



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **224 607 A5**4(51) C 09 D 3/82
C 08 L 83/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 09 D / 248 856 1	(22)	16.03.83	(44)	10.07.85
(31)	8204409	(32)	16.03.82	(33)	FR

(71) siehe (73)
 (72) Lampin, Jean-Pierre; Leclair, Yves, FR
 (73) Institut National de Recherche Chimique Appliquee, 75012 Paris, FR

(54) Flüssige Zusammensetzung zur Herstellung von transparenten Schichten oder Lackierungen auf festen Oberflächen, Verfahren zur Herstellung dieser Lackierungen

(57) Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen darin, eine flüssige Masse zur Verfügung zu stellen, die sich zur Aufbringung von transparenten Überzügen oder Lacken eignet und die über längere Zeiträume stabil ist. Ferner sollen Lacke geschaffen werden, die sich durch eine gute Haftung auf dem Trägermaterial, eine gute Widerstandsfähigkeit gegen Zerkratzen und/oder Abrieb, eine gute Härte, eine gute Widerstandsfähigkeit gegenüber Erblinden im Laufe der Zeit, eine gute Beständigkeit gegen Abblättern und eine gute Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasser und feuchter Atmosphäre auszeichnen. Die flüssige Masse ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an 10 bis 40 Gew.-% einer in Form einer Lösung in mindestens einem gegebenenfalls Wasser enthaltenden organischen Lösungsmittel vorliegenden siliziumorganischen Verbindung.

Erfindungsansprüche:

