

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. April 2004 (15.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/031273 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 7/04,
C09D 183/00, 5/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010770

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. September 2003 (27.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 45 725.5 1. Oktober 2002 (01.10.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BIER, Peter** [DE/DE]; Bethelstr. 27, 47800 Krefeld (DE). **CAPELLEN, Peter** [DE/DE]; Inrather Str. 791, 47803 Krefeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

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

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

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LAYER SYSTEM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: SCHICHTSYSTEM UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to layer systems comprising (1) a substrate (S), (2) a scratch-resistant layer (K) obtained by at least partial hardening of a coating agent containing a polycondensate produced according to a sol-gel method and based on at least one silane, and (3) a covering layer (D) obtained by at least partial hardening of a coating agent obtained by common hydrolysis of (a) a compound of general formula I M(R')^m (I) wherein M represents an element or a compound selected from the group consisting of Si, Ti, Zr, Sn, Ce, Al, B, VO, In and Zn, R' represents a hydrolysable radical, and m represents a whole number between 2 and 4, and (b) a compound of general formula (II) R_bSiR'_a (II) wherein the radicals R' and R are the same or different, R' is defined as above, R represents an alkyl group, an alkenyl group, an aryl group or a hydrocarbon group having at least one halogen group, an epoxy group, a glycidyloxy group, an amino group, a mercapto group, a methacryloxy group or a cyano group, and a and b independently represent values between 1 and 3, the sum of a and b being equal to four. Said layer systems are characterised by an outstanding scratch resistance and abrasion resistance.

WO 2004/031273 A1

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden Schichtsysteme, die (1) ein Substrat (S), (2) eine Kratzfestschicht (K), erhältlich durch mindestens teilweises Aushärten eines Beschichtungsmittels enthaltend ein nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestelltes Polykondensat auf Basis mindestens eines Silans und (3) eine Deckschicht (D), erhältlich durch mindestens teilweises Aushärten eines Beschichtungsmittels erhältlich durch gemeinsame Hydrolyse von (a) einer Verbindung der allgemeinen Formel IM(R')^m (I) worin M ein Element oder eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Ti, Zr, Sn, Ce, Al, B, VO, In und Zn ist, R' einen hydrolysierbaren Rest darstellt und m eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, und (b) einer Verbindung der allgemeinen Formel II R_bSiR'_a, (II) worin die Reste R' und R gleich oder verschieden sind, R' wie oben definiert ist, R eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit einem oder mehreren Halogengruppen, eine Epoxygruppe, eine Glycidyloxygruppe eine Aminogruppe, eine Mercaptogruppe eine Methacryloxygruppe oder eine Cyanogruppe darstellt und a und b unabhängig voneinander die Werte 1 bis 3 annehmen, wobei die Summe von a und b gleich vier ist. Die Schichtsysteme zeichnen sich durch eine hervorragende Kratz- und Abriebfestigkeit aus.



VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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

Schichtsystem und Verfahren zu dessen Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Schichtsystem umfassend ein Substrat (S),
5 eine Kratzfestschicht (K) und eine Deckschicht (D) sowie ein Verfahren zur Herstellung
dieses Schichtsystems.

Mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses ist es möglich, durch gezielte Hydrolyse und Kon-
densation von Alkoxiden, vorwiegend des Siliciums, Aluminiums, Titans und Zir-
10 kons, anorganisch-organische Hybridmaterialien herzustellen.

Durch diesen Prozess wird ein anorganisches Netzwerk aufgebaut. Über entspre-
chend derivatisierte Kiesel säureester können zusätzlich organische Gruppen einge-
baut werden, die einerseits zur Funktionalisierung, andererseits zur Ausbildung de-
15 finierter organischer Polymersysteme genutzt werden können. Dieses Werkstoffsys-
tem bietet aufgrund der Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten sowohl der organi-
schen als auch der anorganischen Komponenten sowie aufgrund der starken Beein-
flussbarkeit der Produkteigenschaften durch den Herstellungsprozess eine sehr große
Variationsbreite. Damit können insbesondere Beschichtungssysteme erhalten und auf
20 unterschiedlichste Anforderungsprofile zugeschnitten werden.

Im Vergleich zu reinen anorganischen Materialien sind die erhaltenen Schichten im-
mer noch relativ weich. Dies liegt darin begründet, dass die anorganischen Anteile im
System zwar stark vernetzend wirken, aber auf Grund ihrer sehr geringen Größe die
mechanischen Eigenschaften wie z. B. Härte und Abriebbeständigkeit nicht zum
25 Tragen kommen. Durch sogenannte gefüllte Polymere können die günstigen mecha-
nischen Eigenschaften der anorganischen Anteile voll ausgenutzt werden, da hierbei
Partikelgrößen von mehreren Mikrometern vorliegen. Allerdings geht dabei die
Transparenz der Materialien verloren, und Anwendungen im Bereich der Optik sind
30 nicht mehr möglich. Die Verwendung von kleinen Teilchen in Nanometergröße aus
 SiO_2 (z. B. Aerosile®), Kieselgel, Al_2O_3 , Böhmit, Zirkondioxid, Titandioxid etc. zur

Herstellung transparenter Schichten mit erhöhter Abriebfestigkeit ist zwar möglich, bei den einsetzbaren geringen Konzentrationen sind die erreichbaren Abriebfestigkeiten jedoch ähnlich denen der oben genannten Systeme. Die Obergrenze der Füllstoffmenge wird durch die hohe Oberflächenreaktivität der kleinen Teilchen bestimmt, welche Agglomerationen bzw. nicht tolerierbare Viskositätserhöhungen zur Folge hat.

