(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 26 226 T2** 2005.10.27

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 926 170 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 26 226.3**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 402 763.1**
(96) Europäischer Anmeldetag: **06.11.1998**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.06.1999**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **15.09.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.10.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C08F 222/10**
C08F 230/08, C09D 4/00

(30) Unionspriorität:
9716321 23.12.1997 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, DE, DK, FI, FR, GB, IT, NL, SE

(73) Patentinhaber:
Clariant (France) S.A., Puteaux, FR

(74) Vertreter:
Meissner, Bolte & Partner GbR, 80538 München

(72) Erfinder:
Jacquinot, Eric, 60350 Trosly Breuil, FR; Eranian, Armand, 92400 Courbevoie, FR

(54) Bezeichnung: **Siliko-Acrylzusammensetzungen, Verfahren zur Herstellung sowie Verwendung als thermisch oder durch Stahlung härtbare Beschichtungen**

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] Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige, transparente wasserartig-farblose Silikoacryl-Zusammensetzungen, zeitlich stabil, thermisch oder durch Strahlung über einen radikalischen Mechanismus polymerisierbar, mit sehr geringem Gehalt an Wasser und flüchtigen Lösungsmitteln, ein Verfahren zum Herstellen derselben und ihre Verwendung zum Erhalt von Beschichtungen, die gegen Abrieb und Kratzer beständig sind.

[0002] Synthetische organische Polymere und insbesondere die organischen Polymere, die für Sonnenlicht durchlässig sind, wie bestimmte (Meth)acrylharze oder Terephthalatharze, sind in Folge ihrer schwachen Beständigkeit gegen Abrieb und ihrer Tendenz, zu verkratzen, in ihrer Entwicklung begrenzt. Um diesen Unzulänglichkeiten zuvorzukommen, wird oft vorgeschlagen, sie durch eine kratzfeste und abriebfeste Beschichtung zu schützen, die durch Photopolymerisation eines Films einer Zusammensetzung, die wässrig oder nicht-wässrig ist, in Gegenwart eines Photo-Härters (photo-armorceur) erhalten wird, wobei die Zusammensetzung Kieselerdepartikel (bzw. Siliciumdioxidpartikel), ein polymerisierbares Acrylmonomer oder mehrere polymerisierbare Acrylmonomere und gegebenenfalls ein Silan oder mehrere Silane enthält. Unter diesen letztgenannten Zusammensetzungen kann man unter anderen die nennen, die in den Patenten US-A-4 348 462, 4 455 205, 4 478 876, 4 486 504, 4 491 508, 4 822 828, 5 260 350, 5 374 483, 5 232 964 und EP-A-0 317 858 beschrieben werden.

[0003] Gemäß EP-A-0 317 858 stellt man Zusammensetzungen in Lösungsmittelmilieu her, die ein partielles Kondensat aus kolloidalem Siliciumdioxid mit einem Silan, von dem mindestens 60% vom Vinylsilantyp sind, einem Monomer des Multi(meth)acrylat-Typs, das vorzugsweise in Wasser und einem niederen Alkohol, vorzugsweise Isopropanol, löslich ist, enthält. Dieses Gemisch im Lösungsmittelmilieu wird auf synthetische Filme aufgetragen, um Beschichtungen zu erhalten, die gegen Abrieb beständig sind. Diese Zusammensetzungen enthalten relativ bedeutende Mengen an Lösungsmittel, das bei der Verwendung verdampft werden muss.

[0004] Gemäß US-A-5 232 964 stellt man eine Zusammensetzung her, die eine transparente, färbbare und nach Härtung durch Strahlung gegenüber Abrieb beständige Beschichtung bildet, die mindestens ein multifunktionelles Acrylatmonomer, ein Silan, kolloidales Siliciumdioxid, das in einem Lösungsmittel dispergiert ist, und ein quaternäres Ammoniumsalz, das die Färbbarkeit einbringt, umfasst.

