**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

**(51) Internationale Patentklassifikation** 6 :
**C09K 9/02, G02B 5/23**

**A1**

**(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/41326**

**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:** 19. August 1999 (19.08.99)

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP99/00920

**(22) Internationales Anmeldedatum:** 12. Februar 1999 (12.02.99)

**(30) Prioritätsdaten:**
198 05 977.9 13. Februar 1998 (13.02.98) DE

**(71) Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43a, D–66123 Saarbrücken (DE).

**(72) Erfinder; und**
**(75) Erfinder/Anmelder** *(nur für US)*: FRIES, Kira [DE/DE]; St. Ingberter Strasse 24, D–66583 Spiesen–Elversberg (DE). HOU, Lisong [CN/CN]; Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics Academia Sinica, P.O. Box 800–211, Shanghai 20 18 00 (CN). LINDENSTRUTH, Marion [DE/DE]; Alaunbergstrasse 10, D–66125 Saarbrücken (DE). MENNIG, Martin [DE/DE]; Mittelstrasse 5, D–66287 Quierschied (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D–66130 Saarbrücken–Güdingen (DE).

**(74) Anwalt:** BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D–80803 München (DE).

**(81) Bestimmungsstaaten:** AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht**
*Mit internationalem Recherchenbericht.*
*Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.*

**(54) Title:** PHOTOCHROMIC COATING COMPOUND AND SUBSTRATE COATED WITH SAME

**(54) Bezeichnung:** PHOTOCHROME BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG UND DAMIT BESCHICHTETE SUBSTRATE

**(57) Abstract**

The invention relates to a photochromic coating compound, the essential components of which are as follows: a) a silicon–containing precondensate, derived from at least one hydrolysable silane A with at least one hydrolysis–stable rest R having a functional group X which is able to enter into a thermally and/or photochemically induced polyaddition, polymerisation or polycondensation reaction, and possibly from one or more additional hydrolysable compounds of elements of the group Si, Al, Ti, Zr, Ta, Nb, Sn, Zn, W and Ge; b) at least one photochromic dye; and c) at least one stabiliser. When said coating compound is applied onto substrates such as transparent plastic and glass and hardened it yields a coating characterized especially by high photostability and good scratch–resistance.

**(57) Zusammenfassung**

Beschrieben wird eine photochrome Beschichtungszusammensetzung, welche als wesentliche Komponenten umfaßt: (a) ein Silicium–haltiges Vorkondensat, das abgeleitet ist von mindestens einem hydrolysierbaren Silan A mit mindestens einem hydrolysestabilen Rest R, der über eine funktionelle Gruppe X verfügt, die eine thermisch und/oder photochemisch induzierte Polyadditions–, Polymerisations– oder Polykondensationsreaktion eingehen kann, sowie gegebenenfalls von einer oder mehreren zusätzlichen hydrolysierbaren Verbindungen von Elementen aus der Gruppe Si, Al, Ti, Zr, Ta, Nb, Sn, Zn, W und Ge; (b) mindestens einen photochromen Farbstoff; und (c) mindestens einen Stabilisator. Wenn diese Beschichtungszusammensetzung auf Substrate, wie beispielsweise solche aus transparenten Kunststoffen und Glas, aufgebracht und gehärtet wird, liefert sie einen Überzug, der sich insbesondere durch eine hohe Lichtstabilität und gute Kratzfestigkeit auszeichnet.

*LEDIGLICH ZUR INFORMATION*

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **AL** | Albanien | **ES** | Spanien | **LS** | Lesotho | **SI** | Slowenien |
| **AM** | Armenien | **FI** | Finnland | **LT** | Litauen | **SK** | Slowakei |
| **AT** | Österreich | **FR** | Frankreich | **LU** | Luxemburg | **SN** | Senegal |
| **AU** | Australien | **GA** | Gabun | **LV** | Lettland | **SZ** | Swasiland |
| **AZ** | Aserbaidschan | **GB** | Vereinigtes Königreich | **MC** | Monaco | **TD** | Tschad |
| **BA** | Bosnien-Herzegowina | **GE** | Georgien | **MD** | Republik Moldau | **TG** | Togo |
| **BB** | Barbados | **GH** | Ghana | **MG** | Madagaskar | **TJ** | Tadschikistan |
| **BE** | Belgien | **GN** | Guinea | **MK** | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | **TM** | Turkmenistan |
| **BF** | Burkina Faso | **GR** | Griechenland | | | **TR** | Türkei |
| **BG** | Bulgarien | **HU** | Ungarn | **ML** | Mali | **TT** | Trinidad und Tobago |
| **BJ** | Benin | **IE** | Irland | **MN** | Mongolei | **UA** | Ukraine |
| **BR** | Brasilien | **IL** | Israel | **MR** | Mauretanien | **UG** | Uganda |
| **BY** | Belarus | **IS** | Island | **MW** | Malawi | **US** | Vereinigte Staaten von Amerika |
| **CA** | Kanada | **IT** | Italien | **MX** | Mexiko | | |
| **CF** | Zentralafrikanische Republik | **JP** | Japan | **NE** | Niger | **UZ** | Usbekistan |
| **CG** | Kongo | **KE** | Kenia | **NL** | Niederlande | **VN** | Vietnam |
| **CH** | Schweiz | **KG** | Kirgisistan | **NO** | Norwegen | **YU** | Jugoslawien |
| **CI** | Côte d'Ivoire | **KP** | Demokratische Volksrepublik Korea | **NZ** | Neuseeland | **ZW** | Zimbabwe |
| **CM** | Kamerun | | | **PL** | Polen | | |
| **CN** | China | **KR** | Republik Korea | **PT** | Portugal | | |
| **CU** | Kuba | **KZ** | Kasachstan | **RO** | Rumänien | | |
| **CZ** | Tschechische Republik | **LC** | St. Lucia | **RU** | Russische Föderation | | |
| **DE** | Deutschland | **LI** | Liechtenstein | **SD** | Sudan | | |
| **DK** | Dänemark | **LK** | Sri Lanka | **SE** | Schweden | | |
| **EE** | Estland | **LR** | Liberia | **SG** | Singapur | | |

# PHOTOCHROME BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG UND DAMIT BESCHICHTETE SUBSTRATE

Die vorliegende Erfindung betrifft photochrome Beschichtungszusammensetzungen und damit versehene Substrate. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung photochrome Beschichtungszusammensetzungen, die als wesentliche Komponenten ein Silicium-haltiges Vorkondensat, mindestens einen photochromen Farbstoff und mindestens einen Stabilisator (z.B. ein Antioxidationsmittel und/oder einen UV-Absorber) umfassen. Diese Beschichtungszusammensetzungen eignen sich insbesondere für das Versehen von Substraten aus (vorzugsweise transparenten) Kunststoffen und Mineralgläsern mit einem harten, kratzbeständigen Überzug mit photochromer Langzeitwirkung.

Photochrome Komponenten bzw. Bauelemente mit ausgezeichnetem photochromem Verhalten, insbesondere über lange Zeiträume hinweg, werden heute auf vielfältigen Gebieten eingesetzt, wobei das bekannteste das Gebiet der photochromen Brillengläser ist. Momentan werden diese photochromen Substrate hergestellt, indem man durch sehr komplizierte und teure Verfahren entsprechende Kunststoffe mit organischen photochromen Substanzen versieht. Allgemein sind derartige Verfahren nicht für die Verwendung in größerem Maßstab und auf vielfältigen Gebieten geeignet. Desweiteren beschreibt C. Sanchez in J. Mater. Chem. 7(1) (1997), 61-65, den Einbau von Spiropyranen und Spirooxazinen in organisch-anorganische Matrices aus Diethoxydimethylsilan/Zirkoniumpropoxid und Methyldiethoxysilan/Triethoxysilan, ohne jedoch die Lichtstabilität dieser Systeme zu untersuchen.

Erfindungsgemäß wurde nun gefunden, daß einfach und kostengünstig herstellbare photochrome Beschichtungszusammensetzungen auf der Basis von bestimmten Silicium-haltigen Vorkondensaten, photochromen Farbstoffen und Stabilisatoren sich dazu eignen, entsprechende Substrate mit einem bemerkenswert harten und kratzbeständigen Überzug zu versehen, der Langzeit-Photochromie zeigt. Derartige Beschichtungszusammensetzungen eignen sich für eine große Zahl von Anwendungen, wie beispielsweise photochrome Brillengläser, Gläser für Sonnenbrillen, Visiere und Skibrillen, aber auch für Verglasungen aller Art, insbesondere für

Dekorbedarf, Gebäude, Automobile und Flugzeuge, bei denen ein photochromer Effekt erwünscht ist (und die einer variierenden Bestrahlung mit (insbesondere Sonnen-)Licht ausgesetzt sind).

Dementsprechend stellt die vorliegende Erfindung eine photochrome Beschichtungszusammensetzung bereit, die als wesentliche Komponenten umfaßt:

(a) ein Silicium-haltiges Vorkondensat, abgeleitet von mindestens einem hydrolysierbaren Silan A mit mindestens einem hydrolysestabilen Rest R, der über eine funktionelle Gruppe X verfügt, die eine thermisch und/oder photochemisch induzierte (gegebenenfalls katalysierte) Polyadditions-, Polymerisations- oder Polykondensationsreaktion eingehen kann, sowie gegebenenfalls von einer oder mehreren zusätzlichen hydrolysierbaren Verbindungen von Elementen aus der Gruppe Si, Al, Ti, Zr, Ta, Nb, Sn, Zn, W und Ge;

(b) mindestens einen photochromen Farbstoff; und

(c) mindestens einen Stabilisator, vorzugsweise ausgewählt aus Antioxidationsmitteln und UV-Absorbern.