Aus der DE 199 52 040 A1 sind Substrate mit einem abriebsfesten Diffusionssperrschichtsystem bekannt, wobei das Diffusionssperrschnittsystem eine harte Grundschicht auf Basis von hydrolysierbaren Epoxysilanen sowie eine darüber angeordnete Deckschicht umfasst. Die Deckschicht wird durch Auftragen eines Beschichtungssols aus Tetraethoxysilan (TEOS) und Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan (GPTS) und Härtten desselben bei einer Temperatur < 110°C erhalten. Das Beschichtungssol wird hergestellt, indem TEOS mit Ethanol als Lösungsmittel in HCl-saurer wässriger Lösung vorhydrolysiert und kondensiert wird. In das so vorhydrolysierte TEOS wird anschließend GPTS eingerührt und das Sol 5 Stunden bei 50°C gerührt. Nachteilig an dem in dieser Druckschrift beschriebenen Beschichtungssol ist dessen geringe Lagerstabilität (Topfzeit), in Folge deren das Beschichtungssol innerhalb weniger Tage nach seiner Herstellung weiterverarbeitet werden muss. Nachteilig an den in dieser Druckschrift beschriebenen Diffusionssperrschnittsystemen ist ferner, dass diese für den Einsatz in der Automobilverglasung unbefriedigende Ergebnisse nach dem Taber-Verschleißtest aufweisen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein organisch modifiziertes anorganisches Schichtsystem bereit zu stellen, welches in seiner Härte deutlich über dem der im Stand der Technik beschriebenen Materialien liegt und über eine hohe optische Transparenz verfügt. Die Herstellung des Schichtsystems soll ferner mit stabilen Beschichtungsmittelzusammensetzungen mit ausreichender Lagerstabilität möglich sein, welche die Einstellung variabler oberflächenphysikalischer und oberflächenchemischer Eigenschaften wie z. B. Hydrophilie oder Hydrophobie in Kombination mit Oleophobie ermöglichen.

- 3 -

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Schichtsystem gelöst, umfassend

5 (1) ein Substrat (S),

(2) eine Kratzfestschicht (K), erhältlich durch mindestens teilweises Aushärten eines Beschichtungsmittels enthaltend ein nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestelltes Polykondensat auf Basis mindestens eines Silans und

10 (3) eine Deckschicht (D), erhältlich durch mindestens teilweises Aushärten eines Beschichtungsmittels erhältlich durch gemeinsame Hydrolyse von

15 (a) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin M ein Element oder eine Verbindung ausgewählt aus der
20 Gruppe bestehend aus Si, Ti, Zr, Sn, Ce, Al, B, VO, In und Zn ist, R' einen hydrolysierbaren Rest darstellt und m eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, gemeinsam mit

25 (b) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel II



worin die Reste R' und R gleich oder verschieden sind, R' wie oben definiert ist, R eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit einem oder mehreren Halogengruppen, eine Epoxygruppe, eine Glycidyloxygruppe eine

Aminogruppe, eine Mercaptogruppe eine Methacryloxygruppe oder eine Cyanogruppe darstellt und a und b unabhängig voneinander die Werte 1 bis 3 annehmen, wobei die Summe von a und b gleich vier ist.

5 Die erfindungsgemäßen Schichtsysteme zeichnen sich insbesondere durch ihre Deckschicht (D) aus, welche nach einem besonderen, nachstehend näher beschriebenen Herstellungsverfahren hergestellt werden. Das Schichtsystem zeichnet sich durch eine hervorragende Kratz- und Abriebfestigkeit aus. Besonders vorteilhaft und praktikabel bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Schichtsystems ist, dass das für
10 die Deckschicht (D) eingesetzte Beschichtungsmittel – anders als aus dem Stand der Technik bekannte Beschichtungsmittel – eine hohe Lagerstabilität (Topfzeit) aufweist und damit hervorragend verarbeitbar ist.

15 A) **Herstellung der Kratzfestschicht (K)**

Die Herstellung der Kratzfestschicht (K) erfolgt durch Aufbringen eines Beschichtungsmittels auf ein Substrat (S), wobei das Beschichtungsmittel ein nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestelltes Polykondensat auf Basis mindestens eines Silans umfasst, und zumindest teilweises Aushärten desselben. Die Herstellung derartiger Kratzfestschichten (K) auf einem Substrat (S) ist dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

25 Die Auswahl der Substratmaterialien (S) zur Beschichtung ist nicht beschränkt. Vorzugsweise eignen sich die Zusammensetzungen zum Beschichten von Holz, Textilien, Papier, Steinwaren, Metallen, Glas, Keramik und Kunststoffen und dabei besonders zur Beschichtung von Thermoplasten, wie sie in Becker/Braun, Kunststofftaschenbuch, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1992 beschrieben sind. Ganz besonders eignen sich die Zusammensetzungen zur Beschichtung von transparenten
30 Thermoplasten und vorzugsweise von Polycarbonaten. Insbesondere Brillengläser, optische Linsen, Automobilscheiben und Platten können mit den erfindungsgemäß

- 5 -

erhaltenen Zusammensetzungen beschichtet werden.

Die Kratzfestschicht (K) wird vorzugsweise in einer Dicke von 0,5 bis 30 µm ausgebildet. Zwischen Substrat (S) und Kratzfestschicht (K) kann ferner eine Primer-
5 schicht (P) ausgebildet werden.

Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) kommen beliebige, nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte Polykondensate auf Silanbasis in Betracht. Besonders geeignete Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) sind insbesondere
10

- A.1) Methylsilansysteme,
- A.2) kieselsol-modifizierte Methylsilan-Systeme,
- A.3) kieselsol-modifizierte Silylacrylat-Systeme,
- A.4) mit anderen Nanoteilchen (insbesondere Böhmit) modifizierte Silyl-
15 acrylat-Systeme und
- A.5) cyclische Organosiloxan-Systeme.

Die vorgenannten Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) werden im folgenden näher beschrieben:
20

A.1) Methylsilansysteme

Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) können beispielsweise bekannte
25 Polykondensate auf Basis von Methylsilan eingesetzt werden. Bevorzugt werden Polykondensate auf Basis von Methyltrialkoxysilanen eingesetzt. Die Beschichtung des Substrats (S) kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass eine Mischung aus mindestens einem Methyltrialkoxysilan, einem wasserhaltigen organischen Lösungsmittel und einer Säure aufgebracht, das Lösungsmittel verdampft und das Silan unter
30 Bildung eines hoch vernetzten Polysiloxans unter Einfluss von Wärme ausgehärtet wird. Die Lösung des Methyltrialkoxysilans besteht vorzugsweise zu 60 bis

80 Gew.% aus dem Silan. Besonders geeignet sind Methyltrialkoxysilane, die rasch hydrolysieren, was insbesondere der Fall ist, wenn die Alkoxygruppe nicht mehr als vier Kohlenstoffatome enthält. Als Katalysatoren für die Kondensationsreaktion der durch Hydrolyse der Alkoxygruppen des Methyltrialkoxysilans entstandenen Silanolgruppen sind insbesondere starke anorganische Säuren wie Schwefelsäure und Perchlorsäure geeignet. Die Konzentration des sauren Katalysators beträgt vorzugsweise etwa 0,15 Gew.%, bezogen auf das Silan. Als anorganische Lösungsmittel für das aus 5 Methyltrialkoxysilan, Wasser und Säure bestehende System sind Alkohole wie Methanol, Ethanol und Isopropanol oder Ätheralkohole wie Ethylglykol besonders geeignet. Vorzugsweise enthält die Mischung 0,5 bis 1 Mol Wasser pro Mol Silan. Die Herstellung, Auftragung und Aushärtung derartiger Beschichtungsmittel sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in den Druckschriften DE-OS 2 136 001, 10 DE-OS 2 113 734 und US 3 707 397 beschrieben, auf welche hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

15

A.2) Kieselsol-modifizierte Methylsilan-Systeme

Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) können ferner Polykondensate 20 auf Basis von Methylsilan und Kieselsol eingesetzt werden. Besonders geeignete Beschichtungsmittel dieser Art sind nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte Polykondensate aus im Wesentlichen 10 bis 70 Gew.% Kieselsol und 30 bis 90 Gew.% eines teilweise kondensierten Organoalkoxysilans in einem wässrig/organischen Lösungsmittelgemisch. Besonders geeignete Beschichtungsmittel sind die in der Druckschrift 25 US 5 503 935 beschriebenen hitzehärtbaren, grundierungsfreien Silicon-Hartübergangs-Zusammensetzungen, welche, bezogen auf das Gewicht,

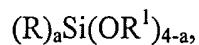
(A) 100 Teile Harzfeststoffe in Form einer Silicon-Dispersion in wässrig/organischen Lösungsmittel mit 10 bis 50 Gew.% Feststoffen und bestehend im wesentlichen aus 10 bis 70 Gew.% kolloidalem Siliciumdioxid und 30 bis 90 Gew.% eines Teilkondensates eines Organoalkoxysilans und

(B) 1 bis 15 Teile eines Adhäsions-Förderers, ausgewählt aus

- 5 (i) einem acrylierten Polyurethan-Adhäsionsförderer mit einem \bar{M}_n von
400 bis 1.500 und ausgewählt aus einem acrylierten Polyurethan und
einem methacrylierten Polyurethan und
- 10 (ii) einem Acrylpolymer mit reaktionsfähigen oder interaktiven Stellen
und einem \bar{M}_n von mindestens 1.000.

umfassen.

15 Organoalkoxysilane, die bei der Herstellung der Dispersion der hitzehärtbaren, grun-
dierungsfreien Silicon-Hartüberzugs-Zusammensetzungen in wässrig/ organischem
Lösungsmittel eingesetzt werden können, fallen vorzugsweise unter die Formel



20 worin R ein einwertiger C₁₋₆-Kohlenwasserstoffrest, insbesondere ein C₁₋₄-Alkylrest,
R¹ ein R- oder ein Wasserstoffrest und a eine ganze Zahl von 0 bis einschließlich 2
ist. Vorzugsweise ist das Organoalkoxysilan der vorgenannten Formel Methyltri-
methoxysilan, Methyltrihydroxysilan oder eine Mischung davon, die ein Teilkonden-
sat bilden kann.

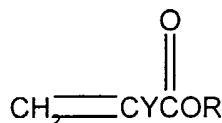
25 Die Herstellung, Eigenschaften und Aushärtung derartiger hitzehärtbarten, grundie-
rungsfreien Silicon-Hartüberzugs-Zusammensetzungen sind dem Fachmann bekannt
und beispielsweise in der Druckschrift US 5 503 935 ausführlich beschrieben, auf
deren Inhalt hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

30 Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) können ferner Polykondensate
auf Basis von Methylsilanen und Kieselsol mit einem in einem Wasser/Alkohol-Ge-

misch dispergierten Feststoffanteil von 10 bis 50 Gew.% eingesetzt werden. Die in dem Gemisch dispergierten Feststoffe umfassen Kieselsol, insbesondere in einer Menge von 10 bis 70 Gew.%, und ein von Organotrialkoxysilanen abgeleitetes Teilkondensat, vorzugsweise in einer Menge von 30 bis 90 Gew.%, wobei das Teilkondensat vorzugsweise die Formel R'Si(OR)₃ aufweist, worin R' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Alkylresten mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und Arylresten mit 6 bis 13 Kohlenstoffatomen, und R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Alkylresten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Arylresten mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen. Die Beschichtungszusammensetzung weist vorzugsweise einen alkalischen pH-Wert, insbesondere einen pH-Wert von 7, 1 bis etwa 7,8 auf, was durch eine Base erreicht wird, die bei der Aushärtungstemperatur des Beschichtungsmittels flüchtig ist. Die Herstellung, Eigenschaften und Aushärtung derartiger Beschichtungsmittel sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und beispielsweise in der Druckschrift US 4 624 870 beschrieben, auf deren Inhalt hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

15

Die zuvor genannten und in der Druckschrift US 4 624 870 beschriebenen Beschichtungsmittel können in Kombination mit einem geeigneten Primer eingesetzt, wobei der Primer eine Zwischenschicht zwischen Substrat (S) und Kratzfestschicht (K) bildet. Geeignete Primerzusammensetzungen sind beispielsweise Polyacrylat-Primer. Geeignete Polyacrylat-Primer sind solche auf Basis von Polyacrylsäure, Polyacrylestern und Copolymeren von Monomeren mit der allgemeinen Formel



worin Y für H, Methyl oder Ethyl steht und R eine C₁₋₁₂-Alkylgruppe bedeutet. Das Polyacrylatharz kann thermoplastisch oder thermosetting sein und ist vorzugsweise in einem Lösungsmittel gelöst. Als Acrylatharzlösung kann beispielsweise eine Lösung aus Polymethylmethacrylat (PMMA) in einem Lösungsmittelgemisch aus einem schnell verdampfenden Lösungsmittel wie Propylenglycolmethylether und einem

- 9 -

langsamer verdampfenden Lösungsmittel wie Diacetonalkohol eingesetzt werden. Besonders geeignete Acrylat-Primer-Lösungen sind thermoplastische Primerzusammensetzungen enthaltend

- 5 (A) Polyacrylharz und
- (B) 90 bis 99 Gewichtsteile eines organischen Lösungsmittelgemischs, enthaltend
- 10 (i) 5 bis 25 Gew.% eines starken Lösungsmittels mit einem Siedepunkt von 150 bis 200°C unter Normalbedingungen, in dem (A) frei löslich ist und
- (ii) 75 bis 95 Gew.% eines schwächeren Lösungsmittels mit einem Siedepunkt von 90 bis 150°C bei Normalbedingungen, worin (A) löslich ist.

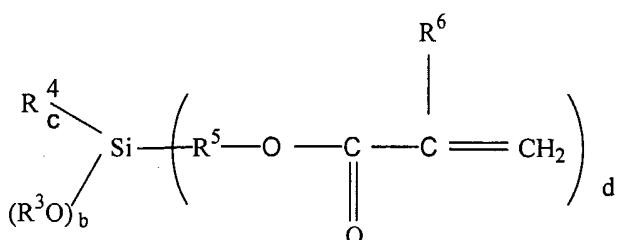
15 Die Herstellung, Eigenschaften und Trocknung der letztgenannten thermoplastischen Primerzusammensetzungen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der Druckschrift US 5 041 313 ausführlich beschrieben, auf deren Inhalt hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Wie eingangs bereits erwähnt, wird die Primer-Schicht zwischen Substrat (S) und Kratzfestschicht (K) angeordnet und dient der Haftvermittlung zwischen beiden Schichten.

20 Weitere Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) auf Basis von Methylsilan und Kieselsol sind beispielsweise in den Druckschriften EP 0 570 165 A2, US 4 278 804, US 4 495 360, US 4 624 870, US 4 419 405, US 4 374 674 und US 4 525 426 beschrieben, auf deren Inhalt hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

- 10 -

A.3) Kieselsol-modifizierte Silylacrylat-Systeme

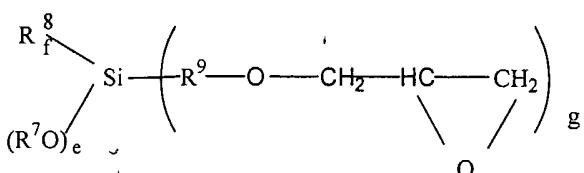
Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) können ferner Polykondensate auf Basis von Silylacrylat eingesetzt werden. Neben Silylacrylat enthalten diese Beschichtungsmittel vorzugsweise kolloidale Kieselerde (Kieselsol). Als Silylacrylate kommen insbesondere acryloxy-funktionelle Silane der allgemeinen Formel



in welcher R^3 und R^4 gleiche oder verschiedenartige einwertige Kohlenwasserstoffreste sind, R^5 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, R^6 Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der Index b eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 3, der Index c eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 2, und der Index d eine ganze Zahl mit einem Wert von $(4 - b - c)$ ist,

oder

glycidoxy-funktionelle Silane der allgemeinen Formel



20

worin R^7 und R^8 die gleichen oder verschiedenenartige einwertige Kohlenwasserstoffreste sind, R^9 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, der Index e eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 3, der Index f eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 2, und der Index g eine ganze Zahl mit einem Wert von $(4 - e - f)$ ist, und Mischungen davon, in Betracht. Die Herstellung und

Eigenschaften dieser acryloxy-funktionellen Silane und glycidoxy-funktionellen Silane sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und beispielsweise in der DE 31 26 662 A1 beschrieben, auf welche hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Besonders geeignete acryloxy-funktionelle Silane sind beispielsweise 3-Methacryloxypropyltrimethoxsilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 2-Methacryloxyäthyltrimethoxsilan, 2-Acryloxyäthyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriäthoxy-silan, 3-Acryloxypropyltriäthoxysilan, 2-Methacryloxyäthyltriäthoxysilan und 2-Acryloxyäthyltriäthoxysilan. Besonders geeignete glycidoxy-funktionelle Silane sind beispielsweise 3-Glycidoxypolytrimethoxysilan, 2-Glycidoxypolytrimethoxysilan, 10 3-Glycidoxypolytriäthoxysilan und 2-Glycidoxypolyäthyltriäthoxysilan. Diese Verbindungen sind ebenfalls in der DE 31 26 662 A1 beschrieben. Als weiteren Bestandteil können diese Beschichtungsmittel weitere Acrylatverbindungen, insbesondere Hydroxyacrylate enthalten. Einsetzbare weitere Acrylatverbindungen sind beispielsweise 2-Hydroxyäthylacrylat, 2-Hydroxyäthyl-methacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylacrylat, 2-15 Hydroxy-3-acryloxypropylacrylat, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylmethacrylat, Diäthylenglykoldiacrylat, Triäthylenglykoldiacrylat, Tetraäthylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Tetrahydrofurfuryl-methacrylat und 1,6-Hexandioldiacrylat. Besonders bevorzugte Beschichtungsmittel dieser Art sind solche, die 100 Gewichtsteile kolloidale Kieselerde, 5 bis 500 Gewichtsteile Silylacrylat und 10 bis 500 Gewichtsteile weiteres Acrylat enthalten. In Verbindung mit einer katalytischen Menge eines Photoinitiators können derartige Beschichtungsmittel nach dem Auftragen auf ein Substrat (S) durch UV-Strahlung unter Ausbildung einer Kratzfestschicht (K), wie in der DE 31 26 662 A1 beschrieben, ausgehärtet werden. Die Beschichtungsmittel können ferner übliche Additive enthalten. Besonders geeignet sind ferner die in der US 5 990 188 beschriebenen, durch Bestrahlung härtbaren Kratzfestbeschichtungen, die neben den vorgenannten Bestandteilen noch einen UV-Absorber wie Triazin oder Dibenzylresorcinol-Derivate enthalten. Weitere Beschichtungsmittel auf Basis von Silylacrylaten und Kieselsol sind in den Druckschriften US 5 468 789, 20 US 5 466 491, US 5 318 850, US 5 242 719 und US 4 455 205 beschrieben, auf deren Inhalt hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

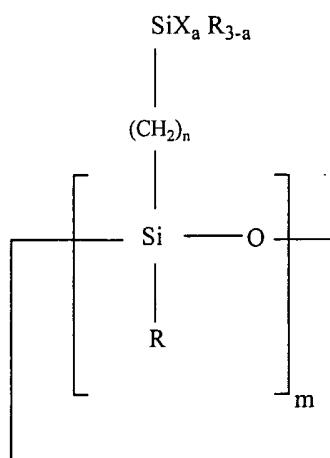
- 12 -

A.4) Mit anderen Nanoteilchen modifizierte Silylacrylat-Systeme

Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) können ferner Polykondensate
 5 auf Basis von Silylacrylaten eingesetzt werden, die als weiteren Bestandteil nanoskalige AlO(OH)-Teilchen, insbesondere nanoskalige Böhmit-Teilchen, enthalten.
 Insbesondere kommen Beschichtungsmittel in Betracht, die Methacryloxypropyltrimethoxysilan und AlO(OH)-Nanopartikel enthalten. Derartige Beschichtungsmittel
 sind beispielsweise in den Druckschriften WO 98/51747 A1, WO 00/14149 A1, DE
 10 197 46 885, US 5 716 697 und WO 98/04604 A1 beschrieben, auf deren Inhalt hier
 ausdrücklich Bezug genommen wird. Durch Zusatz von Photoinitiatoren können
 diese Beschichtungsmittel nach dem Auftragen auf ein Substrat (S) durch UV-Strahlen
 unter Ausbildung einer Kratzfestschicht (K) gehärtet werden.

15 A.5) Cyclische Organosiloxan-Systeme

Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) können ferner Polykondensate
 auf Basis von multifunktionellen cyclischen Organosiloxanen eingesetzt werden. Als
 derartige multifunktionelle, cyclische Organosiloxane kommen insbesondere solche
 20 der folgenden Formel



- 13 -

mit m = 3 bis 6, vorzugsweise 3 bis 4, n = 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, besonders bevorzugt 2, R = C₁ bis C₈-Alkyl und/oder C₆ bis C₁₄-Aryl, vorzugsweise C₁ bis C₂-Alkyl in Betracht, wobei n und R innerhalb des Moleküls gleich oder ungleich, bevorzugt gleich, sein können und wobei die weiteren Reste die folgende Bedeutung haben:

(A) für X = Halogen, d. h. Cl, Br, I und F, bevorzugt Cl mit a = 1 bis 3 oder X = OR', OH mit a = 1 bis 2, mit R' = C₁ bis C₈-Alkyl, bevorzugt C₁ bis C₂-Alkyl, oder

10

(B) für X = (OSiR₂)_p[(CH₂)_nSiY_aR_{3-a}] mit a = 1 bis 3, wobei a innerhalb des Moleküls gleich oder ungleich, bevorzugt gleich, sein kann,

15

p = 0 bis 10, vorzugsweise p = 0 und

Y = Halogen, OR', OH, bevorzugt Cl, OR', OH mit R' = C₁ bis C₈-Alkyl, bevorzugt C₁ bis C₂-Alkyl, oder

(C) X = (OSiR₂)_p[(CH₂)_nSiR_{3-a}[(CH₂)_nSiY_aR_{3-a}]_a] mit a = 1 bis 3, wobei a innerhalb des Moleküls gleich oder ungleich, bevorzugt gleich, sein kann,

20

p = 0 bis 10, vorzugsweise p = 0 und

Y = Halogen, OR', OH, bevorzugt Cl, OR', OH mit R' = C₁ bis C₈-Alkyl, bevorzugt C₁ bis C₂-Alkyl, eingesetzt werden.

25

Besonders geeignet sind Verbindungen mit n = 2, m = 4, R = Methyl und X = OH, OR' mit R' = Methyl, Ethyl und a = 1. Die Herstellung und Eigenschaften derartiger multifunktioneller cyclischer Organosiloxane sowie deren Einsatz in Kratzfestbeschichtungsmitteln sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und beispielsweise in der Druckschrift DE 196 03 241 C1 beschrieben, auf deren Inhalt hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Weitere Beschichtungsmittel auf Basis von cyclischen Organosiloxanen sind beispielsweise in den Druckschriften WO 98/52992, DE 197 11

650, WO 98/25274 und WO 98/38251 beschrieben, auf deren Inhalt hier ebenfalls ausdrücklich Bezug genommen wird.

5 Zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Kratzfestschicht-Zusammensetzungen können gegebenenfalls inerte Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische auf einer beliebigen Stufe der Herstellung zugesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Lösungsmitteln um die für die Deckschicht-Zusammensetzung beschriebenen Lösungsmittel.

10 Die Kratzfestschicht-Zusammensetzungen können ferner übliche Additive enthalten. Übliche Additive sind beispielsweise die nachstehend unter Punkt B) für die Deckschicht (D) beschriebenen Additive.

15 Das Auftragen und Härt(en) der Kratzfestschicht-Zusammensetzung erfolgt nach An trocknung vorzugsweise thermisch bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 180°C und insbesondere 110 bis 130°C. Die Aushärtzeit sollte unter diesen Bedingungen weniger als 120, bevorzugt weniger 90, insbesondere weniger als 60 Minuten betragen.

20 Die Schichtdicke der gehärteten Kratzfestschicht (K) sollte 0,5 bis 30 µm, bevorzugt 1 bis 20 µm und insbesondere 2 bis 10 µm betragen.

B) Herstellung der Deckschicht (D)

25 Die Herstellung der Deckschicht (D) erfolgt durch Aufbringen und mindestens teil weises Aushärten eines Deckschicht-Beschichtungsmittels auf die zumindest teil weise ausgehärtete Kratzfestschicht (K).

30 Das Beschichtungsmittel für die Deckschicht (D) im erfindungsgemäßen Schicht system ist erhältlich durch gemeinsame Hydrolyse der eingangs näher beschriebenen Verbindungen der Formeln (I) und (II).

- 15 -

Überraschend wurde festgestellt, dass durch die vorgesehene gemeinsame Hydrolyse der Verbindungen der Formeln I und II die Lagerstabilität (Topfzeit) des Beschichtungsmittels für die Deckschicht (D) erheblich verbessert wird.

5 Die Hydrolyse der Verbindungen der Formeln I und II wird vorzugsweise in Gegenwart von mindestens 0,6 Mol Wasser, insbesondere 0,8 bis 2,0 Mol Wasser, bezogen auf 1 Mol hydrolysierbare Reste R', durchgeführt. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine vollständige Hydrolyse durch Einsatz mindestens einer äquimolaren Menge Wasser, bezogen auf die hydrolysierbaren 10 Reste, durchgeführt.

Die Verbindungen der Formeln I und II können in beliebigen Mengen eingesetzt werden. Vorzugsweise wird die Verbindung der Formel II in einer Menge von weniger als 0,7 Mol, insbesondere weniger als 0,5 Mol, bezogen auf 1 Mol der Verbindung 15 der Formel I, eingesetzt.

Die Hydrolyse wird vorzugsweise in Gegenwart von Säuren, insbesondere wässriger Salzsäure, durchgeführt. Besonders geeignet ist ein pH-Wert des Reaktionsgemisches von < 6, insbesondere von 2,0 bis 5,0.

20 Die Hydrolysereaktion verläuft in der Regel leicht exotherm und wird vorzugsweise durch Erwärmen auf 30 bis 40°C unterstützt. Nach erfolgter Hydrolyse wird das Reaktionsprodukt vorzugsweise auf Raumtemperatur abgekühlt und einige Zeit, insbesondere 1 bis 3 Stunden, bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Beschichtungszusammensetzung wird vorzugsweise bei Temperaturen <10°C, insbesondere bei 25 einer Temperatur von etwa 4°C, aufbewahrt.