[0005] Obgleich die in diesen Dokumenten beschriebenen Zusammensetzungen es ermöglichen, Beschichtungen, die auf der Ebene des Schutzes gegen Abrieb und Kratzer wie auch auf der Ebene des Haftvermögens gute Leistungsfähigkeiten zeigen, zu erhalten, sucht man derzeit noch nach Zusammensetzungen, die noch verbessertere Qualitäten zeigen, insbesondere was die Kosten, die Fließfähigkeit und die Stabilität angeht. Nun hat die Anmelderin flüssige transparente und wasserartig-farblose Zusammensetzungen entdeckt, die zeitlich stabil sind, thermisch oder durch Strahlung über einen radikalischen Mechanismus polymerisierbar sind, eine hohe Konzentration an Siliciumdioxid haben, einen sehr schwachen Gehalt an Wasser und an flüchtigen Lösungsmitteln haben, nach Polymerisation eine Beschichtung geben, die anhaftend ist und eine gute Beständigkeit gegenüber Abrieb und Kratzern zeigt.

[0006] Die vorliegende Erfindung betrifft somit flüssige, transparente und wasserartig-farblose Silikoacryl-Zusammensetzungen, zeitlich stabil, thermisch oder durch Strahlung über einen radikalischen Mechanismus polymerisierbar, mit sehr geringem Gehalt an Wasser und flüchtigen Lösungsmitteln, die Kieselerde bzw. Siliciumdioxid, ein Silan und ein multifunktionelles Acrylmonomer enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass die Kieselerde bzw. das Siliciumdioxid in Form einzelner Partikel mit mittlerem Durchmesser zwischen 5 und 100 nm vorliegt, die untereinander nicht durch Siloxanbindungen verbunden sind, dass das Silan ein Vinylsilan der Formel (I) ist:

$$H_2C=CH\text{-}Si(OR)_3 \qquad (I),$$

in der R ein Methyl- oder Ethyl-Rest ist, wobei das multifunktionelle Acrylmonomer Tripropylenglykoldiacrylat, genannt TPGDA, ist, und dadurch, dass sie transparent und wasserartig farblos und zeitlich stabil sind.

[0007] Im System der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "durch Strahlung polymerisierbar", dass die Beschichtung unter ultravioletter Strahlung in Gegenwart eines Photo-Härters oder durch Elektronenstrahlen ohne Notwendigkeit eines Photo-Härters gehärtet werden kann, und der Ausdruck "thermisch polymerisierbar" bedeutet, dass die Beschichtung durch thermische Behandlung in Gegenwart eines Radikalkatalysators gehärtet werden kann.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind insbesondere Zusammensetzungen, wie sie oben definiert wurden, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 60 Gew.-% Kieselerde bzw. Siliciumdioxid enthalten.

[0009] Unter den letztgenannten Zusammensetzungen sind insbesondere Zusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie 25 bis 35 Gew.% Kieselerde in Form einzelner Partikel enthalten, die nicht durch Siloxanbindungen miteinander

verbunden sind und einen mittleren Durchmesser zwischen 5 und 100 nm, vorzugsweise zwischen 10 und 50 nm aufweisen, Gegenstand der Erfindung.

[0010] Unter den obigen Zusammensetzungen kann man insbesondere die nennen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie pro m^2 Kieselerde 0,01 mM bis 0,1 mM Vinylsilan der Formel (I) enthalten.

[0011] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind zeitlich stabil. In der Tat stellt man fest, dann man bei optimalen geeigneten Lagerungsbedingungen, d. h. vor Wärme und Licht geschützt, 6 Monate nach Herstellung des Produktes eine klare transparente und farblose Lösung hat.

[0012] Man stellt weder eine Sedimentation der Kieselerde noch eine Gelbildung, ausgehend von Kieselerde oder Silanen fest. Man stellt kein Auftreten des Schleier- oder Trübungsphänomens fest.

[0013] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind auch flüssig. Ihre Brookfield-Viskosität, bestimmt bei 20°C mit einem Brookfield RVT-Gerät mit 780 U/min, liegt unter 200 mPa·s. Sie sind außerdem quasi frei von Wasser und flüchtigen Lösungsmitteln. Auf das Gewicht bezogen, enthalten sie weniger als 1,5% und vorzugsweise höchstens 1,2% Wasser.

[0014] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind mit organischen Lösungsmitteln, die selbst mit TPGDA mischbar sind, mischbar. Sie können sogar mit TPGDA verdünnt werden, um, wenn es gewünscht wird, ihre Konzentration an Siliciumdioxid zu verringern.

