



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :	C08K 5/54, 5/3475, C09D 183/04, C08J 7/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/56853</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Dezember 1998 (17.12.98)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP98/03157		
(22) Internationales Anmeldedatum:	28. Mai 1998 (28.05.98)		
(30) Prioritätsdaten:	197 24 397.5 10. Juni 1997 (10.06.97)	DE	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(72) Erfinder; und			Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):	BIER, Peter [DE/DE]; Bethelstrasse 27, D-47800 Krefeld (DE).		Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.
(74) Gemeinsamer Vertreter:	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		

(54) Title: UV-STABILIZERS FOR SILOXANE SYSTEMS

(54) Bezeichnung: UV-STABILISATOREN FÜR SILOXAN-SYSTEME

**(57) Abstract**

The invention relates to a non-volatile UV-stabilizing mixture for siloxane paint systems, containing hydrolyzable silanes which in turn contain hydroxybenztriazols and epoxide groups. The resulting UV-stabilized paint systems are particularly suitable for use as anti-UV coatings for thermoplastics, especially aromatic polycarbonates.

**(57) Zusammenfassung**

as wird eine nicht-flüchtige UV-stabilisierende Mischung für Siloxan-Lacksysteme zur Verfügung gestellt, die Hydroxybenztriazole und Epoxidgruppen aufweisende, hydrolyzierbare Silane enthält. Die so UV-stabilisierten Lacksysteme sind besonders als UV-Schutzschicht für Thermoplaste, insbesondere aromatische Polycarbonate geeignet.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

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

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

UV-Stabilisatoren für Siloxan-Systeme

5 Die vorliegende Erfindung betrifft nicht-flüchtige UV-stabilisierende Mischungen für Siloxan-Lacksysteme, deren UV-stabilisierende Wirkstruktur bestimmte Hydroxybenzotriazole sind und die daher besonders für die UV-Stabilisierung von Thermoplasten insbesondere von aromatischen Polycarbonaten geeignet sind.

10 Um Materialien vor schädlichen Umwelteinflüssen zu schützen, werden diese häufig mit einer schützenden Oberfläche versehen. Als besonders geeignet haben sich dabei Lacke auf Siloxanbasis erwiesen, die den Materialien u.a. eine kratzfeste Oberfläche verleihen.

15 Diese Lacke können sogenannte UV-stabilisierende Substanzen enthalten, um den Lack selbst und das darunterliegende Material, das sogenannte Substrat, gegen schädliche UV-Strahlen zu schützen. Neben einem über eine lange Zeit wirkenden UV-Schutz wird von diesen Substanzen unter anderem gefordert, daß sie nicht flüchtig sind, so daß sie in der Lackschicht homogen verteilt bleiben und weder beim Aus härten noch beim späteren Einsatz des Lackes aus der Lackschicht austreten. Ferner dürfen sich die UV-stabilisierenden Substanzen nicht schnell zersetzen, müssen sich mit den Lacken dauerhaft homogen mischen und der die UV-stabilisierende Substanzen enthaltende Lack sollte transparent sein.

20 25 Die US-A 4 278 804 und die US-A 4 051 161 beziehen sich auf UV-stabilisierende Wirksubstanzen und Lacke, die diese enthalten. Die dort offenbarten Substanzen haben jedoch den Nachteil, daß ihr UV-Schutz unzureichend ist, daß sie sich zu schnell zersetzen und/oder daß das die Stabilisatoren enthaltende Siloxan-System gelbstichig ist.

30 Aus der US-A 5 438 142 ist ferner die UV-stabilisierende Wirksubstanz, 1-(3'-(Benzotriazol-2"-yl)-4'-hydroxyphenyl)-1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethan bekannt. Diese

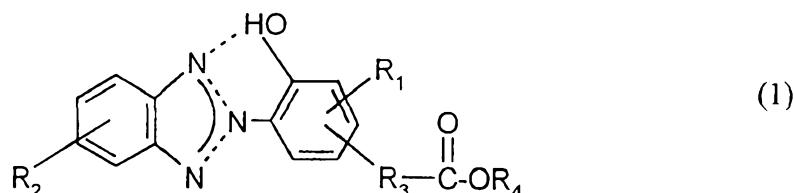
- 2 -

Wirksubstanz hat jedoch den Nachteil, daß sie sich mit Lacken auf Siloxanbasis nicht dauerhaft mischen läßt.

5 Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ein UV-Stabilisatorsystem zur Verfügung zu stellen, das die oben geschilderten Nachteile nicht aufweist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung von UV-stabilisierenden Mischungen gelöst, enthaltend Hydroxybenztriazole der nachstehenden allgemeinen Formel (1) und Epoxidgruppen enthaltende, hydrolysierbare Silane.

10



R<sub>1</sub>: H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl,

15 R<sub>2</sub>: H, Halogen, vorzugsweise Cl oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl,

R<sub>3</sub>: eine Einfachbindung, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylen oder Phenylene,

R<sub>4</sub>: H, Alkalimetall, Ammonium, Erdalkalimetall, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl,

20  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{Alkyl}, \end{array}$  C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl oder  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{Aryl} \end{array}$

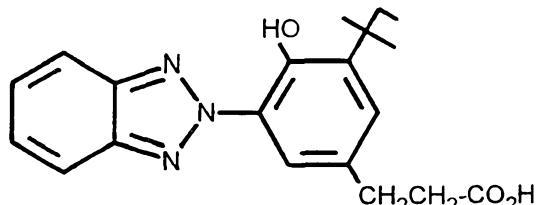
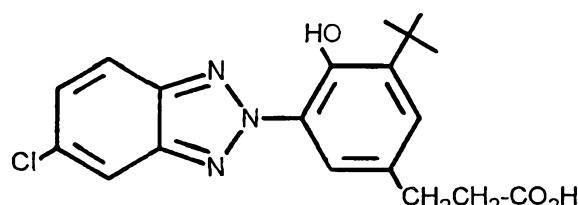
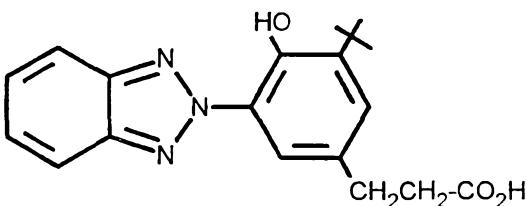
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner UV-stabilisierende Mischungen mit einem molaren Verhältnis von Epoxidgruppen des Silanes zum Hydroxybenztriazol der allgemeinen Formel (1), das größer als 1,4, vorzugsweise größer als 2, besonders bevorzugt größer als 8 ist. Das molare Verhältnis von Epoxid-Einheit des Silanes zum Hydroxybenztriazol der allgemeinen Formel (1) sollte jedoch 1:100 nicht überschreiten.

- 3 -

Die erfindungsgemäßen Mischungen sind zur UV-Stabilisierung von Siloxan-Syste-  
men, insbesondere von kratz- und abriebfesten Siloxanbeschichtungsmaterialien ge-  
eignet. Solche UV-stabilisierten Beschichtungsmaterialien, vorzugsweise Lacke, kön-  
5  
nen zur Beschichtung von Materialien aller Art wie z.B. Holz, Textilien, Papier,  
Steinwaren, vorzugsweise jedoch zur Beschichtung von Kunststoffen, Metallen, Glas  
und Keramik, besonders bevorzugt zur Beschichtung von Thermoplasten und ganz  
besonders bevorzugt zur Beschichtung von Polycarbonaten verwendet werden.

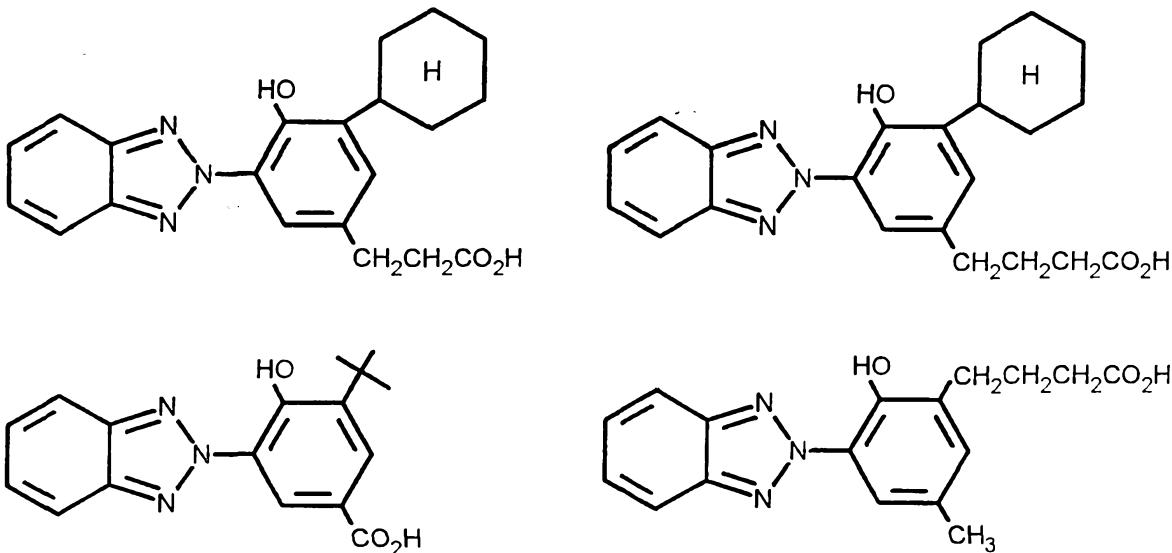
10 Die für die erfindungsgemäßen nicht flüchtigen UV-stabilisierenden Mischungen  
verwendeten Hydroxybenztriazole sind Verbindungen der allgemeinen Formel (1).