Alle Temperaturangaben schließen eine Abweichung von $\pm 2^\circ\text{C}$ ein. Unter Raumtemperatur wird eine Temperatur von 20 bis 23°C verstanden.

30

- 16 -

Das Beschichtungssol für die Deckschicht (D) wird hergestellt aus 100 Teilen einer Verbindung der Formel I und/oder eines Hydrolyseproduktes daraus und einer Verbindung der Formel II und/oder eines Hydrolyseproduktes daraus, wobei die Menge der Verbindung II, bezogen auf die 100 Teile der Verbindung I, weniger als 5 100 Teile, vorzugsweise weniger als 70 Teile, insbesondere weniger als 50 Teile beträgt oder auch vollständig entfällt. Die applikationsfertige Deckschicht-Beschichtungszusammensetzung besitzt vorzugsweise einen Feststoffgehalt von 0,2 bis 15 Gew.%, insbesondere von 1 bis 12 Gew.%. Weitere bevorzugte Feststoffgehalte der Deckschicht-Zusammensetzung sind 0,2 bis 5 Gew.%, insbesondere 0,5 bis 3 %.

10

Vorzugsweise handelt es sich bei der Verbindung der Formel I um eine Verbindung

$M(R)_m$

15 worin M für a) Si^{+4} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , Sn^{+4} , Ce^{+4} oder b) Al^{+3} , B^{+3} , VO^{+3} , In^{+3} oder c) Zn^{+2} steht, R einen hydrolysierbaren Rest darstellt und m im Fall von vierwertiger Elemente M [Fall a)] 4, im Fall dreiwertiger Elemente oder Verbindungen M [Fall b)] 3, und im Fall zweiwertiger Elemente [Fall c)] 2 ist. Bevorzugte Elemente für M sind Si^{+4} , Ti^{+4} , Ce^{+4} und Al^{+3} , besonders bevorzugt ist Si^{+4} .

20

Beispiele für die hydrolysierbaren Reste sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₄-Alkoxy wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und n-Butoxy, i-Butoxy, sec-Butoxy oder tert.-Butoxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy, z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acyloxy wie z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl). Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

30 Konkrete Beispiele für Verbindungen der Formel I, die eingesetzt werden können, sind im folgenden angegeben, wobei diese jedoch keine Beschränkung der einsetzbaren Verbindungen der Formel I darstellen sollen.

- 17 -

- Si(OCH₃)₄, Si(OC₂H₅)₄, Si(O-n- oder i-C₃H₇)₄,
- Si(OC₄H₉)₄, SiCl₄, HSiCl₃, Si(OOCCH₃)₄,
- 5 Al(OCH₃)₃, Al(OC₂H₅)₃, Al(O-n-C₃H₇)₃,
- Al(O-i-C₃H₇)₃, Al(OC₄H₉)₃, Al(O-i-C₄H₉)₃,
- Al(O-sek-C₄H₉)₃, AlCl₃, AlCl(OH)₂, Al(OC₂H₄OC₄H₉)₃,
- TiCl₄, Ti(OC₂H₅)₄, Ti(OC₃H₇)₄,
- 10 Ti(O-i-C₃H₇)₄, Ti(OC₄H₉)₄, Ti(2-ethylhexoxy)₄;
- ZrCl₄, Zr(OC₂H₅)₄, Zr(OC₃H₇)₄, Zr(O-i-C₃H₇)₄, Zr(OC₄H₉)₄,
- ZrOCl₂, Zr(2-ethylhexoxy)₄
- 15 sowie Zr-Verbindungen, die komplexierende Reste aufweisen wie z. B. β -Diketon- und Methacryl-Reste,
- BCl₃, B(OCH₃)₃, B(OC₂H₅)₃,
- 20 SnCl₄, Sn(OCH₃)₄,
- Sn(OC₂H₅)₄,
- VOCl₃, VO(OCH₃)₃,
- 25 Ce(OC₂H₅)₄, Ce(OC₃H₄)₄, Ce(OC₄H₉)₄, Ce(O-i-C₃H₇)₄, Ce(2-ethylhexoxy)₄,
- Ce(SO₄)₂, Ce(ClO₄)₄, CeF₄, CeCl₄, CeAc₄,
- In(CH₃COO)₃, In[CH₃COCH = C(O-)CH₃]₃,
- 30 InBr₃, [(CH₃)₃CO]₃In, InCl₃, InF₃,
- [(CH₃I₂)CHO]₃In, InI₃, m(NO₃)₃, In(ClO₄)₃, In₂(SO₄)₃, In₂S₃,

- 18 -

(CH₃COO)₂Zn, [CH₃COCH = C(O-)CH₃]₂Zn,
ZnBr₂, ZnCO₃ · 2 Zn(OH)₂ x H₂O, ZnCl₂,
Zinkcitrat, ZnF₂, ZnI, Zn(NO₃)₂ · H₂O, ZnSO₄ · H₂O.

5

Besonders bevorzugt werden Verbindungen SiR₄ eingesetzt, wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und für eine hydrolysierbare Gruppe stehen, bevorzugt für eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, sec-Butoxy oder tert.-Butoxy.

10

Ganz besonders bevorzugt ist ein Tetraalkoxysilan insbesondere Tetraethoxysilan (TEOS).

15

Vorzugsweise handelt es sich bei der Verbindung der Formel II um eine Verbindung



20

worin die Reste R und R' gleich oder verschieden sind (vorzugsweise identisch), R' für eine hydrolysierbare Gruppe (vorzugsweise C₁₋₄ Alkoxy und insbesondere Methoxy und Ethoxy) stehen und R für eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit einem oder mehreren Halogengruppen, eine Epoxygruppe, eine Glycidyloxygruppe eine Aminogruppe, eine Mercaptogruppe eine Methacryloxygruppe oder eine Cyanogruppe stehen.

25

- a kann die Werte 1 bis 3 und
- b ebenfalls die Werte 1 bis 3

annehmen, wobei die Summe a + b gleich vier ist.