[0015] Erfindungsgemäß können die Zusammensetzungen, wie sie oben definiert wurden, durch ein Verfahren hergestellt werden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man bei Umgebungstemperatur unter Rühren ein wässriges Sol aus saurer Kieselerde, das die Menge und den Grad an Kieselerde bzw. Siliciumdioxid enthält, wie sie gewünscht sind, die gewünschte Menge an Vinylsilan der Formel (I), die gewünschte Menge an TPGDA und Isopropylalkohol, IPA genannt, mischt, so dass die Menge an Vinylsilan der Formel (I) zwischen 0,01 mM und 0,1 mM pro m^2 Siliciumdioxid liegt, dass man das Gemisch einer Destillation unter reduziertem Druck und unter Rühren bei einer Temperatur unter 50°C bis zur Eliminierung des Wassers und der flüchtigen Lösungsmittel unterwirft, um eine Zusammensetzung gemäß der Erfindung zu erhalten.

[0016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch oben genannten Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhalten werden können durch Vermischen bei Umgebungstemperatur unter Rühren eines wässrigen Sols aus saurer Kieselerde bzw. saurem Siliciumdioxid, in dem die Kieselerde in Form einzelner Partikel mit einem mittleren Durchmesser zwischen 5 und 100 nm vorkommt, die untereinander nicht durch Siloxanbindungen verbunden sind, wobei das Sol die gewünschte Menge Dipropylenglykoldiacrylat und Isopropylalkohol, enthält, dann Destillieren des Gemisches unter reduziertem Druck und unter Rühren bei einer Temperatur unter 50°C bis zur Eliminierung des Wassers und der flüchtigen Lösungsmittel.

[0017] Die Siliciumdioxidpartikel verlieren nach Entfernung des Wassers und der flüchtigen Lösungsmittel ihren hydrophilen Charakter und können in TPGDA dispergiert werden. Die Stabilität der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist überraschend und ist für ihre Verwendung besonders vorteilhaft.

[0018] In der Tat ist es für die Industrie sehr interessant, Zusammensetzungen ohne Lösungsmittel, die zeitlich stabil bleiben, erhalten zu können. Dieses Ziel wurde erreicht, indem die Menge an Vinylsilan der Formel (I) als Funktion der verwendeten Menge an Siliciumdioxid und insbesondere der Oberfläche der Partikel des verwendeten kolloidalen Siliciumdioxids reguliert wurde.

[0019] Von der Anmelderin wurden Versuche mit anderen multifunktionellen Acrylmonomeren durchgeführt, allerdings waren die erhaltenen Zusammensetzungen zeitlich nicht stabil, denn sie zeigten zunächst ein Trübungsphänomen, dann nach einigen Wochen Gelbildung.

[0020] Erfindungsgemäß wird das wässrige Sol aus saurer Kieselerde während des Verfahrens durch Behandlung eines basischen, im Handel erhältlichen wässrigen Kieselerdesols, das einen pH von 8 bis 10 aufweist, nach fachbekannten Techniken hergestellt.

[0021] Diese wässrigen Sole aus Kieselerde sind im Handel verfügbar, sie werden insbesondere von der Anmelderin unter dem Namen KLEBOSOL® verkauft.

[0022] Die wässrigen Sole aus Kieselerde, die in der Erfindung verwendet werden, enthalten bis zu 60 Gew.-% Kieselerde in Form einzelner Partikel mit einem mittleren Durchmesser zwischen 5 und 100 nm, die untereinander nicht durch Siloxanbindungen verbunden sind, und haben einen pH zwischen 1 und 3, vorzugsweise von etwa 2. Es ist bekannt, dass die Mehrheit der Sole aus Kieselerde mit einzelnen, sphärischen Partikeln aus amorphem Siliciumdioxid, das nicht porös ist, gebildet werden, wobei das Innere der Partikel aus Kieselerde aus wasserfreier Kieselerde mit einer volumenbezogenen Masse von 2,2 g/cm^3 besteht (The Chemistry of Silica. R. K. Iler – Wiley Interscience 1979, S. 7).

[0023] Bei der Hypothese, nach der die Partikel aus amorpher Kieselerde mit einer auf das Volumen be-

zogenen Masse von 2,2 g/cm^3 bestehen, geht man davon aus, dass eine relativ einfache Beziehung zwischen dem Durchmesser (d), ausgedrückt in Nanometer, und der spezifischen Oberfläche (S), ausgedrückt in m^2 pro Gramm, besteht. Diese Relation ist:

$$S = \frac{2720}{d}$$

(The Chemistry of Silica. R. K. Iler – Wiley Interscience 1979, S. 465).