1. Flüssige Masse auf stabiler Basis, die sich zur Aufbringung von transparenten Überzügen oder Lacken eignet, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an 10 bis 40 Gew.-% einer in Form einer Lösung in mindestens einem gegebenenfalls Wasser enthaltenden organischen Lösungsmittel vorliegenden härtbaren siliciumorganischen Verbindung, wie sie gewonnen wird durch
 - eine erste, bei einer Temperatur von unter 50°C in Gegenwart einer Carbonsäure und von Wasser durchgeführte Hydrolyse mindestens einer Organosiloxanverbindung (A) der Formel $R'_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ worin bedeuten:
 - n = 1 oder 2,
 - R einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Alkyloxyalkylrest oder Acylrest,
 - R' einen Alkyl-, Alkyl-, Aryl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Alkylarylester, gegebenenfalls zusammen mit mindestens einer Organosiloxanverbindung (B) der Formel $\text{Si}(\text{OR}'')_4$ worin R'' einen Alkyl- oder Alkyloxyalkylrest bedeutet,
 - anschließendes Stehenlassen des Hydrolysats für einige Stunden,
 - Entfernung von im Verlaufe dieser ersten Hydrolyse-reaktion gebildeten leichtflüchtigen Lösungsmitteln unter vermindertem Druck und in der Kälte,
 - eine zweite, bei einer Temperatur von unter 40°C durchgeführte Hydrolyse des erhaltenen konzentrierten Hydrolysats, das gegebenenfalls wieder verdünnt ist mit einem relativ wenig flüchtigen Lösungsmittel wie einem Alkanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und das versetzt ist mit Wasser und mindestens einer Organosiloxanverbindung (C) der Formel $R'''_1\text{Si}(\text{OR}_1)_3$ worin bedeuten:
 - R''' einen Epoxyalkyl- oder Epoxyalkyloxyalkylrest, und
 - R₁ einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 - anschließendes Stehenlassen des zweiten Hydrolysats für einige Tage, und danach
 - Einstellen des pH-Werts des erhaltenen Milieus auf 3,5 bis 5,5 durch Zugabe einer organischen Base.
2. Masse nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Menge an Organosiloxan (B) einem Verhältnis von 1 Mol der Verbindung (A) pro 0 bis 0,3 Mol von (B) entspricht.
3. Masse nach den Punkten 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Verbindung (A) aus Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Methyltriacetoxysilan, Propyltriethoxysilan oder analogen Verbindungen besteht.
4. Masse nach einem der Punkte 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Verbindung (B) aus Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propyloxysilan, Tetramethylglycoloxysilan, Tetraethylglycoloxysilan oder analogen Verbindungen und die Verbindung (C) in vorteilhafter Weise aus γ -Glycidyoxypropyltrimethoxysilan oder einem Epoxysilananalogen bestehen.
5. Masse nach einem der Punkte 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß das oder die für die Hydrolyse-reaktionen eingesetzten Lösungsmittel aus Lösungsmitteln vom Typ Alkanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls Wasser enthalten, bestehen.
6. Massen nach einem der Punkte 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die eingesetzte Carbonsäure aus Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Acrylsäure oder analogen Säuren besteht.
7. Masse nach einem der Punkte 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die eingesetzte organische Base in vorteilhafter Weise aus einem Imidazol, einem Amidin, einem zyklischen oder bityklischen Amidin vom Typ N-Methylimidazol, Diazabicycloundecen (DBU) oder Diazabicyclononen (DBN) oder aus analogen Verbindungen besteht.
8. Masse nach einem der Punkte 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Menge an organischer Base, die entsprechend dem gewünschten End-pH-Wert zugesetzt wird, zwischen 0,5 und 5%, bezogen auf das Gewicht, liegt.
9. Masse nach einem der Punkte 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie eine Stabilität von mindestens 3 Monaten bei 15°C aufweist.
10. Masse nach einem der Punkte 1 bis 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie Zusatzstoffe enthält, die ihr oder den daraus gebildeten Überzügen Eigenschaften verleihen, die für diese Zusatzstoffe typisch sind.
11. Verwendung der Masse nach einem der Punkte 1 bis 10 zur Haftung auf einem Trägermaterial.
12. Verwendung der Masse nach Punkt 1 bis 10 mit einer Viskosität zwischen 10 und 20 Centipoise.
13. Verwendung der Masse nach Punkt 12 zum Aufbringen auf ein Trägermaterial in der Weise, daß pro m² überzogene Oberfläche ein Masseanteil mit 2 bis 50 g Feststoff entfällt.
14. Verwendung der Masse nach einem der Punkte 1 bis 10 zum Überziehen von Oberflächen aus mineralischem Glas, organischen Gläsern aus thermoplastischem Material vom Typ Polymethacrylat oder Polycarbonat oder aus hitzehärtbaren Materialien vom Typ Diallylglycolpolycarbonat oder anderen analogen Materialien in solcher Weise aufbringt, daß pro m² überzogene Oberfläche Lackmasse mit 2 bis 50 g Feststoff entfällt, und diese Ablagerung von Masse einer thermischen Behandlung zur Sicherstellung der Härtung unterwirft.
15. Verfahren nach Punkt 12, **gekennzeichnet dadurch**, daß man den abgelagerten Überzug durch Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 50 und 200°C während einer zwischen 1/2 und 12 h liegenden Zeitspanne härtet.
16. Verwendung der Masse nach einem der Punkte 1 bis 10 zum Überziehen von Oberflächen aus mineralischem Glas, organischen Gläsern aus thermoplastischem Material vom Typ Polymethacrylat oder Polycarbonat oder aus hitzehärtbaren Materialien vom Typ Diallylglycolpolycarbonat oder anderen analogen Materialien.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine flüssige Masse auf der Basis, die sich zur Aufbringung von transparenten Überzügen oder Lacken auf festen Oberflächen eignet, und sie betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Lacke und die dabei erhaltenen Lacke.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Feste Oberflächen, die bisweilen sehr harten Behandlungen oder Verarbeitungsoperationen ausgesetzt werden, um ihnen ein glattes, ein glänzendes oder irgendein anderes Aussehen zu verleihen, das diktiert wird von den Erfordernissen oder Bedürfnissen, die Technik oder einfach Dekorationsbestreben verlangen, müssen bekanntlich durch Überzüge geschützt werden, um das Risiko auszuschließen, daß sich ihr Zustand verändert. Ein derartiger Schutz erweist sich insbesondere dann als notwendig, wenn die betreffende Oberfläche zerbrechlich oder von Haus aus besonders empfindlich ist, gegenüber diesen Risiken einer Änderung oder Beschädigung, wie dies z. B. beim Glas oder den Glasersatzstoffen der Fall ist, die zerkratzt oder blind und undurchsichtig werden beim Frottieren, Abreiben und selbst bei Erschütterungen. Dieses Risiko, zerkratzt zu werden, gibt es übrigens auch bei anderen Produkten, z. B. solchen aus plastischen oder keramischen Materialien, Porzellan und Fayencewaren, Steingut, bearbeiteten oder polierten Metallen und dergleichen.

Es ist bereits eine Reihe von Schutzüberzügen bekannt geworden mit dem Ziele, derartige Beschädigungen der Oberflächen zu verhindern oder zu vermindern. Diese Überzüge leiden jedoch in der Regel unter anderem an mindestens einem der folgenden Nachteile: unbefriedigende Haftung am Trägermaterial, die Widerstandsfähigkeit gegenüber Zerkratzen und/oder Abrieb ist nur unzureichend verbessert; Verlust der Transparenz im Laufe der Zeit; Verlust der Härte mit der Zeit; mäßige Beständigkeit gegen Abblättern; Verlust der Schutzwirkung durch Einwirkung von Wasser oder feuchter Atmosphäre.

Außerdem haben die Lösungen, aus denen derartige Überzüge gebildet werden, keine ausreichende Stabilität im Laufe der Zeit, um länger gelagert werden zu können. Der mit der Zeit erfolgende Abbau wirkt sich effektiv nachteilig auf die physikalischen Eigenschaften der daraus herzustellenden Überzüge aus.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die vorgenannten Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher einestheils die Schaffung einer Masse auf solcher Basis, die sich zur Aufbringung von transparenten Überzügen oder Lacken eignet und die über längere Zeiträume stabil ist, so daß ihre Lagerung ohne das Risiko eines Abbaus möglich ist, und andererseits die Schaffung von Lacken, die sich durch die Kombination folgender Haupteigenschaften auszeichnen: eine gute Haftung auf dem Trägermaterial, eine gute Widerstandsfähigkeit gegen Zerkratzen und/oder Abrieb, eine gute Härte, eine gute Widerstandsfähigkeit gegenüber Erblinden im Laufe der Zeit, eine gute Beständigkeit gegen Abblättern und eine gute Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasser und feuchter Atmosphäre, und eine ausreichende Dicke des gehärteten Lacks.

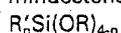
Außerdem ist auch die erforderliche Härtungsdauer dieser Lacke relativ lang. Der Erfindung liegt daher auch die Aufgabe zugrunde, diese Härtungsdauer zu vermindern unter Erzielung einer akzeptablen Haftung.

Insbesondere betrifft die Erfindung eine als Lack dienende Masse solchen Typs, die ein Hydrolysat von Organosiloxanen umfaßt. Dieser Typ von Zusammensetzung gehört zu den Anregungen, wie sie der Stand der Technik bereits lehrt. Diesbezüglich wurde jedoch gefunden, daß nicht nur die Natur der Verbindungen, die der Hydrolyse unterworfen werden, wichtig ist, sondern daß die Bedingungen selbst, unter denen diese Hydrolyse erfolgt, von extremer Bedeutung ist und daß je nach angewandten Bedingungen die aus den dabei erhaltenen Lösungen gewonnenen Überzüge unterschiedliche physikalische Eigenschaften und unterschiedliches Verhalten zeigen können, daß aber in der Regel diese Überzüge den einen oder anderen oder auch mehrere der oben aufgezeigten Nachteile haben. Variiert man z. B. die Natur der Komponenten oder die Hydrolyse-Bedingungen mit dem Ziele, die Widerstandsfähigkeit des gebildeten Überzugs gegenüber Abrieb zu verbessern, so blättert der erhaltene Überzug leicht ab und wenn man dessen Widerstandsfähigkeit gegenüber Abblättern verbessert, so verringert sich seine Abriebfestigkeit. Außerdem haben, wie oben aufgezeigt, die erhaltenen Hydrolysatlösungen eine zu geringe zeitliche Haltbarkeit, um während einer für die industrielle Anwendung akzeptablen Zeitspanne verwendbar zu sein. Schließlich zeigen die aus diesen Hydrolysatlösungen gebildeten Überzüge bei der Testung in siedendem Wasser entweder einen Verlust an Haftung oder einen Verlust an Härte oder eine Opaleszenz und Defekte, die mit der Erhaltung des Schutzes des überzogenen Objektes oder dessen optischen Qualitäten in bezug auf Lichtdurchlässigkeit oder Lichtreflexion unvereinbar sind.

