgens geconcentreerd door verwarmen ter verwijdering van circa 50 - 90 mol % als nevenprodukt gevormd alkanol en enig water; hierna wordt het geconcentreerde partiële condensatieprodukt voorgehard door verhitting op een temperatuur beneden het geleringspunt van het condensatieprodukt en in het algemeen in het traject van circa 70° - 300°C, onder verkrijging van het in oplosmiddel oplosbare, verder hardbare organopolysiloxan. Dit voorgeharde, in oplosmiddel oplosbare, verder hardbare organopolysiloxan wordt vervolgens opgelost in een geschikt oplosmiddel onder vorming van het bovenlaag-bekledingsmateriaal, waarna het van een grondlaag voorziene substraat van polycarbonaat met dit bovenlaagmateriaal wordt bekleed. Hierna wordt het oplosmiddel verdampt en het resterende, verder hardbare organopolysiloxan gehard tot een door warmte gehard materiaal, onder verschaffing van een uniform en stevig gehechte bovenlaag op het van een grondlaag voorziene substraat van polycarbonaat. De harding wordt uitgevoerd bij verhoogde temperaturen in het traject van circa 50° - 135°C gedurende circa 1 - 72 uren, afhankelijk van de temperatuur waarbij de harding tot stand wordt gebracht. De siloxan bevattende bovenlaag dient bij voorkeur gehard te worden bij verhoogde temperatuur om de juiste harding te bewerkstelligen, maar de temperatuur dient beneden de overgangstemperatuur van het polycarbonaat naar de glastoestand te liggen. Indien de overgangstemperatuur van het polycarbonaat naar de glastoestand overschreden wordt, kan het voorwerp van polycarbonaat vervormd raken en zijn geschiktheid verliezen.

Andere bijzondere verder hardbare organopolysiloxanen die in de bovenlaag-bekledingsmaterialen van de uitvinding kunnen worden toegepast, zijn de partiële hydrolyse- en condensatieprodukten van alkyltrialkoxysilanen, bij voorkeur methyltriethoxysilaan. Dit verder hardbare organopolysiloxan wordt bereid door hydrolyse van methyltriethoxysilaan met water in aanwezigheid van een doelmatige hoeveelheid van een hydrolysekatalysator, zoals HCl, gedurende circa 1 - 10 uren bij een temperatuur die in het algemeen tussen 40°C en de refluxtemperatuur ligt, onder verkrijging van een partieel condensatieprodukt. Dit partiële condensatieprodukt wordt vervolgens geconcentreerd door verwarming ter verwijdering van een deel van het als

nevenprodukt gevormde alkanol en water. Dit geconcentreerde produkt wordt vervolgens gedeeltelijk voorgehard bij een temperatuur van circa 70° - 300°C en beneden het geleringspunt; vervolgens laat men het produkt vast worden onder verkrijging van een vast, in oplosmiddel oplosbaar, verder hardbaar organopolysiloxan, dat hierna tot een gewenste concentratie in een geschikt oplosmiddel wordt opgelost onder vorming van het materiaal voor de bovenlaag. Het materiaal voor de bovenlaag wordt vervolgens aangebracht op het van een grondlaag voorziene substraat van polycarbonaat, waarna men het oplosmiddel verdampt en het verder hardbare organopolysiloxan uiteindelijk hardt onder verschaffing van een harde, tegen afslijting en chemische oplosmiddelen bestendige, organopolysiloxan bevattende bovenlaag op het substraat van polycarbonaat.