[0024] Gemäß der Erfindung sind die Vinylsilane der Formel (I) und TPGDA handelsübliche Produkte.

[0025] PTGDA wird insbesondere von Societe CRAY VALLEY unter der Marke SARTOMER® 306, von der Société UCB/RADCURE unter dem Namen TPGDA oder von der Société AKROS unter der Marke ACTILANE® 424 verkauft.

[0026] Vinyltrimethoxysilan und Vinyltriethoxysilan sind von der Firma HÜLS unter der Handelsbezeichnung Dynasilan VTMO bzw. Dynasilan VTEU und von der Société WITCO unter der Handelsbezeichnung SILQUEST A-171 bzw. SILQUEST A-151 im Handel.

[0027] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen insbesondere infolge ihrer erhöhten Konzentration an Siliciumdioxid, ihrer Fließfähigkeit, ihrer Transparenz und des Fehlens von Farbe und einer wasserartig-farblosen Farbe und ihrer Stabilität interessante Eigenschaften auf. Sie können leicht auf verschiedenen Typen der vorstehend beschriebenen Träger abgeschieden werden und durch einen Radikalmechanismus, der thermisch oder durch Strahlung (UV oder Elektronenstrahlen) gehärtet werden, was zur Bildung eines dünnen Films mit guter Haftung am Träger und guter Beständigkeit gegenüber Abrieb und Kratzern führt, was sie zur Herstellung von transparenten und farblosen Schutzüberzügen besonders nützlich macht.

[0028] Die Transparenz der Zusammensetzungen resultiert wahrscheinlich in erster Linie aus der sehr schwachen Differenz im Brechungsindex n zwischen dem Brechungsindex der Kieselerde (n = 1,46) und dem von TPGDA (N = 1,45).

[0029] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die Partikel aus Kieselerde mit einem Durchmesser zwischen 10 und 50 nm besitzen, sind somit besonders interessant, um auf transparenten Kunststoffen wie optischen Gläsern oder transparenten Kunststoffmaterialien, die in Gebäuden verwendbar sind, und auf anderen Substraten (nicht transparenten Kunststoffen, Glas, Holz, Metall) kratzfeste Lacke zu erhalten.

[0030] Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung. In diesen Beispielen werden die Wasserbestimmungen nach der Methode von Karl Fischer durchgeführt und der Gehalt an Kieselerde bzw. Siliciumdioxid wird durch Calcinieren einer Probe mit bekanntem Gewicht bei 1.000°C bestimmt.

Beispiel 1

[0031] Man mischt unter Rühren bei Umgebungstemperatur:

– 833 g eines Sols aus saurer Kieselerde, das frisch hergestellt wurde und 70 Gew.-% Wasser oder 583,1 g Wasser und 30 Gew.-% Kieselerde oder 249,9 g Kieselerde in Form einzelner Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 25 nm, die untereinander nicht durch Siloxanbindungen verbunden sind, enthält und das einen pH = 2 hat;
– 4182 g Isopropylalkohol oder 717 Gew.-%, bezogen auf das Wasser des wässrigen Sols aus Kieselerde,
– 442 g Dipropylenglykoldiacrylat oder 1,47 mol TPGDA,
– 109 g Vinyltrimethoxysilan oder 0,0273 mM Silan pro m^2 Kieselerde.

[0032] Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird dann einer Destillation unter reduziertem Druck bei etwa 115 mbar unterworfen, wobei die Temperatur des Außenbads bei etwa 42°C gehalten wird. Nach etwa 3 Stunden Destillation bringt man die Temperatur des Außenbades nach und nach auf 46 ± 1°C und den Druck auf 20 mbar und führt die Destillation während 30 min durch, dann beendet man die Druckreduzierung und kühlt das Reaktionsmedium auf Umgebungstemperatur.

[0033] Auf diese Weise erhält man eine klare, transparente, wasserartig-farblose Lösung, die 37 Gew.-% Kieselerde und 0,84% Wasser enthält und eine Brookfield-Viskosität von 100 mPa·s, bestimmt bei 20°C und einer Geschwindigkeit von 780 U/min aufweist.