30

Beispiele für Verbindungen der Formel II sind:

Trialkoxysilane, Triacyloxysilane und Triphenoxyxilane solche wie Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltrimethoxyethoxysilan, Methyltriacetoxysilan, Methyltributoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltrietoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltrietoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Vinyltrimethoxyethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltrietoxysilan, Phenyltriacetoxysilan, γ -Chlorpropyltrimethoxysilan, γ -Chlorpropyltrietoxysilan,
5 γ -Chlorpropyltriacetoxysilan, 3,3,3-Trifluorpropyltrimethoxysilan,
 γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Aminopropyltrimethoxysilan,
10 γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrietoxysilan,
N- β -(aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan, β -Cyanoethyltrietoxysilan,
Methyltriphenoxysilan, Chlormethyltrimethoxysilan, Chlormethyltrietoxysilan,
Glycidoxymethyltrimethoxysilan, Glycidoxymethyltrietoxysilan,
15 α -Glycidoxyethyltrimethoxysilan, α -Glycidoxyethyltrietoxysilan,
 β -Glycidoxyethyltrimethoxysilan, β -Glycidoxyethyltrietoxysilan,
 α -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, α -Glycidoxypropyltrietoxysilan,
 β -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, β -Glycidoxypropyltrietoxysilan,
20 γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltrietoxysilan,
 γ -Glycidoxypropyltripropoxysilan, γ -Glycidoxypropyltributoxysilan,
 γ -Glycidoxypropyltrimethoxyethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltriphenoxysilan,
 α -Glycidoxybutyltrimethoxysilan, α -Glycidoxybutyltrietoxysilan,
25 β -Glycidoxybutyltrimethoxysilan, β -Glycidoxybutyltrietoxysilan,
 γ -Glycidoxybutyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxybutyltrietoxysilan,
 δ -Glycidoxybutyltrimethoxysilan, δ -Glycidoxybutyltrietoxysilan,
 β -(3,4-Epoxycyclohexyl)methyltrimethoxysilan,
30 β -(3,4-Epoxycyclohexyl)methyltrietoxysilan,
 β -(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan,
 β -(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltrietoxysilan,
 β -(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltripropoxysilan,
 β -(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltributoxysilan,

- 20 -

β -(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyldimethoxyethoxysilan,
 β -(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltriphenoxysilan,
 γ -(3,4-Epoxycyclohexyl)propyltrimethoxysilan,
 γ -(3,4-Epoxycyclohexyl)propyltriethoxysilan,
5 δ -(3,4-Epoxycyclohexyl)butyltrimethoxysilan,
 δ -(3,4-Epoxycyclohexyl)butyltriethoxysilan und Hydrolyseprodukte daraus und
 Dialkoxy silane und Diacyloxy silane wie z. B. Dimethyldimethoxysilan, Phenyl-
 methyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Phenylmethyldiethoxysilan,
10 γ -Chlorpropylmethyldimethoxysilan, γ -Chlorpropylmethyldiethoxysilan, Dimethyldi-
 acetoxysilan, γ -Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan,
 γ -Methacryloxypropylmethyldiethoxysilan, γ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan,
 γ -Mercaptopropylmethyldiethoxysilan, γ -Aminopropylmethyldimethoxysilan,
 γ -Aminopropylmethyldiethoxysilan, Methylvinyldimethoxysilan, Methylvinyldi-
15 ethoxysilan, Glycidoxymethylmethyldimethoxysilan, Glycidoxymethylmethyldi-
 ethoxysilan, α -Glycidoxyethylmethyldimethoxysilan,
 α -Glycidoxyethylmethyldiethoxysilan, β -Glycidoxyethylmethyldimethoxysilan,
 β -Glycidoxyethylmethyldiethoxysilan, α -Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan,
 α -Glycidoxypropylmethyldiethoxysilan, β -Glycidoypropylmethyldimethoxysilan,
 β -Glycidoxypropylmethyldiethoxysilan, γ -Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan,
20 γ -Glycidoxypropylmethyldiethoxysilan, γ -Glycidoxypropylmethyldipropoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylmethyldibutoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylmethyldimethoxyethoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylmethyldiphenoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylethyldimethoxysilan, γ -Glycidoxypropylethyldiethoxysilan,
25 γ -Glycidoxypropylethyldipropoxysilan, γ -Glycidoxypropylvinyldimethoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylvinyldiethoxysilan, γ -Glycidoxypropylphenyldimethoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylphenyldiethoxysilan, Produkte und Hydrolyseprodukte daraus.

30 Diese Produkte können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehreren verwen-
 det werden.

Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind Methyltrialkoxysilan, Dimethyldialkoxy silan, Glycidyloxypropyltrialkoxysilan und/oder Methacryloxypropyltrimethoxysilan. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel II sind Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS), Methyltriethoxysilan (MTS) und/oder Methacryloyoxypropyltrimethoxysilan (MPTS).

Zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Zusammensetzungen können gegebenenfalls Wasser und/oder inerte Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische auf einer beliebigen Stufe der Herstellung, insbesondere bei der Hydrolyse, zugesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Lösungsmitteln um bei Raumtemperatur flüssige Alkohole, die im übrigen auch bei der Hydrolyse der bevorzugt eingesetzten Alkoxide entstehen. Vorzugsweise wird die Hydrolyse zur Herstellung des Beschichtungsmittels für die Deckschicht (D) in Gegenwart eines Alkohols mit einem Siedepunkt unter 120°C und/oder Alkoxyalkohols als Lösungsmittel durchgeführt. Besonders bevorzugte Alkohole sind C₁₋₈ Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, tert. Butanol, n-Pentanol, i-Pentanol, n-Hexanol, n-Octanol. Ebenfalls bevorzugt sind C₁₋₆-Glykolether, insbesondere n-Butoxyethanol. Besonders geeignet als Lösungsmittel ist Isopropanol, Ethanol, Butanol und/oder Wasser.

Weiter können die Zusammensetzungen übliche Additive enthalten wie z. B. Farbstoffe, Verlaufsmittel, UV-Stabilisatoren, IR-Stabilisatoren, Füllstoffe, Photoinitiatoren, Photosensibilisatoren (falls eine photochemische Härtung der Zusammensetzung beabsichtigt ist) und/oder thermische Polymerisations-Katalysatoren. Verlaufsmittel sind insbesondere solche auf Basis von polyethermodifizierten Polydimethylsiloxanen. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Lackzusammensetzungen Verlaufsmittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 2 Gew.% enthält. Zur Applikation des Beschichtungsmittels für die Deckschicht (D) ist ferner vorteilhaft, wenn das Hydrolysat der Verbindungen der Formeln I und II mit Alkoholen und/oder Alkoxyalkoholen auf eine Konzentration an Beschichtungsmittel

von 0,02 bis 10 Gew.%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.%, verdünnt wird.

