(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Juni 2006 (29.06.2006)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/066653 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09D 133/14 (2006.01) *C09D 4/06* (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/011675

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. November 2005 (02.11.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 062 773.8
21. Dezember 2004 (21.12.2004) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **RÖHM GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **BECKER, Patrick** [DE/DE]; Im Wiesengrund 13, 64367 Mühltal (DE). **NEEB, Rolf** [DE/DE]; Ober-Ramstädter-Strasse 44 i, 64367 Mühltal (DE). **SEYOUM, Ghirmay** [DE/DE]; Mühlstrasse 2, 63329 Egelsbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

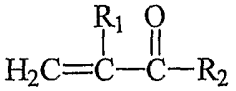
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COATING AGENT FOR PRODUCING PLIABLE SCRATCH-RESISTANT COATINGS THAT REPEL DIRT, PLIABLE SCRATCH-RESISTANT SHAPED BODIES THAT REPEL DIRT AND METHOD FOR THEIR PRODUCTION

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMITTEL ZUR HERSTELLUNG VON UMFORMBAREN KRATZFESTBESCHICHTUNGEN MIT SCHMUTZABWEISENDER WIRKUNG, KRATZFESTE UMFORMBARE SCHMUTZABWEISENDE FORMKÖRPER SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG



(I)

(57) Abstract: The invention relates to coating agents for producing pliable scratch-resistant coatings that repel dirt. Said agents comprise: A) between 1 and 30 wt. % of a prepolymer that is obtained by the radical polymerisation of a mixture comprising A1) between 1 and 10 parts by weight of at least one sulphur compound containing 3 thiol groups and A2) between 90 and 99 parts by weight of alkyl(meth)acrylates; B) between 0.2 and 10 wt. % of at least one fluoroalkyl(meth)acrylate with 3 to 30 carbon atoms in the alcohol group, which contains 6 to 61 fluorine atoms; C) between 20 and 80 wt. % of multi-functional (meth)acrylates; D) between 0.01 and 10 wt. % of at least one initiator; E) between 0.2 and 75 wt. % of at least one diluent; F) between 0 and 40 wt. % of conventional additives; G) between 0.01 and 10 wt. % of fluoroalkyl(meth)acrylate according to formula (I), in which the group R_1 represents a hydrogen atom or a methyl group and the group R_2 represents a fluorinated alkoxy group of formula O - $C_aH_bF_c$, where a stands for a whole number ranging between 1 and 4, in particular 1 and 3, b stands for a whole number ranging between 0 and 4 and c stands for a whole number ranging between 2 and 4, preferably 2 to 4, where c=2a + 1-b. The invention also relates to pliable scratch-resistant shaped bodies that repel dirt and comprise a plastic substrate and a scratch-resistant coating.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungsmittel zur Herstellung von umformbaren Kratzfestbeschichtungen mit schmutzabweisender Wirkung umfassend A) 1 bis 30 Gew.-% eines Präpolymerisats erhältlich durch radikalische Polymerisation einer Mischung umfassend A1) 1 bis 10 Gew.-Teile mindestens einer Schwefelverbindung enthaltend mindestens 3 Thiolgruppen und A2) 90 bis 99 Gew.-Teile Alkyl(meth)acrylate, B) 0,2 bis 10 Gew.-% mindestens eines Fluoralkyl(meth)acrylats mit 3 bis 30 Kohlenstoffatome im Alkoholrest, der 6 bis 61 Fluoratome umfasst, C) 20 bis 80 Gew.-% mehrfunktioneller (Meth)acrylate, D) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, E) 0,2 bis 75 Gew.-% mindestens eines Verdünners, F) 0 bis 40 Gew.-% übliche Additive G) 0,01 bis 10 Gew.-% Fluoralkyl(meth)acrylat gemäß der Formel (I), worin der Rest R1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und der Rest R_2 einen fluorierten Alkoxyrest der Formel O - $C_aH_bF_c$ darstellt, worin a eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 4, insbesondere 1 bis 3, b eine ganze Zahl im Bereich 0 bis 4 und c eine ganze Zahl im Bereich 2 bis 4, bevorzugt 2 bis 4, mit c=2a + 1 -b bedeuten, darstellbar ist. Des Weiteren werden kratzfeste, umformbare und schmutzabweisende Formkörper dargelegt, die ein Kunststoffsubstrat du eine Kratzfestbeschichtung umfassen.

WO 2006/066653 A1

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschichtungsmittel zur Herstellung von umformbaren Kratzfestbeschichtungen mit schmutzabweisender Wirkung, kratzfeste umformbare schmutzabweisende Formkörper sowie Verfahren zu deren Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungsmittel zur Herstellung von umformbaren Kratzfestbeschichtungen mit schmutzabweisender Wirkung, mit diesen Beschichtungsmitteln beschichtete Formkörper mit einer kratzfesten, umformbaren und schmutzabweisenden Beschichtung sowie Verfahren zur Herstellung der beschichteten Formkörper.

Naturgemäß erreichen thermoplastisch verformbare Kunststoffe nicht die Kratzfestigkeit vieler Metalle oder Mineralgläser. Besonders nachteilig macht sich die Anfälligkeit gegenüber Kratzern bei transparenten Kunststoffen bemerkbar, da die betreffenden Gegenstände sehr schnell unansehnlich werden.

Kratzfestbeschichtungen für Kunststoffe sind an sich bekannt. Beispielsweise beschreibt die Druckschrift DE 195 07 174 UV-härtende, kratzfeste Überzüge für Kunststoffe, die eine besonders hohe UV-Stabilität aufweisen. Diese Beschichtungen zeigen bereits ein gutes Eigenschaftsspektrum. Allerdings werden Kunststoff-Formkörper, auch kratzfest beschichtete, vor allem in Form von Platten im Bau-Außenbereich, wie z.B. bei Lärmschutzwänden oder als Verglasungen von Fassaden, von Bushaltestellen, von Werbeflächen, Litfass-Säulen, sogenannten "mobiler urban" eingesetzt, wo sie sowohl natürlicher Verschmutzung als auch durch Vandalismus bedingte Verunreinigungen, wie z.B. der Graffiti-Beschmierungen ausgesetzt sind. Die Reinigung solcher

Oberflächen ist sehr aufwendig, da häufig die Oberfläche hierdurch angegriffen wird.

Zur Lösung dieser Probleme werden den Beschichtungsmitteln häufig fluorhaltige Acrylate zugesetzt. Derartige Beschichtungsmittel sind beispielsweise in DE 43 19 199 beschrieben.

Nachteilig an bekannten Beschichtungsmitteln ist jedoch, dass die hieraus erzeugten Beschichtungen auf Kunststoffkörpern beim thermischen Umformen Risse bilden, wobei die Beschichtung auf dem umgeformten Körper milchig trüb und unansehnlich wird.

Ein nachträgliches Umformen der mit einer hydro- und oleophoben Schicht versehenen Platten ist jedoch aus vielerlei Gründen wünschenswert. So sind insbesondere die Transportkosten von planaren Platten aufgrund der besseren Stapelbarkeit geringer als die von umgeformten Körpern.

Des weiteren ist zu bedenken, dass die Herstellung von beschichteten Platten und deren Verwendung, beispielsweise als Konstruktionsteil durch unterschiedliche Firmen erfolgt. Dementsprechend können beschichtete umformbare Konstruktionsteile für viel breitere Abnehmerkreise angefertigt werden als speziell für einen Kunden hergestellte, vorgeformte Platten.

Des weiteren können viele besonders günstige Beschichtungsverfahren nicht oder nur schwer bei umgeformten Teilen, wie beispielsweise Rollen- oder Walzenverfahren ausgeführt werden.

In Anbetracht des hierin angegebenen und diskutierten Standes der Technik war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung Beschichtungsmittel

anzugeben, die zur Herstellung von umformbaren Kratzfestbeschichtungen mit schmutzabweisender Wirkung dienen können.

Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Beschichtungsmittel zur Herstellung von Kratzfestbeschichtungen zur Verfügung zu stellen, die eine besonders hohe Haftung auf Kunststoffsubstraten aufweisen. Diese Eigenschaft sollte durch thermisches Umformen nicht beeinträchtigt werden.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, dass Kunststoffkörper mit einer erfindungsgemäßen Kratzfestbeschichtung eine hohe Haltbarkeit, insbesondere eine hohe Beständigkeit gegen UV-Bestrahlung oder Verwitterung aufweisen.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung bestand darin Beschichtungsmittel mit Antigraffiti-Wirkung zur Verfügung zustellen, die die Eigenschaften des Substrats nicht ungünstig verändern.

So sollen die zur Herstellung von Graffiti verwendeten Spraylacke durch eine erfindungsgemäße Antigraffitiausrüstung nicht mehr oder nur sehr schwach auf dem Kunststoffkörper haften, wobei besprühte Substrate leicht zu reinigen sein sollten, so dass z.B. Wasser, Lappen, Tensid, Hochdruckreiniger, milde Lösemittel ("Easy-to-clean") genügen.