[0034] Man stellt fest, dass man 6 Monate nach der Herstellung des Produktes unter geeigneten Lagerungsbedingungen, d. h. unter Ausschluss von Wärme und Licht, immer noch eine klare, durchsichtige, transparente, wasserartig-farblose und stabile Lösung hat, d. h. man stellt kein Phänomen der Schleierbildung oder Trübe (in Englisch: haze) fest, man hat immer noch eine homogene Lösung, selbst nach 6 Monaten Lagerung unter den vorstehend genannten Bedingungen.

Beispiel 2

[0035] Man vermischt unter Rühren bei Umgebungstemperatur:

– 833 g eines Sols aus saurer Kieselerde, das frisch hergestellt worden war und 70 Gew.-%

Wasser oder 583,1 g Wasser und 30 Gew.-% Kieselerde in Form einzelner Partikel oder 249,9 g Kieselerde mit einem mittleren Durchmesser von 25 nm, die untereinander nicht durch Siloxanbindungen verbunden sind, enthält und das einen pH = 2 aufweist;
– 4182 g Isopropylalkohol oder 717 Gew.-%, bezogen auf das Wasser des Sols aus wässriger Kieselerde;
– 442 g Dipropylenglykoldiacrylat oder 1,47 mol TPGDA;
– 218 g Vinyltrimethoxysilan oder 0,0546 mM Silan pro m^2 Kieselerde.

[0036] Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird wie in Beispiel 1 behandelt.

[0037] Auf diese Weise erhält man eine klare, durchsichtige, transparente, wasserartig-farblose und zeitliche stabile Lösung, die 43 Gew.-% Kieselerde und 0,43 Gew.-% Wasser enthält und eine Brookfield-Viskosität, bestimmt bei 20°C mit einer Geschwindigkeit von 780 U/min, von 90 mPa·s aufweist.

[0038] Man stellt wie in Beispiel 1 fest, dass man immer eine klare, durchsichtige, transparente, wasserartig-farblose und zeitlich stabile Lösung erhält, selbst nach 6 Monaten Lagerung unter geeigneten Bedingungen bei Ausschluss von Wärme und Licht.

Beispiel 3

[0039] Man mischt unter Rühren bei Umgebungstemperatur:
– 833 g eines Sols aus saurer Kieselerde, das frisch hergestellt worden war und 70 Gew.-% Wasser oder 583,1 g Wasser und 30 Gew.-% Kieselerde in Form von einzelnen Partikeln oder 249,9 g Kieselerde mit einem mittleren Durchmesser von 12 nm, die untereinander nicht durch Siloxanbindungen verbunden sind, enthält und einen pH = 2 aufweist,
– 4182 g Isopropylalkohol oder 717 Gew.-%, bezogen auf das wässrige Sol aus Kieselerde,
– 442 g Dipropylenglykoldiacrylat oder 1,47 mol TPGDA,
– 218 g Vinyltrimethoxysilan oder 0,0262 mM Silan pro m^2 Kieselerde.

[0040] Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird wie in Beispiel 1 behandelt.

[0041] Auf diese Weise erhält man eine klare, durchsichtige, transparente, wasserartig-farblose und zeitlich stabile Lösung, die 38 Gew.-% Kieselerde und 1,2 Gew.-% Wasser enthält und eine Brookfield-Viskosität von 90 mPa·s, bestimmt bei 20°C bei einer Geschwindigkeit von 780 U/min, enthält.

[0042] Man stellt wie in Beispiel 1 fest, dass man immer eine klare, durchsichtige, transparente, farblose und zeitlich stabile Lösung, selbst nach 6 Monaten Lagerung unter geeigneten Bedingungen unter Abschirmung vor Wärme und Licht, erhält.

Beispiel 4

[0043] Beispiel der Verwendung von erfindungsgemäßen Formulierungen für die Herstellung von transparenten und wasserartig-farblosen Beschichtungen, die abriebbeständig und kratzfest sind.

a) Zunächst stellt man die folgende Formulierung durch Mischen bei Umgebungstemperatur von 20°C her:
– 30 Gew.-Teile Organosol aus Kieselerde von Beispiel 1,
– 70 Gew.-Teile eines Amin-modifizierten Polyetheracrylat-Oligomers, z. B. das Oligomer CN 551 von Cray Valley,
– 3 Gew.-Teile eines Gemisches aus 1-Hydroxy-cyclohexylphenylketon und Benzophenon im Gewichtsverhältnis 1/1, z. B. Irgacure 500 von Ciba Geigy.