Bevorzugte Verbindungen der Formel (1) sind:



15

- 4 -



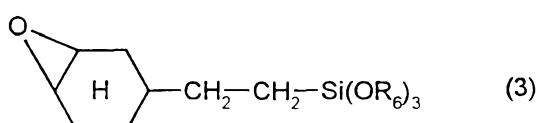
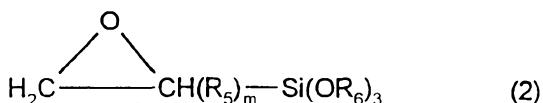
Die Verbindungen der Formel (1) sind entweder literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich, beispielsweise gemäß dem in der EP-A 0 057 160 auf Seite 7 offenbarten Reaktionsschema. Diese Patentanmeldung wird als Referenz eingeführt und ist damit Gegenstand der Offenbarung der vorliegenden Erfindung.

5

10

Allgemein werden unter Epoxidgruppen enthaltenden Silanen Verbindungen verstanden, die zum einen mindestens einen Epoxidring besitzen und gleichzeitig Gruppen aufweisen, die unter Hydrolysebedingungen Silanol-Strukturen bilden.

Epoxisilane, wie sie erfindungsgemäß bevorzugt verwendet werden, sind z. B. in US-A 2 946 701 beschrieben. Sie sind Verbindungen der Formeln (2) oder (3):



15

- 5 -

R<sub>5</sub> ist ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit höchstens 9 Kohlenstoffatomen oder ein zweiwertiger Rest mit höchstens 9 Kohlenstoffatomen, bestehend aus C, H und O-Atomen, wobei das O-Atom als Etherbindungsrest vorliegt.

Vorzugsweise ist

5 R<sub>5</sub> = -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

R<sub>6</sub> ist ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen, ein Acylrest mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen oder ein Rest der Formel (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Z, bei dem n mindestens 1 ist und Z ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit höchstens 4 Kohlenwasserstoffatomen bedeutet;

10

m ist 0 oder 1.

Die Herstellung dieser Epoxisilane ist ebenfalls in der US-A 2 946 701 beschrieben.

15

Dieses Patent wird deshalb als Referenz eingeführt. Besonders bevorzugte Epoxisilane sind solche Verbindungen, in denen R<sub>6</sub> = Methyl ist. Sie sind kommerziell erhältlich, u. a. von den Firmen Union-Carbide und Hüls AG als:

A-187 bzw. Dynasilan Glymo 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan

20

A-186 2-(3,4-Epoxyhexyl)ethyltrimethoxysilan

### Herstellung der UV-stabilisierenden Mischungen

25

Die Herstellung der UV-stabilisierenden Komponenten erfolgt durch ein homogenes Vermischen von Verbindungen der allgemeinen Formel (1) mit dem Epoxidgruppen enthaltenden hydrolysierbaren Silanen und Erhitzen dieser Mischung. Das Erhitzen sollte mindestens 30 min bei mindestens 90°C erfolgen. Vorzugsweise sollte dabei die Temperatur oberhalb 120°C liegen. Als besonders günstig hat sich ein Mischungsverhältnis herausgestellt, bei dem stöchiometrisch mehr Epoxidgruppen vorhanden sind als die -R<sub>3</sub>-CO-OR<sub>4</sub>-Gruppen des Hydroxybenztriazols der allgemeinen Formel 1. Das

30

- 6 -

molare Verhältnis von Epoxi-Einheit des Silans zum Hydroxybenztriazol der allgemeinen Formel 1 sollte daher größer als 1,4, vorzugsweise größer als 2, besonders bevorzugt größer als 8 sein.

5 Die UV-stabilisierenden Komponenten müssen nicht unbedingt separat hergestellt werden, um dann dem zu stabilisierenden Siloxansystem hinzugesetzt zu werden, sondern können auch während der Synthese der Siloxan-Systeme/Siloxanbeschichtungsmaterialien als Teilschritt *in situ* synthetisiert werden.

10 Siloxan-Systeme / Siloxanbeschichtungsmaterialien

Die Siloxansysteme sind im wesentlichen thermisch aushärtende Systeme, die vorzugsweise durch Kondensationsreaktion zu -Si-O-Si-Verknüpfungen vernetzen. Parallel dazu können auch andere Vernetzungsmechanismen ablaufen. Derartige Systeme sind z. B. in den US-A 3 790 527, 3 865 755, 3 887 514, 4 243 720, 4 278 804, 4 680 232, 4 006 271, 4 476 281, in den DE-A 4 011 045, 4 122 743, 4 020 316, 3 917 535, 3 706 714, 3 407 087, 3 836 815, 2 914 427, 3 135 241, 3 134 777, 3 100 532, 3 151 350, in den DE-A 3 005 541, 3 014 411, 2 834 606, 2 947 879, 3 016 021, 2 914 427 und 4 338 361 beschrieben und sind als Gegenstand der vorliegenden Offenbarung zu betrachten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind deshalb erfindungsgemäß UV-stabilisierte Siloxansysteme.

25 Bevorzugt werden Siloxansysteme eingesetzt, die teilchenförmiges Material enthalten, das aus Oxiden, Oxidhydraten, Nitriden und Carbiden von Si, Al, Sb und B sowie von Übergangsmetallen, vorzugsweise Ti, Ce, Fe und Zr, ausgewählt ist und eine Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 2 bis 50 nm aufweist.

30 Dem Siloxansystem soll soviel der erfindungsgemäßen UV-stabilisierenden Mischung bezogen auf den Feststoff des Siloxansystems zugegeben werden, daß der Anteil an

- 7 -

Hydroxybenztriazol bezogen auf den Feststoff des Siloxansystems 0,3 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15, besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% beträgt.

5 Für die Herstellung von kratzfesten Beschichtungssystemen und deren Komponenten auf Siloxanbasis wird durch Referenz auf die DE-A 2 914 427 und DE-A 4 338 361 verwiesen, die damit Gegenstand der vorliegenden Beschreibung sind.

#### Substrate, Materialien

10 Die mit den erfundungsgemäßen UV-stabilisierenden Mischung versehenen Siloxansysteme können als Bulkmaterialien sowie als Beschichtungsmaterialien verwendet werden. Die Auswahl der Substratmaterialien zur Beschichtung ist uneingeschränkt. Vorzugsweise eignen sich diese UV-stabilisierten Beschichtungsmaterialien zur Beschichtung von Holz, Textilien, Papier, Steinwaren, Metallen, Glas, Keramik und Kunststoffen und dabei besonders zur Beschichtung von Thermoplasten, wie sie z.B. in Becker/Braun: Kunststoffhandbuch, Carl Hanser Verlag München, Wien, 1972 beschrieben sind. Ganz besonders geeignet sind sie für die Beschichtung von transparenten Thermoplasten und dabei vorzugsweise von Polycarbonaten.

20 Für Beschichtungszwecke werden die üblichen Beschichtungsverfahren angewandt, z.B. Tauchen, Fluten, Gießen, Schleudern, Spritzen oder Aufstreichen.

25 Die Beschichtung wird in Schichtdicken von z.B. 2 bis 200 µm, vorzugsweise 2 bis 30 µm und besonders bevorzugt 5 bis 15 µm aufgetragen. Gegebenenfalls kann das Substrat vor der Aufbringung der Beschichtung mit einer Haftvermittler- oder Primerschicht grundiert werden.

Die Aushärtung der Lacke erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen >90°C.

30 Thermoplastische, aromatische Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate, die Polycarbonate können in bekannter Weise linear oder verzweigt sein.

Ein Teil, bis zu 80 Mol-%, vorzugsweise von 20 Mol-% bis zu 50 Mol-%, der Carbonat-Gruppen in den geeigneten Polycarbonaten können durch aromatische Dicarbonsäureester-Gruppen ersetzt sein. Derartige Polycarbonate, die sowohl Säurereste der Kohlensäure als auch Säurereste von aromatischen Dicarbonsäuren in die Molekülkette eingebaut enthalten, sind, genau bezeichnet, aromatische Polyester-carbonate. Sie sollen unter dem Oberbegriff der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate subsummiert werden.

10 Einzelheiten der Herstellung von Polycarbonaten sind in Hunderten von Patentschriften seit etwa 40 Jahren niedergelegt. Beispielhaft sei hier nur auf "Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, auf D.C. PREVORSEK, B.T. DEBONA and Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, "Synthesis of Poly(ester Carbonate) Copolymers" in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980), auf D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, N. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, Seiten 648-718 und schließlich auf Dres. U. Grigo, K. Kircher und P. R. Müller "Polycarbonate" in Becker /Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117-299 verwiesen.

25 Die thermoplastischen Polycarbonate haben mittlere Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  (ermittelt durch Messung der relativen Viskosität bei 25°C in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und einer Konzentration von 0,5 g pro 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) von 12 000 bis 400 000, vorzugsweise von 18 000 bis 80 000 und insbesondere von 22 000 bis 60 000.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach auch beschichtete Materialien, vorzugsweise Polycarbonat und besonders bevorzugt kratzfest beschichtetes Polycarbonat.

**Beispiele****Beispiel I:**

- 5        a) UV-absorbierende Ausgangsprodukte
- 10      a1) 2-(2-Hydroxy-3-tert-butyl-5(2-carboxyethyl)-phenyl)-benztriazol FP 195 °C  
(Herstellung analog EP 0 057 160 Bsp.1)
- 15      a2) 2-(2-Hydroxy-3-cyclohexyl-5(3-carboxypropyl)-phenyl)-benztriazol
- 20      α) 132 g (0,75 mol) 2-Cyclohexylphenol werden in 800 ml trockenem Chlorbenzol gelöst. Dann gibt man bei 5 bis 10 °C 200 g (1,5 mol) AlCl<sub>3</sub> hinzu und anschließend bei 0 bis 10°C eine Lösung von 73,5 g (0,75 mol) Maleinsäureanhydrid in 400 ml Chlorbenzol. Nach 12 Stunden bei Raumtemperatur gießt man auf Eiswasser und säuert mit konzentrierter HCl an. Man erhält 85 g eines Pulvers mit dem Fp. 187 bis 190°C.
- 25      β) 34,5 g (0,25 mol) o-Nitroanilin werden in 300 ml Wasser und 69 ml konzentrierter HCl verrührt. Dann tropft man bei 5°C eine Lösung von 17,3 g (0,25 mol) Natriumnitrit in 155 ml Wasser hinzu. Diese Lösung wird anschließend bei 5°C zu einer Lösung von 68,5 g (0,25 mol) der Verbindung α und 79,5 g (0,75 mol) Natriumcarbonat in 1 Liter Wasser getropft. Man erhält 117 g eines Feststoffs mit dem Fp. 155°C.
- 30      γ) 42,5 g (0,1 mol) des Azofarbstoffs β werden mit 200 ml 2 n NaOH versetzt. Dann fügt man 50 g Zinkstaub hinzu und läßt innerhalb einer Stunde 80 ml 10 n NaOH zufließen, so daß die Temperatur unter 45°C bleibt. Anschließend erhitzt man vier Stunden auf 90°C, filtriert und säuert das Filtrat mit HCl an.

- 10 -

Nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan resultieren 31 g 2-(2-Hydroxy-3-cyclohexyl-5-(3-carboxypropyl)-phenyl)-benztriazol als farblose Kristalle vom Fp. 165°C.

- 5        b) UV-stabilisierende Komponente aus a1 und 3-Glycidyloxy-propyltrimethoxysilan (Glymo)

10      50 g a1 und 450 g 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan werden vorgelegt und unter Stickstoff-Beschleierung und Rühren auf 140 - 150°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur eine Stunde gehalten.

Folgende Variationen wurden von dieser Mischung (Mischung 1) durchgeführt:

15      Mischung:

2	100 g a1	400 g Glymo
3	150 g "	350 g "
4	200 g "	300 g "
20	5    100 g "	400 g α-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan)

- c) Herstellung des Siloxanbeschichtungsmaterials nach DE-A 2 914 427 (Beschichtungssol I)

25      α) Zu 300 g kolloidaler Kieselsäure mit 30 Gew.-% SiO<sub>2</sub>-Gehalt werden 19,8 g Eisessig, 210 g destilliertes Wasser und 227 g Isopropanol gegeben. Nach gründlicher Durchmischung werden 900 g Methyltriethoxysilan zugesetzt und die Mischung unter Rühren auf 60°C erwärmt. Man beläßt die Mischung 4 Stunden lang bei dieser Temperatur und fügt anschließend weitere 1200 g Isopropanol zur Mischung hinzu.

- 11 -

Nach Abkühlen des Produkts auf Raumtemperatur wird die schwach opake Lösung filtriert.

- 5           β) In einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Gefäß werden  
10          340 g Isopropanol, 190 g Tetraethoxysilan und 360 g Methyltriethoxysilan vorgelegt. Dieses Gemisch wird mit 180 g 0,05 n Salzsäure versetzt und zur Durchführung der Cohydrolyse fünf Stunden unter Rückfluß erwärmt. Nach der Umsetzung wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Es resultiert eine Lösung, die ein Teilhydrolysat von Tetraethoxysilan (5,1 %, berechnet als SiO<sub>2</sub>) und Teilhydrolysat von Methyltriethoxysilan (12,6 %, berechnet als CH<sub>3</sub>SiO<sub>1,5</sub>) enthält.

15          Vor Verwendung als Beschichtungsmaterial werden die beiden Komponenten α) und β) im Verhältnis 1:1 miteinander vermischt und in einer Mischung aus 60 Gewichtsteilen n-Butanol, 40 Gew.-Teilen Essigsäure und 20 Gew.-Teilen Toluol gelöst.

- 20          d) Herstellung eines Siloxanbeschichtungsmaterials nach DE-A 4 338 361 (Beschichtungssol II)

25          Zur Herstellung eines Böhmitsols wurden 12,82 g Essigsäure-stabilisiertes (6,4 Gew.-% Essigsäure) Böhmitpulver mit 104,62 g 0,1 n HCl versetzt. Durch anschließende Ultraschall-Behandlung (20 Minuten) entsteht eine transparente, farblose Lösung, von der 24,3 g mit einer Mischung aus 118,17 g GPTS (3 Glycidyloxypropyl-trimethoxy-silan) und 62,50 g TEOS (Tetraethyl Orthosilicat) versetzt wurde. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Eiskühlung mit 18,93 g Aluminiumtributoxyethanolat versetzt. Das resultierende klare Sol wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann unter Eiskühlung mit 93,14 g des obigen Böhmitsols und 79,30 g Butoxyethanol versetzt.

- 12 -

e) UV-stabilisierte Beschichtungssole I und II

Es wurden zu jeweils 1000 g des Beschichtungssoles I und II jeweils 60 g der erfindungsgemäßen UV-stabilisierenden Mischung 2 hinzugegeben. Mit diesen Zusammensetzungen wurden Quarzgläser beschichtet und die UV-Lichttransmission mit einem Beckmann DU 70 Fotometer im Wellenlängenbereich von 5 250 bis 600 nm gemessen. Die Schichtdicke betrug 5 µm und absorbierte >98 % der für Polycarbonat kritischen Strahlung mit einer Wellenlänge <350 nm.

10

Beschichten von Substraten und Prüfung der Eigenschaften der Beschichtungen

Platten aus Polycarbonat auf Basis Bisphenol A ( $T_g = 147^\circ\text{C}$ ,  $M_w 27\,500$ ) mit den Maßen 105 x 150 x 4 mm) wurden mit Isopropanol gereinigt und durch Tauchen in 15 eine Mischung aus 3 Gew.-% Ammiopropyltrimethoxysilan und 97 Gew.-% Butylglykol mit anschließender 0,5-stündiger Temperaturbehandlung bei  $130^\circ\text{C}$  geprimert. Anschließend wurden die Platten jeweils in Beschichtungssole I oder II bei einer Tauchgeschwindigkeit  $V = 100 \text{ cm/min}$  mit einer Lackschicht von 20 µm beschichtet. Nach 10 min Ablüften bei Raumtemperatur wurden die beschichteten Platten 1 h bei 20  $130^\circ\text{C}$  getrocknet. Die Schichtdicke der Kratzfestlacke betrug nach Trocknung ca. 5 µm. Die beschichteten Platten wurden nach erfolgter Aushärtung 2 Tage bei Raumtemperatur gelagert und dann einer definierten UV-Belichtung unterzogen.

UV-Belichtungsprüfung

25

Die Beanspruchung der lackierten Polycarbonatplatten erfolgte durch gefilterte Xenonbogenstrahlung mit einem Beregnungszyklus gemäß DIN 53387-1-A-X unter folgenden Prüfbedingungen:

30	Bewitterungsgerät	Xenon - WOM
	Bestrahlungsstärke bei 340 nm:	0,35 W / m <sup>2</sup> (vorzugsweise)
	Filterkombination :	Innen: Pyrex Außen: Pyrex

- 13 -

	Schwarztafeltemperatur:	60°C ± 5°C
	Schwarzstandardtemperatur :	65°C ± 3°C
	Betriebsweise:	Gleichlauf
	Beregnungszyklus :	102 : 18
5	Relative Luftfeuchte:	60 - 80 %

Als Kriterium für die Witterungsstabilität der lackierten Platten wurde die Vergilbung in Abhängigkeit der Belichtungszeit herangezogen. Der entsprechende Gelbwert der Platten wurde nach ASTM D 1925 - 70 als Yellowness Index : Y.I. bestimmt.

10

#### Y.I.-Werte nach Xenon-WOM 102:18 Bewitterung

	<u>Proben</u>	0 h	1 000 h	2 000 h	3 000 h	5 000 h
	Polycarbonat					
15	mit UV-stabil.					
	Beschichtungs-					
	sol I, gemäß Mischung 2	2,1	2,2	2,7	2,8	4,3
	Polycarbonat					
20	mit UV-stabil.					
	Beschichtungs-					
	sol II, gemäß Mischung 2	2,5	2,7	3,2	3,3	4,8

#### **Vergleich**

25

	Polycarbonat					
	mit Beschich-					
	tungssol I <u>ohne</u>					
	UV-Stabilisierung	1,8	2,2	6,4 <sup>a)</sup>	7,6 <sup>a)</sup>	- <sup>b)</sup>
30	Polycarbonat					
	mit Beschich-					
	tungssol II <u>ohne</u>					
	UV-Stabilisierung	1,9	2,6	6,3 <sup>a)</sup>	7,9 <sup>a)</sup>	- <sup>b)</sup>

a) Risse, Delaminierung der Lackschicht.

b) Keine Lackschicht mehr vorhanden.