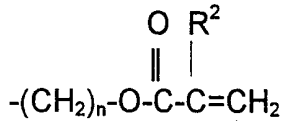
Das obige Silan A weist üblicherweise mindestens eine (und vorzugsweise eine einzige) Gruppe X auf, bei der es sich um eine Epoxy-, Mercapto- oder (Meth)acrylgruppe handelt.

Weiter wird es besonders bevorzugt, daß das Silan A aus Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel (I) ausgewählt ist:

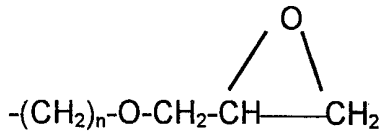
$$R^1_xSiR^3_{(3-x)}R \qquad (I)$$

worin die Reste $R^1$ gleich oder verschieden (vorzugsweise gleich) sind und ausgewählt sind aus Halogenatomen (insbesondere Cl und Br), (vorzugsweise $C_{1-4}$-)Alkoxygruppen und (vorzugsweise $C_{2-6}$-)Acylgruppen (besonders bevorzugt handelt es sich bei den Gruppen $R^1$ um Methoxy- oder Ethoxygruppen); die Reste $R^3$ einen (vorzugsweise unsubstituierten) Alkyl- oder Aryl-Rest (z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl und Phenyl) repräsentieren und x 1, 2 oder 3 (vorzugsweise 2 oder 3) ist.

Der oder die Reste R werden vorzugsweise ausgewählt aus solchen der folgenden allgemeinen Formeln (II) und (III):



(II)



(III)

worin $R^2$ für Wasserstoff oder Methyl steht und n eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 und insbesondere 3, ist. Der oder die Reste R können jedoch auch andere funktionelle Gruppen aufweisen und gegebenenfalls fluoriert sein.

Konkrete Beispiele für derartige Silane A sind 3-Glycidoxypropyltri(m)ethoxysilan und 3-(Meth)acryloxypropyltri(m)ethoxysilan.

Der photochrome Farbstoff (b) ist vorzugsweise ein solcher aus der Gruppe der Spirooxazine, Spiropyrane, Naphthopyrane (Chromene), Fulgide und Dihydroindolizine. Besonders bevorzugt werden photochrome Farbstoffe aus der Gruppe der Spirooxazine und Naphthopyrane.

Als in der vorliegenden Beschichtungszusammensetzung als Komponente (c) einsetzbare Stabilisatoren eignen sich alle Verbindungen, die in der Lage sind, den bzw. die photochromen Farbstoffe (b) in geeigneter Weise vor dem Angriff (z.B. Zersetzung) durch Strahlung (insbesondere UV-Strahlung) und/oder (aggressive) chemische Substanzen (Sauerstoff, Ozon, freie Radikale usw.) zu schützen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind Antioxidationsmittel und UV-Absorber.

Die in der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung als Stabilisatoren verwendbaren Antioxidationsmittel umfassen die dem Fachmann als Antioxidationsmittel bekannten Verbindungen. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäß eingesetzte Antioxidationsmittel jedoch aus der Gruppe der mit sterisch hindernden Gruppen substituierten Phenole, Hydrochinone, Brenzkatechine und aromatischen Amine und der organischen Phosphite und Phosphonate ausgewählt. Der Ausdruck "Phenol" soll hierbei nicht nur die einkernigen Phenole, sondern auch die

zweikernigen (Bisphenole), dreikernigen (Trisphenole) und mehrkernigen sowie die Naphthole einschließen.

Die in der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung als Stabilisatoren einsetzbaren UV-Absorber schließen die dem Fachmann als UV-Absorber bekannten Verbindungen ein. Bevorzugte UV-Absorber umfassen Derivate des Benzophenons, dessen Substituenten (z.B. Hydroxy- und/oder Alkoxygruppen) sich vorzugsweise in 2- und/oder 4-Stellung befinden; substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenyl-substituierte Acrylate (Zimtsäure-Derivate) und Salicylate.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte UV-Absorber sind Naturstoffe wie 3-(5-Imidazolyl)acrylsäure (Urocansäure) und Ergosterol.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung neben den obigen wesentlichen Komponenten (a), (b) und (c) auch nanoskalige Teilchen, die vorzugsweise aus der Gruppe der Oxide, Nitride, Carbide, Silicide, Boride und Carbonitride von Al, Si, Ti, Zr, Hf, W, Ga, Nb, Ta, Sn, Zn und Ge ausgewählt sind. Unter "nanoskaligen Teilchen" werden im vorliegenden Zusammenhang Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von nicht mehr als 200 nm, vorzugsweise nicht mehr als 100 nm und besonders bevorzugt nicht mehr als 50 nm (z.B. bis zu 30 nm), verstanden. Die Nanopartikel können auch in oberflächenmodifizierter Form eingesetzt werden, um eine Agglomeration der Partikel zu vermeiden. Die Oberflächenmodifizierung erfolgt hierbei z.B. mit Epoxy-, Amino-, Mercapto- oder (Meth)acrylat-funktionellen Silanen; siehe z.B. DE-A-195 40 623.

Besonders bevorzugte nanoskalige Teilchen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind solche aus $SiO_2$ (z.B. Kieselsole).

Derartige nanoskalige Teilchen werden, wenn überhaupt, vorzugsweise in Mengen von 2 bis 100 Gewichts-% des eingesetzten Vorkondensats (a) verwendet, wobei ein Anteil von 5 bis 50 Gewichts-% noch bevorzugter ist.

Vorzugsweise sind die Komponenten (a), (b) und (c) der vorliegenden Beschichtungszusammensetzung bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Komponenten in solchen Mengen anwesend, daß die Komponente (b) 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gewichts-% ausmacht und die Komponente (c) 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gewichts-% ausmacht.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung detailliert und unter Bezugnahme auf bevorzugte Ausführungsformen derselben näher erläutert.

Wie bereits oben erwähnt, ist das in der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung einzusetzende Silicium-haltige Vorkondensat vorzugsweise von mindestens einem hydrolysierbaren Silan A mit Epoxy-, Mercapto- oder (Meth)acrylatgruppe X abgeleitet.

Die Formulierung auf Epoxy-Basis umfaßt ein von einem Silan A mit Epoxygruppe X abgeleitetes Vorkondensat sowie gegebenenfalls eine oder mehrere andere Komponenten, die vorzugsweise ausgewählt sind aus rein organischen Verbindungen mit Epoxygruppe (vorzugsweise mit zwei oder mehr Epoxygruppen), zusätzlichen organischen Verbindungen, die über funktionelle Gruppen verfügen, die mit Epoxygruppen reaktiv sind, hydrolysierbaren Silanen mit Alkyl- oder fluorierten Alkylgruppen, zusätzlichen Metallalkoxiden, den oben erwähnten nanoskaligen Teilchen, Spacern und Vernetzungsmitteln. Gegebenenfalls wird der Beschichtungsformulierung auch ein Tensid zugesetzt.

Das am meisten bevorzugte Silan A auf Epoxy-Basis ist 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan. Konkrete Beispiele für andere bevorzugte Silane mit Epoxygruppe sind 3-Glycidoxypropylmethyldiethoxysilan, 3-Glycidoxypropyldimethylethoxysilan, 3-Glycidoxypropyldimethylmethoxysilan, 3-Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan, 3,4-Epoxybutyltrimethoxysilan und 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan.

Bevorzugte Beispiele für die oben erwähnten rein organischen Verbindungen mit Epoxygruppe sind Bisphenol A-Diglycidylether, 2,2-Bis(4-(2,3-epoxypropoxy)cyclohexyl)propan, 1,4-Butandioldiglycidylether, 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxy-

cyclohexancarboxylat, 4-Epoxyethyl-1,2-epoxycyclohexan, Ethylenglycoldiglycidylether, Triglycidylglycerin, Cresylglycidylether, Neopentylglycoldiglycidylether, 1-(2,3-Epoxypropoxy)-4-[N,N-bis(2,3-epoxypropyl)amino]benzol, Bis(4-[N,N-bis(2,3-epoxypropyl)amino]phenyl)methan, Triglycidylisocyanurat, Phenylglycidylether, 5,5-Dimethyl-1,3-bis(2,3-epoxypropyl)-2,4-imidazolidindion, Heptafluorpropyl-1,3-bis[2-(2,3-epoxypropoxy)hexafluor-2-propyl]benzol, 2-(3,4-Epoxycyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy)cyclohexan-meta-dioxan, Styroloxid, Butadiendioxid, Divinylbenzoldioxid, Diglycidylether, Poly(propylenglycol)bis(2,3-epoxypropylether), Bis(3,4-epoxycyclohexyl)adipat, 3-Bis[(2,3-epoxypropoxymethyl)methoxy]-1,2-propandiol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan-bis(2,3-epoxypropylether) und Hexahydrophthalsäurediglycidylether. Besonders bevorzugte Verbindungen aus der genannten Gruppe sind cycloaliphatische oder aliphatische Verbindungen wie 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat oder Bis(3,4-epoxycyclohexyl)adipat. Diese Verbindungen werden insbesondere auf Grund ihrer im Vergleich zu aromatischen Verbindungen verbesserten UV-Stabilität bevorzugt.

Organische Verbindungen, wie beispielsweise Phenole, können in die Beschichtungszusammensetzung als Spacer eingeführt werden. Die zu diesem Zweck am häufigsten eingesetzten Verbindungen sind Bisphenol A, (4-Hydroxyphenyl)adamantan, Hexafluorbisphenol A, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)perfluorpropan, 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluorenon, 1,2-Bis-3-(hydroxyphenoxy)ethan, 4,4'-Hydroxyoctafluorbiphenyl und Tetraphenolethan.