Des weiteren lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, kratzfeste, schmutzabweisende Formkörper zur Verfügung zu stellen, die besonders einfach hergestellt werden können. So sollten zur Herstellung der Formkörper insbesondere Substrate verwendet werden können, die durch Extrusion, Spritzguss sowie durch Gussverfahren erhältlich sind.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, kratzfeste, umformbare, schmutzabweisende Formkörper anzugeben, die hervorragende mechanische Eigenschaften zeigen. Diese Eigenschaft ist insbesondere für Anwendungen wichtig, bei denen der Kunststoffkörper eine hohe Stabilität gegen Schlageinwirkung aufweisen soll.

Darüber hinaus sollten die Formkörper besonders gute optische Eigenschaften aufweisen.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung bestand darin, kratzfeste, umformbare, schmutzabweisende Formkörper bereit zu stellen, die auf einfache Weise in größerer Form den Anforderungen angepasst werden können.

Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere, die zwar nicht wörtlich genannt werden, sich aber aus den hierin diskutierten Zusammenhängen wie selbstverständlich ableiten lassen oder sich aus diesen zwangsläufig ergeben, durch die in Anspruch 1 beschriebenen Beschichtungsmittel. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt.

Hinsichtlich der Formkörper liefern die Ansprüche 12 - 21 eine Lösung der zugrunde liegenden Aufgaben.

Dadurch, dass ein Beschichtungsmittel

A) 1 bis 30 Gew.-% eines Präpolymerisats erhältlich durch radikalische Polymerisation einer Mischung umfassend
   - A1) 1 bis 10 Gew.-Teile mindestens einer Schwefelverbindung enthaltend mindestens 3 Thiolgruppen und
   - A2) 90 bis 99 Gew.-Teile Alkyl(meth)acrylate,

B) 0,2 bis 10 Gew.-% mindestens eines Fluoralkyl(meth)acrylats mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, der 6 bis 61 Fluoratome umfasst,
C) 20 bis 80 Gew.-% mehrfunktioneller (Meth)acrylate,
D) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators,
E) 0,2 bis 75 Gew.-% mindestens eines Verdünners und
F) 0 bis 40 Gew.-% übliche Additive
G) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Fluoralkyl(meth)acrylats mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, der 2 bis 4 Fluoratome umfasst,

umfasst, gelingt es überraschend kratzfeste, schmutzabweisende Formkörper zur Verfügung zu stellen, die thermisch umgeformt werden können, ohne dass eine Trübung auftritt.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen werden u.a. insbesondere folgende Vorteile erzielt:

- Die mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln erhaltenen kratzfesten Beschichtungen weisen eine besonders hohe Haftung auf den Kunststoffsubstraten auf, wobei diese Eigenschaft auch durch Bewitterung nicht beeinträchtigt wird.

- Die beschichteten Formkörper zeigen eine hohe Beständigkeit gegen UV-Bestrahlung.

- Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sowie hieraus erhältliche beschichtete Formkörper können kostengünstig hergestellt werden.

- Des weiteren zeigen erfindungsgemäß beschichtete Kunststoffkörper eine besonders geringe Oberflächenenergie. Hierdurch können die vorliegenden Formkörper besonders leicht gereinigt werden.

- Kratzfeste Formkörper der vorliegenden Erfindung können leicht auf bestimmte Erfordernisse angepasst werden. Insbesondere kann die Größe und Form des Kunststoffkörpers in weiten Bereichen variiert werden, ohne dass hierdurch die Umformbarkeit beeinträchtigt wird. Des weiteren stellt die vorliegende Erfindung auch Formkörper mit hervorragenden optischen Eigenschaften zur Verfügung.

- Die kratzfesten, umformbaren, schmutzabweisenden Formkörper der vorliegenden Erfindung weisen gute mechanische Eigenschaften auf.

Komponente A

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zur Herstellung von umformbaren Kratzfestbeschichtungen mit schmutzabweisender Wirkung umfassen 1 - 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels, eines Präpolymerisats, erhältlich durch radikalische Polymerisation einer Mischung umfassend

A1) 1 - 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 2 - 6 Gewichtsteile mindestens einer Schwefelverbindung enthaltend mindestens drei Thiolgruppen und
A2) 90 -99 Gewichtsteile, vorzugsweise 94 - 98 Gewichtsteile Alkyl(meth)acrylate.

Schwefelverbindungen mit mehr als zwei Thiolgruppen im Molekül sind z.B. aus US 4 521 567 bekannt. Zur Ausführung der Erfindung werden Schwefelverbindungen mit mindestens drei, vorzugsweise vier Thiolgruppen im Molekül verwendet. Vorzugsweise enthalten die Schwefelregler mindestens 3,

vorzugsweise mindestens 6 Kohlenstoffatome im Molekül, jedoch nicht über 40. Vorteilhaft ist die Anwesenheit eines oder vorzugsweise mehrerer α-Mercaptocarbonsäureester-Gruppen im Molekül, vorzugsweise ausgehend von Polyolen, wie Glycerin oder Pentaerythrit. Geeignete Schwefelregler mit mehr als drei Thiolgruppen sind z.B. 1,2,6-Hexantriol-trithioglycolat, Trimethylolethan-trithioglycolat, Pentaerythritol- tetrakis-(2-mercaptoacetat), Trimethylolethan-tri-(3-mercaptopropionat), Pentaerythritol-tetrakis-(3-mercaptopropionat), Trimethylolpropan-trithioglycolat, Trimethylolpropan-tri-(3-mercaptopropionat), Tetrakis-(3-mercaptopropionat)-Pentaerytritol, 1,1,1-Propanetriyl-tris-(mercaptoacetat), 1,1,1-Propanetriyl-tris-(3-mercaptopropionat), Dipentaerythritol-hexa-(3-mercatopropionat). Gut geeignet ist insbesondere das Pentaerythritol- tetrakis-(2-mercaptoacetat) (Pentaerythrit-tetrathioglycolat).

Die erfindungsgemäß zur Herstellung des Präpolymerisats einsetzbaren Acryl(meth)acrylate sind an sich bekannt, wobei der Ausdruck (Meth)acrylat für Acrylate, Methacrylate sowie für Mischungen aus beiden steht. Die Alkyl(meth)acrylate weisen vorzugsweise 1 - 20, insbesondere 1 - 8 Kohlenstoffatome auf.

Beispiele für die C_1- bis C_8-Alkylester der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure sind Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, n-Hexylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat und Butylmethacrylat. Bevorzugte Monomere sind Methylmethacrylat und n-Butylacrylat.

Zur Herstellung des Präpolymerisats werden vorzugsweise Mischungen von Alkyl(meth)acrylaten verwendet, die mindestens 10 Gew.-% Methyl(meth)acrylat und/oder Ethylacrylat und mindestens 2 Gew.-% Alkyl(meth)acrylate mit 3 - 8 Kohlenstoffatomen umfassen. Bevorzugt werden

z.B. Methylmethacrylat-Anteile von 50 - 99 Gew.-%, Butylmethacrylatanteile von 5 bis 40 Gew.-% und Acrylatanteile von 2 bis 50 Gew.-%.

Bei der Herstellung der verdickenden Polymeren können die Verhältnisse von Regler zu Monomeren variiert werden.
Die Polymerisation von Reglern und Monomeren kann in an sich bekannter Weise als Substanz-, Suspensions- oder Perl-, Lösungs- oder Emulsionspolymerisation mit Hilfe von Radikalstartern durchgeführt werden. Beispielweise kann aus DE 33 29 765 C2/ US 4 521 567 ein geeignetes Verfahren zur Perlpolymerisation (Polymerisationsschritt Stufe A) entnommen bzw. abgeleitet werden.

Als Radikalstarter kommen z.B. peroxidische oder Azoverbindungen in Frage (US-PS 2 471 959). Genannt seien z.B. organische Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Laurylperoxid oder Perester wie tert.-Butly-per-2-ethylhexanoat, ferner Azoverbindungen wie Azobisisobutyronitril.

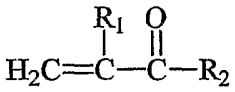
Die erhaltenen Verdicker-Polymere können je nach Polymerisationsverfahren und Regleranteil Molekulargewichte von ca. 2000 bis 50.000 aufweisen. Das Molekulargewicht kann insbesondere über Viskosimetrie ermittelt werden, wobei das Präpolymerisat A) vorzugsweise eine Viskositätszahl gemäß DIN ISO 1628-6 im Bereich von 8 bis 15 ml/g, insbesondere 9 bis 13 ml/g und besonders bevorzugt 10 bis 12 ml/g gemessen in $CHCl_3$ bei 20°C aufweist.