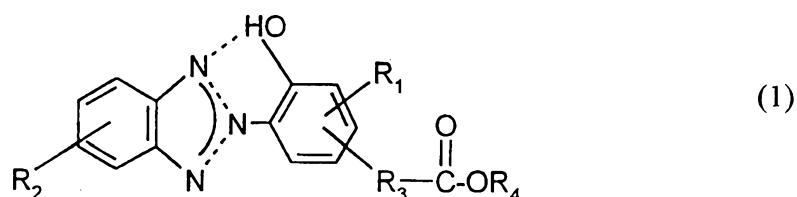
40

- 14 -

### Patentansprüche

1. UV-Stabilisator-Mischung, enthaltend

5 A) Hydroxybenztriazol gemäß der allgemeinen Formel (1)



R<sub>1</sub>: H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl,

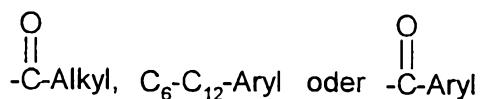
10

R<sub>2</sub>: H, Halogen, vorzugsweise Cl oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl,

R<sub>3</sub>: eine Einfachbindung, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylen oder Phenylen,

15

R<sub>4</sub>: H, Alkalimetall, Ammonium, Erdalkalimetall, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl,



und

20

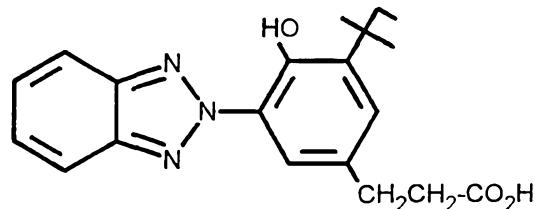
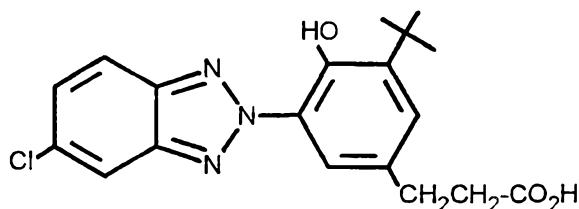
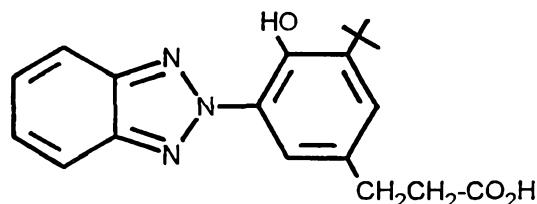
B) Epoxidgruppen enthaltende, hydrolysierbare Silane.

2. UV-Stabilisator-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von Epoxidgruppen des Silans zum Hydroxybenztriazol der allgemeinen Formel (1) größer als 1,4 ist.

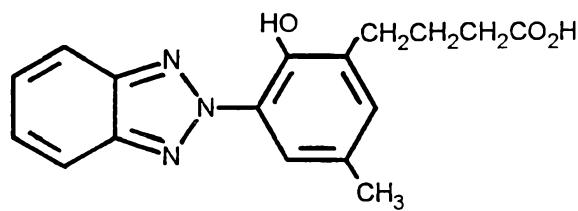
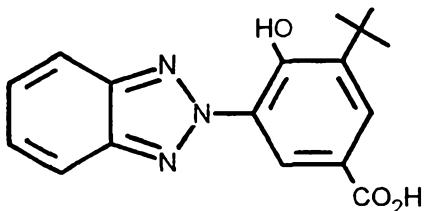
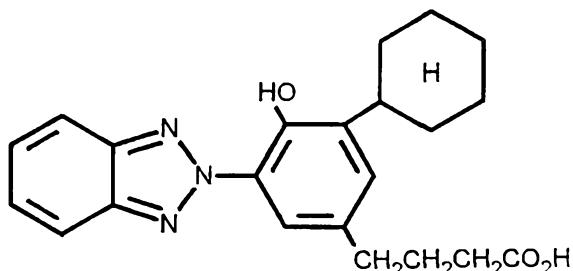
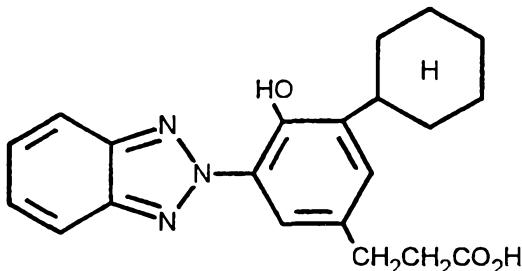
25