Für die Modifizierung mit Alkyl-substituierten Alkoxysilanen können beispielsweise die folgenden Verbindungen eingesetzt werden: Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetra-n-butoxysilan, Cyclohexyltrimethoxysilan, Cyclopentyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Phenylethyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, n-Propyltrimethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Diisopropyldimethoxysilan, Phenylmethyldimethoxysilan, Phenylethyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Phenylmethyldiethoxysilan und Phenyldimethylethoxysilan.

Fluorierte Silane werden insbesondere dann in die Beschichtungszusammensetzung eingeführt, wenn eine niedrige Oberflächenenergie der Beschichtung gewünscht ist, die zu schmutz- und wasserabweisenden Eigenschaften führt. Beispiele für zu diesem Zweck geeignete Silane sind solche, die über direkt an Silicium gebundene fluorierte Alkyl-Reste mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen verfügen, wobei die Kohlenstoffatome in α- und ß-Stellung zum Silicium vorzugsweise keine Fluoratome tragen, z.B. (Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)methyldiethoxysilan, (Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)triethoxysilan, (Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)-methyldiethoxysilan und (Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)triethoxysilan.

Beispiele für andere hydrolysierbare Verbindungen, die zur Herstellung des Silicium-haltigen Vorkondensats (a) herangezogen werden können, sind insbesondere die Alkoxide (vorzugsweise mit $C_{1-4}$-Alkoxygruppen) von Aluminium, Titan, Zirkonium, Tantal, Niob, Zinn, Zink, Wolfram und Germanium. Konkrete Beispiele für derartige Verbindungen sind Aluminium-sek.-butylat, Titanisopropoxid, Titanpropoxid, Titan-butoxid, Zirkoniumisopropoxid, Zirkoniumpropoxid, Zirkoniumbutoxid, Zirkonium-ethoxid, Tantalethoxid, Tantalbutoxid, Niobethoxid, Niobbutoxid, Zinn-t-butoxid, Wolfram(VI)ethoxid, Germaniumethoxid, Germaniumisopropoxid und Di-sek.-butoxy-aluminotriethoxysilan.

Insbesondere bei den reaktionsfähigeren Alkoxiden (z.B. von Al, Ti, Zr usw.) kann es sich empfehlen, diese in komplexierter Form einzusetzen, wobei Beispiele für geeignete Komplexierungsmittel zum Beispiel ungesättigte Carbonsäuren und ß-Dicarbonyl-Verbindungen, wie z.B. Methacrylsäure, Acetylaceton und Acetessig-säureethylester, sind.

Die bereits oben erwähnte Einarbeitung von nanoskaligen anorganischen Teilchen in die Beschichtungszusammensetzung führt zu einer verbesserten Kratzfestigkeit und Stabilität des resultierenden Überzuges und erlaubt auch die Herstellung dickerer Überzüge. Zusätzlich kann auf diese Weise der Brechungsindex des Überzuges eingestellt werden. Beispiele für erfindungsgemäß geeignete nanoskalige Teilchen sind solche aus $SiO_2$, $ZrO_2$, $TiO_2$, $HfO_2$, $GeO_2$, $Nb_2O_5$, $Ta_2O_5$, $SnO_2$, $Al_2O_3$, ZnO und $GeO_2$, wobei solche aus $SiO_2$ besonders bevorzugt werden.

Die Überzüge auf Epoxy-Basis werden vorzugsweise thermisch gehärtet. Für diesen Zweck geeignete Vernetzungsmittel sind insbesondere Imidazole, Amine und Säureanhydride. Wenn Imidazole als Vernetzungsmittel eingesetzt werden sollen, ist 1-Methylimidazol besonders bevorzugt. Andere bevorzugte Beispiele für Imidazol-Vernetzungsmittel sind 2-Methylimidazol und 2-Phenylimidazol. Beispiele für Vernetzungsmittel aus der Gruppe der primären, sekundären und tertiären Amine sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,6-Diaminohexan, 1,6-Bis(dimethylamino)hexan, Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N",N"-Pentamethyldiethylentriamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Cyclohexan-1,2-diamin, 2-(Aminomethyl)-3,3,5-trimethylcyclopentylamin, 4,4'-Diaminocyclohexylmethan, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan, 1,8-Diamino-p-menthan, 3-(Aminoethyl)-3,3,5-trimethylcyclohexylamin (Isophorondiamin), Piperazin, Piperidin, Urotropin, Bis(4-aminophenyl)methan und Bis(4-aminophenyl)sulfon. Die als Vernetzungsmittel eingesetzten Amine können auch mit Silanen funktionalisiert sein. Beispiele hierfür sind N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, Aminopropyltrimethoxysilan und Aminopropyltriethoxysilan. Zusätzlich können Bortrifluorid-Addukte von Aminen, wie beispielsweise $BF_3$-Ethylamin, eingesetzt werden. Weiter kann die Vernetzung und Härtung mit Hilfe von Säureanhydriden (vorzugsweise in Kombination mit tertiären Aminen) wie Methylbicyclo[2.2.1]hepten-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Hexahydronaphthalindicarbonsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid bewerkstelligt werden.

Wie oben erwähnt, kann der Beschichtungsformulierung auch ein Tensid zugesetzt werden. Dies verhindert die Aggregation der Farbstoff-Moleküle im Überzug. Weiter können der Beschichtungszusammensetzung selbstverständlich auch organische Lösungsmittel zugesetzt werden, um deren Viskosität den Anforderungen des eingesetzten Beschichtungsverfahrens (z.B. Tauchen, Sprühen, Streichen, Schleudern usw.) anzupassen.

Eine weitere bevorzugte Beschichtungszusammensetzung ist eine solche auf Acrylat- bzw. Methacrylat-Basis, d.h. eine solche, die ein Vorkondensat auf der Basis eines Silans A mit einer (Meth)acrylatgruppe X enthält. Eine derartige

Beschichtungszusammensetzung kann unter Verwendung derselben zusätzlichen Materialien hergestellt werden, wie sie bereits oben in Verbindung mit der Beschichtungszusammensetzung auf Epoxy-Basis beschrieben worden sind.

Konkrete (und bevorzugte) Beispiele für Silane A mit (Meth)acrylatgruppe X sind 3-(Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan, 3-(Meth)acryloxypropylmethyldimethoxysilan, 2-(Meth)acryloxyethyltrimethoxysilan und 2-(Meth)acryloxyethylmethyldimethoxysilan. Unter diesen wird 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan besonders bevorzugt.

Beispiele für im Falle von Beschichtungszusammensetzungen auf (Meth)acrylat-Basis als Spacer verwendbare Komponenten sind Bisphenol A-Bisacrylat, Bisphenol A-Bismethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldiacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, 2,2,3,3-Tetrafluor-1,4-butandioldiacrylat und -dimethacrylat, 1,1,5,5-Tetrahydroperfluorpentyl-1,5-diacrylat und -dimethacrylat, Hexafluorbisphenol A-Diacrylat und -Dimethacrylat, Octafluorhexandiol-1,6-diacrylat und -dimethacrylat, 1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)tetrakis(trimethylsiloxy)disiloxan, 1,3-Bis(3-acryloxypropyl)tetrakis(trimethylsiloxy)disiloxan, 1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(3-acryloxypropyl)tetramethyldisiloxan.

Die Beschichtungszusammensetzungen auf (Meth)acrylat-Basis werden vorzugsweise mit Hilfe von thermischen Katalysatoren gehärtet. Beispiele hierfür sind die herkömmlichen thermischen Polymerisationsinitiatoren, wie beispielsweise Azobisisobutyronitril, Diacylperoxide (z.B. Dibenzoylperoxid und Dilauroylperoxid), Peroxodicarbonate, Alkylperester, Perketale, Alkyl- oder Arylperoxide, Ketonperoxide und Hydroperoxide.

Die Komponente (a) der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung kann beispielsweise erhalten werden durch ein Verfahren, wie es beispielsweise in "Journal of Sol-Gel Science and Technology" (1994), Band 2, S. 635 - 639 beschrieben ist.

Die vorzugsweise eingesetzten nanoskaligen Teilchen können in Form von redispergierbaren Pulvern oder in Form von kolloidalen Suspensionen sowie in oberflächenmodifizierter Form zugesetzt werden.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß die Schaltkinetik der Umwandlung vom farblosen Zustand in den farbigen Zustand der photochromen Materialien über die Konzentration des Vernetzungsmittels und/oder durch Variation des verwendeten Typs von Vernetzungsmittel bzw. Spacer gesteuert (in der Regel: verlangsamt) werden kann.

Um eine wirksame Verzögerung der Schaltkinetik zu erreichen, werden gewöhnlich 1 bis 50 Mol%, vorzugsweise 10 bis 30 Mol%, Vernetzungsmittel pro funktionelle Gruppe der Netzwerk-bildenden Komponenten und Spacer eingesetzt.

Alternativ zur oder in Kombination mit der Vernetzungsmittel-Konzentration läßt sich die Schaltkinetik der photochromen Farbstoffe in der Matrix durch Variation des Typs von Vernetzungsmittel und/oder Spacerart (polar) einstellen. Hierbei erzielt man im Vergleich zur Kinetik in ethanolischer Lösung eine stufenlose Einstellung bis hin zu vielfachen Werten.

Unter polaren Spacern werden hierbei organische Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (Epoxy, (Meth)acryl, Mercapto, Vinyl, etc.) an den Molekülenden verstanden, die aufgrund des Einbaus von aromatischen oder heteroaromatischen Gruppen (wie Phenyl, Benzyl, etc.) und Heteroatomen (wie O, S, N, etc.) polare Eigenschaften besitzen und eine polare Wechselwirkung mit den Photosubstanzen eingehen können.