Komponente B

Die Beschichtungsmittel der vorliegenden Erfindung enthalten als wesentlichen Bestandteil 0,2 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 – 5,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,5 - 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des

Beschichtungsmittels, Fluoralkyl(meth)acrylate mit 3 – 30 vorzugsweise 8 bis 25 und besonders bevorzugt 10 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrestrest, der 6 – 61, vorzugsweise 7 bis 51 und besonders bevorzugt 9 bis 41 Fluoratome umfasst. Der Alkylrest des Fluoralkyl(meth)acrylats kann neben den Fluoratomen weitere Substituenten umfassen. Hierzu gehören insbesondere Estergruppen, Amidgruppen, Amingruppen, Nitrogruppen und Halogenatome, wobei dieser Alkylrestrest sowohl linear als auch verzweigt sein kann.

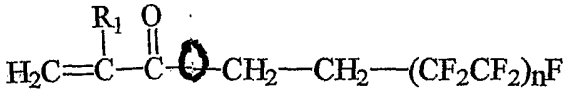
Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung, wird ein Fluoralkyl(meth)acrylat gemäß der Formel I eingesetzt



(I),

worin der Rest R_1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und der Rest R_2 einen fluorierten Alkoxyrest der Formel O - $C_aH_bF_c$ darstellt, worin a eine ganze Zahl im Bereich 3 bis 30, insbesondere 8 bis 25 und besonders bevorzugt 10 bis 20, b eine ganze Zahl im Bereich 0 bis 4 und c eine ganze Zahl im Bereich 6 bis 61, bevorzugt 9 bis 41, mit c=2a + 1 –b bedeuten.

Gemäß einem besonders bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Fluoralkyl(meth)acrylat gemäß der Formel II eingesetzt



(II),

worin der Rest R_1 ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und n eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 8, besonders bevorzugt 3 bis 5 bedeutet.

Zu den Fluoralkyl(meth)acrylaten, die gemäß Komponente B) in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln enthalten sind, gehören unter anderem

2,2,3,4,4,4-Hexafluorbutylacrylat,

2,2,3,4,4,4-Hexafluorbutylmethacrylat, Nonadecafluorisodecylmethacrylat,

2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutylacrylat,

3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluorhexylacrylat,

3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluorhexylmethacrylat,

2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-Tridecafluorheptylacrylat,

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctylacrylat,

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctylmethacrylat,

2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-Heptadecafluornonylacrylat,

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluordecylacrylat

2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11, 11-Eicosafluorundecylacrylat,

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-Eicosafluordodecylacrylat

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10, 10,11,11,12,12,12-Heneicosafluordodecylacrylat,

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,

10,11,11,12,12,12-Heneicosafluordodecylmethacrylat

4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,15,15, 15-Tetracosafluor-2-hydroxy-14(trif1uormethyl)pentadecylacrylat,

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Pentacosafluor-tetradecylacrylat,

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Pentacosafluor-tetradecylmethacrylat,

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,,15,15,16,16,16-Nonacosafluorhexadecylacrylat,

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,,15,15,16,16,16-Nonacosafluorhexadecylmethacrylat,

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,

13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,20-Heptatriacontafluor-eicosylacrylat.

Die Fluoralkyl(meth)acrylate sind bekannte Verbindungen, wobei die Fluoralkyl(meth)acrylate einzeln oder als Mischung eingesetzt werden können.

Komponente C

Zur Herstellung einer kratzfesten Beschichtung werden erfindungsgemäß vernetzende Monomere dem Beschichtungsmittel zugefügt. Diese besitzen mindestens zwei polymerisationsfähige Einheiten z.B. Vinylgruppen pro Molekül (vgl. Brandrup-Immergut-Polymerhandbook).

Diese werden erfindungsgemäß in Mengen von 20 - 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 - 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung, eingesetzt.

Genannt seien die Diester und höheren Ester der Acryl- bzw. Methacrylsäure von mehrwertigen Alkoholen wie Glykol, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Diglycerin, Dimethylolpropan, Ditrimethylolethan, Dipentaerythrit, Trimethylhexandiol-1,6, Cyclohexandiol-1,4. Beispiele für derartige vernetzende Monomere sind u.a. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, 4-Thio-heptanol-2,6-diacrylat, 4-Thio-heptanol-2,6-dimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Pentandioldiacrylat, Pentandioldimethacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Ditrimethylolpropantetraacrylat, Ditrimethylolpropantetramethacrylat,

Dipentaerythrithexaacrylat und Dipentaerythrithexamethacrylat, Pentaerythrittriacrylat und Pentaerythrittetraacrylat.

Die mehrfunktionellen Acrylate bzw. Methacrylate können ebenso auch Oligomere oder Polymere sein, die ggf. noch weitere funktionelle Gruppen enthalten. Genannt seien insbesondere Urethandi- bzw. -triacrylate oder entsprechende Esteracrylate.

Komponente D

Zur Polymerisation bzw. Härtung des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels werden bekannte Initiatoren eingesetzt, die der Beschichtungszusammensetzung in einer Menge von 0,01 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 1-3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung, zugegeben werden.

Zu den bevorzugten Initiatoren gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN und 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Dilaurylperoxyd, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden zur Härtung Photoinitiatoren, wie z.B. UV-Initiatoren eingesetzt. Es handelt sich um Verbindungen, die unter Einstrahlung von sichtbarem oder UV-Licht Radikale abspalten und so die Polymerisation des Beschichtungsmittels initiieren. Gebräuchliche UV-Initiatoren sind gemäß der DE-OS 29 28 512 z.B. Benzoin, 2-Methylbenzoin, Benzoin-methyl-, -ethyl oder -butylether, Acetoin, Benzil, Benzil-dimethylketal oder Benzophenon. Derartige UV-Initiatoren sind beispielsweise kommerziell von Ciba AG unter den Handelsbezeichnungen ®Darocur 1116, ®Irgacure 184, ®Irgacure 907 und von BASF AG unter dem Markennamen ®Lucirin TPO erhältlich.

Beispiele für Photoinitiatoren, die im kurzwelligen sichtbaren Bereich des Lichts absorbieren sind ®Lucirin TPO und ®Lucirin TPO-L der Firma BASF, Ludwigshafen.

Komponente E

Als Verdünner können sowohl organische Lösungsmittel und/oder monofunktionelle Reaktivverdünner verwendet werden. Im allgemeinen enthalten die Beschichtungsmittel 0,2 bis 75, vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, Verdünner, die auch als Mischung eingesetzt werden können.

Mit Hilfe der Verdünner kann eine Viskosität des Beschichtungsmittels im Bereich von ca. 10 bis ca. 250 mPa·s eingestellt wird. Für Beschichtungsmittel, die für Flut- oder Tauchbeschichtungen vorgesehen sind, sind eher niedrige Viskositäten von etwa 1 - 20 mPa·s gebräuchlich. Bei diesen Lacken können vor allem organische Lösungsmittel in Konzentrationen bis zu 75 Gew.-%

eingesetzt werden. Für Rakelbeschichtungen oder Walzenauftragsbeschichtungen liegen die geeignete Viskositäten im Bereich von 20 bis 250 mPa·s. Die angegebenen Werte sind lediglich als Richtwerte zu verstehen und beziehen sich auf die Messung der Viskosität bei 20 °C mit einem Rotationsviscosimeter gemäß DIN 53 019.

Bei Lacken für Walzenauftragsverfahren werden bevorzugt monofunktionelle Reaktivverdünner eingesetzt. Übliche Konzentrationen liegen zwischen 5 und 25 Gew.-%. Alternativ oder in Kombination können jedoch auch organische Lösungsmittel als Verdünner verwendet werden.

Die monofunktionellen Reaktivverdünner tragen zu guten Verlaufseigenschaften des Lackes und damit zu einer guten Verarbeitbarkeit bei. Die monofunktionellen Reaktivverdünner besitzen eine radikalisch polymerisierbare Gruppe, in der Regel eine Vinyl-Funktion.

Hierzu gehören unter anderem 1-Alkene, wie Hexen-1, Hepten-1; verzweigte Alkene, wie beispielsweise Vinylcyclohexan, 3,3-Dimethyl-1-propen, 3-Methyl-1-diisobutylen, 4-Methylpenten-1;

Acrylnitril; Vinylester, wie Vinylacetat;
Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α-Methylstyrol und α-Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole;
Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon,

N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole;

Vinyl- und Isoprenylether;
Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid und Methylmaleinimid;

und(Meth)acrylate, wobei (Meth)acrylate besonders bevorzugt sind. Der Ausdruck (Meth)acrylate umfasst Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden.