- 15 -

3. UV-Stabilisator-Mischung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydroxybenztriazol der allgemeinen Formel (1) eines oder mehrere der folgenden Hydroxybenztriazole verwendet werden:



5



4. Verfahren zur Herstellung einer UV-Stabilisator-Mischung gemäß einem der  
10 Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Hydroxybenztriazol der allgemeinen Formel (1) und die Epoxidgruppen enthaltenden, hydrolysbaren Silane vermischt und mindestens 30 min auf mindestens 90°C erhitzt.

- 16 -

5. Siloxan-System enthaltend UV-Stabilisator-Mischung gemäß einem der Ansprüche 1- 3.

6. Siloxan-System enthaltend eine UV-Stabilisator-Mischung erhalten gemäß Anspruch 4.

7. Siloxan-System gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Hydroxybenztriazol bezogen auf den Feststoff des Siloxansystems 0,3 bis 20 beträgt.

10

8. Siloxanbeschichtungsmaterial, enthaltend Siloxansystem gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7 und gegebenenfalls teilchenförmiges Material, bestehend aus einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe gebildet aus Oxiden, Oxidhydraten, Nitriden und Carbiden von Si, Al, Sb und B sowie von Übergangsmetallen, vorzugsweise Ti, Ce, Fe und Zr, wobei das Material eine Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm aufweist.

15

9. Verwendung des Siloxanbeschichtungsmaterials gemäß Anspruch 8 zur Beschichtung von Substratmaterialien jeglicher Art, vorzugsweise von Thermoplasten, besonders bevorzugt von Polycarbonaten.

20

10. Beschichtetes Material, vorzugsweise Polycarbonat, dadurch gekennzeichnet, daß zumindestens die der Strahlung ausgesetzten Oberflächen des Materials mit einem Siloxanbeschichtungsmaterial gemäß Anspruch 8 beschichtet ist.

25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP 98/03157

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K5/54 C08K5/3475 C09D183/04 C08J7/04

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 C08K

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.
A	EP 0 732 361 A (NIPPON OIL CO.) 18 September 1996 see page 6, line 54 - line 55; claims 1,2,5,7 ----	1,3,6,9
A	DE 28 10 072 A (TORAY) 21 September 1978 see page 12, paragraph 2; claims 1,14 -----	1,5,8,9

Further documents are listed in the continuation of box C.

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

2 October 1998

12/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No	PCT/EP 98/03157
------------------------------	-----------------

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 732361	A 18-09-1996	JP US	8245944 A 5627227 A	24-09-1996 06-05-1997
DE 2810072	A 21-09-1978	JP JP JP AU AU BE BR CA CH FR GB NL SE SE US	1112154 C 53111336 A 57002735 B 520716 B 3397678 A 864691 A 7801476 A 1118929 A 628366 A 2383220 A 1596107 A 7802636 A, B, 444444 B 7802753 A 4211823 A	16-09-1982 28-09-1978 18-01-1982 25-02-1982 13-09-1979 11-09-1978 28-11-1978 23-02-1982 26-02-1982 06-10-1978 19-08-1981 13-09-1978 14-04-1986 12-09-1978 08-07-1980

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 98/03157

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 6 C08K5/54 C08K5/3475 C09D183/04 C08J7/04

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 C08K

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.
A	EP 0 732 361 A (NIPPON OIL CO.) 18. September 1996 siehe Seite 6, Zeile 54 - Zeile 55; Ansprüche 1,2,5,7 ---	1,3,6,9
A	DE 28 10 072 A (TORAY) 21. September 1978 siehe Seite 12, Absatz 2; Ansprüche 1,14 -----	1,5,8,9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

2. Oktober 1998

12/10/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internationale Aktenzeichen  
**PCT/EP 98/03157**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 732361 A	18-09-1996	JP	8245944 A	24-09-1996
		US	5627227 A	06-05-1997
DE 2810072 A	21-09-1978	JP	1112154 C	16-09-1982
		JP	53111336 A	28-09-1978
		JP	57002735 B	18-01-1982
		AU	520716 B	25-02-1982
		AU	3397678 A	13-09-1979
		BE	864691 A	11-09-1978
		BR	7801476 A	28-11-1978
		CA	1118929 A	23-02-1982
		CH	628366 A	26-02-1982
		FR	2383220 A	06-10-1978
		GB	1596107 A	19-08-1981
		NL	7802636 A, B,	13-09-1978
		SE	444444 B	14-04-1986
		SE	7802753 A	12-09-1978
		US	4211823 A	08-07-1980