Die polaren Spacer werden gewöhnlich in einem Molverhältnis zu den Netzwerk-bildenden Komponenten bis zu 3:1, vorzugsweise bis zu 1:1, eingesetzt.

Beispiele für oben erwähnten polaren Spacer sind:

a) auf Epoxidbasis:

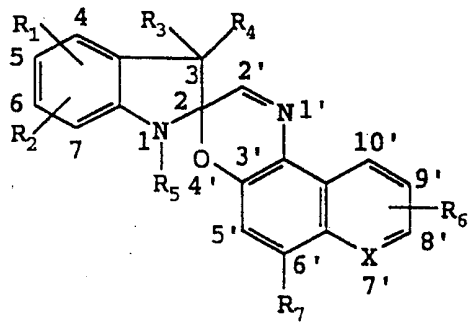
Poly(phenylglycidylether)-co-formaldehyd, Adipinsäure-bis-(3,4-epoxycyclohexyl-methylester), 3-[Bis-(2,3-epoxypropoxymethyl)-methoxy]-1,2-propandiol, 4,4-Methylen-bis-(N,N-diglycidylanilin), Bisphenol A-diglycidylether, N,N-Bis-(2,3-epoxypropyl)-4-(2,3-epoxypropoxy)-anilin, 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure-(3,4-epoxycyclohexylmethylester), Glycerin-propoxylat-triglycidylether, Hexahydrophthalsäure-diglycidylester, Isocyanursäuretris-(2,3-epoxypropyl)-ester, Poly-(propylenglykol)-bis-(2,3-epoxypropylether), 4,4'-Bis(2,3-epoxypropoxy)biphenyl

b) auf Methacryl- und Acryl-Basis:

Bisphenol A -dimethacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, 1,3-Diisopropenylbenzol, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Triallyl 1,3,5-Benzoltricarboxylat, 4,4'-Isopropylidendiphenoldimethacrylat, 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-Triazin, 1,3-Diallylurea, N,N'-Methylenbisacrylamid, N,N'-Ethylenbisacrylamid, N,N'-(1,2-Dihydroxyethylen)-bisacrylamid, (+)-N,N'-Diallyltartardiamid, Methacrylanhydrid, Tetraethylen-glycol-diacrylat, Pentaerythritol-triacrylat, Diethyldiallylmalonat, Ethylen-diacrylat, Tripropylen-glycol-diacrylat, Ethylen-glycol-dimethacrylat, Triethylen-glycol-dimethacrylat, 1,4-Butandiol-dimethacrylat, 1,6-Hexandiol-diacrylat, 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol-trimethacrylat, Allylmethacrylat, Diallylcarbonat, Diallylsuccinat, Diallylpyrocarbonat,

Die bevorzugten photochromen Verbindungen (b), die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind photochrome Verbindungen, die zur Klasse der Spirooxazine oder Naphthopyrane (Chromene) gehören.

Beispiele für besonders bevorzugte photochrome Verbindungen, die der Klasse der Spirooxazine angehören, sind diejenigen mit der folgenden allgemeinen Formel (IV):



(IV)

worin

$R_1$ und $R_2$, gleich oder verschieden voneinander, für Wasserstoff, Halogen (z.B. Chlor, Brom oder Fluor), $C_{1-5}$-Alkoxy, Nitro, Cyano und lineares oder verzweigtes $C_{1-5}$-Alkyl (gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe der Halogenatome wie Chlor, Brom und Fluor, $C_{1-5}$-Alkoxy-, $C_{1-5}$-Alkylthio-, $C_{1-5}$-Carboxyalkyl- und Cyanogruppen substituiert) stehen; und

$R_1$ und $R_2$ an irgendeine der 4-, 5-, 6- und 7-Stellungen der Indolin-Einheit geknüpft sein können;

$R_3$ und $R_4$ unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte $C_{1-5}$-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe stehen; oder

$R_3$ und $R_4$ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie geknüpft sind, eine $C_{4-8}$-Cycloalkylgruppe bilden können;

$R_5$ eine Phenylgruppe, Benzylgruppe oder Allylgruppe oder eine lineare oder verzweigte $C_{1-5}$-Alkylgruppe darstellt, die gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen (z.B. Chlor, Brom und Fluor) und/oder einer oder mehreren $C_{1-5}$-Alkoxygruppen, $C_{1-5}$-Alkylthiogruppen, $C_{1-5}$-Carboxyalkylgruppen oder Cyanogruppen substituiert sein kann;

$R_6$ ein Wasserstoffatom, Halogenatom (wie z.B. Chlor, Brom oder Fluor) oder eine Gruppe repräsentiert, die ausgewählt ist aus: $C_{1-5}$-Alkoxygruppen, $C_{1-5}$-Alkylthiogruppen, $C_{1-5}$-Carboxyalkylgruppen, Nitrogruppen und Cyanogruppen; und linearen oder verzweigten $C_{1-5}$-Alkylgruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können mit einem oder mehreren Halogenatomen, wie beispielsweise Chlor, Brom und Fluor, und/oder einer oder mehreren $C_{1-5}$-Alkoxygruppen, $C_{1-5}$-Alkylthiogruppen, $C_{1-5}$-Carboxyalkylgruppen und Cyanogruppen; oder

$R_6$ einen kondensierten aromatischen oder heterocyclischen Ring darstellt; und

$R_6$ sich in irgendeiner der 7'-, 8'-, 9'- und 10'-Stellungen des Naphthalin-Restes befinden kann, wenn es von Wasserstoff oder einem kondensierten aromatischen oder heterocyclischen Ring verschieden ist;

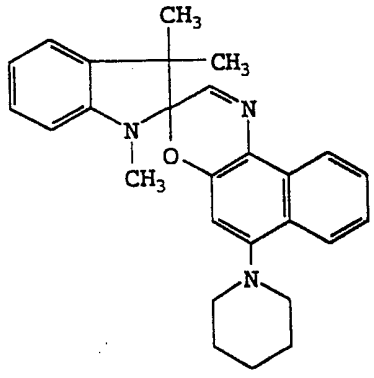
$R_7$ für Wasserstoff oder eine Gruppe $-NR_8R_9$ steht, in welcher $R_8$ und $R_9$ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine lineare oder verzweigte $C_{1-5}$-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe repräsentieren; oder $R_8$ und $R_9$ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie geknüpft sind, eine monocyclische

oder polycyclische Struktur mit 5 bis 12 Gliedern, die gegebenenfalls ein weiteres aus Stickstoff und Sauerstoff ausgewähltes Heteroatom enthält, bilden; und
X für CH oder N steht.

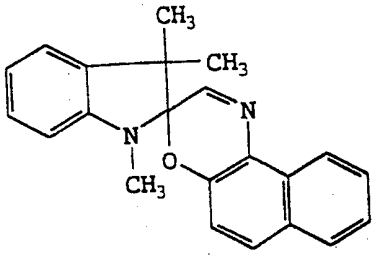
Bevorzugte photochrome Verbindungen aus der Klasse der Spirooxazine, die sich zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung eignen, sind diejenigen mit den folgenden Substituenten in der allgemeinen Formel (IV):

$R_1$ und $R_2$ stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe;
$R_3$ und $R_4$ stehen beide für eine Methylgruppe oder repräsentieren zusammengenommen eine Cyclohexylgruppe;
$R_5$ ist eine Methylgruppe;
$R_7$ steht für ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe $-NR_8R_9$, worin $R_8$ und $R_9$ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie geknüpft sind, einen Piperidyl-, Morpholyl-, Pyrrolidyl- oder Hexamethylenamin-Ring bilden;
$R_6$ bedeutet ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe oder eine Oxomethyl-, Oxoethyl- oder Oxophenylgruppe; und
X repräsentiert CH.

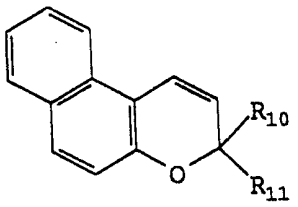
Konkrete Beispiele für Verbindungen der obigen Formel (IV) sind 1,3,3-Trimethyl-6'-piperidino-spiro-[indolino-2,3-(3H)-naphtho-(2,1-b)-(1,4)-oxazin], das unter der Handelsbezeichnung Variacrol Red PNO von Great Lakes Chemical Italia S.r.l. erhältlich ist und die folgende Formel aufweist:




sowie 1,3,3-Trimethyl-spiro-[indolino-2,3-(3H)-naphtho-(2,1-b)-(1,4)-oxazin], das unter der Handelsbezeichnung Variacrol Blue A von Great Lakes Chemical Italia S.r.l. erhältlich ist und die folgende Formel aufweist:



Beispiele für photochrome Verbindungen, die zur Klasse der Chromene (Naphthopyrane) gehören und für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nützlich sind, sind diejenigen mit der folgenden allgemeinen Formel (V):



(V)

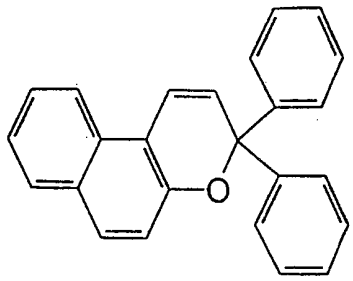
worin

$R_{10}$ und $R_{11}$ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine lineare oder verzweigte $C_{1-5}$-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, die mit 1 bis 5 Halogenatomen (z.B. Fluor, Chlor oder Brom) substituiert sein kann, oder eine Cyclopropylgruppe stehen; oder $R_{10}$ und $R_{11}$ zusammengenommen eine alicyclische $C_5$- oder $C_6$-Gruppe oder eine Adamantylgruppe darstellen.

Bevorzugte photochrome Verbindungen aus der obigen Klasse der Chromene sind diejenigen der allgemeinen Formel (V), in welcher $R_{10}$ und $R_{11}$ für eine unsubstituierte Phenylgruppe stehen.

Ein konkretes Beispiel für eine photochrome Verbindung aus der Klasse der Chromene mit der obigen Formel (V) ist 2,2-Diphenyl-5,6-benzo-(2)-chromen, das

unter der Handelsbezeichnung Variacrol Photo L von Great Lakes Chemical Italia S.r.l. erhältlich ist und die folgende Formel aufweist:



Erfindungsgemäß als Stabilisatoren einsetzbare Antioxidationsmittel und UV-Absorber wurden bereits oben erwähnt. Konkrete Beispiele hierfür sind 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methan (BDPM), Tetrafluorhydrochinon, Ergosterol und Urocansäure sowie (gegebenenfalls) substituierte Triphenylphosphite (z.B. Trinonylphenylphosphit (TNPP)).

Selbstverständlich können auch andere Stabilisatoren je nach den konkreten Gegebenheiten zu besonders wünschenswerten Ergebnissen führen. Beispiele für derartige Stabilisatoren sind N,N'-disubstituierte p-Phenylendiamine, Diphenylamin-Derivate, Aminophenol-Derivate, Phenyl-benzyl-harnstoffe, Aldehyd-Amin-Kondensationsprodukte (z.B. Heterocyclen), Keton-Amin-Kondensationsprodukte (z.B. Heterocyclen), Schwefel-Verbindungen wie Mercaptane (Alkylmercaptane, Mercaptobenzimidazol), Thioether (Thiobisphenole, Thiobisalkancarbonsäureester), Disulfide (z.B. Dialkylsulfide), Dithiocarbamate, Derivate der Dithiophosphorsäure, Thiobisphenole, Schwefel-haltige Amine, Tocopherol, Octyl- und Dodecylgallat, Ascorbinsäure, Milchsäure, Citronensäure und Weinsäure sowie deren Salze und dergleichen.

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen photochromen Beschichtungszusammensetzung soll im folgenden an einem konkreten Beispiel unter Verwendung von 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan als Silan A veranschaulicht werden.

Die Herstellung beginnt mit einer 2-stündigen Vorhydrolyse des 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilans (GPTMS) mit verdünnter Salzsäure bei Raumtemperatur. Unter

Rühren bei Raumtemperatur wird eine Lösung von Bisphenol A in Ethylalkohol dem vorhydrolysierten GPTMS zugesetzt, worauf 1-Methylimidazol dazugegeben wird. Darauf wird noch 1 Stunde weiter bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe der photochromen Verbindung, des Stabilisators und eines Tensids, um eine bessere Dispergierung der photochromen Verbindung zu erzielen, wird weitere 30 Minuten lang gerührt, was zu einer Lösung führt, die sich für die Beschichtung von Gegenständen aus Kunststoffen und Glas eignet.

Wenn organische Epoxy-Verbindungen, andere Silan-Verbindungen, Alkoxide von von Silicium verschiedenen Elementen und/oder anorganische nanoskalige Teilchen und dergleichen zusätzlich in die Beschichtungszusammensetzung eingeführt werden sollen, werden gegebenenfalls modifizierte Syntheseverfahren eingesetzt. Zum Beispiel können zusätzliche Silan-Komponenten mit Ausnahme von Fluoralkylsilan-Verbindungen zusammen mit den Silanen auf Epoxy-Basis einer Vorhydrolyse unterzogen werden. Danach können zusätzliche Epoxide, wie Bis(3,4-epoxycyclohexyl)adipat oder 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat, und von Bisphenol A verschiedene organische Verbindungen zugesetzt werden. Wenn der Beschichtungszusammensetzung Trialkoxysilane mit fluorierter Alkylgruppe einverleibt werden sollen, werden diese Silane vorzugsweise zugegeben, nachdem die anderen Silan-Komponenten vorhydrolysiert worden sind. Dadurch bilden sich zwei Phasen. Darauf wird die Wassermenge zugegeben, die für die halbstöchiometrische Hydrolyse der fluorierten Alkoxysilane erforderlich ist, und die Mischung wird zumindest solange gerührt, bis sie nur noch eine Phase zeigt. Dieses Verfahren stellt eine homogene Verteilung des fluorierten Silans sicher und ist vor allem deshalb zu empfehlen, da fluorierte Alkoxysilane in der Regel schneller als die anderen eingesetzten Silan-Komponenten hydrolysieren. Gegebenenfalls können der Beschichtungszusammensetzung Alkoxide von anderen Elementen zugesetzt werden. Im Falle der Alkoxide, die schneller hydrolysieren als vergleichbare Silicium-Verbindungen, werden diese vorzugsweise in Form von komplexierten Vorstufen eingesetzt, um eine Ausfällung der entsprechenden Oxide während der Hydrolyse zu verhindern. Wie bereits oben erwähnt, sind für diesen Zweck geeignete Komplexierungsmittel beispielsweise Methacrylsäure, Acetylaceton und Acetessigsäureethylester.

Nanoskalige Teilchen, wie beispielsweise die oben erwähnten, können der Beschichtungszusammensetzung zugegeben werden, um dem Überzug zusätzliche Härte zu verleihen. Um eine Agglomeration der Teilchen im Beschichtungssol zu verhindern, werden die Oberflächen der Teilchen vorzugsweise mit geeigneten Stabilisatoren modifiziert. Bevorzugt werden solche nanoskaligen Teilchen in die Beschichtungszusammensetzung eingeführt, die im Handel in Form von redispergierbaren Pulvern oder kolloidalen Lösungen in Alkoholen erhältlich sind. Besonders nützlich für die Ziele der vorliegenden Erfindung sind $SiO_2$-Teilchen in Methanol und Isopropanol, die im Handel von Nissan Chemical erhältlich sind (MA-ST, IPA-ST). Die nanoskaligen Teilchen werden der Beschichtungszusammensetzung vorzugsweise nach der Vorhydrolyse des Silans A zugesetzt. Das alkoholische $SiO_2$-Sol, dem ein zusätzlicher Sol-Stabilisator (z.B. Tetrahexylammoniumhydroxid) zugesetzt wurde, wird mit dem vorhydrolysierten Epoxysilan vermischt und das Lösungsmittel wird darauf im Vakuum ganz oder teilweise abgezogen. Vorzugsweise geht man so vor, daß zunächst separat eine Mischung von nanoskaligen Teilchen in Silan A (z.B. auf Epoxy-Basis) hergestellt wird und dann die geeignete Menge der nanoskaligen Teilchen in dieser Form der bzw. den vorhydrolysierten Silan-Komponente(n) der Beschichtungszusammensetzung zugesetzt wird.

Die auf die Substrate aufgebrachten Beschichtungszusammensetzungen können durch eine Vielzahl von möglichen Härtungsmitteln, wie sie bereits oben angegeben wurden, gehärtet werden. Im Falle der Epoxysilane werden Amine bevorzugt, da diese im Vergleich zu Anhydriden zu niedrigeren Härtungstemperaturen führen. Wenn Imidazole als Härtungsmittel eingesetzt werden, ist 1-Methylimidazol besonders bevorzugt. Weitere Härtungsmittel, die sich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders eignen, sind aliphatische und cycloaliphatische Amine. Aliphatische Amine, die primäre Aminogruppen enthalten, sind sehr reaktiv und führen zu kurzen Topfzeiten. Deshalb werden cycloaliphatische Amine wie Isophorondiamin oder Menthandiamin und tertiäre Amine wie Tetramethylethylendiamin besonders bevorzugt. Da diese Verbindungen reaktiver sind als die Imidazole, werden sie der Beschichtungszusammensetzung möglichst erst kurz vor der Beschichtungsoperation zugesetzt.

Gegebenenfalls kann die Beschichtungsformulierung mit Lösungsmitteln, z.B. Alkoholen wie Methanol und Ethanol oder Tetrahydrofuran verdünnt werden, um die Viskosität der Beschichtungszusammensetzung an die Anforderungen des konkret eingesetzten Beschichtungsverfahrens anzupassen.

Selbstverständlich können im Fall der Silane A mit (Meth)acrylatgruppen und anderer Silane mit geeigneten Gruppen X zu den gerade für den Fall der Epoxysilane geschilderten Verfahren analoge Verfahren eingesetzt werden, um die Beschichtungszusammensetzung herzustellen.

Wie bereits oben erwähnt, werden die hergestellten Beschichtungszusammensetzungen auf für den Fachmann herkömmliche Art und Weise auf die entsprechenden Substrate aufgebracht und anschließend je nach Anwesenheit der funktionellen Gruppen und der Härtungskatalysatoren thermisch und/oder photochemisch gehärtet. Besonders bevorzugte Beschichtungsverfahren sind Tauchen, Walzenbeschichtung, Sprühbeschichtung und Schleuderbeschichtung.

Die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung eignet sich insbesondere für das Versehen von (vorzugsweise transparenten) Substraten aus Kunststoff oder Glas mit einem photochromen Überzug. Beispiele für derartige Substrate sind Brillengläser, Sonnengläser, optische Linsen, Gebäude-, Automobil- und Flugzeugverglasungen, Visiere für Helme (z.B. für Motorradfahrer und Skifahrer). Weitere geeignete Substrate sind Papier, Textilien, Metall, Holz, Stein und Keramik.

Noch konkreter eignen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen z.B. für folgende Anwendungen:

- für Verglasungen sowie Verscheibungen von Fortbewegungsmitteln aller Art (Schiffe, Schienenfahrzeuge, Automobile, Flugzeuge), als komplette oder stellenweise Beschichtung sowie auf laminierbaren Folien, die auf die Verscheibung aufgebracht werden können;
- für Architekturverglasung aus Glas und Kunststoff im Innen- und Außenbereich einschließlich Raumteiler (Bildschirmarbeitsplätze, Kulturzentren wie Museen,

Konzerthäuser und Ausstellungsräumen, öffentliche Gebäude, privater Wohnbereich, Gewächshäuser);

- Beschichtungen von Folien aller Art (Rolläden, laminierbare Folien, Verpackungsmaterial für z.B. Geschenke und Pflanzen, Haltbarkeitssiegel in Verpackungen);
- für Sehhilfen und als Sicht- bzw. Blendschutz (Brillen, Sonnenbrillen, Sportbrillen, Helmvisiere, Kontaktlinsen, Lupen, Lesehilfen);
- zur Kennzeichnung von Papier (Banknoten, Dokumente), von Ausweisen, Kredit- und Scheckkarten und anderen Wertgegenständen;
- für optische Elemente mit selbstregelnder Transmission (Linsen, Gradientenlinsen, Filter, Linsen für Photoapparate, Fernrohre, Videokameras, Filmkameras);
- als Dekorationselemente auf Leuchten, Textilien, wie Kleidung, textile Anwendung im Außenbereich, wie Sonnenschirme und Zelte, Möbeln, Sanitärgegenstände, Spielzeug, Scherzartikel, Fassaden, Fahrzeugen (photochromer Lack);
- als Dekorelemente auf Tapeten, Anstrichen, Bühnenbildern;
- als Dekorelemente in der Papierindustrie (Grußkarten, Briefköpfe, Kennzeichnung, Werbeanbringung);
- für Erzeugnisse aus Keramik und Porzellan (Fliesen, Geschirr, Figuren);
- in der Kunst (Gemälde, Bilder, Skulpturen, Gestaltung spezieller Effekte);
- als Dekorelemente für Zier- und Schmuckgegenstände (photochrome Perücke, Hinterkleidung von Edelsteinen oder Edelsteinimitationen, Modeschmuck wie z.B. Glasperlenkette);
- in der Kosmetik (Haarlack, Nagellack, Lippenstift);
- in Kaufhäusern für Anzeigen, Angebote, etc.;
- als Zwischenschicht zwischen zwei Glasscheiben;
- für temporäre Masken.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung.

**Beispiel 1**

Eine Mischung von 236,34 g (1 Mol) 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) und 27,122 g 0,1 n Salzsäure wurde bei Raumtemperatur unter Rühren 2 Stunden lang vorhydrolysiert.

Einer Mischung von 10,54 g des obigen Vorhydrolysats und 2,52 g Bis(epoxycyclohexyl)methylcarboxylat wurde der photochrome Farbstoff 1,3,3-Trimethyl-spiro-[indolino-2,3-(3H)-naphtho-(2,1-b)-1,4-oxazin] (0,136 g; 0,415 mM) zugesetzt und das resultierende Gemisch wurde ½ Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bis sich der Farbstoff aufgelöst hatte. Darauf wurden 0,286 g eines der in den folgenden Tabellen angegebenen Antioxidationsmittel oder UV-Absorber zugesetzt, worauf weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde. Schließlich wurden noch 1,02 g Vernetzungsmittel (Isophorondiamin) zugegeben, woran sich ein 5-minütiges Rühren anschloß.

Nach Filtration durch einen Filter mit einer Porengröße von 1,0 µm wurde die resultierende Beschichtungszusammensetzung mit Hilfe eines Tauchverfahrens auf Mikroskop-Objektträger aus Glas aufgetragen. Die beschichteten Träger wurden in einem Elektroofen bei einer Temperatur zwischen 80 und 110°C 1 bis 6 Stunden lang behandelt.

**Beispiel 2**

Zu einer Mischung von 5,27 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorhydrolysats und 4,26 g einer Mischung von GPTMS und nanoskaligen $SiO_2$-Teilchen (3,3 Gew.-% $SiO_2$ bezogen auf GPTS-Mischung) sowie von 2,52 g Bis(epoxycyclohexyl)methylcarboxylat wurde der in Beispiel 1 eingesetzte photochrome Farbstoff in der in Beispiel 1 angegebenen Menge gegeben, worauf sich ein ½-stündiges Rühren bei Raumtemperatur bis zur Auflösung des Farbstoffes anschloß. Danach wurde weiter wie in Beispiel 1 vorgegangen.

Die wie oben hergestellten Objektträger aus Glas wurden für UV-spektroskopische Messungen eingesetzt. Bestimmt wurden sowohl das photochrome Ansprechen ($\Delta A_0$) als auch die Verblassungs-Halbwertszeit ($t_{0,5}$) unter Verwendung eines UV-Spektrophotometers (HP 8453 UV-VIS) mit einer Leistung von 5 mW/cm$^2$ und einer Eindunkelungszeit von 20 - 25 Sekunden.

Weiter wurde die Ritzhärte des resultierenden Überzuges mit Hilfe eines modifizierten Vicker-Tests bestimmt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt. In dieser Tabelle werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

TNPP = Tris(p-nonylphenyl)phosphit
BHT = 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol
BDPM = Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methan

Die UV-Absorber vom Tinuvin®- bzw. Cyasorb®-Typ enthalten Benzotriazol- bzw. Benzophenon-Derivate.

**TABELLE 1:** Gemessenes photochromes Ansprechen ($\Delta A_0$), Verblassungshalbwertszeit ($t_{0,5}$) und Ritzhärte von organisch-anorganischen Komposit-Beschichtungen mit dem photochromen Farbstoff 1,3,3-Trimethyl-spiro-[indolino-2,3-(3H)-naphtho-(2,1-b)-1,4-oxazin] und einem Stabilisator

| **Stabilisatoren** | | **Meßergebnisse** | | |
|---|---|---|---|---|
| **Antioxidationsmittel** | **UV-Absorber** | **$\Delta A_0$** | **$t_{0,5}$ [s]** | **Ritzhärte [g]** |
| TNPP | \ | 0,655 | 2,8 | 10 |
| BDPM | \ | 0,579 | 2,8 | 10 |
| BHT | \ | 0,531 | 2,8 | 10 |
| BHT/$SiO_2$ | \ | 0,730 | 2,0 | 15 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Tetrafluorhydrochinon | \ | 0,538 | 2,2 | 33 |
| \ | Ergosterol | 0,656 | 2,6 | 10 |
| \ | Urocansäure | 0,555 | 2,0 | 18 |
| \ | Urocansäure/$SiO_2$ | 0,477 | 2,0 | 37 |
| \ | Tinuvin 326/$SiO_2$ | 0,175 | 1,6 | 16 |
| \ | Tinuvin 327/$SiO_2$ | 0,184 | 1,8 | 20 |
| \ | Tinuvin 328/$SiO_2$ | 0,219 | 2,0 | 15 |
| \ | Cyasorb UV 5411/$SiO_2$ | 0,211 | 1,8 | 18 |

Die Lichtstabilität der entsprechenden Beschichtungen wurde mit Hilfe von UV-Bestrahlung unter Verwendung einer entsprechenden Vorrichtung mit einer Leistung von 75 mW/cm$^2$ (Heraeus Suntest CPS) bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 angegeben.

**TABELLE 2:** Suntest-Untersuchungen von organisch-anorganischen Komposit-Beschichtungen mit dem photochromen Farbstoff 1,3,3-Trimethyl-spiro-[indolino-2,3-(3H)-naphtho-(2,1-b)-1,4-oxazin] und einem Stabilisator. Die angegebene Zeit in Stunden entspricht der Zeit im Suntest, bis zu der die Probe auf 50% des ursprünglichen photochromen Ansprechens ($\Delta A_0$) reduziert wird.

| **Stabilisatoren** | | **Meßergebnisse** |
|---|---|---|
| **Antioxidationsmittel** | **UV-Absorber** | **Suntest-Zeit bis zum Zurückgehen des photochromen Ansprechens auf 50%** |
| TNPP | \ | 30 h |
| BDPM | \ | 25 h |
| BHT | \ | 27 h |
| BHT/$SiO_2$ | \ | 86 h |
| Tetrafluorhydrochinon | \ | 53 h |
| \ | Ergosterol | 31 h |
| \ | Urocansäure | 49 h |
| \ | Urocansäure/$SiO_2$ | 112 h |

| | | |
|---|---|---|
| \ | Tinuvin 326/$SiO_2$ | 132 h |
| \ | Tinuvin 327/$SiO_2$ | 120 h |
| \ | Tinuvin 328/$SiO_2$ | 133 h |
| \ | Cyasorb UV 5411/$SiO_2$ | 133 h |

Nach einer etwa 4-wöchigen Aufbewahrung bei Raumtemperatur im Dunkeln wurden einige der Proben erneut hinsichtlich ihrer Lichtstabilität untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 angegeben.

**TABELLE 3:** Suntest-Untersuchungen von organisch-anorganischen Komposit-Beschichtungen mit dem photochromen Farbstoff 1,3,3-Trimethyl-spiro-[indolino-2,3-(3H)-naphtho-(2,1-b)-1,4-oxazin] und einem Stabilisator nach ca. vierwöchiger Aufbewahrung im Dunkeln. Die angegebene Zeit in Stunden entspricht der Zeit im Suntest, bis zu der die Probe auf 50% des ursprünglichen photochromen Ansprechens ($\Delta A_0$) reduziert wird.

| **Stabilisatoren** | | **Meßergebnisse** |
|---|---|---|
| **Antioxidationsmittel** | **UV-Absorber** | **Suntest-Zeit bis zum Zurückgehen des photochromen Ansprechens auf 50%** |
| TNPP | \ | 52 h |
| BDPM | \ | 47 h |
| BHT | \ | 52 h |
| BHT/$SiO_2$ | \ | 108 h |
| Tetrafluorhydrochinon | \ | 112 h |
| \ | Ergosterol | 68 h |
| \ | Urocansäure | 74 h |
| \ | Urocansäure/$SiO_2$ | 152 h |

**Beispiel 3**

Zu einer Mischung aus 6,58 g (0,025 Mol) GPTMS-Vorhydrolysat (Beispiel 1) und 1,04 g (0,005 Mol) TEOS (Tetraethoxysilan) wurden 0,25 Gew-% Photosubstanz, bezogen auf die Gesamt-Solmenge, bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst. Danach wurden x Mol% pro Epoxidfunktion an Vernetzer IDA (Isophorondiamin) zugegeben und ca. 5 min nachgerührt. Hierbei wurde für x = 10, 15, 20, 25 und 30 eingesetzt.

**Beispiel 4**

Zu einer Mischung aus 6,58 g (0,025 Mol) GPTMS-Vorhydrolysat (Beispiel 1) und 1,04 g (0,005 Mol) TEOS wurden y Mol Spacer PCF (Poly(phenylglycidylether)-co-formaldehyd, M ≈ 345 g/Mol, 2.2 Epoxidgruppen pro Molekül) unter Rühren zugesetzt und danach wurden 0,25 Gew-% Photosubstanz, bezogen auf die Gesamt-Solmenge bei Raumtemperatur unter Rühren in die Mischung gelöst. Anschließend wurden 10 Mol% pro Epoxidfunktion an Vernetzer IDA unter Rühren zugesetzt und ca. 5 min nachgerührt. Hierbei wurde für y = 0; 0,005; 0,01; 0,015; 0,02; und 0,025 eingesetzt.

**Beispiel 5**

Die in den Beispielen 3 und 4 erhaltenen Ansätze wurden nach einer Filtration mit einer Filter der Porengröße 1,0 µm durch Fluten auf Mikroskop-Objektträger aus Glas aufgetragen. Die beschichteten Träger wurden in einem Elektroofen bei einer Temperatur von 130 °C für 2 Stunden behandelt.

Die kinetische Untersuchung der Beschichtungen erfolgte mit einem UV-VIS-Spektralphotometer HP 8453 bei 25 °C, wobei als UV-Lichtquelle eine Xenon-Lampe XBO 450 W/1 eingesetzt wurde.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt. In diesen Tabellen werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

**Blue A:** 1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-spiro[2H-indol-2,3'-[3H]-naphth-(2,1-b)(1,4)-oxazin]

**CL1:** 5-Chloro-1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-spiro[2H-indol-2,3'-[3H]-naphth-(2,1-b)(1,4)oxazin]

**CL2:** 5-Chloro-1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-spiro[2H-indol-2,3'-[3H]-phenanthr-(9,10-b)(1,4)-oxazin]

**PC3:** 1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-spiro[2H-indol-2,3'-[3H]-phenanthr-(9,10-b)(1,4)-oxazin]

**Photo L:** 3,3-Diphenyl-[2H]-naphthopyran

**Blue D:** 1,3-Dihydro-1,3,3,5,6-pentamethyl-spiro[2H-indol-2,3'-[3H]-naphth-(2,1-b)(1,4)-oxazin]

**Red PNO:** 1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-6'-piperidino-spiro[2H-indol-2,3'-[3H]-naphth-(2,1-b)(1,4)-oxazin

**IDA:** Isophorondiamin

**PCF:** Poly(phenylglycidylether)-co-formaldehyd, M ≈ 345 g/Mol, 2.2 Epoxidgruppen pro Molekül

**$t_A$:** Halbwertszeit der Aufhellung einer Photosubstanz

**$t_E$:** Halbwertszeit der Eindunkelung einer Photosubstanz

**Tabelle 4:** Abhängigkeit der Halbwertszeit für die Aufhellung verschiedener Photosubstanzen in Beschichtungen auf Glas (2 h bei 130 °C verdichtet) von der Vernetzermenge

| Photosubstanz | | 10 Mol% IDA | 15 Mol% IDA | 20 Mol% IDA | 25 Mol% IDA | 30 Mol% IDA |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Blue A | $t_A$: | 1.6 s | 2.8 s | 6.0 s | 9.0 s | 20.0 s |
| Cl1 | $t_A$: | 1.2 s | 3.6 s | 9.6 s | 16.0 s | 27.0 s |
| PC3 | $t_A$: | 1.8 s | 2.4 s | 5.0 s | 10.0 s | 22.1 s |
| Cl2 | $t_A$: | 3.0 s | 6.0 s | 12.0 s | 20.0 s | 40.0 s |
| Photo L | $t_A$: | 7.2 s | 10.4 s | 15.0 s | 20.4 s | 32.0 s |
| Blue D | $t_A$: | 6.0 s | 9.6 s | 16.0 s | 32.0 s | 44.0 s |
| Red PNO | $t_A$: | 4.4 s | 7.2 s | 20.0 s | 40.0 s | 70.0 s |

**Tabelle 5:** Abhängigkeit der Halbwertszeit für die Eindunkelung verschiedener Photosubstanzen in Beschichtungen auf Glas (2 h bei 130 °C verdichtet) von der Vernetzermenge

| Photosubstanz | | 10 Mol% IDA | 15 Mol% IDA | 20 Mol% IDA | 25 Mol% IDA | 30 Mol% IDA |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Blue A | $t_E$: | 1.6 s | 2.2 s | 5.0 s | 8.0 s | 13.0 s |
| Cl1 | $t_E$: | 1.2 s | 3.0 s | 7.4 s | 10.0 s | 16.0 s |
| PC3 | $t_E$: | 2.0 s | 2.6 s | 6.0 s | 8.0 s | 13.6 s |
| Cl2 | $t_E$: | 3.0 s | 6.0 s | 12.0 s | 20.0 s | 40.0 s |
| Photo L | $t_E$: | 5.6 s | 7.0 s | 8.4 s | 10.2 s | 14.0 s |
| Blue D | $t_E$: | 5.6 s | 8.0 s | 11.0 s | 18.0 s | 26.0 s |
| Red PNO | $t_E$: | 3.6 s | 5.0 s | 12.0 s | 20.0 s | 30.0 s |

**Tabelle 6:** Abhängigkeit der Halbwertszeit für die Aufhellung verschiedener Photosubstanzen in Beschichtungen auf Glas (2 h bei 130 °C verdichtet) von der Spacermenge

| Photosubstanz | | 0 mMol PCF | 5 mMol PCF | 10 mMol PCF | 15 mMol PCF | 20 mMol PCF | 25 mMol PCF |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Blue A | $t_A$: | 1.8 s | 2.8 s | 5.2 s | 6.4 s | 8.0 s | 10.8 s |
| Cl1 | $t_A$: | 1.2 s | 3.2 s | 3.6 s | 4.8 s | 6.4 s | 11.2 s |
| PC3 | $t_A$: | 1.8 s | 4.8 s | 5.6 s | 6.4 s | 12.8 s | 14.0 s |
| Cl2 | $t_A$: | 2.8 s | 5.6 s | 10.4 s | 11.2 s | 18.0 s | 22.8 s |
| Photo L | $t_A$: | 7.2 s | 9.0 s | 9.6 s | 13.2 s | 14.6 s | 16.8 s |
| Blue D | $t_A$: | 6.0 s | 10.4 s | 13.6 s | 20.0 s | 28.6 s | 35.2 s |
| Red PNO | $t_A$: | 4.4 s | 8.4 s | 15.0 s | 21.6 s | 24.8 s | 35.0 s |

**Tabelle 7:** Abhängigkeit der Halbwertszeit für die Eindunkelung verschiedener Photosubstanzen in Beschichtungen auf Glas (2 h bei 130 °C verdichtet) von der Spacer-Menge

| Photosubstanz | | 0 mMol PCF | 5 mMol PCF | 10 mMol PCF | 15 mMol PCF | 20 mMol PCF | 25 mMol PCF |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Blue A | $t_E$: | 1.6 s | 2.6 s | 4.8 s | 5.6 s | 6.8 s | 9.2 s |
| Cl1 | $t_E$: | 1.2 s | 2.8 s | 3.6 s | 4.4 s | 6.0 s | 9.6 s |
| PC3 | $t_E$: | 2.0 s | 4.0 s | 5.6 s | 6.6 s | 11.2 s | 12.0 s |
| Cl2 | $t_E$: | 3.0 s | 5.2 s | 8.4 s | 9.6 s | 14.4 s | 17.4 s |
| Photo L | $t_E$: | 5.6 s | 6.0 s | 7.2 s | 9.0 s | 8.4 s | 10.8 s |
| Blue D | $t_E$: | 5.6 s | 8.8 s | 10.4 s | 17.6 s | 20.6 s | 22.4 s |
| Red PN O | $t_E$: | 3.6 s | 6.0 s | 9.6 s | 13.2 s | 14.4 s | 14.0 s |

## PATENTANSPRÜCHE

1. Photochrome Beschichtungszusammensetzung, umfassend:
   (a) ein Silicium-haltiges Vorkondensat, das abgeleitet ist von mindestens einem hydrolysierbaren Silan A mit mindestens einem hydrolysestabilen Rest R, der über eine funktionelle Gruppe X verfügt, die eine thermisch und/oder photochemisch induzierte Polyadditions-, Polymerisations- oder Polykondensationsreaktion eingehen kann, sowie gegebenenfalls von einer oder mehreren zusätzlichen hydrolysierbaren Verbindungen von Elementen aus der Gruppe Si, Al, Ti, Zr, Ta, Nb, Sn, Zn, W und Ge;
   (b) mindestens einen photochromen Farbstoff; und
   (c) mindestens einen Stabilisator.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorkondensat (a) abgeleitet ist von mindestens einem Silan A mit Epoxy-, Mercapto- oder (Meth)acrylgruppe X.

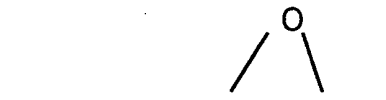
3. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Silan A ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

$$R^1_xSiR^3_{(3-x)}R \qquad (I)$$

worin die Reste $R^1$ gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus $C_{1-4}$-Alkoxygruppen, Halogenatomen und Acylgruppen und insbesondere für Methoxy oder Ethoxy stehen, $R^3$ ein Alkyl- oder Aryl-Rest ist, R wie in Anspruch 1 oder 2 definiert ist und x 1, 2 oder 3 bedeutet.

4. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R ausgewählt ist aus solchen der allgemeinen Formeln (II) und (III):

$$-(CH_2)_n-O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\displaystyle R^2}{\overset{|}{C}}=CH_2 \qquad (II)$$



(III)

worin $R^2$ Wasserstoff oder Methyl bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4, ist.

5. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Silan A 3-Glycidoxypropyltri(m)ethoxysilan oder 3-Methacryloxypropyltri(m)ethoxysilan umfaßt.

6. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der photochrome Farbstoff (b) ausgewählt ist aus der Gruppe der Spirooxazine, Spiropyrane, Naphthopyrane, Fulgide und Dihydroindolizine.

7. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der photochrome Farbstoff (b) mindestens ein Spirooxazin oder Naphthopyran umfaßt.

8. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator aus Antioxidationsmitteln und/oder UV-Absorbern ausgewählt ist, insbesondere solchen aus der Gruppe der mit sterisch hindernden Gruppen substituierten Phenole, Hydrochinone, Brenzkatechine, aromatischen Amine und der organischen Phosphite und Phosphonate, der Derivate des Benzophenons, der substituierten Benzotriazole, der in 3-Stellung Phenyl-substituierten Acrylate (Zimtsäure-Derivate), der Salicylate und der Naturstoffe.

9. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator 3-(5-Imidazolyl)acrylsäure und/oder Ergosterol umfaßt.

10. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich nanoskalige Teilchen aus der Gruppe der

Oxide, Nitride, Carbide, Silicide, Boride und Carbonitride von Al, Si, Ti, Zr, Hf, W, Ga, Nb, Ta, Sn, Zn und/oder Ge enthält.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie nanoskalige $SiO_2$-Teilchen enthält.

12. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (b) und (c) bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a), (b) und (c) in den folgenden Mengen anwesend sind:
0,05 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gewichts-% (b);
0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gewichts-% (c).

13. Verfahren zum Versehen eines Substrats mit einem photochromen Überzug, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Substrat eine Beschichtungszusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12 aufbringt und anschließend thermisch und/oder photochemisch härtet.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungszusammensetzung spätestens unmittelbar vor dem Aufbringen auf das Substrat ein thermischer und/oder photochemischer Härtungskatalysator zugesetzt wird.

15. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Substrat um ein solches aus Kunststoff, Glas, Papier, Textilien, Metall, Holz, Stein oder Keramik handelt.

16. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat dazu bestimmt ist, einer variierenden Bestrahlung mit sichtbarem und/oder UV-Licht ausgesetzt zu werden.

17. Mit einer photochromen Schicht versehenes Substrat, erhältlich nach dem Verfahren eines der Ansprüche 13 bis 16.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/00920

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09K9/02 G02B5/23

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)
IPC 6 C09K G02B

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | KWAK, WON SUK ET AL: "Silica sol-gel compositions specifically tailored for acid-sensitive organic photochromics" PPG TECHNOL. J. (1996), 2(1), 45-59 CODEN: PTJOFI;ISSN: 1086-1386, XP002105463 see page 46 - page 48 --- | 1-8,12, 13,15-17 |
| X | HOU, L. ET AL: "Enhancement of the photochromic performance of spirooxazine in sol-gel derived organic-inorganic hybrid matrixes by additives" J. SOL-GEL SCI. TECHNOL. (1997), 8(1/2/3), 927-929 CODEN: JSGTEC;ISSN: 0928-0707, XP002105464 see the whole document --- | 1-7,12, 13,15-17 |

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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 |
|---|---|
| 9 June 1999 | 21/06/1999 |

| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Shade, M |

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/00920

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication.where appropriate. of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | HOU, L. ET AL: "Effect of heat treatment and additives on the photochromic and mechanical properties of sol-gel derived photochromic coatings containing spirooxazine" J. SOL-GEL SCI. TECHNOL. (1997), 8(1/2/3), 923-926 CODEN: JSGTEC;ISSN: 0928-0707, XP002105465 see the whole document | 1-7,12, 13,15-17 |
| A | US 5 017 225 A (NAKANISHI MASAYUKI ET AL) 21 May 1991 see column 4, line 25 - column 7, line 65 | 1-17 |
| A | US 4 556 605 A (MOGAMI TAKAO ET AL) 3 December 1985 see example 13 | 1-17 |
| A | US 4 784 474 A (YAMAMOTO SHINICHI ET AL) 15 November 1988 see examples 22-30 | 1-17 |

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 99/00920

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| US 5017225 A | 21-05-1991 | JP 2110174 A | 23-04-1990 |
| | | DE 3854327 D | 21-09-1995 |
| | | DE 3854327 T | 18-01-1996 |
| | | EP 0346484 A | 20-12-1989 |
| | | WO 8905335 A | 15-06-1989 |
| | | JP 8023008 B | 06-03-1996 |
| US 4556605 A | 03-12-1985 | JP 59198401 A | 10-11-1984 |
| | | JP 59202270 A | 16-11-1984 |
| | | JP 59046623 A | 16-03-1984 |
| | | JP 1757295 C | 23-04-1993 |
| | | JP 4044241 B | 21-07-1992 |
| | | JP 59048701 A | 21-03-1984 |
| US 4784474 A | 15-11-1988 | JP 61018783 A | 27-01-1986 |
| | | JP 61053288 A | 17-03-1986 |
| | | AT 71381 T | 15-01-1992 |
| | | AU 574475 B | 07-07-1988 |
| | | AU 4442285 A | 09-01-1986 |
| | | CA 1246565 A | 13-12-1988 |
| | | DE 3585111 A | 20-02-1992 |
| | | EP 0171909 A | 19-02-1986 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00920

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09K9/02 G02B5/23

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )
IPK 6 C09K G02B

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| X | KWAK, WON SUK ET AL: "Silica sol-gel compositions specifically tailored for acid-sensitive organic photochromics" PPG TECHNOL. J. (1996), 2(1), 45-59 CODEN: PTJOFI;ISSN: 1086-1386, XP002105463 siehe Seite 46 - Seite 48 --- | 1-8,12, 13,15-17 |
| X | HOU, L. ET AL: "Enhancement of the photochromic performance of spirooxazine in sol-gel derived organic-inorganic hybrid matrixes by additives" J. SOL-GEL SCI. TECHNOL. (1997), 8(1/2/3), 927-929 CODEN: JSGTEC;ISSN: 0928-0707, XP002105464 siehe das ganze Dokument --- | 1-7,12, 13,15-17 |

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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 |
|---|---|
| 9. Juni 1999 | 21/06/1999 |

| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde | Bevollmächtigter Bediensteter |
|---|---|
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Shade, M |

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00920

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| X | HOU, L. ET AL: "Effect of heat treatment and additives on the photochromic and mechanical properties of sol-gel derived photochromic coatings containing spirooxazine" J. SOL-GEL SCI. TECHNOL. (1997), 8(1/2/3), 923-926 CODEN: JSGTEC;ISSN: 0928-0707, XP002105465 siehe das ganze Dokument | 1-7,12, 13,15-17 |
| A | US 5 017 225 A (NAKANISHI MASAYUKI ET AL) 21. Mai 1991 siehe Spalte 4, Zeile 25 - Spalte 7, Zeile 65 | 1-17 |
| A | US 4 556 605 A (MOGAMI TAKAO ET AL) 3. Dezember 1985 siehe Beispiel 13 | 1-17 |
| A | US 4 784 474 A (YAMAMOTO SHINICHI ET AL) 15. November 1988 siehe Beispiele 22-30 | 1-17 |

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00920

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|
| US 5017225 A | 21-05-1991 | JP 2110174 A | 23-04-1990 |
| | | DE 3854327 D | 21-09-1995 |
| | | DE 3854327 T | 18-01-1996 |
| | | EP 0346484 A | 20-12-1989 |
| | | WO 8905335 A | 15-06-1989 |
| | | JP 8023008 B | 06-03-1996 |
| US 4556605 A | 03-12-1985 | JP 59198401 A | 10-11-1984 |
| | | JP 59202270 A | 16-11-1984 |
| | | JP 59046623 A | 16-03-1984 |
| | | JP 1757295 C | 23-04-1993 |
| | | JP 4044241 B | 21-07-1992 |
| | | JP 59048701 A | 21-03-1984 |
| US 4784474 A | 15-11-1988 | JP 61018783 A | 27-01-1986 |
| | | JP 61053288 A | 17-03-1986 |
| | | AT 71381 T | 15-01-1992 |
| | | AU 574475 B | 07-07-1988 |
| | | AU 4442285 A | 09-01-1986 |
| | | CA 1246565 A | 13-12-1988 |
| | | DE 3585111 A | 20-02-1992 |
| | | EP 0171909 A | 19-02-1986 |