Een ander verder hardbaar organopolysiloxan dat volgens de uitvinding kan worden toegepast, is het partiële hydrolyse- en condensatieprodukt van een mengsel van methyltriethoxysilaan en fenyltriethoxysilaan. Dit organopolysiloxan wordt bereid door hydrolyse van een mengsel van methyltriethoxysilaan en fenyltriethoxysilaan met water in aanwezigheid van een hydrolysekatalysator, zoals HCl, onder verkrijging van een partieel condensatieprodukt. Dit partiële condensatieprodukt wordt vervolgens geconcentreerd door verwarming ter verwijdering van een aanzienlijke hoeveelheid van het als nevenprodukt gevormde alkanol en enig water. Vervolgens wordt dit geconcentreerde produkt gedeeltelijk voorgehard door verwarming, waarna men het laat vast worden onder verschaffing van een vast, in oplosmiddel oplosbaar, verder hardbaar organopolysiloxan. Het vaste, in oplosmiddel oplosbare, verder hardbare organopolysiloxan wordt vervolgens tot een gewenste concentratie opgelost in een geschikt oplosmiddel onder vorming van het bovenlaag-bekledingsmateriaal dat een verder hardbaar organopolysiloxan bevat. Het materiaal voor de bovenlaag wordt vervolgens aangebracht op het van een grondlaag voorziene polycarbonaat (substraat), waarna men het oplosmiddel verdampt en het verder hardbare organopolysiloxan ten slotte hardt onder verschaffing van een stevig en duurzaam gehecht, tegen afslijting en chemische aantasting bestendige, organopolysiloxan bevattende bovenlaag op het substraat van polycarbonaat.

Weer een ander verder hardbaar organopolysiloxan dat volgens de uitvinding kan worden toegepast, is het partiële hydrolyse- en condensatieprodukt van methyltrimethoxysilaan. Dit organopolysiloxan wordt bereid door hydrolyse van methyltrimethoxysilaan met water bij kamertemperatuur of een lagere temperatuur in aanwezigheid van een hydrolysekatalysator, zoals HCl, onder verkrijging van een partieel condensatieprodukt. Dit

partiële condensatieprodukt wordt vervolgens geconcentreerd door verwijdering van een aanzienlijke hoeveelheid van het als nevenprodukt gevormde alkanol en enig water. Dit geconcentreerde produkt wordt hierna gedeeltelijk voorgehard onder verschaffing van een vast, in oplosmiddel oplosbaar, verder hardbaar organopolysiloxan.

De bovengenoemde materialen zijn niet de enige siloxanen die in de bovenlagen volgens de uitvinding kunnen worden toegepast. Minder de voorkeur verdienende siloxanen die gedeeltelijk gehydrolyseerd en gecondenseerd of opgelost in een oplosmiddel kunnen zijn, zijn bijvoorbeeld siloxanharsen die bestaan uit trifunctionele en difunctionele eenheden en siloxanharsen die bestaan uit trifunctionele eenheden, difunctionele eenheden en tetrafunctionele eenheden, waarbij de als substituenten in de trifunctionele eenheden aanwezige organische groepen koolwaterstofgroepen met 1 tot circa 8 koolstofatomen (bij voorkeur methyl, fenyl en vinyl) kunnen zijn, en de als substituenten in de difunctionele siloxy-eenheden aanwezige organische groepen koolwaterstofgroepen met 1 tot circa 8 koolstofatomen, bij voorkeur alkylgroepen, vinylgroepen en fenylgroepen, kunnen zijn. Deze siloxanharsen bezitten gewoonlijk een verhouding tussen de organische groepen en silicium van 1:1 - 1,9:1, kunnen een silanolgehalte bezitten dat uiteenloopt van 4 tot 10 gew.% en kunnen desgewenst een alkoxygehalte van 2 - 4 % bezitten. De bereiding van deze siloxanharsen, die voor de bovenlaag volgens de uitvinding kunnen worden toegepast, wordt bijvoorbeeld beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.375.223, 3.435.001, 3.450.672, 3.790.527, 3.832.319, 3.865.766, 3.887.514 en 3.925.276.

Deze siloxanharsen kunnen ook vulstoffen bevatten, zoals bijvoorbeeld glas, talk en siliciumoxide, bij voorkeur colloidaal siliciumoxide.