Diese Monomere sind weithin bekannt. Zu diesen gehören unter anderem
(Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie beispielsweise
Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat,
n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat,
Pentyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat;
(Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B.
Oleyl(meth)acrylat, 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat,
Vinyl(meth)acrylat;
Aryl(meth)acrylate, wie Benzyl(meth)acrylat oder
Phenyl(meth)acrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein können;
Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat,
Bornyl(meth)acrylat;
Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie
3-Hydroxypropyl(meth)acrylat,
3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat,
2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat;
Glycoldi(meth)acrylate, wie 1,4-Butandioldi(meth)acrylat,

(Meth)acrylate von Etheralkoholen, wie
Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Vinyloxyethoxyethyl(meth)acrylat;
Amide und Nitrile der (Meth)acrylsäure, wie
N-(3-Dimethylaminopropyl)(meth)acrylamid,
N-(Diethylphosphono)(meth)acrylamid,
1-Methacryloylamido-2-methyl-2-propanol;
schwefelhaltige Methacrylate, wie
Ethylsulfinylethyl(meth)acrylat,
4-Thiocyanatobutyl(meth)acrylat,
Ethylsulfonylethyl(meth)acrylat,
Thiocyanatomethyl(meth)acrylat,
Methylsulfinylmethyl(meth)acrylat und
Bis((meth)acryloyloxyethyl)sulfid.

Besonders bevorzugte monofunktionelle Reaktivverdünner sind z.B. Butylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 2-Ethoxy-ethylmethacrylat oder 2,2,3,3-Tetrafluorpropylmethacrylat, Methylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Isobornylmethacrylat.

In EP 0 035 272 werden gebräuchliche organische Lösungsmittel für Beschichtungsmittel und für Kratzfestlacke beschrieben, die als Verdünner verwendet werden können. Geeignet sind z.B. Alkohole wie Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, Isobutylalkohol und n-Butylalkohol, Methoxypropanol, Methoxyethanol. Ebenso können aromatische Lösungsmittel wie z.B Benzol, Toluol oder Xylol verwendet werden. Ketone wie z.B Aceton oder Methylethylketon sind geeignet. Ebenso können Etherverbindungen wie Diethylether oder Esterverbindungen wie z.B. Ethylacetat, n-Butylacetat oder Ethylpropionat verwendet werden. Die Verbindungen können allein oder in Kombination eingesetzt werden.

Komponente F

Unter üblichen Additiven sollen für Beschichtungsmittel gebräuchliche Zusätze für Kratzfestbeschichtungen verstanden werden, die optional in Mengen von 0 - 40 Gew.-%, insbesondere 0 bis 20 Gew.-% enthalten sein können. Die Verwendung dieser Additive wird als nicht kritisch für die Erfindung angesehen.

Hier sind z.B. oberflächenaktive Substanzen zu nennen, mit deren Hilfe die Oberflächenspannung der Beschichtungsformulierung reguliert und gute Auftragseigenschaften erreicht werden können. Hierfür können gemäß der EP 0 035 272 z.B. Silikone, wie verschiedene Polymethylsiloxane-Typen in Konzentrationen von 0,0001 bis 2 Gew.-% verwendet werden.

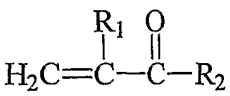
Weitere, sehr gebräuchliche Additive sind UV-Absorber, die in Konzentrationen von z.B. 0,2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-% enthalten sein können. UV-Absorber können z.B. aus der Gruppe der Hydroxybenzotriazole, Triazine und Hydroxybenzophenone ausgewählt werden (siehe z.B. EP 247 480).

Komponente G

Die Beschichtungsmittel der vorliegenden Erfindung enthalten als wesentlichen verträglichkeitsvermittelnden Bestandteil 0,01 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,03 – 5,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,05 - 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, Fluoralkyl(meth)acrylate mit 1 – 4 und besonders bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatome im Alkylrest, der 1 bis 6, und besonders bevorzugt 1 bis 4 Fluoratome umfasst. Der Alkylrest des Fluoralkyl(meth)acrylats kann neben den Fluoratomen weitere Substituenten umfassen. Hierzu gehören insbesondere Estergruppen, Amidgruppen,

Amingruppen, Nitrogruppen und Halogenatome, wobei dieser Alkylrest sowohl linear als auch verzweigt sein kann. Besonders bevorzugt ist 2,2,3,3-Tetrafluorpropyl(meth)acrylat.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung, wird ein Fluoralkyl(meth)acrylat gemäß der Formel I eingesetzt



(I),

worin der Rest R_1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und der Rest R_2 einen fluorierten Alkoxyrest der Formel O - $C_aH_bF_c$ darstellt, worin a eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 4, insbesondere 1 bis 3, b eine ganze Zahl im Bereich 0 bis 4 und c eine ganze Zahl im Bereich 2 bis 4, bevorzugt 2 bis 4, mit c=2a + 1 –b bedeuten.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel ist zur Erzeugung kratzfester, witterungsbeständiger Beschichtungen auf Kunststoffsubstraten vorgesehen. Hierzu gehören insbesondere Polycarbonate, Polystyrole, Polyester, beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET), die auch mit Glykol modifiziert sein können, und Polybutylenterephthalat (PBT), cycloolefinische Copolymere (COC), Acrylnitride/Butadien/Styrol-Copolymere und/oder Poly(meth)acrylate.

Bevorzugt sind hierbei Polycarbonate, cycloolefinische Polymere und Poly(meth)acrylate, wobei Poly(meth)acrylate besonders bevorzugt sind.

Polycarbonate sind in der Fachwelt bekannt. Polycarbonate können formal als Polyester aus Kohlensäure und aliphatischen oder aromatischen Dihydroxy-Verbindungen betrachtet werden. Sie sind leicht zugänglich durch Umsetzung von Diglykolen oder Bisphenolen mit Phosgen bzw. Kohlensäurediestern in Polykondensations- bzw. Umesterungsreaktionen.

Hierbei sind Polycarbonate bevorzugt, die sich von Bisphenolen ableiten. Zu diesen Bisphenolen gehören insbesondere 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-butan (Bisphenol B), 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan (Bisphenol C), 2,2'-Methylendiphenol (Bisphenol F), 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan (Tetrabrombisphenol A) und 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan (Tetramethylbisphenol A).

Üblich werden derartige aromatische Polycarbonate durch Grenzflächenpolykondensation oder Umesterung hergestellt, wobei Einzelheiten in Encycl. Polym. Sci. Engng. 11, 648–718 dargestellt sind.

Bei der Grenzflächenpolykondensation werden die Bisphenole als wässrige, alkalische Lösung in inerten organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Methylenchlorid, Chlorbenzol oder Tetrahydrofuran, emulgiert und in einer Stufenreaktion mit Phosgen umgesetzt.

Als Katalysatoren gelangen Amine, bei sterisch gehinderten Bisphenolen auch Phasentransferkatalysatoren zum Einsatz. Die resultierenden Polymere sind in den verwendeten organischen Lösungsmitteln löslich.

Über die Wahl der Bisphenole können die Eigenschaften der Polymere breit variiert werden. Bei gleichzeitigem Einsatz unterschiedlicher Bisphenole lassen sich in Mehrstufen-Polykondensationen auch Block-Polymere aufbauen.

Cycloolefinische Polymere sind Polymere, die unter Verwendung von cyclischen Olefinen, insbesondere von polycyclischen Olefinen erhältlich sind.

Cyclische Olefine umfassen beispielsweise monocyclische Olefine, wie Cyclopenten, Cyclopentadien, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten sowie Alkylderivate dieser monocyclischen Olefine mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl oder Propyl, wie beispielsweise Methylcyclohexen oder Dimethylcyclohexen, sowie Acrylat- und/oder Methacrylatderivate dieser monocyclischen Verbindungen. Darüber hinaus können auch Cycloalkane mit olefinischen Seitenketten als cyclische Olefine verwendet werden, wie beispielsweise Cyclopentylmethacrylat.

Bevorzugt sind verbrückte, polycyclische Olefinverbindungen. Diese polycyclischen Olefinverbindungen können die Doppelbindung sowohl im Ring aufweisen, es handelt sich hierbei um verbrückte polycyclische Cycloalkene, als auch in Seitenketten. Hierbei handelt es sich um Vinylderivate, Allyloxycarboxyderivate und (Meth)acryloxyderivate von polycyclischen Cycloalkanverbindungen. Diese Verbindungen können des weiteren Alkyl-, Aryl- oder Aralkylsubstituenten aufweisen.

Beispielhafte polycyclische Verbindungen sind, ohne daß hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll, Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Norbornen), Bicyclo[2.2.1]hept-2,5-dien (2,5-Norbornadien), Ethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Ethylnorbornen), Ethylidenbicyclo[2.2.1]hept-2-en (Ethyliden-2-norbornen), Phenylbicyclo[2.2.1]hept-2-en, Bicyclo[4.3.0]nona-3,8-dien, Tricyclo[4.3.0.$1^{2,5}$]-3-decen, Tricyclo[4.3.0.$1^{2,5}$]-3,8-decen-(3,8-dihydrodicyclopentadien), Tricyclo[4.4.0.$1^{2,5}$]-3-undecen, Tetracyclo[4.4.0.$1^{2,5}$,$1^{7,10}$]-3-dodecen, Ethyliden-tetracyclo[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-dodecen, Methyloxycarbonyltetracyclo[4.4.0.$1^{2,5}$,$1^{7,10}$]-3-dodecen, Ethyliden-9-ethyltetracyclo[4.4.0.$1^{2,5}$,$1^{7,10}$]-3-dodecen, Pentacyclo[4.7.0.$1^{2,5}$,O,$O^{3,13}$,$1^{9,12}$]-3-pentadecen, Pentacyclo[6.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$.$0^{9,13}$]-4-pentadecen, Hexacyclo[6.6.1.$1^{3,6}$.$1^{10,13}$.$0^{2,7}$.$0^{9,14}$]-4-heptadecen, Dimethylhexacyclo[6.6.1.$1^{3,6}$.$1^{10,13}$.$0^{2,7}$.$0^{9,14}$]-4-heptadecen,

Bis(allyloxycarboxy)tricyclo[4.3.0.$1^{2,5}$]-decan, Bis(methacryloxy)tricyclo[4.3.0.$1^{2,5}$]-decan, Bis(acryloxy)tricyclo[4.3.0.$1^{2,5}$]-decan.

Die cycloolefinischen Polymere werden unter Verwendung von zumindest einer der zuvor beschriebenen cycloolefinischen Verbindungen, insbesondere der polycyclischen Kohlenwasserstoffverbindungen hergestellt. Darüber hinaus können bei der Herstellung der cycloolefinischen Polymere weitere Olefine verwendet werden, die mit den zuvor genannten cycloolefinischen Monomeren copolymerisiert werden können. Hierzu gehören u.a. Ethylen, Propylen, Isopren, Butadien, Methylpenten, Styrol und Vinyltoluol.

Die meisten der zuvor genannten Olefine, insbesondere auch die Cycloolefine und Polycycloolefine, können kommerziell erhalten werden. Darüber hinaus sind viele cyclische und polycyclische Olefine durch Diels-Alder-Additionsreaktionen erhältlich.

Die Herstellung der cycloolefinischen Polymere kann auf bekannte Art und Weise erfolgen, wie dies u.a. in den japanischen Patentschriften 11818/1972, 43412/1983, 1442/1986 und 19761/1987 und den japanischen Offenlegungsschriften Nr. 75700/1975, 129434/1980, 127728/1983, 168708/1985, 271308/1986, 221118/1988 und 180976/1990 und in den Europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 6 610 851, EP-A-0 6 485 893, EP-A-0 6 407 870 und EP-A-0 6 688 801 dargestellt ist.

Die cycloolefinischen Polymere können beispielsweise unter Verwendung von Aluminiumverbindungen, Vanadiumverbindungen, Wolframverbindungen oder Borverbindungen als Katalysator in einem Lösungsmittel polymerisiert werden.

Es wird angenommen, daß die Polymerisation je nach den Bedingungen, insbesondere dem eingesetzten Katalysator, unter Ringöffnung oder unter Öffnung der Doppelbindung erfolgen kann.

Darüber hinaus ist es möglich, cycloolefinische Polymere durch radikalische Polymerisation zu erhalten, wobei Licht oder ein Initiator als Radikalbildner verwendet wird. Dies gilt insbesondere für die Acryloylderivate der Cycloolefine und/oder Cycloalkane. Diese Art der Polymerisation kann sowohl in Lösung als auch in Substanz erfolgen.

Ein weiteres bevorzugtes Kunststoffsubstrat umfasst Poly(meth)acrylate. Diese Polymere werden im allgemeinen durch radikalische Polymerisation von Mischungen erhalten, die (Meth)acrylate enthalten.
Diese wurden zuvor dargelegt, wobei, je nach Herstellung, sowohl monofunktionelle als auch polyfunktionelle (Meth)acrylate verwendet werden können, die unter Komponente C) und E) beschrieben sind.

Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung enthalten diese Mischungen mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomere, Methylmethacrylat.

Neben den zuvor dargelegten (Meth)acrylaten können die zu polymerisierenden Zusammensetzungen auch weitere ungesättigte Monomere aufweisen, die mit Methylmethacrylat und den zuvor genannten (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind. Beispiele hierfür wurden insbesondere unter Komponente E) näher ausgeführt.

Im allgemeinen werden diese Comonomere in einer Menge von 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%,

bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt, wobei die Verbindungen einzeln oder als Mischung verwendet werden können.

Die Polymerisation wird im allgemeinen mit bekannten Radikalinitiatoren gestartet, die insbesondere unter Komponente D) beschrieben sind. Diese Verbindungen werden häufig in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt.

Die zuvor genannten Polymere können einzeln oder als Mischung verwendet werden. Hierbei können auch verschiedene Polycarbonate, Poly(meth)acrylate oder cycloolefinische Polymere eingesetzt werden, die sich beispielsweise im Molekulargewicht oder in der Monomerzusammensetzung unterscheiden.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffsubstrate können beispielsweise aus Formmassen der zuvor genannten Polymere hergestellt werden. Hierbei werden im allgemeinen thermoplastische Formgebungsverfahren eingesetzt, wie Extrusion oder Spritzguss.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w der erfindungsgemäß als Formmasse zur Herstellung der Kunststoffsubstrate zu verwendenden Homo- und/oder Copolymere kann in weiten Bereichen schwanken, wobei das Molekulargewicht üblicherweise auf den Anwendungszweck und die Verarbeitungsweise der Formmasse abgestimmt wird.

Im allgemeinen liegt es aber im Bereich zwischen 20 000 und 1 000 000 g/mol, vorzugsweise 50 000 bis 500 000 g/mol und besonders bevorzugt 80 000 bis 300 000 g/mol, ohne dass hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll. Diese Größe kann beispielsweise mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmt werden.

Des weiteren können die Kunststoffsubstrate durch Gusskammerverfahren erzeugt werden. Hierbei werden beispielsweise geeignete (Meth)acrylmischungen in einer Form gegeben und polymerisiert. Derartige (Meth)acrylmischungen weisen im allgemeinen die zuvor dargelegten (Meth)acrylate, insbesondere Methylmethacrylat auf. Des weiteren können die (Meth)acrylmischungen die zuvor dargelegten Copolymere sowie, insbesondere zur Einstellung der Viskosität, Polymere, insbesondere Poly(meth)acrylate, enthalten.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w der Polymere, die durch Gusskammerverfahren hergestellt werden, ist im allgemeinen höher als das Molekulargewicht von Polymeren, die in Formmassen verwendet werden. Hierdurch ergeben sich eine Reihe bekannter Vorteile. Im allgemeinen liegt das Gewichtsmittel des Molekulargewichts von Polymeren, die durch Gusskammerverfahren hergestellt werden im Bereich von 500 000 bis 10 000 000 g/mol, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Bevorzugte Kunststoffsubstrate, die nach dem Gusskammerverfahren hergestellt wurden, können von Degussa, Geschäftsgebiet PLEXIGLAS, Darmstadt unter dem Handelsnamen PLEXIGLAS® GS oder von Cyro Inc. USA kommerziell unter dem Handelsnamen Acrylite ® erhalten werden.

Darüber hinaus können die zur Herstellungen der Kunststoffsubstrate zu verwendenden Formmassen sowie die Acrylharze übliche Zusatzstoffe aller Art enthalten. Hierzu gehören unter anderem Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Flammschutzmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Fliessverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäureester, Phosphorsäuredieester und Phosphorsäuremonoester, Phosphite,

Phosphorinane, Phospholane oder Phosphonate, Pigmente, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher. Die Menge an Zusatzstoffen ist jedoch auf den Anwendungszweck beschränkt.

Besonders bevorzugte Formmassen, die Poly(meth)acrylate umfassen, sind unter dem Handelsnamen PLEXIGLAS® von der Firma Degussa, Geschäftsgebiet PLEXIGLAS, Darmstadt oder unter dem Handelsnamen ®Acrylite von der Fa. Cyro Inc. USA kommerziell erhältlich. Bevorzugte Formmassen, die cycloolefinische Polymere umfassen, können unter dem Handelsnamen ®Topas von Ticona und ®Zeonex von Nippon Zeon bezogen werden. Polycarbonat-Formmassen sind beispielsweise unter dem Handelsnamen ®Makrolon von Bayer oder ®Lexan von General Electric erhältlich.

Besonders bevorzugt umfasst das Kunststoffsubstrat mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Substrats, Poly(meth)acrylate, Polycarbonate und/oder cycloolefinische Polymere. Besonders bevorzugt bestehen die Kunststoffsubstrate aus Polymethylmethacrylat, wobei das Polymethylmethacrylat übliche Additive enthalten kann.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform können Kunststoffsubstrate eine Schlagzähigkeit gemäß ISO 179/1 von mindestens 10 kJ/m^2, bevorzugt mindestens 15 kJ/m^2 aufweisen.

Die Form sowie die Größe des Kunststoffsubstrats sind nicht wesentlich für die vorliegende Erfindung. Im allgemeinen werden häufig platten- oder tafelförmige Substrate eingesetzt, die eine Dicke im Bereich von 1 mm bis 200 mm, insbesondere 5 bis 30 mm aufweisen.

Bei den Formkörpern kann es sich um vakuumgeformte Teile, blasgeformte Teile, Spritzgußteile oder extrudierte Kunststoffteile handeln, die z. B. als Bauelemente im Freien, als Teile von Automobilen, Gehäuseteile, Bestandteile von Küchen oder Sanitäreinrichtungen verwendet werden.

Besonders geeignet sind die Beschichtungsmittel für massive, plane Platten und Stegdoppel- oder Stegmehrfachplatten. Übliche Abmessungen z.B. für massive Platten liegen im Bereich von 3 x 500 bis 2000 x 2000 bis 6000 mm (Dicke x Breite x Länge). Stegplatten können ca. 16 bis 32 mm dick sein.

Bevor die Kunststoffsubstrate mit einer Beschichtung versehen werden, können diese durch geeignete Methoden aktiviert werden, um die Haftung zu verbessern. Hierzu kann beispielsweise das Kunststoffsubstrat mit einem chemischen und/oder physikalischen Verfahren behandelt werden, wobei das jeweilige Verfahren vom Kunststoffsubstrat abhängig ist.

Die zuvor dargelegten Beschichtungsmischungen können mit jeder bekannten Methode auf die Kunststoffsubstrate aufgebracht werden. Hierzu gehören unter anderem Tauchverfahren, Sprühverfahren, Rakeln, Flutbeschichtungen und Rollen- oder Walzenauftrag.

Vorzugsweise wird das Beschichtungsmittel so auf Kunststoffkörper aufgebracht werden, dass die Schichtdicke der ausgehärteten Schicht 0,5 bis 50 µm, bevorzugt 1 bis 20 µm beträgt und ganz besonders bevorzugt 3 bis 15 µm beträgt. Bei Schichtdicken unter 1 µm ist der Bewitterungsschutz und die Kratzfestigkeit vielfach unzureichend, bei Schichtdicken von über 50 µm kann es zu Rissbildungen bei Biegebeanspruchung kommen.

Nach dem Auftragen des Lackfilms auf den Kunststoffkörper erfolgt die Polymerisation, die thermisch oder mittels UV-Strahlung vorgenommen werden kann. Die Polymerisation kann vorteilhaft unter inerter Atmosphäre zum Ausschluss des polymersationsinhibierenden Luftsauerstoffs, z.B. unter Stickstoffbegasung, durchgeführt werden. Dies ist jedoch keine unabdingbare Voraussetzung.

Üblicherweise wird die Polymerisation bei Temperaturen unterhalb der Glastemperatur des Kunststoffkörpers vorgenommen. Vorzugsweise wird das aufgetragene Beschichtungsmittel durch UV-Bestrahlung gehärtet. Die hierzu notwendige UV-Bestrahlungsdauer hängt von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung des Beschichtungsmittels, von der Art und Leistung der UV-Quelle, von deren Abstand zum Beschichtungsmittel und davon ob eine Inertatmosphäre vorliegt ab. Als Richtwert können einige Sekunden bis wenige Minuten gelten. Die entsprechende UV-Quelle soll eine Strahlung im Bereich von ca. 150 bis 400 nm, bevorzugt mit einem Maximum zwischen 250 und 280 nm abgeben. Die eingestrahlte Energie soll ca. 500 – 4000 mJ/cm^2 betragen. Als Richtwert für den Abstand der UV-Quelle zur Lackschicht können ca. 50 bis 200 mm angegeben werden.

Die Formkörper der vorliegenden Erfindung lassen sich hervorragend thermisch umformen, ohne dass hierdurch deren kratzfeste, schmutzabweisende Beschichtung beschädigt werden würde. Das Umformen ist dem Fachmann bekannt. Hierbei wird der Formkörper erhitzt und über eine geeignete Schablone umgeformt. Die Temperatur, bei der die Umformung stattfindet ist abhängig von der Erweichungstemperatur des Substrats, aus dem der Kunststoffkörper hergestellt wurde. Die weiteren Parameter, wie beispielsweise die Umformgeschwindigkeit und Umformkraft sind ebenfalls vom Kunststoff abhängig, wobei diese Parameter dem Fachmann bekannt sind. Von den

Umformverfahren sind insbesondere Biegeumformverfahren bevorzugt. Derartige Verfahren werden insbesondere zur Verarbeitung von Gussglas eingesetzt. Nähere Ausführungen finden sich in "Acrylglas und Polycarbonat richtig Be- und Verarbeiten" von H. Kaufmann et al. herausgegeben vom Technologie-Transfer-Ring Handwerk NRW und in VDI-Richtlinie 2008 Blatt 1 sowie DIN 8580/9/.

Die mit einer kratzfesten, schmutzabweisenden Beschichtung versehenen Formkörper der vorliegenden Erfindung zeigen eine hohe Kratzfestigkeit. Bevorzugt beträgt die Zunahme des Haze-Wertes nach einem Kratzfestigkeitstest nach DIN 52 347 E (Auflagekraft = 5,4 N, Anzahl der Zyklen = 100) höchstens 10%, besonders bevorzugt höchstens 5% und ganz besonders bevorzugt höchstens 2,5%.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung ist der Formkörper transparent, wobei die Transparenz $\tau_{D65/10}$ gemäß DIN 5033 mindestens 70%, bevorzugt mindestens 75% beträgt.

Bevorzugt weist der Formkörper einen E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 1000 MPa, insbesondere mindestens 1500 MPa auf, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die erfindungsgemäßen Formkörper sind im allgemeinen sehr beständig gegenüber Bewitterung. So ist die Bewitterungsbeständigkeit gemäß DIN 53387 (Xenotest) mindestens 4000 Stunden.

Auch nach einer langen UV-Bestrahlung von mehr als 5000 Stunden ist der Gelbindex gemäß DIN 6167 (D65/10) von bevorzugten Formkörper kleiner oder

gleich 8, bevorzugt kleiner oder gleich 5, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Antigraffiti-Wirkung wird durch eine Hydrophobierung der Oberfläche erzielt. Diese spiegelt sich in einem großen Kontaktwinkel mit alpha-Bromnaphthalin wider, das eine Oberflächenspannung von 44,4 mN/m aufweist. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung beträgt der Kontaktwinkel bei 20°C von alpha-Bromnaphthalin mit der Oberfläche des Kunststoffkörpers nach dem Aushärten der Kratzfestbeschichtung vorzugsweise mindestens 50°, insbesondere mindestens 70° und besonders bevorzugt mindestens 75°, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Der Kontaktwinkel mit Wasser beträgt bei 20°C gemäß einer besonderen Ausführungsform vorzugsweise mindestens 80°, insbesondere mindestens 90° und besonders bevorzugt mindestens 100°.

Die Kontaktwinkel kann mit einem Kontaktwinkelmesssystem G40 der Fa. Krüss, Hamburg bestimmt werden, wobei die Durchführung im Benutzerhandbuch des Kontaktwinkelmesssystems G40, 1993 beschrieben ist. Die Messung wird bei 20°C durchgeführt.

Die Formkörper der vorliegenden Erfindung können beispielsweise im Baubereich, insbesondere zur Herstellung von Gewächshäusern oder Wintergärten, oder als Lärmschutzwand dienen.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiele eingehender erläutert, ohne dass die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

Beispiel 1

Es wurde eine Beschichtungszusammensetzung hergestellt, aufweisend

16,6 Gewichtsteilen Pentarerythrittetraacrylat (ein Gemisch aus 70 Gewichtsteilen Pentarerythrittetraacrylat und 30 Gewichtsteilen Pentarerythrittriacrylat),

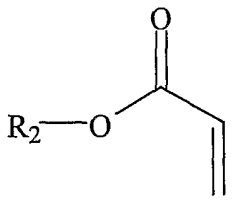
66,4 Gewichtsteilen 1,6-Hexandioldiacrylat,

10 Gewichtsteilen 2-Hydroxyethylmethacrylat,

5 Gewichtsteilen PLEX 8770 (Präpolymerisat erhältlich von Röhm GmbH & Co. KG, Copolymerisat aus Methylmethacrylat, Butylmethacrylat und Pentarerythrittetrathioglycolat),

2 Gewichtsteile Irgacure 184,

1 Gewichtsteil Zonyl TA-N (Fluoracrylat der Zusammensetzung:



mit R2 = $CH_2CH_2(CF_2CF_2)_xCF_2CF_3$ wobei x = 2 bis 4,) erhältlich von der Fa. DuPont und

3 Gewichtsteile Tinuvin 1130, erhältlich von Ciba AG.

Das so erhaltene Beschichtungsmittel wird mit einem Drahtrakel auf Plexiglas ® -Platten aufgetragen und nach jeweils zwei Minuten Verlaufszeit mit einem Quecksilberhochdruckstrahler F 450 der Firma Fusion Systems (Nennleistung 120 W/cm) bei 1m/min Vorschubgeschwindigkeit und unter Stickstoffatmosphäre ausgehärtet.