b) Man trägt das so erhaltene Gemisch auf einen Glasträger mit etwa 50 g/m^2 auf. Der so beschichtete Glasträger wird auf ein Förderband gelegt, das sich mit einer Geschwindigkeit von 25 m/min bewegt, wobei die Beschichtung durch Ultraviolettstrahlung bestrahlt wird, welche aus einer Fusion-Systems-Lampe mit einer Leistung von 120 W/cm kommt, bestrahlt wird.

c) Die Abriebbeständigkeit der so gehärteten Beschichtung wurde durch den Taber-Abriebtest mit zwei Schleifkörpern CS 17 und einem auf jede angewendeten Gewicht von 1000 g beurteilt. Nach 1000 Zyklen erhält man so einen Gewichtsverlust von 7 mg. Mit derselben Formulierung ohne Organosol aus Kieselerde gemäß Beispiel 1, unter denselben Arbeitsbedingungen, erhält man einen Gewichtsverlust von 30 mg. Man stellt somit eine Nettoverbesserung der Abriebbeständigkeit fest.

d) Mit dem qualitativen Test mit Stahlwolle beobachtet man eine sehr gute Verbesserung der Kratzbeständigkeit der Beschichtung, die das Organosol von Beispiel 1 enthält, im Vergleich zu der Beschichtung ohne Organosol.

Patentansprüche

1. Flüssige, transparente, wasserartig-farblose Silikoacryl-Zusammensetzungen, zeitlich stabil, thermisch oder durch Strahlung über radikalische Mechanismen polymerisierbar, enthaltend Kieselerde, ein Silan und ein multifunktionelles acrylisches Monomer, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie sehr wenig Wasser unter 1,5%) und flüchtige Lösungsmittel enthalten, daß die Kieselerde in Form einzelner Partikel mit mittlerem Durchmesser zwischen 5 und 100 nm vorliegt, die untereinander nicht durch Siloxanbindungen verbunden sind, daß das Silan ein Vinylsilan

der Formel (I) ist

$H_2C=CH\text{-}Si(OR)_3$ (I),

in der R ein Methyl- oder Ethyl-Rest ist, wobei das multifunktionelle Acrylmonomer Tripropylenglykol-Diacrylat, genannt TPGDA, ist, wobei die Menge des Vinylsilan der Formel (I) zwischen 0,01 Millimol und 0,1 Millimol pro m^2 benutzte Kieselerde beträgt.

2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 60 Gew.-% Kieselerde enthalten.

3. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 25 bis 35 Gew.-% Kieselerde enthalten.

4. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Kieselerde in der Form einzelner Partikel enthalten, die nicht durch Siloxanbindungen miteinander verbunden sind, und einen mittleren Durchmesser zwischen 10 und 50 nm aufweisen.

5. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhalten werden können durch Vermischen, bei Umgebungstemperatur unter Rühren, eines wäßrigen Sols aus saurer Kieselerde, in der die Kieselerde in Form einzelner Partikel mit mittlerem Durchmesser zwischen 5 und 100 nm vorkommt, die untereinander nicht durch Siloxanbindungen verbunden sind, wobei das Sol die Menge Vinylsilan der gewählten Formel (I) enthält, der gewünschten Menge Tripropylenglykol-Diacrylat und Isopropylalkohol, dann Destillieren des Gemisches unter reduziertem Druck und unter Rühren, bei einer Temperatur unter 50°C bis zur Abspaltung des Wassers und der flüchtigen Lösungsmittel.

6. Verfahren zum Herstellen einer Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Umgebungstemperatur unter Rühren ein wäßriges Sol aus saurer Kieselerde, der die Menge und den Grad der gewünschten Kieselerde enthält, die Menge Vinylsilan der gewählten Formel (I), die gewünschten Menge Tripropylenglykol-Diacrylat und Isopropylalkohol mischt, dann unter reduziertem Druck und unter Rühren dieses Gemisch bei einer Temperatur unter 50°C bis zur Abspaltung des Wassers und der flüchtigen Lösungsmittel destilliert.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige Kieselerdesol einen pH von 1 bis 3 aufweist.

8. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von transparenten und farblosen, abriebfesten Schutzbeschichtungen, die durch radikalische Polymerisation mittels Bestrahlung oder auf thermischem Weg erhalten werden.

9. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von kratzfestem, durchsichtigem und farblosem Firnis, der durch radikalartige Polymerisation mittels Bestrahlung oder auf thermischem Weg erhalten wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen