



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 30 219 T2 2004.07.22**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 832 917 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 30 219.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP96/01567**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 916 351.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 96/041831**

(86) PCT-Anmeldetag: **10.06.1996**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **27.12.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.04.1998**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **01.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.07.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08J 7/04**

**C09K 3/18, B32B 27/18, B32B 27/30,
B32B 27/36**

(30) Unionspriorität:

16712095 09.06.1995 JP

16783395 12.06.1995 JP

(73) Patentinhaber:

Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

HOFFMANN · EITLÉ, 81925 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

NAKAUCHI, Jun, Otake-shi, Hiroshima 739-06, JP;

KAWAI, Osamu, Otake-shi, Hiroshima 739-06, JP

(54) Bezeichnung: **GEFORMTE KUNSTSTOFFGEGENSTÄNDE MIT KRATZFESTER ORGANISCHER HARTER BESCHICHTUNGSSCHICHT UND BESCHLAGTREIER ORGANISCHER HARTER BESCHICHTUNGSSCHICHT, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG, UND BESCHICHTUNGSMATERIALEN DAFÜR**

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

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

Beschreibung

[0001] sHarzformartikel mit einer abriebfesten organischen harten Beschichtung und einer organischen harten Antischleierschicht, Verfahren zu ihrer Herstellung und dafür verwendetes Abdeckmaterial.

Technisches Gebiet

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Harzformartikel mit einer abriebfesten organischen harten Beschichtung und einer organischen harten Antischleierschicht.

Stand der Technik

[0003] Da sie eine ausgezeichnete Schlagfestigkeit und Klarheit aufweisen, werden Harze wie Polycarbonatharz, Acrylsäureharz, klares Polyolefinharz, Polystyrolharz und ähnliche bei Abschirmwänden für Lärm von Autobahnen, Linsen für die Scheinwerfer von Autos, Helmschirme, Schutzbrillen, Instrumentenabdeckmaterialien und ähnliches verwendet.

[0004] Harzformartikel, einschließlich Polycarbonatharzen, die hydrophob sind, sind jedoch darin defizient, dass, wenn solche Formartikel in einer Umgebung mit hoher Feuchtigkeit verwendet werden, sich Tau auf der Oberfläche solcher Formartikel bildet, wodurch ihre Klarheit in nachteiliger Weise beeinflusst wird.

[0005] Zusätzlich sind Harzformartikel darin defizient, dass die Oberflächen, da ihnen eine hohe Oberflächenhärte fehlt, wie diejenige eines Glasprodukts, zu Kratzern neigen, wodurch die Klarheit des Formartikels nachteilig beeinflusst wird.

[0006] Die japanischen Patentveröffentlichungen Nrn. Sho-57-69043 und Hei-2-16185 haben Harzformartikel offenbart, die eine Fähigkeit zur Verhinderung einer Taubildung aufweisen, durch Erzeugung einer hydrophilen Polymerbeschichtung auf der Oberfläche eines Harzformartikel, jedoch ergeben sich Nachteile im Hinblick auf die Adhäsion zwischen der hydrophilen Polymerschicht und der Oberfläche des Harzformartikels, die nicht ausreichend ist, und die Haltbarkeit der einer Taubildung entgegenwirkenden Wirkung ist defizient.

[0007] Ein Kunststoffformartikel mit einer organischen harten Antischleierschicht durch Aufbringung eines Beschichtungsmittels, das durch Zugabe von 0,05–2 Gew.-% eines nicht-ionischen oder anionischen Tensids mit einem HLB-Wert von 6–11 zu einem Polyalkylenglykol-di(meth)acrylat auf die Oberfläche eines Kunststoffformartikels erhalten wird und dann durch Fotobestrahlung der beschichteten Oberfläche, was zu einer Aushärtung führt, wurde offenbart. Der mit der organischen Antischleierschicht versehene Kunststoffformartikel, der durch dieses Verfahren erhalten wird, zeigt eine deutlich bessere Antischleiereigenschaft im Vergleich mit Produkten aus dem Stand der Technik, jedoch ist die Haltbarkeit der Antischleierwirkung in hochfeuchter Umgebung immer noch nicht zufriedenstellend, und der Kunststoffformartikel weist zusätzlich eine unzureichende Abriebfestigkeit auf, so dass, wenn ein solches Produkt als Beleuchtungsabdeckung im Außenbereich, als Lärmschutzwand für Autobahnen, Linsen für Scheinwerfer bei Autos, Helmschirme für Motorradfahrer und ein Paar von Schutzbrillen verwendet wird, Kratzer auf der Oberfläche eines solchen Formartikels einfach auftreten, wodurch eine Abnahme der Lichttransmission ausgelöst wird.

[0008] Weiterhin offenbart die EP 0 399 441 A eine Antischleierbeschichtung, umfassend Polyethylenglykol-di-(meth)-acrylat zusammen mit einem Tensid als Polymerisationsinitiator.

[0009] Daher kann es möglich sein, einen Harzformartikel herzustellen, der mit einem bestimmten Grad einer Antischleiereigenschaft und einer Abriebfestigkeit versehen ist, und zwar durch den Stand der Technik, jedoch sind solche Produkte in ihrer Verwendung darin defizient, dass die Antischleiereigenschaften der Harzformartikel mit dem Zeitablauf schnell abnehmen bis zu einem Verlust der Antischleiereigenschaften und dass die Abriebfestigkeit unzureichend ist, wodurch das Produkt eine steigende Menge an Abrieb über die Zeit zeigt.

Offenbarung der Erfindung

[0010] Die vorliegenden Erfinder haben Untersuchungen mit dem Ziel der Bildung eines Harzformartikels, der frei von den obigen Nachteilen ist, d. h. eines Harzformartikels, versehen mit einer andauernden Abriebfestigkeit und andauernden Antischleiereigenschaften in zufriedenstellenden Niveaus durchgeführt und haben die vorliegende Erfindung bereitgestellt.

[0011] In der vorliegenden Erfindung wird ein Harzformartikel bereitgestellt, dessen Querschnittsstruktur neu darin ist, dass eine Seite des Substrats des Harzformartikels mit einer abriebfesten organischen harten Beschichtung mit einem Schleierwert von nicht mehr als 5% bereitgestellt wird und dass die andere Seite des Substrats mit einer organischen harten Antischleierschicht einer spezifischen Zusammensetzung versehen wird, wobei die Erfindung das Merkmal aufweist, dass die Adhäsion zwischen dem Substrat und der organischen harten Beschichtung besonders hervorstechend ist, wodurch kein Ablösen zwischen dem Substrat und der organischen harten Beschichtung auftritt, wenn der Artikel mit einem Krümmungsradius von nicht mehr als

50 mm gebogen wurde.

[0012] Nebenbei bemerkt, ist der Schleierwert (%) dieser Erfindung ein numerischer Wert, der durch das Verfahren berechnet wird, das in dem Abschnitt im Hinblick auf Teststücke für die Harzformartikel in den hiernach angegebenen Beispielen definiert ist.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0013] **Fig. 1** ist eine Ausführungsform eines Diagramms, das die kontinuierlichen Herstellungsschritte für die Polycarbonatharzblätter darstellt, versehen mit einer abriebfesten organischen harten Beschichtung und einer organischen harten Antischleierschicht.

Bezugszeichenliste

1:	T-Düse
2:	aus der T-Düse extrudiertes Blatt
3:	3-Stückwalze
4:	extrudiertes Blatt
5, 7, 13, 14:	Freisetzungsfilm
6:	Abdeckmaterial für die Erzeugung einer abriebfesten organischen harten Beschichtung
8:	Abdeckmaterial für die Erzeugung einer organischen harten Antischleierschicht
9, 12:	Druckwalzen
10, 11:	erste Lichtbestrahlungsausrüstung
15, 16:	zweite Lichtbestrahlungsausrüstung
17, 18:	Harzlager für ungehärtetes Abdeckmaterial.

Beste Ausführungsformen zur Durchführung der Erfindung

[0014] Harze, die die Substrate der Harzformartikel dieser Erfindung bilden, beinhalten Acrylsäureharze, Polycarbonatharze, Polystyrolharze, klare Polyolefinharze und ähnliche, vorzugsweise Acrylsäure- oder Polycarbonatharze mit guter Lichttransmission, insbesondere ein Polycarbonatharz mit hoher Schlagfestigkeit. Die Substratdicke ist nicht besonders begrenzt, jedoch sollte im Hinblick auf die Biegeverarbeitbarkeit die Blattdicke vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm liegen.

[0015] Im Hinblick auf die Form des Harzformartikelsubstrats sind alle gewünschten Formen erlaubt, wie z. B. blattförmige Produkte, einschließlich extrudierter Blätter und Gussblätter und ähnliche, und Beleuchtungsabdeckungen, Linsen für Scheinwerfer für Autos, Helmschirme für Motorradfahrer, Schutzbrillen und ähnliches und weiterhin Formartikel, die für eine Vielzahl von Anwendungen geeignet sind, die durch Stanzen oder Thermoformen hergestellt werden können.

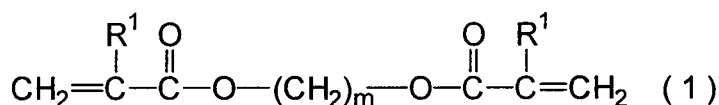
[0016] Der Harzformartikel dieser Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass er trotz des Vorhandenseins einer harzen abriebfesten Beschichtung in einen Formartikel thermogeformt werden kann, der einen Krümmungsradius von nicht mehr als 50 mm aufweist, und dass das Substrat und die abriebfeste organische harte Beschichtung gut aneinander haften bleiben und sich nicht voneinander ablösen.

[0017] Im Falle eines Helmschirms für einen Motorradfahrer liegen die Vorteile darin, dass die äußere Oberfläche des Substrats (d. h. die äußere Oberfläche) eine abriebfeste organische harte Beschichtung aufweist und einem Abrieb widersteht, wenn sie von sandigem Staub getroffen wird, wodurch die Klarheit erhalten bleibt, während die innere Oberfläche (d. h. die Oberfläche zum Gesicht hin) des Substrats aufgrund der Feuchtigkeit der Atmung des Verwenders und ähnlichem keinen Schleier bildet.

[0018] Das Abdeckmaterial zur Bildung einer organischen harten Antischleierschicht, das in dieser Erfindung verwendet wird, umfasst die folgenden Zusammensetzungen: 100 Gew.-%-Teile einer vernetzungspolymerisierbaren Mischung (A), umfassend die folgenden Bestandteile (a-1) bis (a-3), hineingemischt, um 100 Gew.-%-Teile zu ergeben:

(a-1) 10 bis 90 Gew.-%-Teile eines Polyethylenglykoldi(meth)acrylats mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 150 bis 2.000,

(a-2) 0 bis 40 Gew.-%-Teile eines Di(meth)acrylats, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (1):



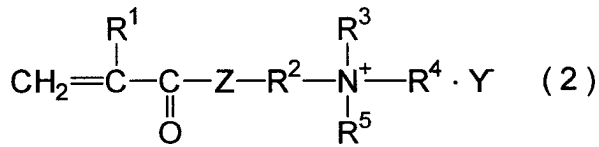
(worin R¹ H oder CH₃ bedeutet, m bedeutet eine ganze Zahl von 2 bis 50);

(a-3) 0 bis 90 Gew.-%-Teile von mindestens einem anderen copolymerisierbaren (Meth)acrylat oder Po-

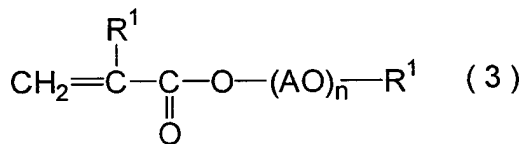
ly(meth)acrylat;

0,1 bis 15 Gew.-%-Teile eines Tensids (B), umfassend mindestens eine Art, gewählt aus nicht-ionischen und anionischen Tensiden,

0,1 bis 20 Gew.-%-Teile eines hydrophilen Copolymers (C) aus 5 bis 95 Gew.-%-Teilen eines Monomers, dargestellt durch die allgemeine Formel (2) unten und 95 bis 5 Gew.-%-Teilen eines Monomers, dargestellt durch die allgemeine Formel (3) unten, oder 10 bis 150 Gew.-%-Teile von Metalloxid-Feinteilchen (D), die chemisch mit einem polymerisierbaren Silan-Kupplungsmittel modifiziert sind,



(worin R¹ Wasserstoff oder CH₃ bedeutet, R² bedeutet eine C₂₋₈-Alkylengruppe, R³ bis R⁵ bedeuten eine C₁₋₅₀-Alkylgruppe, Z bedeutet ein O-Atom oder NR⁶, R⁶ ist H oder eine Alkylgruppe, und Y bedeutet das Anion des Quaternisierungsmittels)



(worin R¹ wie oben definiert ist, A bedeutet eine C₂₋₁₀-Alkylengruppe und n eine ganze Zahl von 1 bis 100); und 0,01 bis 10 Gew.-%-Teile eines Polymerisierungsinitiators (E).

Bestandteil (a-1)

[0019] Das Polyalkylenglykoldi(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht von 150 bis 2000, das als (a-1) Bestandteil verwendet wird, ist ein essentieller Bestandteil, der eine haltbare organische harte Antischleierschicht auf einem Harzformartikel dieser Erfindung erzeugt, insbesondere fängt der (a-1) Bestandteil durch eine synergistische Wirkung mit einem hydrophilen Copolymer (C) oder Metalloxid-Feinteilchen (D), chemisch modifiziert mit einem Silankupplungsmittel, einheitlich und fest einen nicht-polymerisierbares Tensid-(B)-Bestandteil mit bis zu 15 Gew.-% in der organischen harten Antischleierschicht, wodurch eine Wirkung zur Bereitstellung einer harten Antischleierbeschichtung mit ausgezeichneten Antischleiereigenschaften ausgeübt wird. Ruf diese Weise wird diese Wirkung substantiell, wenn das Abdeckmaterial, das die organische Antischleierschicht bildet (hiernach einfach bezeichnet als Antischleier-Abdeckmaterial) in sich 10 bis 90 Gew.-%-Teile, insbesondere 50 bis 90 Gew.-%-Teile des (a-1) Bestandteils verwendet.

[0020] Die ausgezeichnete Wirkung eines Einfangens des Tensids in der harten organischen Antischleierschicht wird unzureichend sein, wenn das (a-1) Polyalkylenglykol-di(meth)acrylat allein als Abdeckmaterial verwendet wird, und diese Wirkung kann durch kombinierte Verwendung signifikant hervorgehoben werden, wie durch die vorliegende Erfindung gezeigt, indem mit einem hydrophilen Copolymer (C), enthaltend eine quaternäre Ammoniumbase oder einem feinen Metalloxidpulver (D), das mit einem Silankupplungsmittel, enthaltend eine polymerisierbare Vinylgruppe, chemisch modifiziert wurde, kombiniert wird.

Bestandteil (a-2)

[0021] Das Alkylenglykol-di(meth)acrylat, dargestellt durch (a-2), ist ein Bestandteil, der eine ausgezeichnete Filmadhäsion und Abriebfestigkeit für die organische harte Antischleierschicht bereitstellt, erzeugt durch ein Antischleierabdeckmaterial, wie verwendet in dieser Erfindung.

[0022] Die Anzahl der Methylenbindungen in der Verbindung der allgemeinen Formel (I), die (a-2) konstituiert, liegt vorzugsweise im Bereich von 2–50, insbesondere 4–15.

[0023] Solche Verbindungen sind z. B. Ethylenglykol-di(meth)acrylat, 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, 1,6-Hexandiol-di(meth)acrylat, 1,9-Nonandiol-di(meth)acrylat und ähnliche.

[0024] Ein Abdeckmaterial, das in der Lage ist, eine hochabriebfeste organische harte Antischleierschicht bereitzustellen, kann erhalten werden, indem die Menge des in dem Antischleierabdeckmaterial zugefügten (a-2) Bestandteils bis zu einem Bereich von 40 Gew.-%-Teile eingestellt wird, wenn jedoch die Metalloxidfeinteilchen (D) verwendet werden, chemisch modifiziert mit einem Silankupplungsmittel, kann man eine organische harte Antischleierschicht mit einer ausgezeichneten Abriebfestigkeit aus dem Abdeckmaterial selbst dann bilden,

wenn der (a-2) Bestandteil dem Antischleierabdeckmaterial nicht zugefügt wird.

Bestandteil (a-3)

[0025] Die durch (a-3) dargestellten Mono- oder Poly(meth)acrylate können Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Furfuryl(meth)acrylat, Glycerintri(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Diglycerintetra(meth)acrylat, Dipentaerythrithexa(meth)acrylat, Polyethylenoxidmodifiziertes Bisphenol A-di(meth)acrylat, Polyesterpoly(meth)acrylat, Urethan-di(meth)acrylate und ähnliche umfassen, und dieser Bestandteil kann vorzugsweise in einem geeigneten Verhältnis von nicht mehr als 90 Gew.-%-Teilen verwendet werden, um die Viskosität zu verbessern oder auch die Aushärteeigenschaften des Antischleierabdeckmaterials.

Tensid (B)

[0026] Das bevorzugte, nicht-ionische Tensid, das in dieser Erfindung verwendet wird, ist ein nicht-ionisches Tensid mit einem HLB-Wert von 6–11, insbesondere die Art, die durch die allgemeine Formel (4) dargestellt wird:

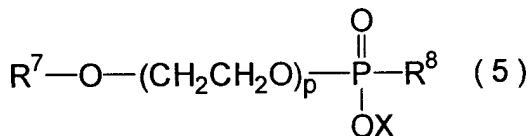


(worin R^{10} eine Alkyl- oder eine Alkylphenylgruppe darstellt; p ist eine ganze Zahl von 1 bis 50.

[0027] Nicht-ionische Tenside beinhalten z. B. Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylencetylether, Polyoxyethylenstearylether, Polyoxyethylenoleylether, Polyoxyethylenoctylphenylether, Polyoxyethylennonylphenylether und ähnliche.

[0028] Ein solches nicht-ionisches Tensid kann in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%-Teilen, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%-Teilen, in dem Antischleier-Abdeckmaterial dieser Erfindung verwendet werden.

[0029] Das bei der Durchführung dieser Erfindung verwendete anionische Tensid ist von der Art, die durch die allgemeine Formel (5) dargestellt wird, die z. B. spezifisch vollständig oder teilweise neutralisierte Mono- oder Diesterphosphate von Polyoxyethylenderivaten beinhaltet, z. B. Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylencetylether, Polyoxyethylenstearylether, Polyoxyethylenoleylether, Polyoxyethylenoctylphenylether, Polyoxyethylennonylphenylether oder ähnliche.



(worin R^7 eine Alkylgruppe oder Phenylgruppe darstellt; R^8 ist $-OX$ oder $-O-(CH_2CH_2O)_q-R^9$ (worin R^9 eine Alkyl- oder Phenylgruppe bedeutet; q ist eine ganze Zahl von 1 bis 50); X bedeutet ein Alkalimetall oder eine Ammoniumgruppe, und p ist eine ganze Zahl von 1 bis 50.

[0030] Die Menge des dem Antischleier-Abdeckmaterial zuzufügenden anionischen Tensids kann im Bereich von 0,1 bis 15 Gew.-%-Teilen, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%-Teilen, liegen.

[0031] Um eine bessere organische harte Antischleierschicht aus dem Antischleier-Abdeckmaterial dieser Erfindung zu bilden, kann eine Kombination von 0,1 bis 10 Gew.-%-Teilen eines nicht-ionischen Tensids und 0,1 bis 5 Gew.-%-Teilen eines anionischen Tensids verwendet werden. Die aus dieser Abdeckschicht hergestellte organische harte Antischleierschicht hält gute Antischleiereigenschaften aufrecht, selbst wenn sie wiederholter Behandlung mit feuchter Wärme unterzogen wird.

Hydrophiles Copolymer (C)

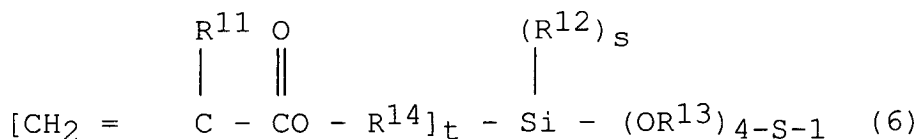
[0032] Das hydrophile Copolymer (C) ist ein Copolymer mit 5 bis 95 Gew.-%-Teilen einer Verbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (2) und 95 bis 5 Gew.-%-Teilen einer Verbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (3) und beinhaltet z. B. ein Polymer aus 5/95 bis 95/5 (pro Gewicht) Trimethylaminopropylmethacrylamidmethylsulfat/Polyethylenglykol-monomethacrylatmonomethylether mit 23 sich wiederholenden Einheiten.

[0033] Die Menge des dem Antischleier-Abdeckmaterial zugefügten hydrophilen Copolymers (C) kann vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%-Teile, insbesondere 0,2 bis 20 Gew.-%-Teile betragen. Die aus einem Antischleier-Abdeckmaterial gebildete harte Antischleierbeschichtung, zu der ein hydrophiles Copolymer (C) zugefügt wird, weist eine extrem geringe Menge des Tensids auf, das aus dieser Schicht leckt, wodurch die organische harte Antischleierschicht mit haltbaren Antischleiereigenschaften versehen wird.

Feine Metalloxidteilchen (D)

[0034] Die Zugabe in einer Rate von 0,5 bis 50 Gew.-%-Teilen von (D) feinen Metalloxidteilchen, die in Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, chemisch modifiziert mit einem polymerisierbaren Silankupplungsmittel, das für die Durchführung dieser Erfindung verwendet wird, können die ausgezeichnete Antischleierwirkung wie auch die Abriebfestigkeit der organischen harten Antischleierschicht, hergestellt aus einem solchen Abdeckmaterial, erhöhen.

[0035] Das Silankupplungsmittel, das verwendet werden kann, beinhaltet eine Verbindung, die durch die allgemeine Formel (6) dargestellt wird:

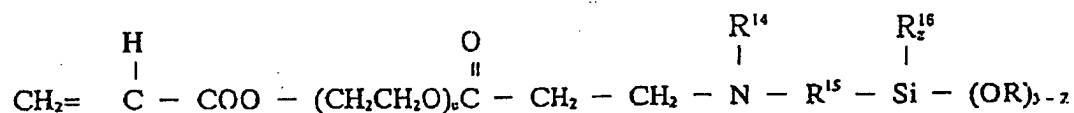
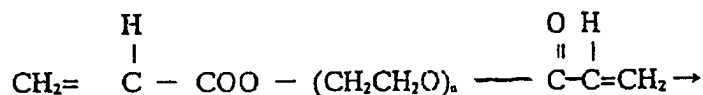
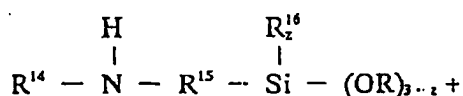


(worin R^{11} H oder CH_3 ist; R^{12} und R^{13} bedeuten H oder eine C_{1-10} -Alkylgruppe; R^{14} ist eine C_{1-10} -Alkylengruppe; s eine ganze Zahl von 0 bis 1; und t ist eine ganze Zahl von 1 bis 2), oder ein Michael-Additionsreaktionsprodukt [I] eines Silans, enthaltend eine primäre oder sekundäre Aminogruppe mit einem Polyalkylen- (einschließlich des Typs, das -O- in der Alkylengruppe enthält) glykolpoly(meth)acrylat [I] oder ein Michael-Additionsreaktionsprodukt [II] eines Silans, enthaltend eine Mercaptogruppe mit einem Polyalkylen- (einschließlich des Typs, das -O- in der Alkylengruppe enthält) glykolpoly(meth)acrylat. Polyalkylenglykolpolyacrylat ist insbesondere bevorzugt ein Polyalkylenglykoldiacrylat mit einem Molekulargewicht von 150 bis 1000 im Hinblick auf eine Erhöhung der Wirkung des Einfangens des Tensids in der organischen harten Antischleierschicht.

[0036] Diese Silankupplungsmittel können auch in Kombination mit einem nicht polymerisierbaren Silankupplungsmittel verwendet werden.

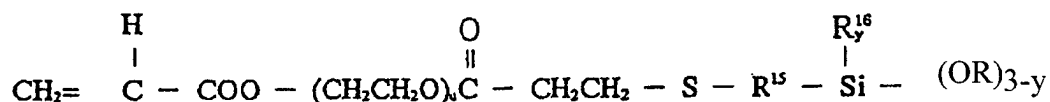
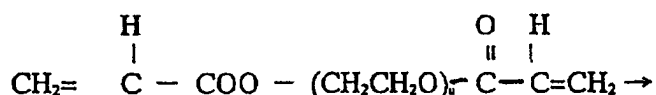
[0037] Das durch die allgemeine Formel (6) dargestellte Silankupplungsmittel beinhaltet z. B. γ -(Meth)acryloyloxypropyltrialkoxysilan, Di(meth)acryloyloxydialkoxysilan und ähnliche.

[0038] Das Michael-Additionsreaktionsprodukt eines Silans, enthaltend eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, mit einem Polyoxyalkylenglykolpolyacrylat kann auf folgende Weise hergestellt werden:



(worin R^{14} H oder CH_3 ist; mindestens eine der R^{14} -Gruppen ist H; R^{15} ist eine Alkylengruppe; R^{16} ist eine Alkylgruppe; u ist eine ganze Zahl von 1 bis 10; und z ist eine ganze Zahl von 0 bis 2).

[0039] Das Michael-Additionsreaktionsprodukt [II] eines Silans, enthaltend eine Mercaptogruppe, mit einem Polyalkylenglykolpoly(meth)acrylat kann z. B. auf folgende Weise hergestellt werden:



(worin R^{15} , R^{16} und u dieselben wie oben sind; y bedeutet eine ganze Zahl von 0 bis 2).

[0040] Die Aminosilanverbindungen beinhalten z. B. die folgenden:

N-(2-Aminoethyl-3-aminopropyl)trimethoxysilan

3-Aminopropyltriethoxysilan

3-Aminopropyltrimethoxysilan.

[0041] Die Mercaptosilane können beispielhaft die folgenden Verbindungen beinhalten: γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan,

γ -Mercaptopropyltriethoxysilan,

γ -Mercaptopropylethyldimethoxysilan,

γ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan,

γ -Mercaptopropylbutyldimethoxysilan,

γ -Mercaptobutylmethyldimethoxysilan,

γ -Mercaptobutyltrimethoxysilan,

γ -Mercapto-2-hydroxypropyltrimethoxysilan,

γ -Mercapto-2-hydroxypropyltriethoxysilan und

γ -Mercaptopropyltriaminosilan.

[0042] Die feinen Metalloxidteilchen, die durch diese Silankupplungsmittel chemisch modifiziert sind, beinhalten z. B. feine Titanoxidteilchen, feine Siliciumoxidteilchen, feine Aluminiumoxidteilchen und ähnliche, mit einer Teilchengröße von 1 nm bis 1 μ m, vorzugsweise 5 bis 20 nm, insbesondere kolloidales Siliciumdioxid, Aerosil und ähnliche, vorzugsweise kolloidales Siliciumdioxid.

[0043] Die Dispersionsmedien für kolloidales Siliciumdioxid beinhalten Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol, Cellosolve, Dimethylacetazid, Toluol, Xylol und ähnliche.

[0044] Die Worte "chemische modifiziert mit einem Silankupplungsmittel" bezeichnen eine Bedingung, worin Hydrolyseprodukte des polymerisierbaren Silankupplungsmittels oder seine Kondensationsprodukte auf einem Teil oder der gesamten Oberfläche eines feinen Metalloxidteilchens fixiert sind, wodurch die Oberflächeneigenschaften der feinen Metalloxidteilchen verbessert werden.

Polymerisationsinitiator (E)

[0045] Der Polymerisationsinitiator (E), der in dem Abdeckmaterial enthalten ist, kann jeder bekannte Polymerisationsinitiator sein, vorzugsweise insbesondere ein Fotopolymerisationsinitiator, wie z. B. Benzophenon, Michlers-Keton, Benzoinbutylether, Benzoin, Benzoinisopropylether, Methylbenzoylformiat, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on, 2,4,6-Trimethylbenzoyldi-phenylphosphinoxid, Benzoyldiethoxyphosphinoxid und ähnliche.

[0046] Die Menge des verwendeten Polymerisationsinitiators (E) sollte im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%-Teile pro 100 Gew.-%-Teile einer Mischung von (a-1)-(a-3) sein.

[0047] Das in dieser Erfindung verwendete Abdeckmaterial kann durch die obige Aufmachung hochhaltbarer Antischleiereigenschaften oder eine Abriebfestigkeit aufweisen, wenn es auf die Oberfläche eines Harzformartikels, gefolgt von einem Härten, beschichtet wird. Wenn das Substrat des Harzformartikels weiterhin ein Blatt ist, bleibt die organische harte Antischleierschicht, selbst wenn sie mit einem Krümmungsradius von nicht mehr als 50 mm thermogeformt wird, gut an das Harzblatt angehaftet, ohne sich von diesem zu lösen.

Abdeckmaterial zur Erzeugung einer organischen harten abriebfesten Beschichtung

[0048] Im Folgenden wird das Abdeckmaterial erklärt, das in der Lage ist, eine abriebfeste organische harte Beschichtung mit einem Schleierwert von nicht mehr als 5% nach einem Stahlwolletest zu erzeugen, die auf der anderen Oberfläche des Substrats des Harzformartikels dieser Erfindung bereitgestellt wird.

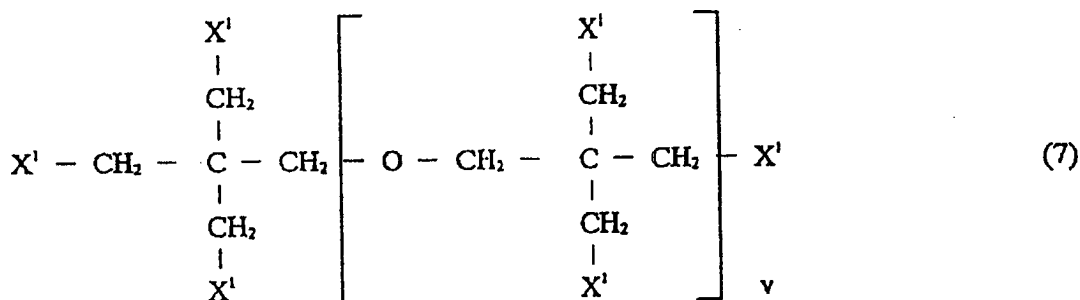
[0049] Die vorliegende Erfindung soll einen Schleierwert von nicht mehr als 5%, vorzugsweise nicht mehr als 3,5%, insbesondere nicht mehr als 1,5%, bereitstellen. Ein Schleierwert von mehr als 5% ist nicht vorzuziehen, da der Artikel, wenn er draußen verwendet wird, durch Staub abgerieben wird und dadurch seine Klarheit verliert.

[0050] Die vernetzungspolymerisierbare Verbindung [I], die das Abdeckmaterial zur Bildung der organischen harten abriebfesten Beschichtung bildet, die verwendet wird bei der Durchführung dieser Erfindung, beinhaltet z. B. eine Esterverbindung, erhalten aus einem mehrwertigen Alkohol und einer (Meth)acrylsäure oder einem Derivat davon oder eine Esterverbindung, abgeleitet von einem mehrwertigen Alkohol, einer polybasischen Carbonsäure und (Meth)acrylsäure oder einem Derivat davon.

[0051] Die mehrwertigen Alkohole beinhalten z. B. zweiwertige Alkohole wie z. B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, ein Polyethylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von ungefähr 300 bis ungefähr 1000, Propylenglykol, Dipropylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Neopentylglykol (d. h. 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol), 2-Ethylhexyl-1,3-hexandiol, 2,2'-Thiodiethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol und ähnliche;

dreiwertige Alkohole wie z. B. Trimethylolpropan (d. h. 1,1,1-Trimethylolpropan), Pentaglycerin (d. h. 1,1,1-Trimethylolethan), Glycerin, 1,2,3-Butantriol, 1,2,6-Hexantriol und ähnliche; und andere, wie z. B. Pentaerythrit (d. h. 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol), Diglycerin, Dipentaerythrit und ähnliche.

[0052] Die vernetzungspolymerisierbare Verbindung [I], erhalten als Poly(meth)acrylat eines mehrwertigen Alkohols, beinhaltet z. B. die durch die folgende allgemeine Formel (7) dargestellte Verbindung:



(worin v eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeutet; nicht weniger als 2 von X¹, die mit nicht weniger als 4 im Molekül vorliegen, in dem Molekül so vorliegen, dass zwei oder mehr (Meth)acryloyloxygruppen bedeuten und die verbleibenden X¹ unabhängig und jeweils ein Wasserstoffatom, Hydroxyl, Amino, Alkyl oder substituierte Alkylgruppen bezeichnen).

[0053] Verbindungen, die durch diese allgemeine Formel (7) dargestellt werden, beinhalten z. B. Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolethantri(meth)acrylat, Pentaglycerin-tri(meth)acrylat, Pentaerythrit-tri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipentaerythrit-(meth)acrylat, Dipentaerythrittetra(meth)acrylat und ähnliche.

[0054] Die Poly(meth)acrylate von mehrwertigen Alkoholen, die sich von diesen Verbindungen der obigen allgemeinen Formel unterscheiden, beinhalten z. B. Diethylenglykol(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,9-Nonandioldi(meth)acrylat und ähnliche.

[0055] Wenn die vernetzungspolymerisierte Verbindung [I] eine Esterverbindung aus einem mehrwertigen Alkohol und (Meth)acrylsäure oder ihrer Derivate ist, sind besonders bevorzugte Esterverbindungen Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,9-Nonandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaglycerinacrylat und Dipentaerythritpentaacrylat.

[0056] Die Esterverbindung, die als vernetzungspolymerisierbare Verbindung [I] verwendet werden kann und die aus einem mehrwertigen Alkohol, Polycarbonsäure und (Meth)acrylsäure oder ihren Derivaten erhalten werden kann, kann im wesentlichen durch Umsetzung einer Mischung erhalten werden, worin die Hydroxylgruppe des mehrwertigen Alkohols schließlich äquivalent in der Menge zu den Carboxylgruppen der Polycarbonsäure und der (Meth)acrylsäure oder ihrem Derivat ist.

[0057] Bevorzugt unter diesen Esterverbindungen sind Ester, erhalten aus einem mehrwertigen Alkohol, der ein zwei- oder dreiwertiger Alkohol ist oder einer Mischung eines zwei- und dreiwertigen Alkohols, zusammen mit einer dibasischen Carbonsäure, verwendet als polybasischer Carbonsäurebestandteil.

[0058] Wenn eine Mischung aus einem drei- und zweiwertigem Alkohol verwendet wird, kann das Molverhältnis des drei- zu dem zweiwertigen Alkohols frei gewählt werden.

[0059] Das Molverhältnis in der Kombination der dibasischen Carbonsäure und (Meth)acrylsäure oder ihrem Derivat kann vorzugsweise in einem Bereich von nicht mehr als 2 mol der Carbonsäuregruppen der dibasischen Carbonsäure pro 1 mol der Carbonsäuregruppe der (Meth)acrylsäure oder ihrem Derivat liegen.

[0060] Wenn die dibasische Carbonsäure mit einer größeren Menge als oben angegeben vorliegt, wird der resultierende Ester manchmal zu viskos, was es schwierig macht, einen Beschichtungsfilm zu bilden.

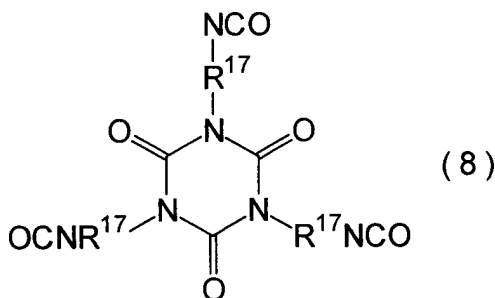
[0061] Die dibasischen Carbonsäuren oder ihre Derivate, die für die Synthese der obigen Esterverbindung verwendet werden, beinhalten z. B. aliphatische Dicarbonsäuren, wie z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sacbacinsäure und ähnliche; alicyclische Dicarbonsäuren, wie z. B. Tetrahydrophthalsäure, 3,6-Endomethylentetrahydrophthalsäure und ähnliche; aromatische Dicarbonsäuren, wie z. B. Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und ähnliche; und andere, wie z. B. Thioglykole, Thiodivaleriansäure, Diglykolsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und ihre Chloride, Anhydride und Ester.

[0062] Die obigen Esterverbindungen, die als die vernetzungspolymerisierbaren Verbindungen [I] verwendet werden, sind insbesondere z. B. gesättigte oder ungesättigte Polyesterpoly(meth)acrylate, hergestellt aus Kombinationen wie z. B.:

Malonsäure/Trimethylolethan/(Meth)acrylsäure;
 Malonsäure/Trimethylolpropan/(Meth)acrylsäure;
 Malonsäure/Glycerin/(Meth)acrylsäure;

Malonsäure/Pentaerythrit/(Meth)acrylsäure;
 Bernsteinsäure/Trimethylolethan/(Meth)acrylsäure;
 Bernsteinsäure/Trimethylolpropan/(Meth)acrylsäure;
 Bernsteinsäure/Glycerin/(Meth)acrylsäure;
 Bernsteinsäure/Pentaerythrit/(Meth)acrylsäure;
 Adipinsäure/Trimethylolethan/(Meth)acrylsäure;
 Adipinsäure/Trimethylolpropan/(Meth)acrylsäure;
 Adipinsäure/Pentaerythrit/(Meth)acrylsäure;
 Adipinsäure/Glycerin/(Meth)acrylsäure;
 Glutarsäure/Trimethylolethan/(Meth)acrylsäure;
 Glutarsäure/Trimethylolpropan/(Meth)acrylsäure;
 Glutarsäure/Glycerin/(Meth)acrylsäure;
 Glutarsäure/Pentaerythrit/(Meth)acrylsäure;
 Sebacinsäure/Trimethylolethan/(Meth)acrylsäure;
 Sebacinsäure/Trimethylolpropan/(Meth)acrylsäure;
 Sebacinsäure/Glycerin/(Meth)acrylsäure;
 Sebacinsäure/Pentaerythrit/(Meth)acrylsäure;
 Fumarsäure/Trimethylolethan/(Meth)acrylsäure;
 Fumarsäure/Trimethylolpropan/(Meth)acrylsäure;
 Phthalsäure/Glycerin/(Meth)acrylsäure;
 Fumarsäure/Pentaerythrit/(Meth)acrylsäure;
 Itaconsäure/Trimethylolethan/(Meth)acrylsäure;
 Itaconsäure/Trimethylolpropan/(Meth)acrylsäure;
 Itaconsäure/Pentaerythrit/(Meth)acrylsäure;
 Maleinsäureanhydrid/Trimethylolethan/(Meth)acrylsäure; oder
 Maleinsäureanhydrid/Glycerin/(Meth)acrylsäure.

[0063] Weiter beinhaltet die vernetzungspolymerisierbare Verbindung [I] Urethan(meth)acrylate, erhalten durch Umsetzung unter Verwendung der gewöhnlichen Verfahren eines Polyisocyanats, wie z. B. einem Iso-cyanat, dargestellt durch die allgemeine Formel (8):



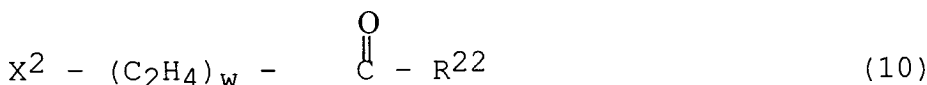
(worin R¹⁷ eine aliphatische Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1–12 darstellt), Hexamethylendiisocyanat, Tolylendiisocyanat, Diphenylethandiisocyanat, Xylylendiisocyanat, 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat), Isophorondiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat und ähnliche mit einem Acrylsäuremonomer mit einem aktiven Wasserstoff, z. B. 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-methoxypropyl(meth)acrylat, N-Methylol(meth)acrylamid, N-Hydroxy(meth)acrylamid, 3-Acryloyloxy-2-hydroxypropyl-(meth)acrylat und ähnliche mit einer Rate von nicht weniger als 1 mol des Acrylsäuremonomers pro 1 mol der Isocyanatgruppe; und ein Poly[(meth)acryloyloxyethyl]-isocyanurat, wie z. B. Tri(meth)acrylat von Tris(2-Hydroxyethyl)isocyanursäure.

[0064] Das Abdeckmaterial, das in dieser Erfindung verwendet wird, ist, wenn es eine Mischung, umfassend nicht weniger als 50 Gew.-% der vernetzungspolymerisierbaren Verbindung [I] mit nicht mehr als 50 Gew.-% einer Verbindung [II], die damit copolymerisierbar ist, verwendet, in der Lage, den Schleierwert auf 5% oder weniger, vorzugsweise 3% oder weniger, noch bevorzugter 1,5% oder weniger, einzustellen.

[0065] Die copolymerisierbare Verbindung [II] beinhaltet z. B. eine Verbindung mit einer (Meth)acryloylgruppe im Molekül und ähnliche. Sie beinhaltet insbesondere als Beispiele Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, 1-Adamantyl(meth)acrylat, 3,5-Dimethyl-1-adamantyl(meth)acrylat, Dicyclopentanyl(meth)acrylat, Dicyclopentenyl(meth)acrylat, 1,4-Butylenglykolmono(meth)acrylat, Ethoxyetoxyethyl(meth)acrylat, Ethylcarbital(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-chlorpropyl(meth)acrylat, (Meth)acrylamid, N-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, N-Hydroxymethyl(meth)acrylamid, N-Hydroxypropyl(meth)acrylamid, 2,2,2-Trifluorethyl(meth)acrylat,

2,2,3,3-Tetrafluorpropyl-(meth)acrylat, 1H,1H,5H-Octafluorpentyl(meth)acrylat, N-Hydroxybutyl(meth)acrylamid, Hydroxymethyldiaceton(meth)-acrylamid und N-Hydroxyethyl-N-methyl(meth)acrylamid.

[0066] Mono(meth)acrylate, die in der folgenden allgemeinen Formel (9) oder (10) dargestellt werden, sind ebenfalls enthalten:



(worin w 1 bis 10 bedeutet; X² bedeutet eine (Meth)-acryloyloxygruppe; R²² bedeutet eine Alkyl-, substituierte Alkyl-, Phenyl-, substituierte Phenyl-, Benzyl- oder substituierte Benzylgruppe).

[0067] Das durch die allgemeine Formel (9) oder (10) dargestellte Mono(meth)acrylat beinhaltet z. B. Methoxydiethylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Phenoxyethylenglykol(meth)acrylat und Butoxyethylenglykol(meth)acrylat.

[0068] Die copolymerisierbare Verbindung [II] beinhaltet z. B.

β-(Meth)acryloyloxyethylhydrogenphthalat,

β-(Meth)acryloyloxyethylhydrogensuccinat,

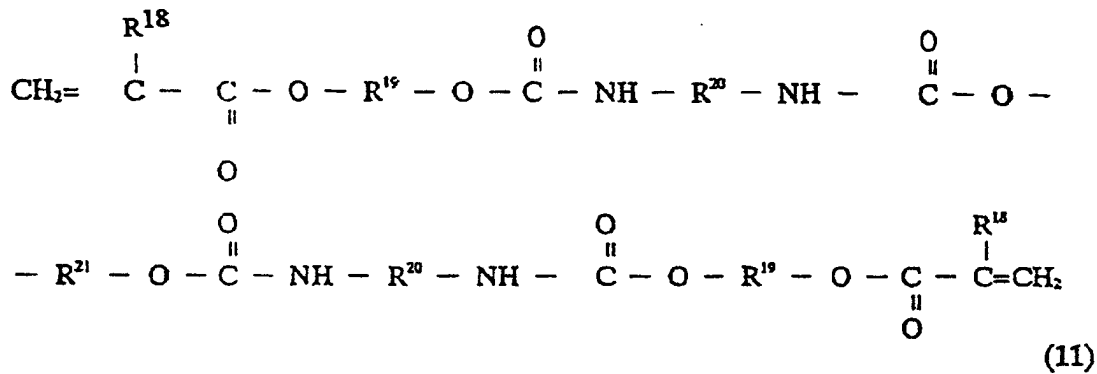
β-(Meth)acryloyloxypropylhydrogensuccinat und verschiedene bekannte Epoxy(meth)acrylate und Urethan(meth)acrylate.

[0069] Verbindung [II] wird je nach der Anwendung des aushärteten Beschichtungsfilms gewählt und wenn eine hohe Oberflächenhärte des beschichteten Films gewünscht wird, verwendet man als Monomer für die Verbindung [II] ein solches, das in der Lage ist, ein Homopolymer zu erzeugen, das eine hohe Glasübergangstemperatur aufweist, hergestellt aus einem solchen Monomer.

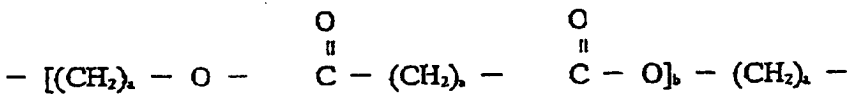
[0070] Spezifische Verbindungen beinhalten z. B. t-Butyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, 1-Adamantyl(meth)acrylat, 3,5-Dimethyl-1-adamantyl(meth)-acrylat, Dicyclopentanylmeth)acrylat, Dicyclopentenyl(meth)acrylat und ähnliche.

[0071] Wenn diese Verbindungen [II] verwendet werden, müssen sie in einer Rate von nicht mehr als 50 Gew.-% in das Abdeckmaterial eingebaut werden, wobei ein Niveau von nicht mehr als 30 Gew.-% ein Abdeckmaterial bereitstellen kann, das in der Lage ist, eine abriebfeste organische harte Beschichtung mit einem Schleierwert von nicht mehr als 5%, vorzugsweise nicht mehr als 3%, besonders bevorzugt nicht als 1,5%, beizustellen.

[0072] Das besonders bevorzugte Abdeckmaterial zur Bildung einer abriebfesten organischen harten Beschichtung, das für ein Harzblatt verwendet wird, versehen mit der abriebfesten organischen harten Beschichtung und der organischen harten Antischleierschicht dieser Erfindung und mit einer optimalen Fähigkeit zur Erzeugung eines Blatts, das mit einem Krümmungsradius von nicht weniger als 50 mm gebogen werden kann, kann eine fotohärtbare Zusammensetzung verwenden, umfassend 100 Gew.-%-Teile einer vernetzbaren Monomermischung (F), wobei die Mischung 20 bis 80 Gew.-%-Teile einer polyfunktionellen (Meth)acrylatmonomermischung umfasst, bestehend aus (b-1) 1 bis 99 Gew.-% eines polyfunktionellen Acrylats, erhalten durch Kondensation einer dibasischen Carbonsäure/einem mehrwertigen Alkohol/(Meth)acrylsäure und (b-2) 1 bis 99 Gew.-% eines polyfunktionellen (Meth)acrylats, erhalten durch Umsetzung eines Isocyanats, dargestellt durch die allgemeine Formel (8) mit einem aktiven wasserstoffhaltigen (Meth)acrylat, (b-3) 0 bis 20 Gew.-%-Teile eines Urethan(meth)acrylats, dargestellt durch die allgemeine Formel (II) und (b-4) 20 bis 80 Gew.-%-Teile eines Monomers mit 1 bis 2 (Meth)acryloylgruppen mit einer Viskosität bei 25°C von nicht mehr als 150 cP; 0,1 bis 10 Gew.-%-Teile eines Fotoinitiators (G); und 0 bis 6 Teile eines Ultraviolettabsorbers (H). Der Harzformartikel dieser Erfindung mit der abriebfesten organischen harten Beschichtung, erhalten durch Aushärtung dieser Zusammensetzung, insbesondere ein Blatt, vorzugsweise ein Polycarbonatblatt, weist den Vorteil auf, dass er ohne Probleme auf einen Krümmungsradius von 50 mm oder weniger gebogen werden kann, wodurch ein sehr gut verarbeitbares Blatt bereitgestellt wird.



(worin R¹⁸ Wasserstoff oder Methyl bedeutet; R¹⁹ ist eine Hydrocarbylgruppe mit 1–8 Kohlenstoffatomen; R²⁰ ist eine Phenylengruppe, substituiertes Phenylen oder eine Alkylengruppe mit 2–12 Kohlenstoffatomen; R²¹ ist ein Polycaprolactondiol oder



(worin a eine ganze Zahl von 1 bis 8 und b eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist).

[0073] Das Mischkondensat (b-1) ist ein gesättigtes oder ungesättigtes Polyesterpoly(meth)acrylat, das erhalten wird, indem man die Mischung so reagieren lässt, worin die Hydroxylgruppen des mehrwertigen Alkohols und die Carboxylgruppen von sowohl der polybasischen Carbonsäure als auch der (Meth)acrylsäure schließlich äquivalent in ihrer Menge sind; besonders bevorzugte Kombinationen dieser Erfindung, die erhalten werden aus diesen, beinhalten Kondensationsprodukte aus Kombinationen wie z. B.

Malonsäure/Trimethylolethan/(Meth)acrylsäure;
 Malonsäure/Trimethylolpropan/(Meth)acrylsäure;
 Malonsäure/Glycerin/(Meth)acrylsäure;
 Malonsäure/Pentaerythrit/(Meth)acrylsäure;
 Bernsteinsäure/Trimethylolethan/(Meth)acrylsäure;
 Bernsteinsäure/Trimethylolpropan/(Meth)acrylsäure;
 Bernsteinsäure/Glycerin/(Meth)acrylsäure,
 Bernsteinsäure/Pentaerythrit/(Meth)acrylsäure,
 Adipinsäure/Trimethylolethan/(Meth)acrylsäure,
 Adipinsäure/Trimethylolpropan/(Meth)acrylsäure,
 Adipinsäure/Glycerin/(Meth)acrylsäure,
 Adipinsäure/Pentaerythrit/(Meth)acrylsäure,
 Glutarsäure/Trimethylolethan/(Meth)acrylsäure,
 Glutarsäure/Trimethylolpropan/(Meth)acrylsäure,
 Glutarsäure/Glycerin/(Meth)acrylsäure,
 Glutarsäure/Pentaerythrit/(Meth)acrylsäure,
 Sebacinsäure/Trimethylolethan/(Meth)acrylsäure,
 Sebacinsäure/Trimethylolpropan/(Meth)acrylsäure,
 Sebacinsäure/Glycerin/(Meth)acrylsäure,
 Sebacinsäure/Pentaerythrit/(Meth)acrylsäure,
 Fumarsäure/Trimethylolethan/(Meth)acrylsäure,
 Fumarsäure/Trimethylolpropan/(Meth)acrylsäure,
 Fumarsäure/Glycerin/(Meth)acrylsäure,
 Fumarsäure/Pentaerythrit/(Meth)acrylsäure,
 Itaconsäure/Trimethylolethan/(Meth)acrylsäure,
 Itaconsäure/Trimethylolpropan/(Meth)acrylsäure,
 Itaconsäure/Glycerin/(Meth)acrylsäure,
 Itaconsäure/Pentaerythrit/(Meth)acrylsäure,
 Maleinsäureanhydrid/Trimethylolethan/(Meth)acrylsäure,
 Maleinsäureanhydrid/Trimethylolpropan/(Meth)acrylsäure,
 Maleinsäureanhydrid/Glycerin/(Meth)acrylsäure,
 Maleinsäureanhydrid/Pentaerythrit/(Meth)acrylsäure und ähnliche.

[0074] Bevorzugte Beispiele für polyfunktionelle (Meth)acrylate (b-2) beinhalten Urethan(meth)acrylate und ähnliche, erhalten durch Behandlung durch die gewöhnlichen Verfahren eines Isocyanats, dargestellt durch die

allgemeine Formel (8), erhalten durch Trimerisieren von Trimethylolpropanolyendiisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat, Tolylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Xylylendiisocyanat, 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat), Isophorondiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat und ähnliche mit einem (Meth)acrylmonomer mit aktivem Wasserstoff, wie z. B. 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-methoxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropyl(meth)acrylat, N-Methylol(meth)acrylamid, N-Hydroxy(meth)acrylamid, 1,2,3-Propantriol-1,3-dimethacrylat, 3-Acryloyloxy-2-hydroxypropylmethacrylat und ähnliche, mit einer Rate von 3 oder mehr mol pro 1 mol des Isocyanats.

[0075] Das bevorzugte Beispiel von Urethan(meth)acrylaten (b-3), dargestellt durch die allgemeine Formel [II], das in dieser Erfindung verwendet wird, beinhaltet Kombinationen aus dibasischen Säure, wie z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und ähnliche, zweiwertigen Alkoholen, wie z. B. Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und ähnliche und difunktionellen Isocyanaten, wie z. B. Hexamethylendiisocyanat, Phenylendiisocyanat, 5-Methylphenylen-1,3-diisocyanat wie auch Kombinationen aus Polycaprolactondiol mit den obigen difunktionellen Isocyanaten.

[0076] Bevorzugte Beispiele für das Monomer (b-4) mit 1,2-(Meth)-acrylatgruppen und einer Viskosität bei 25°C von nicht mehr 150 cP beinhalten Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,9-Nonandioldi(meth)acrylat, Polyethylenglykol-di(meth)acrylat und ähnliche. Insbesondere wird im Hinblick auf eine Balance zwischen Adhäsion des beschichteten Films auf dem Substrat und Abriebfestigkeit die Verwendung von 1,6-Hexandiol-diacrylat oder 1,9-Nonandioldiacrylat besonders bevorzugt.

[0077] Die Mengen der Monomeren (b-1) und (b-2) in dieser Erfindung sind vorzugsweise so gewählt, dass die Gesamtmenge von (b-1) und (b-2) 20 bis 80 Gew.-%-Teile pro 100 Gew.-%-Teile der Monomermischung (F) beträgt; der Bereich von 20 bis 80 Gew.-%-Teile in dem Abdeckmaterial kann ein Harzblatt dieser Erfindung bereitstellen, insbesondere ein Polycarbonatblatt dieser Erfindung, mit der abriebfesten organischen harten Beschichtung mit ausreichender Abriebfestigkeit und ausgezeichneter Thermoformverarbeitbarkeit.

[0078] Die Menge des in dieser Erfindung verwendeten Monomers (b-4) sollte vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-% der 100 Gew.-%-Teile der Monomermischung (F) betragen; das Harzblatt, insbesondere das Polycarbonat dieser Erfindung, mit der abriebfesten organischen harten Beschichtung, gebildet aus diesem Abdeckmaterial, zeigt eine ausgezeichnete Abriebfestigkeit und ist auch mit einer guten thermischen Formverarbeitbarkeit versehen.

[0079] Die vorliegende Erfindung ermöglicht die gleichzeitige Verwendung des Monomers (b-3) in Kombinationen zur Bereitstellung der organischen harten Beschichtung mit einer Flexibilität und mit verbesserter Thermoformbarkeit, jedoch beträgt die Menge vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%-Teile pro 100 Gew.-%-Teilen der Monomermischung (F).

[0080] Unter Bezugnahme auf **Fig. 1** wird eine Erklärung für ein Beispiel des kontinuierlichen Herstellungsverfahrens eines Polycarbonatharzblatts bereitgestellt, wobei es sich um ein bevorzugtes Anwendungsbeispiel eines Harzformartikels mit einer Antischleiereigenschaft der vorliegenden Erfindung und einer Abriebfestigkeit bei einem Schleierwert von nicht mehr als 5% handelt.

[0081] In **Fig. 1** ist 1 eine T-Düse, die geschmolzenes Polycarbonatharz in eine Blattform extrudiert; 2 ist das Blattsubstrat, extrudiert aus der T-Düse; 3 ist eine Dreistückwalze, die die Dicke des schmelzextrudierten Blattsubstrats 4 kontrolliert. Zu dem Blattsubstrat, das durch die Dreistückwalzensektion geführt wird, wird ein Freisetzungsfilm (Polyesterfilm) 5 angehaftet, der auf die innere Oberfläche davon geschichtet wird, und zwar mit einem Abdeckmaterial 6 zur Bildung einer abriebfesten harten Beschichtung und ein Freisetzungsfilm 7, der auf die Innenseite mit einem Abdeckmaterial zur Bildung einer organischen harten Antischleierschicht geschichtet wird, während der Druck der Druckwalzen 9 eingestellt wird, wodurch die Dicke jeder ungehärteten harten Beschichtung kontrolliert wird. Das Polycarbonatharzblatt, beschichtet mit den nicht gehärteten organischen harten Beschichtungen wird dann mit UV-Licht aus einem ersten Fotobestrahlungsapparat bestrahlt, bestehend aus 10 und 11, um das Polycarbonatharzblatt mit der abriebfesten organischen harten Beschichtung und einer organischen harten Antischleierschicht zu ergeben, die auf jeder Seite des Polycarbonatharzblattes anhaften und auf dieses folgt das Durchführen des Blatts durch Druckwalzen 12 und das Ablösen der Freisetzungsfilme 13 und 14 von beiden Oberflächen des Polycarbonatharzblattes, um den Harzformartikel dieser Erfindung bereitzustellen.

[0082] In **Fig. 1** wird das Blatt durch einen zweiten Fotobestrahlungsbereich 15 und 16 geführt, um die Aushärtung dieser organischen harten Beschichtung zu vervollständigen und wird in die gewünschte Länge zum Erhalt eines Polycarbonatharzblattes dieser Erfindung geschnitten.

[0083] 17 und 18 in **Fig. 1** sind Harzbehälter für die nichtgehärteten Abdeckmaterialien; die Bereitstellung dieser Harzbehälter ermöglicht die effiziente Steuerung der Filmdicke der beschichteten Filme durch die Druckwalzen 9.

[0084] Bei der ersten Fotobestrahlung des Polycarbonatharzblattes wird die Behandlung des Harzblattes für eine festgelegte Zeitspanne unter Bedingungen einer Erwärmung von 30 bis 70°C dazu führen, dass das Po-

lycarbonatharzblatt in dem Bereich vom Oberflächenbereich von 0,3 bis 5 µm durch das ungehärtete Harz anschwillt, wobei das Fotohärten der nicht-gehärteten organischen harten Beschichtung unter diesen Bedingungen ein Polycarbonatharzblatt bereitstellt mit einer organischen harten Beschichtung, die extrem herausstechende Adhäsionseigenschaften und eine ausgezeichnete Thermoformbarkeit aufweist.

[0085] Das Polycarbonatharzblatt kann unter Verwendung einer Infrarotheizvorrichtung erwärmt werden oder durch die Wärme, die von der UV-Lampe in dem ersten Fotobestrahlungsbereich erzeugt wird.

[0086] Das in der obigen Weise hergestellte Polycarbonatharz kann zu einem Formartikel mit einer organischen harten Antischleierschicht auf der Innenseite und einem Krümmungsradius von 50–150 mm in der folgenden Weise hergestellt werden:

Das Polycarbonatharzblatt wird in eine gewünschte Form gestanzt, z. B. die Form eines Motorradhelmschirms. Diese Form wird in einem Wärmeofen auf 15 bis 200°C, vorzugsweise 60 bis

170°C erwärmt, dann wird die erwärmte Form in eine formgebende Form platziert, um einen gekrümmten Artikel mit einer organischen harten Antischleierschicht auf der Innenseite und einem Krümmungsradius von 50 bis 150 mm zu ergeben, und nach dem Abkühlen wird er aus der Form entfernt.

[0087] Das Polycarbonatharzblatt dieser Erfindung führt nicht dazu, dass sich die organische harte Beschichtung von dem Polycarbonatblatts substrat ablöst, wenn dieses ausgestanzt wird und führt nicht zu optischen Verzerrungen, wenn es einer Biegeverarbeitung unterzogen wird und hat außerordentlich hervorstechende Eigenschaften als Motorradhelmschirm.

[0088] Im Fall von Scheinwerferlinsen von Autos und ähnliche kann das Substrat durch geeignete Verfahren wie z. B. Spritzformen gebildet werden, gefolgt von einem Abdecken der Oberfläche durch das Abdeckmaterial durch Sprühen, Beschichten oder andere geeignete Verfahren, was weiter von einem Härten gefolgt wird.

[0089] Wie oben beschrieben, haben die Harzformartikel dieser Erfindung hervorstechende Eigenschaften darin, dass sie eine ausgezeichnete Abriebfestigkeit und Antischleiereigenschaften ausüben und dass sie auf einem Krümmungsradius von 50 mm oder weniger biegeverarbeitet werden können, und sie sollten auch zusätzlich zu den obigen Anwendungen für Fenstermaterialien für sowohl Fahrzeuge als auch Kühlausstellungskästen geeignet sein.

[Beispiele]

[0090] Die vorliegende Erfindung wird weiterhin spezifisch durch die folgenden Beispiele beschrieben. "Teile" in den Beispielen bezeichnet Gewichtsteile, und die Teststücke für die Harzformartikel wurden durch die folgenden Verfahren durchgeführt:

[Antischleierleistung]

[0091] Dieser Test wurde durch einen Blasatem in einer Entfernung von 20 bis 30 cm von einer Seite eines Teststücks durchgeführt, konditioniert durch Stehen für 24 Stunden in einer Umgebung von 23°C und 50% LF unter denselben Bedingungen und Überprüfung der Weise, in der die harte beschichtete Antischleieroberfläche schleierig wurde. Die Ergebnisse wurden durch die unten angegebenen Standards bewertet.

[0092] Nebenbei bemerkt wurde diese Überprüfung durchgeführt bevor und nachdem das Teststück mit einer organischen harten Antischleierschicht auf der Innenseite unter einer Bedingung von 165°C für 5 min erwärmt wurde und in eine Holzform mit einem Krümmungsradius von 100 mm für eine Krümmungsbildung gegeben wurde.

O: Keine Schleierbildung, selbst nach mehrfachem Ausblasen von Atem.

Δ: keine Schleierbildung nach wiederholtem Ausblasen von Atem, jedoch eine Reduktion der Klarheit des Teststücks.

X: Schleierbildung bei mehrfachem Ausblasen von Atem.

[Adhäsion der organischen harten Beschichtung]

[0093] 100 Raster, wobei jedes Raster 1 mm × 1 mm maß, wurden auf der harten beschichteten Oberfläche des Teststücks erzeugt; ein Klebeband (ein Produkt von Nichiban K. K., Cellotape) wurde auf die Oberfläche mit den Rastern angehaftet und das Klebeband wurde in einem Ruck abgelöst, wobei diese Aktion dreimal wiederholt wurde und die Anzahl der verbleibenden Raster auf der organischen harten Beschichtung des Teststücks wurde als n/100 erhalten.

[Abriebfestigkeit der organischen harten Antischleierschicht]

[0094] Man ließ das Teststück 5 min in einer gesättigten Wasserdampfumgebung bei 40°C stehen und dann wurde die harte beschichtete Antischleier-Oberfläche des Teststücks mit der Spitze eines Nagels gekratzt. Die

Abriebmarkierung, die erzeugt wurde, wurde unter Verwendung des folgenden Standards bewertet:

O: überhaupt nicht abgekratzt.

X: Ablösen des abgeriebenen harten Beschichtungsfilms.

[Formbarkeit]

[0095] Ein 100 mm × 100 mm Teststück wurde 10 min in einem Heißluftofen bei 160°C erwärmt. Die erwärmte Probe wurde in eine Form mit einem Krümmungsradius von 15 mm gezwängt und gebogen, wobei die harte beschichtete Antischleier-Oberfläche auf der Innenseite lag; dann wurden die Bedingungen der harten beschichteten Oberfläche unter Verwendung des folgenden Standards bewertet:

O: keine Bruchbildung.

X : Bruchbildung beobachtet.

[Schleierwert und Stahlwolletest]

[0096] Eine #000 Stahlwolle wurde auf einer kreisförmigen Unterlage mit einem Durchmesser von 25 mm angebracht. Die Probe wurde auf dem Tisch eines Reziprok-Abriebtesters platziert, wobei die abriebfeste harte beschichtete Oberfläche nach oben wies. Die obige kreisförmige Auflagenoberfläche wurde in Kontakt mit der harten beschichteten Oberfläche gebracht und das Teststück wurde in reziproker Weise 100-mal unter einer Beladung von 200 g/cm² rotiert, um den Abriebfestigkeitstest der Probe durchzuführen. Die Testprobe wurde nach dem Abriebtest gewaschen und getrocknet. Der Schleierwert des abgeriebenen Bereichs des Teststücks wurde durch eine Schleiermessvorrichtung gemessen und als Schleier angegeben; die Abriebfestigkeit durch den Stahlwolletest des Teststücks wurde durch die folgende Gleichung im Hinblick auf den Schleierwert (%) ausgedrückt:

Schleierwert (%) = (% Schleier der Probe nach dem Stahlwolletest) – (% Schleier des Teststücks vor dem Stahlwolletest).

[Beispiele 1–7]

[0097] Die folgenden vernetzungspolymerisierbaren Verbindungen (a-1), (a-2) und (a-3) wurden zur Verfügung gestellt.

[0098]

(a-1):

A-200:

Ein Polyethylenglykoldiacrylat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 200 (hergestellt von Shin Nakamura Kagaku, Marke, NK Ester A-200).

A-400:

Ein Polyethylenglykoldiacrylat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400 (hergestellt von Shin Nakamura Kagaku, Marke, NK Ester A-400).

A-600:

Ein Polyethylenglykoldiacrylat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 600 (hergestellt von Shin Nakamura Kagaku, Marke, NK Ester A600).

[0099]

(a-2):

C6DA:

1,6-Hexandioldiacrylat (hergestellt von Osaka Yuki Kagaku Kogyo K. K., [Osaka Organic Chemical Industry, Co., Ltd.]).

[0100]

(a-3):

- BPE-10: Ein Diacrylat von Ethylenoxid-10-mol-modifiziertem Bisphenol A (hergestellt von Daichi Kogyo Seiyaku, Marke, New Frontier BPE-10).
- BPE-4: Ein Diacrylat von Ethylenoxid-4-mol-modifiziertem Bisphenol A (hergestellt von Shin Nakumura Kagaku, NK Ester A-PPE-4).
- TAS: Ein Kondensationsprodukt von Trimethylolpropan/Bernsteinsäure/Acrylsäure = 2/1/4 (Molverhältnis).

[0101]

[Nicht-ionisches Tensid]

- E-905: Nicht-ionisches Tensid mit einem HLB-Wert von 9,2 (hergestellt von Kao K. K., Emarugen [phonetische Übersetzung] 905).
- A-212E: Nicht-ionisches Tensid mit einem HLB-Wert von 1,3 (hergestellt von Kao K. K., Plysurf [phonetische Übersetzung] A-212E).
- E-920: Nicht-ionisches Tensid mit einem HLB-Wert von 13,7 (hergestellt von Kao K. K., Emargugen 920).
- E-931: Nicht-ionisches Tensid mit einem HLB-Wert von 9,2 (hergestellt von Kao K. K., Emarugen 931).

[0102]

[Anionisches Tensid]

- E-529: Anionisches Tensid (hergestellt von Toho Kagaku Kogyo K. K., Phosphanol [phonetische Übersetzung] LO-529).

[Hydrophiles Copolymer (C)]

[0103] Ein Kolben, ausgerüstet mit einer Rührvorrichtung, wurde mit 88 Teilen Dimethylaminopropylmethacrylamid und 228 Teilen Methanol beladen, gefolgt von einer tröpfchenweisen Zugabe unter Rühren einer Mischung von 138 Teilen Dimethylsulfat und 41,3 Teilen Methanol, wobei die innere Temperatur des Kolbens auf nicht mehr als 15°C gehalten wurde. Es wurde weiter 30 min nach Abschluss nach tröpfchenweisen Zugabe gerührt. Dies erzeugte eine Lösung eines quaternären Dimethylaminopropylmethacrylamids.

[0104] Zu dieser Lösung wurden 3,7 Teile Azobisisobutyronitril, 2,4 Teile n-Octylmercaptan, 384 Teile Methanol, 485 Teile eines Polyethylenglykolmonomethacrylats mit einer Einheitszahl von 23 zugefügt, gefolgt von einer Polymerisation für 6 Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei 60°C. Die resultierende Polymerlösung wurde bei 50°C 3 Stunden im Vakuum getrocknet, um ein festes hydrophiles Copolymer (C) bereitzustellen.

[0105]

[Fotopolymerisationsinitiator (E)]

- APO: 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (hergestellt von BASF Company, Lucirin TPO).

[Abdeckmaterial zur Bildung einer abriebfesten organischen harten Beschichtung]

[0106] Eine Zusammensetzung, erhalten durch Vermischen von 20 Teilen einer vernetzbaren Verbindung (hiernach TAS), erhalten durch Kondensation von Trimethylolethan/Bernsteinsäure/Acrylsäure = 2/1/4 (molares Verhältnis), 20 Teilen urethanisiertem Pentaacrylat (hergestellt von Shin Nakumura Kagaku K. K., ein NK Ester U-6HA: hiernach U-6HA), 60 Teilen 1,6-Hexandioldiacrylat (hergestellt von Osaka Yuki Kagaku Kogyo) wurde mit 3 Gew.-%-Teilen APO als Fotopolymerisationsinitiator zusammen mit 1 Gew.-%-Teil Benzophenon vermischt.

[0107] Wie in **Fig. 1** dargestellt, wurde Polycarbonat aus einer T-Düse in Blattform extrudiert und durch eine Dreistückdruckwalze zur Bildung eines 2 mm-dicken Polycarbonatblatts geführt. Ein 50 µm dicker Polyesterfreisetzungsfilm, dessen Innenseite mit dem obigen Abdeckmaterial beschichtet war, zur Bildung der abriebfesten harten Beschichtung wurde in Kontakt mit der Oberfläche des Polycarbonatblatts gebracht, wobei die beschichtete Oberfläche in Kontakt mit der Polycarbonatblattoberfläche kam; zum selben Zeitpunkt wurde ein 50 µm dicker Polyesterfreisetzungsfilm mit der Filmoberfläche, die mit einem Abdeckmaterial zur Bildung einer organischen harten Antischleierschicht beschichtet war, wie dargestellt in den Tabellen 1 und 2, in Kontakt mit der unteren Oberfläche des Polycarbonatblatts gebracht, wobei die beschichtete Oberfläche in Kontakt mit der Polycarbonatoberfläche kam, so dass sie zusammen durch Druckwalzen integriert werden konnte, gefolgt von einer Erwärmung des resultierenden Polycarbonatblatts auf 45°C. Die Dicke der Beschichtungen betrug 8 µm für die organische harte abriebfeste Schicht und 12 µm für die organische harte Antischleierschicht.

[0108] Während die ungehärteten beschichteten Filme Kontaktzeiten von 50 Sekunden mit dem Polycarbonatblättern erhielten, wurden sie mit einer Liniengeschwindigkeit von 1,6 m/min durch einen Zug geführt, dessen obere und untere Seiten mit Metallhalogenidlampen (vom ozonfreien Typ) versehen waren mit einer Ausgabe von 120 W/cm. Darauf folgte ein Abschälen der Freisetzungsfilme zum Erhalt des Polycarbonatblatts dieser Erfindung mit einer abriebfesten organischen harten Beschichtung und einer organischen harten Antischleierschicht darauf.

Tabelle 1

		Beispiele									
		1	2	3	4	5	6	7			
Abdeckmaterial zur Bildung einer organischen harten Anti-schleierschicht	vernetz- bare polymeri- sierbare Monomer- Mischung (A)	(a-1)	A-200	15	15	15	10	15	15	15	
		(a-2)	A-400	20	20	-	10	20	20	20	15
			A-600	-	-	10	-	-	-	-	-
	(a-3)	C6DA	5	5	5	5	20	5	5	5	15
		BPE-10	60	60	50	50	60	50	60	60	55
		BPE-4			20						
		TAS	0	0	10	10	10	10	15	15	10
	Leistung der organischen harten Anti-schleierschicht	nicht-ionisches Tensid (B)	5	5	5	5	3	5	1,5	1,5	1,2
		hydrophiles Copolymer (C)	-	-	-	-	2	-	1,5	1,5	1,8
		Polymerisations- initiator (E)	-	5	3	10	3	3	3	3	5
Anti- schleier- leistung		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
v.d.Thermoformen		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
n.d.Thermoformen		Δ	0	0	0	0	0	0	0	0	
physikalische Eigenschaften der organischen harten abriebfesten Schicht	Adhäsion (n/100)	v.d.Thermoformen	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		n.d.Thermoformen	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	Abriebfestigkeit		0	0	0	0	0	0	0	0	0
			0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Dicke des Anschwellens des Polycarbonatblatts durch Imprägnierung mit einem harten Beschichtungs- abdeckmaterial (µm)	Polycarbonatblattstanz- fähigkeit	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		Schleierwert (%)	0,1	1,1	0,8	0,9	1,0	0,8	0,8	0,8	1,1
		Adhäsion der harten Be- schichtung (n/100)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		Krümmungsradius (mm)	40	40	40	40	40	40	40	40	40

Tabelle 2

		Vergleichsbeispiele							
		1	2	3	4	5	6		
Abdeckmaterial für die Bildung der organischen harten Antischleierschicht	vernetzbare polymerisierbare Monomermischung (A)	(a-1)	A-200	20	20	15	15	15	15
		(a-2)	A-400	-	20	20	20	20	20
			C6DA	-	-	5	5	5	5
	(a-3)	BPE-10	80	60	60	60	60	60	
	nicht-ionisches Tensid (B)	E-905	5	5	-	-	-	-	
		E-920	-	-	-	5	-	-	
		E-931	-	-	-	-	5	-	
		A-212E	-	-	-	-	-	5	
	hydrophiles Copolymer (C)	Polymerisationsinitiator (E)	APO	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
				-	-	-	3	3	3
Leistung der organischen harten Antischleierschicht	Antischleierleistung	v.d.Thermoformen	o	o	x	o	o	o	
		n.d.Thermoformen	Δ	Δ	X	X	X	o	
	Adhäsion (n/100)	v.d.Thermoformen	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
		n.d.Thermoformen	0/100	0/100	100/100	0/100	0/100	0/100	
Abriebfestigkeit		o	o	o	o	o	o		

[Beispiele 8 bis 14 und Vergleichsbeispiele 7 bis 13]

[0109] Polycarbonatblätter, die mit einer Abriebfestigkeit und Antischleiereigenschaften versehen wurden, wurden unter Verwendung der Abdeckmaterialien zur Bildung der in Tabellen 3 und 4 dargestellten organi-

schen harten Antischleierschichten und unter Verwendung des Abdeckmaterials zur Bildung der abriebfesten organischen harten Beschichtungen, die im Beispiel 1 verwendet wurden, in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1, hergestellt, und ihre Leistung wurde mit den in den Tabellen 3 und 4 dargestellten Ergebnissen getestet.

Tabelle 3

		Beispiele																
		(a-1)			(a-2)			(a-3)			8	9	10	11	12	13	14	
Abdeckmaterial zur Bildung einer organischen harten Antischleierschicht	vernetz-bare polymerisierbare Monomer-Mischung (A) nicht-ionisches Tensid (B) anionisches Tensid (B) hydrophiles Copolymer (C) Polymerisationsinitiator (E)	A-200			A-400			C6DA			15	15	15	15	20	35	14	
		U-108A			BPE-10			E-905			20	20	20	20	30	20	20	
Leistung der organischen harten Antischleierschicht	Antischleierleistung Adhäsion (n/100) Abriebfestigkeit Erscheinungsbild der Beschichtung auf dem Formartikel	E-529			APO			1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,2	
		v.d. Thermoformen			n.d. Thermoformen			100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
physikalische Eigenschaften der organischen harten abriebfesten Schicht	Polycarbonatblattstanzfähigkeit Dicke des Anschwellens des Polycarbonatblatts durch Imprägnierung mit einem harten Beschichtungsabdeckmaterial (µm) Schleierwert (%) Adhäsion der harten Beschichtung (n/100) Krümmungsformbarkeit (Krümmungsradius in mm)	2			2			0,8	1,0	0,9	0,9	0,7	0,7	0,7	0,9	1,0	1,0	
		100/100			100/100			100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		40			40			40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40

Tabelle 4

		Vergleichsbeispiele											
		7	8	9	10	11	12	13					
Abdeckmaterial für die Bildung der organischen Antischleierharten	vernetzbare polymerisierbare Monomermischung (A)	(a-1) A-200	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		(a-2) C6DA	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
		(a-3) BPE-10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
organischen Antischleierharten	nicht-ionisches Tensid (B)	E-905	1,2	1,2	-	3	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Antischleierschicht	anionisches Tensid (B)	E-529	1,8	6,0	-	-	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,5
	hydrophiles Copolymer (C)		-	5	10	-	5	5	25	5	25	-	-
	Polymerisationsinitiator (E)	APO	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Leistung der organischen Antischleierschicht	Antischleierleistung	v.d. Thermoformen	o	o	Δ	o	x	x	o	x	o	x	x
		n.d. Thermoformen	o	o	x	x	x	x	o	x	o	x	x
	Adhäsion (n/100)	v.d. Thermoformen	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		n.d. Thermoformen	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	Abriebfestigkeit		o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	x
	Erscheinungsbild der Beschichtung auf dem Formartikel		X	X	o	o	o	o	o	o	o	o	X

[Abdeckmaterial zur Bildung einer organischen harten Antischleierschicht (XV)]

[0110] Sequentiell wurde einem Kolben 195 Gew.-%-Teile Isopropanol, 180 Gew.-%-Teile eines Polyethylenglykoldiacrylats mit einem Molekulargewicht von 200 (hergestellt von Shin Nakamura Kagaku, NK Ester A-200), 39 Gew.-%-Teile γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan (hergestellt von Shinetsu Silicone K. K., KBM-803) und 25 Gew.-%-Teile einer Isopropanollösung, die 3 Gew.-% Triphenylphosphin enthielt, zugefügt; die resultierende Lösung wurde gerührt, um eine Reaktion bei Raumtemperatur für 3 Tage zu ermöglichen.

[0111] Es wurde bestätigt, dass die Reaktion eine Lösung ergab, enthaltend ein polymerisierbares Silankupplungsmittel, als Ergebnis der Michael-Additionsreaktion von γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan und dem Polyethylenglykoldiacrylat.

[0112] Eine Mischlösung aus 160 Teilen der resultierenden Reaktionslösung und 4 Gew.-%-Teilen desselben Typs an Polyethylenglykoldiacrylat wie oben verwendet, wurde kräftig gerührt und hierzu wurden 234 Gew.-%-Teile einer Isopropanollösung aus kolloidalem Siliciumdioxid zugefügt (hergestellt von Nissan Kagaku Kogyo, IPA – ST: 30 Gew.-% Feststoffe); dann wurden 6 Gew.-%-Teile einer 0,01 N wässrigen Salzsäurelösung zugefügt, gefolgt von einem Rühren bei 40°C über 1 h, um das kolloidale Siliciumdioxid mit dem Silankupplungsmittel chemisch zu modifizieren.

[0113] Dieser Reaktionslösung wurden 47 Gew.-%-Teile eines Polyethylenglykoldiacrylats (hergestellt von Shin Nakamura Kagaku, NK Ester A-400) mit einem Molekulargewicht von 400 zugefügt; die Mischung wurde durch einen Rotations evaporator zur Abdestillation der flüchtigen Bestandteile aus der Mischung bei reduziertem Druck behandelt.

[0114] Eine Zusammensetzung zur Bildung einer organischen harten Antischleierschicht [XV] wurde durch Lösen von 3 Gew.-%-Teilen eines nicht-ionischen Tensids mit einem HLB von 9,2 (hergestellt von Kao K. K., Emarugen 905), 1,8 Gew.-%-Teilen eines anionischen Tensids (hergestellt von Toho Kagaku Kogyo, Phosphanol LO – 529) der allgemeinen Formel (4) und 1,5 Gew.-%-Teilen eines Acylphosphinoxids als Fotopolymerisationsinitiators in 100 Gew.-%-Teilen der resultierenden Reaktionslösung hergestellt.

[Abdeckmaterial zur Bildung einer organischen harten Antischleierschicht (XVI)]

[0115] Einem Kolben wurden 207 Gew.-%-Teile Isopropanol, 167 Gew.-%-Teile eines Polyethylenglykoldiacrylats mit einem Molekulargewicht von 200 (hergestellt von Shin Nakamura Kagaku, NK Ester A-200) und 40 Gew.-%-Teilen γ -Aminopropyltrimethoxysilan (hergestellt von Shinetsu Silicone K. K., KBM-903) zugefügt, gefolgt von einem Rühren bei Raumtemperatur für 3 Tage zum Durchführen der Michael-Additionsreaktion; diese erzeugte eine Silanverbindung mit einer Acryloyloxygruppe und Polyethylenglykoleinheiten.

[0116] 82 Gew.-%-Teile der obigen resultierenden Reaktionslösung wurden mit 57 Gew.-%-Teilen derselben Art Polyethylenglykoldiacrylat gemischt, wie der oben verwendeten, und dieser Mischung wurden unter kräftigem Rühren 134 Gew.-%-Teile einer Isopropanollösung aus kolloidalem Siliciumdioxid (hergestellt von Nissan Kagaku, IPA – ST: 30 Gew.-% Feststoffe) und 1 Gew.-%-Teil Wasser zugefügt, damit die Reaktion 1 h bei 40°C stattfinden konnte, wodurch eine Lösung aus feinen Siliciumdioxidpartikeln entstand, die chemisch mit einem polymerisierbaren Silankupplungsmittel modifiziert waren.

[0117] Die obige Lösung wurde mit 61 Gew.-%-Teilen eines Polyethylenglykoldiacrylats mit einem Molekulargewicht von 400 (hergestellt von Shin Nakamura Kagaku, NK Ester A-400) vermischt und durch einen Rotations evaporator zur Abdestillation der flüchtigen Bestandteile bei reduziertem Druck behandelt.

[0118] Eine Zusammensetzung zur Bildung einer organischen harten Antischleierschicht [XVI] wurde durch Lösen von 3 Gew.-%-Teilen eines nicht-ionischen Tensids mit einem HLB von 9,2 (hergestellt von Kao K. K., Emarugen 905), 1,8 Gew.-%-Teilen eines anionischen Tensids (hergestellt von Toho Kagaku Kogyo, Phosphanol LO-529) der allgemeinen Formel (4) und 1,5 Gew.-%-Teilen eines Acylphosphinoxids als Fotopolymerisationsinitiator in 100 Gew.-%-Teilen der resultierenden Reaktionslösung hergestellt.

[Abdeckmaterial zur Bildung einer organischen harten Antischleierschicht (XVII)]

[0119] Ein Abdeckmaterial zur Bildung einer organischen harten Antischleierschicht [XVII], wie dargestellt in Tabelle 5, wurde durch dasselbe Verfahren hergestellt, das für die Herstellung des Abdeckmaterials zur Bildung einer organischen harten Antischleierschicht [XVI] verwendet wurde.

[0120] Polycarbonatblätter mit einer abriebfesten organischen harten Beschichtung und einer organischen harten Antischleierschicht wurden auf dieselbe Weise hergestellt, mit der Ausnahme der Verwendung der obigen resultierenden Abdeckmaterialien zur Bildung von organischen harten Antischleierschichten [XV], [XVI] und [XVII] als Abdeckmaterial zur Bildung der organischen harten Antischleierschicht.

[0121] Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der Überprüfung der Eigenschaften dieser Polycarbonatblätter.

Tabelle 5

		Beispiele			Vergleichs- beispiele
		15	16	17	
Abdeckmaterial zur Bildung einer organischen harten Antischleierschicht	vernetzbar polymerisierbare Monomermischung (A)	(a-1)	A-200	17	14
			A-400	50	50
	nicht-ionisches Tensid (B)	E-905	3	3	3
	anionisches Tensid (B)	E-529	1,8	1,8	1,8
	Feine Metalloxidteilchen (D)		110	45	60
Polymerisationsinitiator (E)	APO	1,5	1,5	1,5	
Leistung der organischen harten Antischleierschicht	Antischleierleistung	v.d.Thermoformen	o	o	o
		n.d.Thermoformen	o	o	x
	Adhäsion (n/100)	v.d.Thermoformen	100/100	100/100	100/100
		n.d.Thermoformen	100/100	100/100	100/100
physikalische Eigenschaften der organischen harten abriebfesten Schicht	Abriebfestigkeit		o	o	o
	Aussehen der Beschichtung auf dem Formartikel		o	o	x
	Polycarbonatblattstanzfähigkeit		o	o	o
	Dicke des Anschwellens des Polycarbonatblatts durch Imprägnierung mit einem harten Beschichtungsabdeckmaterial [μm]		2	2	2
	Schleierwert (%)		0,7	0,7	0,8
Adhäsion der harten Beschichtung (n/100)		100/100	100/100	100/100	100/100
Krümmungsformbarkeit (Krümmungsradius in mm)		40	40	40	40

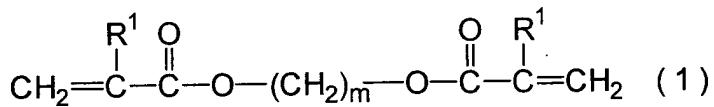
Patentansprüche

1. Formharzartikel, umfassend ein Substrat, das auf seiner einen Seite eine abriebfeste organische harte Schicht mit einem Schleierwert von nicht mehr als 5% aufweist und auf seiner anderen Seite eine organische harte Antischleierschicht, umfassend das folgende Abdeckmaterial, worin das Abdeckmaterial zur Bildung der organischen Antischleierschicht eine Zusammensetzung ist, umfassend 100 Gew.-%-Teile einer vernetzungspolymerisierbaren Mischung (A), umfassend die folgenden Bestandteile

(a-1) bis (a-3), hineingemischt, um 100 Gew.-%-Teile zu ergeben:

(a-1) 10 bis 90 Gew.-%-Teile eines Polyethylenglykoldi(meth)acrylats mit einem Molekulargewicht von nicht mehr als 2.000,

(a-2) 0 bis 40 Gew.-%-Teile eines Di(meth)acrylats, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (1):

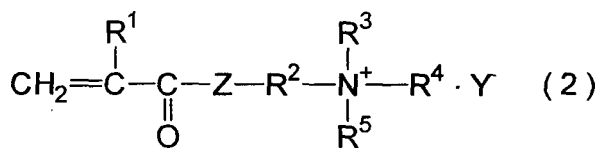


(worin R¹ H oder CH³ bedeutet, m bedeutet eine ganze Zahl von 2 bis 50);

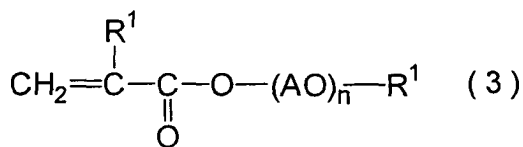
(a-3) 0 bis 90 Gew.-%-Teile von mindestens einem anderen copolymerisierbaren (Meth)acrylat oder Poly(meth)acrylat;

0,1 bis 15 Gew.-%-Teile eines Tensids (B), gewählt aus nicht-ionischen und anionischen Tensiden,

0,1 bis 20 Gew.-%-Teile eines hydrophilen Copolymers (C) aus 5 bis 95 Gew.-%-Teilen eines Monomers, dargestellt durch die allgemeine Formel (2) unten und 95 bis 5 Gew.-%-Teilen eines Monomers, dargestellt durch die allgemeine Formel (3) unten, oder 10 bis 150 Gew.-%-Teile von Metalloxid-Feinteilchen (D), die chemisch mit einem polymerisierbaren Silan-Kupplungsmittel modifiziert sind,



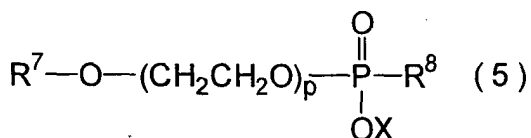
(worin R¹ Wasserstoff oder CH₃ bedeutet, R² bedeutet eine C₂₋₈-Alkylengruppe, R³ bis R⁵ bedeuten eine C₁₋₅₀-Alkylgruppe, Z bedeutet ein O-Atom oder NR⁶, R⁶ ist H oder eine Alkylgruppe, und Y bedeutet das Anion des Quaternisierungsmittels)



(worin R¹ wie oben definiert ist, A bedeutet eine C₂₋₁₀-Alkylengruppe und n eine ganze Zahl von 1 bis 100); und 0,01 bis 10 Gew.-%-Teile eines Polymerisationsinitiators (E).

2. Harzformartikel gemäss Anspruch 1, wobei man sich eines Abdeckmaterials zur Bildung einer organischen Antischleierschicht bedient, umfassend 0,1 bis 10 Gew.-%-Teile eines nicht-ionischen Tensids mit einem HLB-Wert von 6 bis 11 als Tensid (B).

3. Harzformartikel gemäss Anspruch 1, wobei man sich eines Abdeckmaterials zur Bildung einer organischen Antischleierschicht bedient, umfassend als Tensid (B) eine Kombination von 0,1 bis 10 Gew.-%-Teilen eines nicht-ionischen Tensids mit einem HLB-Wert von b bis 11 und 0,1 bis 5 Gew.-%-Teilen eines anionischen Tensids, dargestellt durch die allgemeine Formel (5)

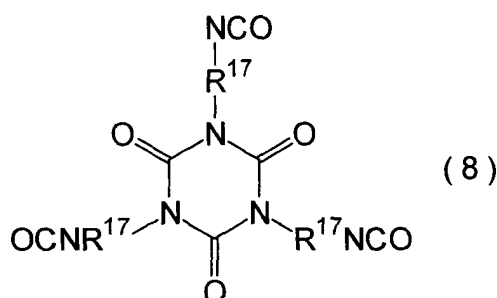


worin R⁷ eine Alkyl- oder Phenylgruppe bedeutet, R⁸ bedeutet -OX oder -O-(CH₂CH₂O)-q-R⁹ (worin R⁹ eine Alkyl- oder Phenylgruppe bedeutet, q bedeutet eine ganze Zahl von 1 bis 50), X bedeutet ein Alkali- oder Ammoniumsalz und p eine ganze Zahl von 1 bis 50.