Erfindungsgemäß wird eine Masse solchen Typs geschaffen, die es ermöglicht, auf feste Oberflächen ohne Zuhilfenahme einer Grundierschicht einen Lack aufzubringen, der gut haftet, hart und widerstandsfähig gegen Schocks und Erschütterungen ist, selbst nach Behandlung in siedendem Wasser, wobei sich diese Masse auch dadurch auszeichnet, daß sie, selbst bei Umgebungstemperatur, eine lange Haltbarkeit aufweist.

Die erfindungsgemäße Masse auf stabiler Basis ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an 10 bis 40 Gew.-% einer in Form einer Lösung in mindestens einem gegebenenfalls Wasser enthaltenden organischen Lösungsmittel vorliegenden härtbaren siliciumorganischen Verbindung, wie sie gewonnen wird durch

— eine erste, bei einer Temperatur von unter 50°C in Gegenwart einer Carbonsäure und von Wasser durchgeführte Hydrolyse mindestens einer Organosiloxanverbindung (A) der Formel



worin bedeuten:

$n = 1$ oder 2 ,

R einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Alkyloxyalkylrest oder Acylrest,

R' einen Alkyl-, Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkylaryl- oder Alkylarylarrest,

gegebenenfalls zusammen mit mindestens einer Organosiloxanverbindung (B) der Formel



worin R'' einen Alkyl- oder Alkyloxyalkylrest bedeutet,

— anschließendes Stehenlassen des Hydrolysats für einige Stunden,

— Entfernung von im Verlauf dieser ersten Hydrolysereaktion gebildeten leichtflüchtigen Lösungsmitteln unter vermindertem

- eine zweite, bei einer Temperatur von unter 40°C durchgeführte Hydrolyse des erhaltenen konzentrierten Hydrolysats, das gegebenenfalls wieder verdünnt ist mit einem relativ wenig flüchtigen Lösungsmittel wie einem Alkanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und das versetzt ist mit Wasser und mindestens einer Organosiloxanverbindung (C) der Formel $R''Si(OR_1)_3$

worin bedeuten:

R'' einen Epoxyalkyl- oder Epoxyalkyloxyalkylrest und

R_1 einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

- anschließend Stehenlassen des zweiten Hydrolysats für einige Tage, und danach
- Einstellen des pH-Werts des erhaltenen Milieus auf 3,5 bis 5,5 durch Zugabe einer organischen Base.

Wird bei der ersten Hydrolyse eine Organosiloxanverbindung (B) des angegebenen Typs eingesetzt, so wird diese in einer Menge verwendet, die 1 Mol Verbindung (A) pro 0 bis 0,3 Mol der Verbindung (B) entspricht.

Als Verbindung (A) eignen sich Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Methyltriacetoxysilan und analoge Verbindungen.

Als Verbindung (B) eignen sich Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propyloxysilan, Tetramethylglycoloxysilan, Tetraethylglycoloxysilan und analoge Verbindungen.

Als Verbindung (C) dient vorzugsweise γ -Glycidyoxypropyltrimethoxysilan oder eine analoge Epoxysilanverbindung.

Das oder die für die Hydrolysereaktionen eingesetzten Lösungsmittel sind solche vom Typ Alkanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die Wasser enthalten oder wasserfrei sein können.

Bei der eingesetzten Carbonsäure handelt es sich vorteilhafterweise um Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Acrylsäure und analoge Säuren.

Die eingesetzte organische Base ist in vorteilhafter Weise ein Imidazol, ein Amidin, ein zyklisches oder bicyklisches Amidin vom Typ N-Methylimidazol, Diazabicycloundecen (DBU) oder Diazabicyclononen (DBN) oder eine analoge Verbindung.

Die Menge an organischer Base, die entsprechend dem gewünschten endgültigen pH-Wert zugesetzt wird, liegt zwischen 0,5 und 5%, bezogen auf das Gewicht.

Ferner zeichnet sich die erfindungsgemäß flüssige Beschichtungsmasse durch eine Stabilität von mindestens 3 Monaten bei 15°C aus. Sie kann außerdem andere Zusatzstoffe enthalten, um ihr oder dem daraus hergestellten Überzug andere, speziell angestrebte Eigenschaften in Verbindung mit denjenigen Eigenschaften, die bereits erfindungsgemäß erzielt werden, zu verleihen, wobei diese anderen Eigenschaften vom Typ der eingesetzten Zusatzstoffe selbst abhängen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner einen Lack, der alle oben angegebenen Eigenschaften besitzt — ausgehend von der oben definierten Beschichtungsmasse — und der gewonnen wird durch Aufbringen einer Schicht aus der erfindungsgemäßen flüssigen Masse auf die zu schützende Oberfläche und anschließendes Härten dieser Schicht durch Einwirkung von Wärme.

Es erweist sich als vorteilhaft, wenn die flüssige Masse eine Viskosität von 10 bis 20 Centipoise hat und in solcher Weise aufgetragen wird, daß sie nach der Härtung einen Lack mit 2 bis 50 g Feststoffen pro m² ergibt.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform wird der Überzug durch Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 50 und 200°C während eines Zeitraums, der zwischen 1/2 und 12h variieren kann, gehärtet.

Die erfindungsgemäße Masse eignet sich besonders gut zum Auftrag auf Oberflächen aus mineralischem Glas, organischen Gläsern, aus thermoplastischen Materialien wie Polymethacrylat oder Polycarbonat und analogen Verbindungen oder aus hitzehärtbaren Materialien, wie Dialylglycolpolycarbonat und analogen Verbindungen.

Ausführungsbeispiel

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung werden aus den folgenden Ausführungen und den unten angegebenen Beispielen deutlich, welche die Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken.

Die Tests, auf die in den Beispielen Bezug genommen wird, sind wie folgt definiert:

a) Test auf Zerkratzzbarkeit/Abriebfestigkeit:

1. Durch den mit Hilfe einer US-1-Dollar-Note durchgeführten Abrieb.
2. Durch Abrieb mit Stahlwolle Typ 0000.
3. Durch Abrieb mit dem Tintengummi oder rot-blau-Gummi.

b) Auf Härte:

Durch den mit Hilfe von Stiften durchgeführten Test, z. B. nach der französischen Normprüfung NF S 77-109 § 3.3, wonach die Härte des getesteten Produktes umso größer ist, je mehr die Zahl H erhöht ist.

c) Auf Haftung:

Durch den Test auf angerissene Haftung nach der französischen Normprüfung NF T 30038, mit dem 5fach wiederholten Ergänzungshafttest mit einem Klebeband vom Typ Scotch 3M.

d) Die Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasser wird bestimmt durch erneutes Messen der Haftung, der Abriebfestigkeit und der Härte, nachdem die geschützten Objekte in Wasser, das je nach Typ des Substrats so hoch wie möglich erhitzt ist, während einer ausreichenden Zeitspanne eingetaucht wurden, z. B. 1/2h in siedendes Wasser für die Überzüge auf Polycarbonat oder 4h bei 70°C für die Copolymere von Methylmethacrylat.

f) Schließlich wird die Konservierungsdauer der Beschichtungsflüssigkeit gemessen durch Bestimmung der Viskosität, entweder mit einem Konsistenzmeßrohr AFNOR von 2,5mm oder 4mm zur Bestimmung der Ausflußzeit, oder in Centipoise mit einem Drage-Viskosimeter mit Drehkörper oder einer anderen entsprechenden Vorrichtung zur Messung einer Viskosität in der Größenordnung von einigen Zehnern Centipoise.

Beispiel 1

Man vermischt in einem Reaktor 487,4g Methyltrimethoxysilan, 142g Tetraethoxysilan und 400g n-Butanol. Dann werden 50g Eisessig und 248g Wasser zugegeben. Man läßt die Hydrolyse 1h lang ablaufen unter Kühlung der gebildeten Lösung auf eine Temperatur, die 50°C nicht überschreitet. Nach 1h entfernt man unter Vakuum und in der Kälte die leicht-flüchtigen Lösungsmittel wie Methanol und Ethanol, die sich während der Hydrolyse gebildet haben, wobei eine Masse mit einem theoretischen Trockenextraktgehalt von 26% (gemessen als Äquivalent SiO₂ und CH₃SiO_{3/2}) anfällt. Die Lösung wird sodann versetzt mit 80g Glycidyoxypropyltrimethoxysilan und 20g Wasser. Man bewirkt diese zweite Hydrolyse unter strikter Einhaltung einer Temperatur von unter 40°C. Der pH-Wert beträgt sodann 3,5 bis 4.

Nach einer Standzeit von 3 bis 4 Tagen gibt man zu der Lösung zwischen 0,8 und 1,3% DBU (Diazabicycloundecen), um den pH auf einen Wert zwischen 4,6 und 4,9 einzustellen, unter Erzielung eines gebrauchsfertigen Lacks.

Dieser Lack zeigt eine gute Stabilität bezüglich Konservierung. Der Konsistenzmeßbecher AFNOR von 2,5 mm ergibt 38 bis 50 s nach 3 Monaten bei Umgebungstemperatur.

Eine Linse aus thermoplastischem Polycarbonat wird in die erhaltene Masse eingetaucht und danach daraus langsam wieder entnommen, wobei auf jeder Oberfläche ein regelmäßiger Film zurückbleibt. Dieser Überzug wird an der Luft getrocknet und danach während 1 h bei 120°C gehärtet.

Selbst nach einer 1/2stündigen Behandlung in siedendem Wasser widerstehen die mit diesem gehärteten Lack überzogenen Objekte dem Hafttest, Kratztest und Wassertest; so sind die auf diese Weise lackierten Oberflächen vor und nach dem Test in siedendem Wasser gegen die Stahlwolle 0000 und gegen den Stift 8H resistent.

Beispiel 2

Es wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise gearbeitet, jedoch unter Ersatz von Glycidylxypropyltrimethoxysilan durch Vinyltriethoxysilan (65 g). Der erhaltene, auf eine Polycarbonatoberfläche aufgerachtete Lack widersteht nicht dem Hafttest, ganz gleich, welche Temperatur und Vulkanisationsdauer angewandt werden.

Beispiel 3

Dieses Beispiel betrifft einen konzentrierten Lack.

Man vermischt 487,4 g Methyltrimethoxysilan, 142 g Tetraethoxysilan, 242 g Wasser, 150 g Eisessig und 300 g n-Butanol.

Die Hydrolyse wird durchgeführt, während die Temperatur unter 50°C gehalten wird und nach 1 h werden sodann die leicht flüchtigen Lösungsmittel in der Kälte unter Vakuum entfernt.

Man konzentriert bis zu einem Trockenextraktgehalt von 31,8%, entsprechend 1768 g Lösung, worauf 160 g Glycidylxypropyltrimethoxysilan und 40 g Wasser zugesetzt werden.

Während dieser zweiten Hydrolyse bleibt die Temperatur unter 40°C.

Nach 3 Tagen stellt man den pH-Wert auf 4,7 ein durch Zugabe von DBU. Der erhaltene Lack wird durch Eintauchen auf eine Polycarbonatoberfläche aufgebracht und 2 h lang bei 120°C gehärtet. Nach 1/2 h langem Eintauchen in siedendes Wasser widersteht der gehärtete Lack dem Hafttest.

Beispiel 4

Dieses Beispiel betrifft einen Lack ohne Tetraethoxysilan.

Man vermischt 713,2 g Methyltriethoxysilan, 216,25 g Wasser, 50 g Eisessig und 200 g n-Butanol.

Man bewirkt die Hydrolyse wie oben angegeben. Nach 1 h entfernt man den Ethanol unter Kälte im Vakuum.

Es wird bis zu einem Trockenextraktgehalt von 28,2% entsprechend 953 g Lösung konzentriert, worauf 60 g

Glycidylxypropyltrimethoxysilan und 13,8 g Wasser zugesetzt wird.

Während dieser zweiten Hydrolyse bleibt die Temperatur unter 40°C.

Der erhaltene, durch Tauchverfahren auf eine Polycarbonatoberfläche aufgebrachte und 1 h lang bei 120°C gehärtete Lack widersteht dem Hafttest selbst nach 1/2stündigem Eintauchen in siedendes Wasser. Die Härte und Abriebfestigkeit dieses Lacks sind jedoch nicht gleich denjenigen des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Lacks.

Beispiel 5

Dieses Beispiel betrifft den Einsatz anderer Säuren als Essigsäure.

Man vermischt 256,35 g Methyltrimethoxysilan, 77,3 g Tetraethoxysilan, 100 g n-Butanol, 128,5 g Wasser und 30 g Acrylsäure.

Die Hydrolyse und die Entfernung leicht flüchtiger Lösungsmittel wird wie in der vorangehenden Beispielen durchgeführt.

Man konzentriert bis zu einem theoretischen Trockenextraktgehalt von 28% und fügt sodann 40 g

Glycidylxypropyltrimethoxysilan und 10 g Wasser zu.

Nach 4 Tagen stellt man den pH-Wert durch Zugabe von DBU auf 4,8 ein. Die Haftung des erhaltenen Lacks ist weniger gut als wenn Essigsäure zur Anwendung gelangt. Der durch Eintauchen auf eine Polycarbonatoberfläche aufgebrachte und 2 h lang bei 120°C gehärtete Lack widersteht nicht dem Hafttest, wenn die lackierte Oberfläche 1/2 h lang in siedendes Wasser eingetaucht wurde.

Beispiel 6

Es wird wie im vorstehenden Beispiel gearbeitet, jedoch unter Ersatz der Acrylsäure durch 30,8 g Propionsäure.

Die Haftung dieses Lacks ist ebenso wie diejenige des in Beispiel 5 beschriebenen Lacks schlechter als diejenige des Lacks, der unter Verwendung von Essigsäure nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Versuch erhalten wird.

Er widersteht nicht dem Hafttest nach 2 h langer Vulkanisation bei 120°C und Eintauchen in siedendes Wasser.

Beispiel 7

Es wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise gearbeitet unter Ersatz des Eisessigs durch Salzsäure (0,1 g). Der erhaltene Lack widersteht nicht dem Hafttest nach 30 min langer Behandlung in siedendem Wasser, selbst nach 4 h langer Vulkanisation bei 120°C.

Beispiel 8

Man arbeitet wie in Beispiel 1, wobei jedoch die leicht flüchtigen Lösungsmittel durch Erhitzen auf 60°C bei atmosphärischem Druck entfernt werden bis zur Erzielung einer Masse mit einem theoretischen Trockenextraktgehalt von 26%.

Der erhaltene, durch Eintauchen auf eine Polycarbonatoberfläche aufgebrachte, 1 h lang bei 120°C gehärtete und danach 1/2 h lang in siedendes Wasser eingetauchte Lack widersteht nicht dem Hafttest. Eine Verlängerung der Härtungsdauer auf 4 h bei 120°C oder eine Erhöhung der Temperatur auf 125°C führt zu keiner Verbesserung der Ergebnisse des Hafttests nach der Behandlung in siedendem Wasser während 1/2 h.