Zur Prüfung des Antigraffiti-Effekts wurde folgender Test durchgeführt:

Die beschichteten Platten wurden in einem Winkel von ca. 75° aufgestellt (Plattenformat: l = 350 mm, Breite = 150 mm).

Die aufgestellten Platten wurden mit Sprühfarbe der Fa. Belton (Schwarz; Art.-Nr. 324187) aus einer Entfernung von ca. 20 cm eingesprüht.

Zur Beurteilung der Anhaftung des Sprühlacks auf dem beschichteten Material wird die Gewichtskraft des Spraylacks als Referenzgröße betrachtet. Ist die die Gewichtskraft des Sprühlacks größer als seine Anhaftung zum Substrat, so fließt dieser von der aufgestellten Platte ab. Ist sie geringer, bleibt der Lack haften.

Daher wurde mit Ende des Sprühvorgangs die Zeit gestoppt, bis der aufgetragene Sprühfleck zu mindestens 7/8 der ursprünglichen Gesamtfläche abgelaufen war.

Mit dem Verdunsten des im Sprühlack enthaltenen Lösemittels nehmen sowohl die Haftungskräfte zu als auch die Gewichtskraft ab. So wurde die Messung spätestens nach 1 min abgebrochen (Trocknungszeit des Spraylacks wurde erreicht), da im angetrockneten Sprühlack die Haftkräfte gegenüber der Gewichtskraft überwiegen.

Versuch 1

Basisrezeptur:

Es wurde eine Beschichtungszusammensetzung hergestellt, aufweisend

16,6 Gewichtsteile Pentarerythrittetraacrylat (ein Gemisch aus 70 Gewichtsteilen Pentarerythrittetraacrylat und 30 Gewichtsteilen Pentarerythrittriacrylat),

66,4 Gewichtsteile 1,6-Hexandioldiacrylat,

10 Gewichtsteile 2-Hydroxyethylmethacrylat,

5 Gewichtsteile PLEX 8870 (Präpolymerisat erhältlich von Röhm GmbH & Co. KG, Copolymerisat aus Methylmethacrylat, Butylmethacrylat und Pentarerythrittetrathioglycolat,
2 Gewichtsteile Irgacure 184
Zusammensetzung:
3 Gewichtsteile Tinuvin 1130, erhältlich von Ciba AG.

Nr.	Vergleichsbeispiel	Ergebnis
1	Basisrezeptur + Zugabe eines Copolymers aus Gamma-Methacryloyloxopropyltrimethoxysilan (MEMO) und einem Fluorsilan (Versuchsprodukt VPS 5827, Charge 57 111 200)	Abbruch der Messung nach 1 min. Volle Bedeckung des ursprünglichen Sprühflecks bleibt erhalten.
2	Basisrezeptur + Zugabe eines MEMO-Fluorsilan-Copolymers (MEMO : Fluorsilan = 1 : 0,5) (Versuchsprodukt VPS 5827, Charge 57 131 201)	Ca. 35 Sekunden bis 7/8 des ursprünglichen Sprühflecks abgelaufen sind.
3	Basisrezeptur + Zugabe eines Hydroxyalkylpolydimethylsiloxans (Tego Protect 5000)	Abbruch nach 1 min. Volle Bedeckung des ursprünglichen Sprühflecks bleibt weitgehend erhalten. Etwas bessere Wirkung als Vergleichsbeispiel 1.
4	Basisrezeptur + Zugabe eines Silikonpolyacrylats (Tego Protect 5001)	Abbruch nach 1 min. Ca. 1/8 der ursprünglich bedeckten Fläche ist abgelaufen.
5	Basisrezeptur + Zugabe eines organisch modifizierten Polysiloxans (Tego Protect 5002)	Abbruch nach 1 min. Volle Bedeckung des ursprünglichen Sprühflecks bleibt erhalten.
7	Basisrezeptur + Zugabe eines oligomeren Fluoracrylats (Zonyl TA-N)	Nach ca. 12 Sekunden sind 7/8 des ursprünglichen Sprühflecks abgelaufen.
9	Basisrezeptur + Zugabe eines niedermolekularen Fluormethacrylats (2,2,3,3,-Tetrafluorpropylmethacrylat)	Abbruch nach 1 min. Volle Bedeckung des ursprünglichen Sprühflecks.
10	KRD-Versuchsprodukt KASI-AG-PC und KASI-AG-PMMA	Abbruch nach 1 min. Volle Bedeckung des ursprünglichen Sprühflecks.

Beispiel 1	Ergebnis
Basisrezeptur + Zugabe eines oligomeren Fluoracrylats (Zonyl TA-N) in einem niedermolekularen Transportagens (2,2,3,3-Tetrafluorpropylmethacrylat)	Nach ca. 5 Sekunden sind mehr als 7/8 des ursprünglichen Sprühflecks abgelaufen.

Ergebnis:

Bei den meisten konventionellen Antigraffiti-Additiven kann die beschichtete Oberfläche durch den Sprühlack benetzt werden. Ein Abfließen des Sprühlacks wird zunächst nicht beobachtet.

Bei Verwendung von oligomeren Fluoracrylaten (Zonyl-TAN) wird die Haftung des Sprühlacks deutlich vermindert. Schwache Haftkräfte werden dennoch beobachtet.

Die Kombination von oligomeren Fluoracrylaten (Zony-TAN) mit niedermolekularen Fluormethacrylaten reduziert die Haftung des Sprühlacks an der Oberfläche nochmals signifikant.

Niedermolekulares 2,2,3,3-Tetrafluorpropylmethacrylat alleine zeigt keinen „Antigraffiti-Effekt".

Versuch 2

Zeigt Sprayfarbe eine gute Haftung zum Substrat, so wird zugleich eine Spreitung des gesprühten Lacks beobachtet. Substrate, deren Oberflächenenergie sehr niedrig ist, bewirken hingegen eine Kontraktion des aufgesprühten Lacks.

Mit der Farbe Devil red (Fa. Montana) wurden obige Sprühversuche bei dem Beispiel 1 und dem Vergleichsbeispiel Nr. 7 wiederholt. Die Farbe zeigt ein höheres Haftungsverhalten als Belton Farbe Schwarz.

Neben dem beobachteten Abfließen des Spraylacks wurde nun der auf dem Substrat verbleibende Lack charakterisiert. Bei sehr niedrigen Oberflächenenergien zieht sich der aufgesprühte Lack sehr stark zusammen. Als Folge wird sowohl ein Schrumpfen des Gesamtlackflecks als auch ein Aufreißen der Lackoberfläche („Löcher") beobachtet. Als Maß für das Schrumpfen des Gesamtflecks wurden die mittleren Durchmesser der ellipsenförmigen Lackflecken vor der Kontraktion (l_o und b_o zum Zeitpunkt t = 0 s nach Ende des Sprühvorgangs) als auch nach t = 1 min nach Ende des Sprühvorgangs gemessen (l_1 und b_1). Als Maß für den aufgetretenen Schrumpf wurden die Verhältnisse l_1 / l_o und b_1 / b_o bestimmt. Dieses Schrumpfverhältnis korreliert phänomenologisch gemäß obigen Ausführungen mit der Oberflächenenergie des Substrats (vgl. Analogie zu Kontaktwinkelmessung). Bei den gebildeten „Löchern" innerhalb der besprühten Fläche wurde außerdem der mittlere Durchmesser gemessen.

Beispiel 2	Ergebnis
Basisrezeptur + Zugabe eines oligomeren Fluoracrylats (Zonyl TA-N) in einem niedermolekularen Transportagens (2,2,3,3-Tetrafluorpropylmethacrylat) (Bsp. 1)	Nach 1 min hat sich eine Vielzahl von „Löchern" auf dem ursprünglichen Sprühfleck gebildet (Durchmesser zwischen 0,5 und 0,8 cm). Die Gesamtgröße des Flecks ist geschrumpft (ursprünglich l_o = 8,4 cm; b_o = 5,2 cm. Nach 1 min Ablaufzeit: l_1 = 6,9 cm; b_1 = 4,0 cm). Schrumpfverhältnis: l_1 / l_o = 0,82; b_1 / b_o /= 0,77.
Basisrezeptur + Zugabe eines oligomeren Fluoracrylats (Zonyl TA-N) (Vergleichsbsp. Nr. 7)	Nach 1 min haben sich stellenweise „Löcher" auf dem ursprünglichen Sprühfleck gebildet (Durchmesser zwischen 0,4 und 0,5 cm). Die Gesamtgröße des Flecks ist etwas geschrumpft (ursprünglich l_o = 7,3; b_o = 5,5 cm. Nach 1 min Ablaufzeit: l_1 / l_o = 0,96; b_1 / b_o = 0,91.

Ergebnis:

Durch die Kombination des niedermolekularen Fluorpropylmethacrylats mit oligomeren Fluoracrylaten (Beispiel 1) wird die Oberflächenenergie gegenüber der Probe ohne niedermolekularem Transportagens nochmals herabgesetzt (Vergleichsbeispiel Nr. 7). Da sich in beiden Proben identische Mengen an oligomeren Fluoracrylaten befinden und das niedermolekulare Fluorpropylmethacrylat in der Beschichtung keinen signifikanten Beitrag zur Reduktion der Oberflächenenergie liefert (vgl. Versuch I, Vergleichsbeispiel Nr. 9) kann die zusätzliche Reduktion der Oberflächenenergie nur auf synergistische Effekte, resultierend aus der Kombination beider Stoffe, zurückgeführt werden.

Patentansprüche

1. Beschichtungsmittel zur Herstellung von umformbaren Kratzfestbeschichtungen mit schmutzabweisender Wirkung umfassend

A) 1 bis 30 Gew.-% eines Präpolymerisats erhältlich durch radikalische Polymerisation einer Mischung umfassend

A1) 1 bis 10 Gew.-Teile mindestens einer Schwefelverbindung enthaltend mindestens 3 Thiolgruppen und

A2) 90 bis 99 Gew.-Teile Alkyl(meth)acrylate,

B) 0,2 bis 10 Gew.-% mindestens eines Fluoralkyl(meth)acrylats mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, der 6 bis 61 Fluoratome umfasst,

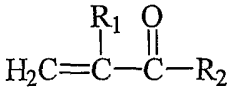
C) 20 bis 80 Gew.-% mehrfunktioneller (Meth)acrylate,

D) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators,

E) 0,2 bis 75 Gew.-% mindestens eines Verdünners,

F) 0 bis 40 Gew.-% übliche Additive und

G) 0,01 bis 10 Gew.-% Fluoralkyl(meth)acrylat gemäß der Formel I



(I),

worin der Rest R_1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und der Rest R_2 einen fluorierten Alkoxyrest der Formel O - $C_aH_bF_c$ darstellt, worin a eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 4, insbesondere 1 bis 3, b eine ganze Zahl im Bereich 0 bis 4 und c eine ganze Zahl im Bereich 2 bis 4, bevorzugt 2 bis 4, mit $c=2a + 1 - b$ bedeuten.

2. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Präpolymerisat A) eine Viskositätszahl gemäß DIN ISO 1628-6 im Bereich von 8 bis 15 ml/g gemessen in $CHCl_3$ bei 20°C aufweist.

3. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Herstellung des Präpolymerisats A) verwendeten Alkyl(meth)acrylate 1 bis 8 Kohlenstoffatome im Alkoholrest aufweisen.

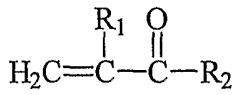
4. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung des Präpolymerisats A) eine Mischung von Alkyl(meth)acrylaten A2) verwendet wird, die mindestens 10 Gew.-% Methyl(meth)acrylat und/oder Ethyl(meth)acrylat und mindestens 2 Gew.-% Alkyl(meth)acrylate mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen umfasst.

5. Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schwefelverbindung mindestens vier Thiolgruppen umfasst.

6. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schwefelverbindung Pentaerythrittetrathioglycolat ist.

7. Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel 0,5 bis 2 Gew.-% Fluoralkyl(meth)acrylate gemäß Komponente B) umfasst.

8. Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluoralkyl(meth)acrylat gemäß Komponente B) durch die Formel (I)



(I),

worin der Rest R_1 ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und der Rest R_2 einen fluorierten Alkoxyrest der Formel O - $C_aH_bF_c$ darstellt, worin a eine ganze Zahl im Bereich 3 bis 30, b eine ganze Zahl im Bereich 0 bis 4 und eine ganze Zahl im Bereich 6 bis 61 mit c=2a + 1 –b bedeuten, darstellbar ist.

9. Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Initiator gemäß Komponente D) ein UV-Initiator ist.

10. Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Verdünner gemäß Komponente E) (Meth)acrylate mit 1 bis 10 Kohlenstoffatome, Styrole und/oder Acrylnitril umfasst.

11. Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente F) UV-Absorber und/oder UV-Stabilisatoren umfasst.

12. Kratzfester, umformbarer, schmutzabweisender Formkörper umfassend ein Kunststoffsubstrat und eine Kratzfestbeschichtung, die durch ein Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 erhältlich ist.

13. Formkörper gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunststoffsubstrat Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyolefine, Cycloolefincopolymere, Polyester und/oder Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymere umfasst.

14. Formkörper gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass der dass der Formkörper eine Schlagzähigkeit von mindestens 10 kJ/m^2 gemäß ISO 179/1 aufweist.

15. Formkörper gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunststoffsubstrat eine Dicke im Bereich von 1 mm bis 200 mm aufweist.

16. Formkörper gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Kratzfestbeschichtung eine Schichtdicke im Bereich von 1 bis 50 µm aufweist.

17. Formkörper gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Haze-Wertes des Formkörper nach einem Kratzfestigkeitstest nach DIN 52 347 um höchstens 5% zunimmt.

18. Formkörper gemäß einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunststoffsubstrat einen E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 1500 MPa aufweist.

19. Formkörper gemäß einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper eine Bewitterungsbeständigkeit gemäß DIN 53 387 von mindestens 4000 Stunden aufweist.

20. Formkörper gemäß einem der Ansprüche 12 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper eine Transparenz gemäß DIN 5033 von mindestens 70% aufweist.

21. Formkörper gemäß einem der Ansprüche 12 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Kontaktwinkel bei 20°C von alpha-Bromnaphthalin mit der Oberfläche des Kunststoffkörpers mindestens 50° aufweist.

22. Verfahren zur Herstellung von kratzfesten, umformbaren, schmutzabweisenden Formkörpern gemäß einem der Ansprüche 12 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass man auf ein Kunststoffsubstrat ein Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 aufbringt und härtet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/011675

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D133/14 C09D4/00 C09D4/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 102 60 067 A1 (ROEHM GMBH & CO. KG) 1 July 2004 (2004-07-01) the whole document	1-22
A	US R E36 294 E (BREHM ET AL) 7 September 1999 (1999-09-07) claims 1-21	1,7,8, 11,12
A	& US 5 418 304 A (MUELLER ET AL) 23 May 1995 (1995-05-23) claims 1-21	1,7,8, 11,12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 March 2006	29/03/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Miao, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/011675

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10260067 A1	01-07-2004	AU 2003274035 A1	14-07-2004
		BR 0317416 A	08-11-2005
		CA 2509713 A1	08-07-2004
		CN 1729257 A	01-02-2006
		WO 2004056929 A1	08-07-2004
		EP 1601727 A1	07-12-2005
US RE36294 E	07-09-1999	NONE	
US 5418304 A	23-05-1995	AT 183222 T	15-08-1999
		DE 4319199 A1	15-12-1994
		EP 0628610 A1	14-12-1994
		ES 2137289 T3	16-12-1999
		US 6221988 B1	24-04-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/011675

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
C09D133/14 C09D4/00 C09D4/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 102 60 067 A1 (ROEHM GMBH & CO. KG) 1. Juli 2004 (2004-07-01) das ganze Dokument -----	1-22
A	US R E36 294 E (BREHM ET AL) 7. September 1999 (1999-09-07) Ansprüche 1-21	1,7,8, 11,12
A	& US 5 418 304 A (MUELLER ET AL) 23. Mai 1995 (1995-05-23) Ansprüche 1-21 -----	1,7,8, 11,12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. März 2006	29/03/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	**Bevollmächtigter Bediensteter** Miao, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/011675

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10260067	A1	01-07-2004	AU	2003274035 A1	14-07-2004
			BR	0317416 A	08-11-2005
			CA	2509713 A1	08-07-2004
			CN	1729257 A	01-02-2006
			WO	2004056929 A1	08-07-2004
			EP	1601727 A1	07-12-2005
US RE36294	E	07-09-1999	KEINE		
US 5418304	A	23-05-1995	AT	183222 T	15-08-1999
			DE	4319199 A1	15-12-1994
			EP	0628610 A1	14-12-1994
			ES	2137289 T3	16-12-1999
			US	6221988 B1	24-04-2001