De bovenlaag-bekledingsmaterialen, die de bovenbeschreven siloxanen bevatten, worden aangebracht op de grondlaag die zich op het substraat van polycarbonaat bevindt, met een borstel, door onderdompelen, sproeien of laten uitvloeien. Het in het bekledingsmateriaal voor de bovenlaag aanwezige oplosmiddel, of alcohol (nevenprodukt) en water, wordt verdampt; het resterende, verder hardbare organopolysiloxan wordt gehard onder vorming van een gehard organopolysiloxan bevattende bovenlaag. Bij voorkeur wordt het verder hardbare organopolysiloxan gehard bij verhoogde temperaturen. Ofschoon bepaalde katalysatoren gebruikt kunnen worden om de harding van het verder hardbare organopolysiloxan te versnellen, zijn deze katalysatoren niet nodig indien het verder hardbare organopolysiloxan gedurende een voldoende tijd bij de verhoogde temperatuur gehard wordt.

De dikte van de bovenlaag is in het algemeen afhankelijk van de wijze

van aanbrengen en van het gewichtspercentage vaste stof in het verder hardbare organopolysiloxan bevattende bekledingsmateriaal voor de bovenlaag. In het algemeen geldt dat hoe hoger het percentage vaste stof en hoe langer de aanbrengtijd is, des te groter de dikte van de bovenlaag. Het verdient de voorkeur dat de geharde bovenlaag een dikte van circa 2,5 - 13 micron bezit; nog meer bij voorkeur bedraagt deze dikte circa 3,8 - 10 micron en het meest bij voorkeur circa 5 - 6,4 micron.

De onderhavige werkwijze omvat de volgende stappen: (i) aanbrengen op een als substraat dienend polycarbonaat van een emulsie voor het vormen van een grondlaag, welke emulsie bevat: (a) circa 1 - 10 gew.% van een thermohardend acrylpolymeer, (b) circa 1 - 10 gew.% van ten minste één UV-stralen absorberende verbinding, die gekozen is uit benzylideenmalonaten en cyanoacrylaten, (c) circa 20 - 40 gew.% van een hydroxy-ether of een alkanol met 1 - 4 koolstofatomen, en (d) circa 40 - 78 gew.% water; (ii) verdampen van een aanzienlijk deel van het water en de hydroxy-ether of alkanol uit de emulsie voor de grondlaag, waarbij een vaste laag resteert die het thermohardende acrylpolymeer en de ultraviolette stralen absorberende verbinding(en) bevat; (iii) verwarmen van de thermohardend acrylpolymeer bevattende grondlaag; (iv) aanbrengen van een bovenlaagmateriaal, dat een verder hardbaar organopolysiloxan bevat, op de geharde grondlaag; (v) verdampen van een aanzienlijk deel van de vluchtige oplosmiddelen die in het bovenlaagmateriaal aanwezig zijn; en (vi) harden van de bovenlaag door verwarming onder vorming van een gehard organopolysiloxan.

Voorkeursuitvoeringsvormen

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de onderstaande, niet-beperkende voorbeelden.

VOORBEELD I

Dit voorbeeld beschrijft een poging tot het bereiden van een grondlaagemulsie onder toepassing van 2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfobenzofenon als verbinding voor het absorberen van ultraviolette stralen. Men loste 2 g 2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfobenzofenon op in 40 g butoxyethanol. Hieraan voegde men onder roeren 50 g water toe. Aan deze oplossing voegde men 8 g van een in de handel verkrijgbare emulsie van een thermohardens acrylpolymeer (46,5 - 47,5 gew.%'s in water gedispergeerd, vast acrylmateriaal) toe. Een voorbeeld van een dergelijke in de handel verkrijgbare emulsie van thermohardend acrylpolymeer is "Rhoplex AC-658", een produkt van Rohm and Haas Company. Bij toevoeging van de emulsie van thermohardend acrylpolymeer werd bijna onmiddellijk een neerslag gevormd, waardoor het mengsel ongeschikt was als grondlaagmateriaal.

VOORBEELD II

Dit voorbeeld beschrijft een poging tot het bereiden van een grondlaagemulsie onder toepassing van 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzofenon als verbinding voor het absorberen van ultraviolette stralen. Men loste 2 g 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzofenon op in 40 g butoxyethanol. Hieraan voegde men onder roeren 50 g water toe. Aan de verkregen oplossing voegde men 8 g "Rhoplex AC-658" toe. Uiteindelijk werd een neerslag gevormd, waardoor dit materiaal ongeschikt was om als grondlaagmateriaal te worden toegepast.

VOORBEELD III

Dit voorbeeld beschrijft een poging tot het bereiden van een grondlaagemulsie onder toepassing van 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzofenon als verbinding voor het absorberen van ultraviolette stralen. Men loste 1 g 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzofenon op in 40 g butoxyethanol. Aan de verkregen oplossing voegde men 50 g water toe. Na toevoeging van het water werd het mengsel troebel, hetgeen erop wees dat het 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzofenon uit de oplossing werd gedreven.

Voorbeelden I en II lichten de hierboven besproken destabilisatie van de grondlaagemulsie door bepaalde ultraviolette stralen absorberende verbindingen toe, terwijl Voorbeeld III de onvoldoende oplosbaarheid van bepaalde ultraviolette stralen absorberende verbindingen in het water/hydroxy-ether-systeem van de grondlaagemulsie toelicht.

VOORBEELD IV

In dit voorbeeld wordt de bereiding beschreven van een grondlaagemulsie die geen verbinding voor het absorberen van ultraviolette stralen bevat. Men mengde 32 g butoxyethanol met 59,5 g water; aan het verkregen mengsel voegde men onder roeren 8,5 g "Rhoplex AC-658" toe.

VOORBEELD V

Dit voorbeeld beschrijft de bereiding van een grondlaagemulsie volgens de uitvinding. Men loste 3 g diethyl paramethoxybenzylideenmalonaat op in 32 g butoxy-ethanol. Aan deze oplossing voegde men 56,5 g water toe. Aan de verkregen oplossing voegde men onder roeren 8,5 g "Rhoplex AC-658" toe.

VOORBEELD VI

Dit voorbeeld beschrijft de bereiding van een grondlaagemulsie die een ultraviolette stralen absorberende verbinding bevat welke niet volgens de uitvinding wordt toegepast. Men loste 3 g resorcinolmonobenzoaat op in 32 g butoxyethanol. Aan deze oplossing voegde men onder roeren 8,5 g "Rhoplex AC-658" toe.

In het algemeen wordt in het bekledingsmateriaal voor de bovenlaag een in de handel verkrijgbaar organopolysiloxan toegepast. Een voorbeeld

van een dergelijk organopolysiloxan is het partiële hydrolyse- en condensatieprodukt van een alkyltrialkoxysilaan, bij voorkeur een methyltrialkoxysilaan zoals methyltriethoxy- en/of methyltrimethoxysilaan.

VOORBEELD VII

Heldere, stijve polycarbonaatpanelen van circa 15,2 cm bij circa 20,3 cm bij circa 0,64 cm (welk polycarbonaat is verkregen uit een difenolmonomeer, namelijk bisfenol-A [2,2'-bis(4-hydroxyfenyl)propaan]) werden door uitvloeien bekleed met een volgens Voorbeeld IV bereide grondlaagemulsie. De beklede panelen werden gedurende ½ uur aan de lucht gedroogd om het water en het butoxyethanol te verdampen en vervolgens gedurende 1 uur op 120°C verhit. De van een grondlaag voorziene panelen werden vervolgens door uitvloeien bekleed met het bovenbeschreven verder hardbare organopolysiloxan als bovenlaag, gedurende ½ uur aan de lucht gedroogd en gedurende 1 uur op 120°C verhit. Deze van een grondlaag en een bovenlaag voorziene polycarbonaatpanelen werden onderworpen aan een afslijpproef, ASTM-proef 1925 ter bepaling van de geelheidsindex (GI), een verouderingsproef met een RS-hoogtezon en een vochtigheidsproef; de resultaten zijn in de onderstaande tabel vermeld.

Bij de afslijpproef werden de proefpanelen, waarin in het midden een gat met een diameter van circa 0,64 cm was gesneden, met een "Taber Abraser" onderzocht. De "Taber Abraser" was voorzien van CS-10F-schijven die elke 200 cycli van een nieuw oppervlak voorzien werden door afslijpen gedurende 25 cycli met een S-11-schijf. De in combinatie met de CS-10F-schijven gebruikte gewichten waren gewichten van 500 g. Eerst werd op 4 plaatsen rond het toekomstige slijpspoor van het monster het percentage troebeling bepaald onder toepassing van een "Gardner Hazemeter". Het monster werd gedurende 300 cycli afgeslepen en gereinigd met isopropanol, waarna men het percentage troebeling op dezelfde vier plaatsen opnieuw bepaalde. De vier verschillen in het percentage troebeling werden berekend en gemiddeld (Δ % troebeling).

Volgens de verouderingsproef met een RS-hoogtezon bepaalt men de duurzaamheid van de hechting van de organopolysiloxan bevattende bovenlaag aan het substraat van polycarbonaat. Bij deze proef wordt het monster in sterke mate bestraald met ultraviolet licht. De van een bovenlaag voorziene monsters worden blootgesteld aan een RS-hoogtezon; nadat de monsters gedurende een vooraf bepaalde tijd bestraald zijn, worden ze verwijderd en volgens een kras-hechtproef onderzocht. Bij deze kras-hechtproef snijdt men met een instrument met een aantal mesjes parallelle groeven op een onderlinge afstand van circa 2 mm door de bekleding in het substraat, draait het

monster 90° en herhaalt de insnijdingen onder vorming van een in de bekleding gesneden roosterpatroon van vierkantjes van 2 mm bij 2 mm, waarna men een plakband over het bekraste gebied aanbrengt en de plakband snel van het paneel aftrekt. Een monster voldoet niet aan de hechtproef indien één van de vierkantjes in het roosterpatroon van het paneel wordt afgetrokken.

Met de vochtigheidsproef bepaalt men de duurzaamheid van de hechting van de bovenlaag aan het substraat van polycarbonaat onder een hoge relatieve vochtigheid. Bij deze proef worden de monsters onderworpen aan een aantal cycli in een oven met hoge vochtigheidsgraad; na iedere cyclus worden de monsters onderzocht volgens de bovenbeschreven hechtproef. Een cyclus in de oven met hoge vochtigheidsgraad bestaat hierin dat men het monster in een kamer brengt die op een relatieve vochtigheid van 99 % en een temperatuur van circa 27° - 29°C wordt gehouden, de temperatuur tot 60°C verhoogt, de temperatuur gedurende 6 uren op circa 60°C houdt en hierna de temperatuur verlaagt tot circa 27° - 29°C, waarna de cyclus voltooid is en men het monster verwijdert en onderwerpt aan de hechtproef.

Met de onderdompelingsproef in water bepaalt men de duurzaamheid van de hechting van de bovenlaag aan een substraat van polycarbonaat bij blootstellen aan water. Volgens deze proef worden beklede monsters in gedeioniseerd water van 65°C ondergedompeld. De monsters worden periodiek verwijderd en onderworpen aan de kras-hechtproef.

VOORBEELD VIII

Heldere, stijve polycarbonaatpanelen van circa 15,2 cm bij circa 20,3 cm bij circa 0,64 cm werden door uitvloeien bekleed met een volgens Voorbeeld V bereide grondlaagemulsie. De beklede panelen werden gedurende ½ uur aan de lucht gedroogd ten einde een aanzienlijke hoeveelheid van het water en butoxy-ethanol te verdampen en vervolgens gedurende 1 uur op 120°C verhit. Vervolgens werd op de van een grondlaag voorziene panelen door uitvloeien een hierboven beschreven, verder hardbaar organopolysiloxan bevattend bovenlaag-bekledingsmateriaal aangebracht, waarna gedurende ½ uur aan de lucht gedroogd en gedurende 1 uur op 120°C verhit werd. Deze van een grondlaag en een bovenlaag voorziene polycarbonaatpanelen werden onderworpen aan de bovengenoemde afslijpproef, geelheidsindexproef, verouderingsproef met een RS-hoogtezon, vochtigheidsproef en onderdompelingsproef in water; de resultaten zijn in de onderstaande tabel vermeld.

VOORBEELD IX

Op heldere, stijve polycarbonaatpanelen van circa 15,2 cm bij circa 20,3 cm bij circa 0,64 cm werd door uitvloeien een volgens Voorbeeld VI bereide grondlaagemulsie aangebracht. De beklede panelen werden gedurende

½ uur aan de lucht gedroogd ten einde een aanzienlijk deel van het water en butoxy-ethanol te verdampen en vervolgens gedurende 1 uur op 120°C verhit. De van een grondlaag voorziene panelen werden vervolgens door uitvloeien bekleed met een hierboven beschreven, verder hardbaar organopolysiloxan bevattend bovenlaagmateriaal, gedurende ½ uur aan de lucht gedroogd en gedurende 1 uur op 120°C verhit. Deze van een grondlaag en een bovenlaag voorziene polycarbonaatpanelen werden onderworpen aan de bovengenoemde afslijpproef, geelheidsindexproef, verouderingsproef met een RS-hoogtezon, vochtigheidsproef en onderdompelingsproef in water; de resultaten zijn in de onderstaande tabel vermeld.

TABEL

Voorbeeld	Δ % H/300 cycli	Geelheidsindex (GI) bij blootstellen aan RS-hoogtezon: Aanvankelijke GI	Geelheidsindex (GI) bij blootstellen aan RS-hoogtezon: Aantal dagen nodig voor het bereiken van een GI van 7	Aantal uren blootstellen aan RS-hoogtezon tot monster niet meer voldoet bij de hechtproef	Aantal cycli in oven met hoge vochtigheidsgraad tot monster niet meer voldoet bij de hechtproef	Aantal uren onderdompeling in water tot monster niet meer voldoet bij de hechtproef
VII	3,2	1,1	8	1200 uren	10	24
VIII	2,9	1,3	25	1500 uren	42	56
IX	3,6	1,4	18	815 uren	10	18

Zoals uit de bovenstaande tabel blijkt, zijn de volgens de onderhavige werkwijze beklede polycarbonaatpanelen (Voorbeeld VIII) niet alleen bestendiger tegen vergeling dan de panelen die een grondlaag zonder een middel voor het absorberen van UV-stralen bevatten (Voorbeeld VII), maar tevens is de duurzaamheid van de hechting van de organopolysiloxan bevattende bovenlaag van deze panelen bij blootstellen aan water, vocht en ultraviolette stralen veel groter dan van de panelen die van een grondlaag voorzien zijn met een grondlaagemulsie die geen middel voor het absorberen van ultraviolette stralen bevat (Voorbeeld VII) en van de panelen die voorzien zijn van een grondlaag met een grondlaagemulsie die een ander middel voor het absorberen van ultraviolette stralen bevat dan de volgens de uitvinding toegepaste benzylideenmalonaten en cyanoacrylaten (Voorbeeld IX).

Uit een vergelijking van de proefresultaten voor Voorbeeld IX, waarin de grondlaagemulsie resorcinolmonobenzoaat als middel voor het absorberen van ultraviolette stralen bevatte, met de proefresultaten voor Voorbeeld VII, waarin de grondlaagemulsie geen middel voor het absorberen van ultraviolette stralen bevatte, blijkt dat door het voorzien van een polycarbonaatpaneel van een grondlaag met een grondlaagemulsie die een ongeschikt middel voor het absorberen van ultraviolette stralen bevat, de duurzaamheid van de hechting van de bovenlaag aan het substraat van polycarbonaat in feite verminderd wordt ten opzichte van het geval dat het paneel van polycarbonaat voorzien is van een grondlaag met dezelfde frondlaagemulsie die geen middel voor het absorberen van ultraviolette stralen bevat. Het opnemen van een ongeschikte verbinding voor het absorberen van ultraviolette stralen in de grondlaagemulsie is derhalve in het algemeen nadeliger voor wat betreft de duurzaamheid van de hechting van het organopolysiloxan dan het niet opnemen van een middel voor het absorberen van ultraviolette stralen in de grondlaagemulsie.

De uitvinding is niet beperkt tot de bovenbeschreven uitvoeringsvormen, aangezien uiteraard binnen het raam van de uitvinding talrijke wijzigingen mogelijk zijn.

C O N C L U S I E S:

1. Werkwijze ter vervaardiging van een polycarbonaat bevattend voortbrengsel met een verbeterde bestandheid tegen krassen en andere vormen van beschadiging, afslijting en oplosmiddelen en een verbeterde stabiliteit ten opzichte van ultraviolette stralen, met het kenmerk dat men:

(i) op een substraat van polycarbonaat een emulsie voor een grondlaag aanbrengt, welke emulsie (a) een thermohardend acrylpolymeer, (b) ten minste één verbinding voor het absorberen van ultraviolette stralen, gekozen uit benzylideenmalonaten en cyanoacrylaten, (c) een hydroxy-ether of een alkanol met 1 - 4 koolstofatomen en (d) water bevat;

(ii) een aanzienlijk deel van de hydroxy-ether of alkanol uit de grondlaagemulsie verdampt;

(iii) het emulsieresidu verwarmt onder harding van het thermohardende acrylpolymeer;

(iv) op de geharde grondlaag een bekledingsmateriaal voor een bovenlaag aanbrengt, dat een verder hardbaar organopolysiloxan bevat, en wel het partiële hydrolyse- en condensatieprodukt van ten minste één verbinding volgens formule (6), waarin R^6 een eenwaardige koolwaterstofgroep of gehalogeneerde koolwaterstofgroep voorstelt, Z een hydrolyseerbare groep, en n een getal met een waarde van 0 - 3;

(v) een aanzienlijk deel van de vluchtige vloeistoffen uit het bekledingsmateriaal voor de bovenlaag verdampt; en

(vi) het verder hardbare organopolysiloxan hardt.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat men als hydroxy-ether een verbinding volgens de algemene formule (3) gebruikt, in welke formule R^1 een alkylgroep of een alkoxyalkylgroep met ten hoogste circa 6 koolstofatomen en R^2 een alkyleengroep met ten hoogste circa 6 koolstofatomen voorstelt, waarbij de som van het aantal in R^1 en R^2 aanwezige koolstofatomen 3 - 10 bedraagt.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk dat de hydroxy-ether butoxy-ethanol is.

4. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk dat de geharde grondlaag een dikte van circa 0,25 - 2,5 micron bezit.

5. Werkwijze volgens conclusies 1 - 4, met het kenmerk dat de benzylideenmalonaten verbindingen zijn volgens formule (4), waarin X waterstof, OH, halogeen, alkyl of alkoxy voorstelt en elk der symbolen R^3 en R^4 alkyl, gesubstitueerd alkyl, aryl, gesubstitueerd aryl, alkaryl of aralkyl.

6. Werkwijze volgens conclusies 1 - 4, met het kenmerk dat de cyanoacrylaten verbindingen zijn volgens formule (5), waarin R^5 een alkylgroep,

een gesubstitueerde alkylgroep, een arylgroep, een gesubstitueerde arylgroep, een alkarylgroep of een aralkylgroep voorstelt.

7. Werkwijze volgens conclusies 1 - 6, met het kenmerk dat men een grondlaagemulsie toepast die bestaat uit 1 - 10 gew.% van component (a), 1 - 10 gew.% van component (b), 20 - 40 gew.% van component (c) en 40 - 78 gew.% water.

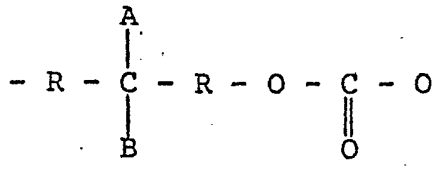
8. Emulsie voor het aanbrengen van een grondlaag ter bevordering van de hechting van een organopolysiloxan bevattende bovenlaag aan een substraat van polycarbonaat en ter stabilisatie van het substraat van polycarbonaat ten opzichte van ultraviolette stralen, gekenmerkt door (a) 1 - 10 gew.% van een thermohardend acrylpolymeer; (b) 1 - 10 gew.% van ten minste één verbinding voor het absorberen van ultraviolette stralen, gekozen uit benzylideenmalonaten en cyanoacrylaten, (c) 20 - 40 gew.% van een hydroxyether of een alkanol met 1 - 4 koolstofatomen; en (d) 40 - 78 gew.% water.

9. Niet-ondoorschijnend voortbrengsel van polycarbonaat met een verbeterde bestandheid tegen krassen en andere vormen van beschadiging, afslijting en oplosmiddelen en een verbeterde stabiliteit ten opzichte van ultraviolette stralen, gekenmerkt door een substraat van polycarbonaat waarop is afgezet (i) een grondlaag die circa 10 - 90 gew.% van een gehard acrylpolymeer en circa 10 - 90 gew.% van ten minste één verbinding voor het absorberen van ultraviolette stralen, gekozen uit benzylideenmalonaten en cyanoacrylaten, bevat; en (ii) een op de grondlaag afgezette bovenlaag die gehard organopolysiloxan bevat.

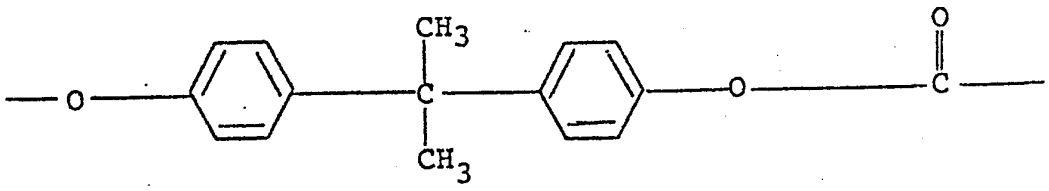
10. Voortbrengsel volgens conclusie 9, met het kenmerk dat de grondlaag circa 40 - 80 gew.% acrylpolymeer en circa 20 - 60 gew.% van ten minste één UV-stralen absorberende verbinding bevat.

General Electric Company te Schenectady, New York,
Verenigde Staten van Amerika

(1)



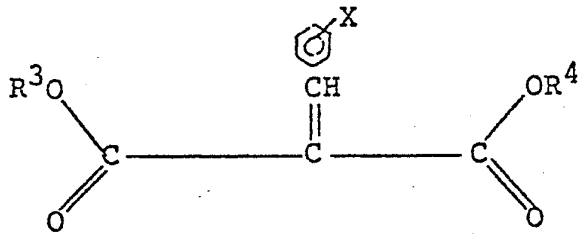
(2)



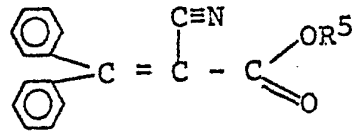
(3)

$$R^1 - O - R^2 - OH$$

(4)



(5)



(6)

$$R^6{}_n SiZ_{(4-n)}$$

(7)

$$R^7{}_a Si(OR^8)_{4-a}$$

(8)

$$R^9{}_b Si(OCOR^{10})_{4-b}$$