Außerdem ist die Topfzeit dieses Lacks schlechter als diejenige des gemäß Beispiel 1 hergestellten Lacks.

Beispiel 9

Man arbeitet wie in Beispiel 1, fügt jedoch Glycidylxypropyltrimethoxysilan und Wasser für die zweite Hydrolyse vor dem Verdampfen der leicht flüchtigen Lösungsmittel zu.

Der erhaltene Lack wird durch Eintauchen auf eine Oberfläche aus Polycarbonat aufgebracht. Er wird 4 h lang bei 120°C gehärtet. Nach 1/2stündigem Eintauchen dieses gehärteten Lacks in siedendes Wasser widersteht er nicht dem Hafttest.

Beispiel 10

Man vermischt in einem Reaktor 425,6 g Methyltrimethoxysilan, 142 g Tetraethoxysilan und 400 g n-Butanol.

Es werden sodann 50 g Eisessig und 218 g Wasser zugegeben. Man bewirkt die Hydrolyse unter Kühlung der Lösung zur Aufrechterhaltung einer Temperatur von unter 50°C während 1 h.

Nach 1 h verdampft man unter Vakuum und in der Kälte das während der Hydrolyse gebildete Methanol und Ethanol unter Erzielung einer Masse mit einem theoretischen Trockenextraktgehalt von 26% (gemessen als Äquivalent SiO_2 und CH_2SiO_3 ,²⁾).

Man gibt sodann zu der Lösung 172,8 g Vinyltriethoxysilan, 80 g Glycidylxypropyltrimethoxysilan und 69 g Wasser.

Diese zweite Hydrolyse wird durchgeführt, während man die Temperatur strikt unter 40°C hält.

Nach 4 Tagen stellt man den pH-Wert auf ungefähr 4,8 durch Zugabe von DBU ein. Man erhält auf diese Weise einen gebrauchsfertigen Lack.

Eine Polycarbonatoberfläche, beschichtet durch Eintauchen in diesen Lack, der anschließend durch 1 h lange Vulkanisation bei 120°C gehärtet wurde, widersteht dem Hafttest vor und nach 1/2stündigem Eintauchen in siedendes Wasser.

Beispiel 11

Dieses Beispiel betrifft den Einsatz anderer Basen als DBU.

Man vermischt 487 g Methyltrimethoxysilan, 142 g Tetraethoxysilan, 240 g Wasser, 50 g Eisessig und 400 g n-Butanol.

Die Hydrolyse wird bewirkt unter Einhaltung einer Temperatur von unter 50°C. Nach 1 h werden die leicht flüchtigen Lösungsmittel in der Kälte unter Vakuum entfernt.

Man konzentriert bis zu einem theoretischen Trockenextraktgehalt von 27% und fügt sodann 80 g Glycidylxypropyltrimethoxysilan und 20 g Wasser zu.

Diese zweite Hydrolyse wird bei einer Temperatur von unter 40°C durchgeführt.

Nach 3 Tagen stellt man den pH-Wert auf etwa 4,8 durch Zugabe von Diazabicyclononen (DBN) ein.

Eine Polycarbonatoberfläche, die durch Eintauchen in diesen Lack, der anschließend 3 h lang bei 120°C gehärtet wurde, beschichtet ist, widersteht dem Hafttest vor und nach dem Eintauchen in siedendes Wasser während 1/2 h.

Beispiel 12

Man arbeitet wie im vorstehenden Beispiel, jedoch unter Ersatz von DBN durch N-Methylimidazol zum Einstellen des pH-Wertes auf 4,8.

Eine Polycarbonatoberfläche, die durch Eintauchen in diesen Lack, der anschließend 3 h lang bei 130°C gehärtet wurde, beschichtet ist, widersteht dem Hafttest vor und nach dem Eintauchen in siedendes Wasser während 1/2 h.

Selbstverständlich ist vorliegende Erfindung nur zur Erläuterung beschrieben und keineswegs auf die beschriebenen Ausführungsformen beschränkt und dem Fachmann geläufige Modifikationen liegen im Rahmen der Erfindung.