4. Harzformartikel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei man sich eines Michael-Additionsprodukts eines Polyalkylenglykoldiacrylats mit einem Molekulargewicht von 150 bis 1.000 mit einem Mercaptosilan oder mit einem Aminosilan als polymerisierbarem Silan-Kupplungsmittel bedient.

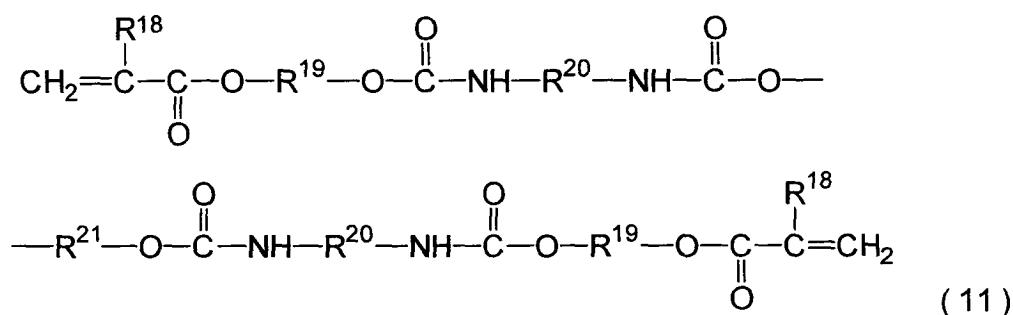
5. Harzformartikel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die abriebfeste organische Hartschicht mit einem Schleierwert von nicht mehr als 5% aus dem folgenden Abdeckmaterial gebildet wird, zur Bildung einer abriebfesten organischen Hartschicht, wobei das Abdeckmaterial zur Bildung der abriebfesten organischen Hartschicht folgendes umfasst:

100 Gew.-%-Teile einer vernetzbaren Monomermischung (F), wobei die Mischung 20 bis 80 Gew.-%-Teile einer polyfunktionellen (Meth)acrylatmonomer-Mischung umfasst, bestehend aus
 (b-1) 1 bis 99 Gew.-% eines polyfunktionellen Acrylats, erhalten durch Kondensation von dibasischer Carbonsäure/mehrwertigem Alkohol/(Meth)acrylsäure,
 (b-2) 1 bis 99 Gew.-% eines monofunktionellen (Meth)acrylats, erhalten durch Umsetzen eines Isocyanats, dargestellt durch die allgemeine Formel (8), mit einem aktiven wasserstoffhaltigen (Meth)acrylat,

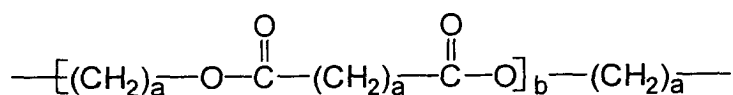


(worin R¹⁷ eine aliphatische Alkylengruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet)

(b-3) 0 bis 20 Gew.-%-Teilen eines Urethan(meth)acrylats, dargestellt durch die allgemeine Formel (11)



(worin R¹⁸ Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeutet, R¹⁹ bedeutet eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, R²⁰ eine Phenylengruppe, eine substituierte Phenylengruppe oder eine Alkylengruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, R²¹ ist Polycaprolactondiol oder



(worin a eine ganze Zahl von 1 bis 8, b eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet), und

(b-4) 20 bis 80 Gew.-%-Teilen eines Monomers mit 1 bis 2 (Meth)acryloylgruppen, mit einer Viskosität bei 25°C von nicht mehr als 150 cp; 0,1 bis 10 Gew.-%-Teile eines Fotoinitiators (G); und 0 bis 6 Teile eines Ultraviolett-Absorptionsmittels (H).

6. Harzformartikel gemäss Anspruch 5, wobei der Harzformartikel ein organisches Harzblatt ist.

7. Harzformartikel gemäss Anspruch 5, wobei das Substrat ein Polycarbonatharzblatt ist, dessen Innenseite eine darauf gebildete organische Antischleier-Hartschicht aufweist, wobei der Harzformartikel mit einem Krümmungsradius von nicht mehr als 50 mm zu einem Formartikel geformt wird.

8. Helmschirm, bestehend aus einem Polycarbonatharz, wobei das Polycarbonatharzblatt des Anspruchs 7 in Form eines Helmschirmes geschnitten wird, auf 150 bis 200°C erwärmt wird und zu einer gekrümmten Oberfläche mit der organischen Antischleier-Hartschicht als Innenseite und mit einem Krümmungsradius von 50 bis 150 mm geformt wird.

9. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polycarbonatharzblattes mit einer abriebfesten organischen Hartschicht und einer organischen Antischleier-Hartschicht, umfassend:

Bildung eines Substrats eines Polycarbonatharzblattes durch ein kontinuierliches Extrusionsverfahren;

Bereitstellung einer nicht-gehärteten Beschichtung auf einer Seite des Substrats, umfassend ein Abdeckmaterial zur Bildung einer abriebfesten organischen Hartschicht, die in der Lage ist, eine abriebfeste organische Hartschicht mit einem Schleierwert von nicht mehr als 5% zu bilden;

Bereitstellung einer nicht-gehärteten Beschichtung auf der anderen Seite des Polycarbonatharzblattes, umfas-

send ein UV-härtbares Abdeckmaterial zur Bildung einer organischen Antischleier-Hartschicht, wie in einem der Ansprüche 1, 2 oder 3 dargestellt;

Bestrahlung der nicht-gehärteten Beschichtungen unter Bedingungen von lichttransparenten Trennmittelfolien, die in Kontakt mit diesen nicht-gehärteten beschichteten Oberflächen gehalten werden, wodurch diese Beschichtungen gehärtet werden, und Ablösen der Trennmittelfolien.

10. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polycarbonatharzblattes, wie in Anspruch 9 dargestellt, wobei das Polycarbonatharzblatt 0,5 bis 5 mm dick ist.

11. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polycarbonatharzblattes gemäss Anspruch 9 oder 10, wobei das Polycarbonatharzblatt mit Licht unter Bedingungen, bei denen es auf 30 bis 70°C erwärmt wird, bestrahlt wird.

12. Polycarbonatharz-Formartikel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Dicke des Polycarbonatblattes, gequollen durch das Abdeckmaterial zur Bildung der Hartschichten, 0,01 bis 5 µm beträgt.

13. Harzformartikel gemäss Anspruch 1 oder Anspruch 12, wobei die abriebfeste organische Hartschicht einen Schleierwert von 3% oder weniger aufweist.

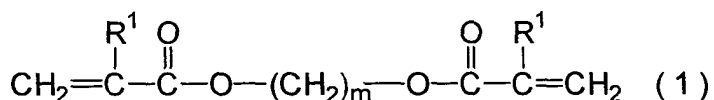
14. Harzformartikel gemäss Anspruch 1 oder 12, wobei die abriebfeste organische Hartschicht einen Schleierwert von 1,5% oder weniger aufweist.

15. Abdeckmaterial zur Bildung einer organischen Antischleier-Hartschicht, umfassend:

100 Gew.-%-Teile einer vernetzungspolymerisierbaren Mischung (A), umfassend die folgenden Bestandteile (a-1) bis (a-3), miteinander vermischt, um eine Gesamtmenge von 100 Gew.-%-Teilen zu ergeben:

(a-1) 10 bis 90 Gew.-%-Teile eines Polyethylenglykoldi(meth)acrylats mit einem Molekulargewicht von nicht mehr als 2.000,

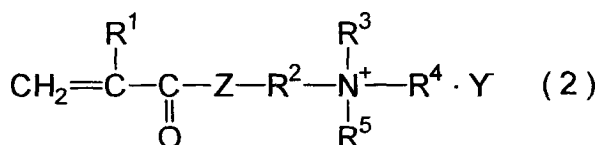
(a-2) 0 bis 40 Gew.-%-Teile eines Di(meth)acrylats, dargestellt durch die folgende Formel (1)



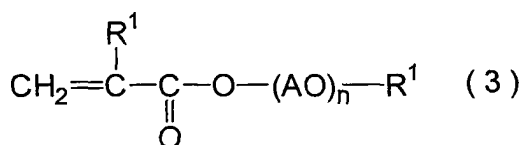
(worin R¹ H oder CH₃ bedeutet, m bedeutet eine ganze Zahl von 2 bis 50); (a-3) 0 bis 90 Gew.-%-Teile von mindestens einem anderen copolymerisierbaren (Meth)acrylat oder Poly(meth)acrylat;

0,1 bis 15 Gew.-%-Teile eines Tensids, gewählt aus nicht-ionischen und anionischen Tensiden (B);

0,1 bis 20 Gew.-%-Teile eines hydrophilen Copolymers (C) aus 5 bis 95 Gew.-%-Teilen eines Monomers, dargestellt durch die allgemeine Formel (2), und 95 bis 5 Gew.-%-Teilen eines Monomers, dargestellt durch die allgemeine Formel (3), wie unten dargestellt, oder 10 bis 150 Gew.-%-Teile von Metalloxid-Feinteilchen (D), die mit einem polymerisierbaren vinylgruppenhaltigen Silan-Kupplungsmittel chemisch modifiziert sind:



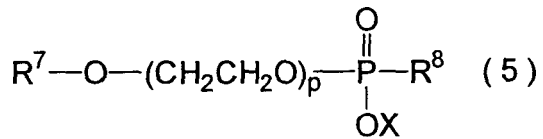
(worin R¹ Wasserstoff oder CH₃ bedeutet, R² bedeutet eine C₂₋₈-Alkylengruppe, R³ bis R⁵ bedeuten eine C₁₋₅₀-Alkylgruppe, Z bedeutet ein O-Atom oder NR⁶, R⁶ ist H oder eine Alkylgruppe, und Y bedeutet das Anion des Quaternisierungsmittels)



(worin R¹ wie oben definiert ist, A bedeutet eine C₂₋₁₀-Alkylengruppe); und 0,01 bis 10 Gew.-%-Teile eines Polymerisierungsinitiators (E) .

16. Abdeckmaterial zur Bildung einer organischen Antischleier-Hartschicht, wie dargestellt in Anspruch 15, wobei man sich eines Abdeckmaterials zur Bildung einer organischen Antischleier-Hartschicht bedient, umfassend 0,1 bis 10 Gew.-%-Teile eines nicht-ionischen Tensids mit einem HLB-Wert von 6 bis 11 als Tensid (B).

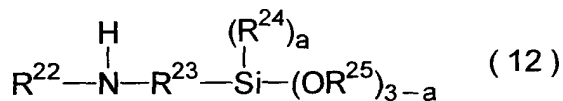
17. Abdeckmaterial zur Bildung einer organischen Antischleier-Hartschicht, wie dargestellt in Anspruch 16, wobei man sich einer Kombination von 0,1 bis 10 Gew.-%-Teilen eines nicht-ionischen Tensids mit einem HLB-Wert von 6 bis 11 und 0,1 bis 5 Gew.-%-Teilen eines anionischen Tensids, dargestellt durch die allgemeine Formel (5) als Tensid (B) bedient



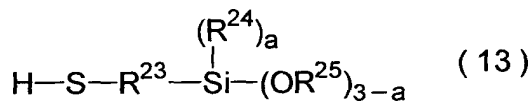
worin R^7 eine Alkyl- oder Phenylgruppe bedeutet, R^8 bedeutet $-OX$ oder $-O-(CH_2CH_2O)_q-R^9$ (worin R^9 eine Alkyl- oder Phenylgruppe bedeutet, q bedeutet eine ganze Zahl von 1 bis 50), X bedeutet ein Alkalimetall- oder Ammoniumsalz und p eine ganze Zahl von 1 bis 50.

18. Abdeckmaterial zur Bildung einer organischen Antischleier-Hartschicht, wie dargestellt in einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei man sich eines Michael-Additionsprodukts eines Polyalkylenglykoldiacrylats mit einem Molekulargewicht von 150 bis 1.000, mit einem mercaptogruppenhaltigen Silan oder einem primären oder sekundären aminogruppenhaltigen Silan als polymerisierbares Silan-Kupplungsmittel bedient.

19. Abdeckmaterial gemäss Anspruch 18, wobei man sich eines Michael-Additionsprodukts von Poly(meth)acrylat mit einer Silanverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (12), wie unten dargestellt, oder einer durch die allgemeine Formel (13) dargestellten Verbindung als polymerisierbares Silan-Kupplungsmittel bedient:



(worin R^{22} ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, R^{23} eine lineare oder substituierte Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, R^{24} und R^{25} Wasserstoffatome oder Alkylengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, und a eine ganze Zahl von 0 bis 2);



(worin R^{23} eine lineare oder substituierte Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet; R^{24} und R^{25} Wasserstoffatome oder Alkylengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und a eine ganze Zahl von 0 bis 2).

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Fig. 1