- Das Auftragen des so hergestellten Beschichtungsmittels für die Deckschicht auf die zumindest teilweise ausgehärtete Kratzfestschicht oder eine gegebenenfalls auf der 5 Kratzfestschicht angeordnete Zwischenschicht erfolgt – wie beim Auftragen des Beschichtungsmittels für die Kratzfestschicht (K) – durch Standard-Beschichtungsverfahren wie z. B. Tauchen, Fluten, Streichen, Bürsten, Rakeln, Walzen, Sprühen, Fallfilmauftrag, Spincoating und Schleudern.
- 10 Gegebenenfalls nach vorheriger Antrocknung bei Raumtemperatur wird eine Härtung der aufgetragenen Deckschicht (D) durchgeführt. Vorzugsweise erfolgt die Härtung thermisch bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, insbesondere 70 bis 180°C und besonders bevorzugt 90 bis 150°C. Die Aushärtzeit sollte unter diesen Bedingungen 30 bis 200 Minuten, bevorzugt 45 bis 120 Minuten betragen. Die 15 Schichtdicke der gehärteten Deckschicht beträgt vorzugsweise 0,05 bis 5 µm, insbesondere 0,1 bis 3 µm.

- Im Fall der Anwesenheit ungesättigter Verbindungen und Photoinitiatoren kann die 20 Härtung auch durch Bestrahlung erfolgen, an die sich gegebenenfalls eine thermische Nachhärtung anschließt.

Die erfindungsgemäßen Schichtsysteme können durch ein Verfahren hergestellt werden, welches mindestens folgende Schritte umfasst:

- 25 (a) Aufbringen des Kratzfestschicht-Beschichtungsmittels auf das Substrat (S) und partielles Aushärten oder Polymerisieren des Beschichtungsmittels unter Bedingungen, dass noch reaktive Gruppen vorhanden sind,

- (b) Aufbringen des erfindungsgemäßen Deckschicht-Beschichtungsmittels auf die so hergestellte, unvollständig gehärtete oder polymerisierte Kratzfestschicht (K) und Aushärten derselben unter Ausbildung einer Deckschicht (D).

5

Bei der Herstellung der Schichtsysteme hat es sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn die Kratzfestschicht (K) nach dem Auftragen bei einer Temperatur >110°C, insbesondere 110 bis 130°C, getrocknet wird. Hierdurch lassen sich ausgezeichnete Verschleißeigenschaften der Schichtsysteme erzielen.

10

Vorteilhaft ist ferner, wenn das Kratzfestschicht-Beschichtungsmittel Verlaufsmittel in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.%, insbesondere von 0,03 bis 1 Gew.%, enthält.

15

Als besonders vorteilhaft hat sich ferner herausgestellt, wenn das Deckschicht-Beschichtungsmittel bei einer relativen Feuchtigkeit von 50 bis 75 %, insbesondere 55 bis 70 % aufgetragen wird.

20

Schließlich hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn die gehärtete Kratzfestschicht (K) vor dem Auftragen des Deckschicht-Beschichtungsmittels aktiviert wird. Als Aktivierungsverfahren kommen vorzugsweise Coronabehandlung, Beflammmung, Plasmabehandlung oder chemisches Anätzen in Frage. Besonders geeignet sind Beflammmung und Coronabehandlung. Bezüglich der vorteilhaften Eigenschaften wird auf die Ausführungsbeispiele verwiesen.

25

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen weiter erläutert.

Beispiele**Herstellung der Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K)**5 **Beispiel 1**

203 g Methyltrimethoxysilan wurden vermischt mit 1,25 g Eisessig. 125,5 g Ludox® AS (ammoniumstabilisiertes kolloidales Silicasol der Firma DuPont, 40 % SiO₂ mit einem Silicateilchendurchmesser von etwa 22 nm und einem pH-Wert von 10 9,2) wurden verdünnt mit 41,5 g entionisiertem Wasser, um den Gehalt an SiO₂ auf 30 Gew.% einzustellen. Dieses Material wurde dem angesäuerten Methyltrimethoxysilan unter Rühren zugegeben. Die Lösung wurde weitere 16 bis 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend einem Lösungsmittelgemisch von Isopropanol/n-Butanol im Gewichtsverhältnis 1:1 zugesetzt. Schließlich wurden 32 g des 15 UV-Absorbers 4-[γ -(methoxy/ethoxy)silyl]propoxy]-2-hydroxybenzophenon zugegeben. Das Gemisch wurde zwei Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Die Zusammensetzung hatte einen Feststoffgehalt von 20 Gew.% und enthielt 11 Gew.% des UV-Absorbers, bezogen auf die Festbestandteile. Die Beschichtungszusammensetzung hatte eine Viskosität von etwa 5 cSt bei Raumtemperatur.

20

Zur Beschleunigung der Polykondensationsreaktion wurden vor der Applikation 0,2 Gew.% Tetrabutylammoniumacetat homogen untergemischt.

Beispiel 2 (Primer)

25

3,0 Teile Polymethylmethacrylat (Elvacite® 2041 der Firma DuPont) wurde mit 15 Teilen Diacetonalkohol und 85 Teilen Propylenglykolmonomethylether gemischt und zwei Stunden lang bei 70°C bis zum vollständigen Lösen gerührt.

- 25 -

Beispiel 3

Dem nach Beispiel 4 hergestellten Beschichtungssol wurden 0,4 Gew.% eines Silicon-Verlaufsmittels sowie 0,3 Gew.% eines Acrylatpolyols, nämlich Joncryl 587 5 (M_n 4300) der Firma S.C. Johnson Wax Company in Racine, Wisconsin untergeführt. Zur Beschleunigung der Polykondensationsreaktion wurden, wie in Beispiel 4 vor der Applikation, 0,2 Gew.% Tetra-n-butylammoniumacetat homogen untergemischt.

10

Herstellung der Beschichtungsmittel für die Deckschicht (D)

Beispiel 4

15 Zu einer Mischung aus 200,0 g TEOS, 22,0 g MTS in 130,0 g 2-Propanol wurde eine Mischung aus 130,0 g 2-Propanol, 159,4 g destilliertes Wasser und 2,8 g 37 %-ige Salzsäure schnell hinzugetropft. Es tritt eine exotherme Reaktion auf, die durch Erwärmen auf 30 bis 40°C unterstützt wird. Dann wird das Reaktionsprodukt auf Raumtemperatur abgekühlt und 1,5 Stunden gerührt. Das erhaltene Beschichtungssol 20 wird bei + 4°C kühl gelagert. Vor der Anwendung wird dieses Konzentrat auf 1 Gew.% Feststoffgehalt mit Isopropanol verdünnt und 1,0 Gew.% Verlaufsmittel BYK® 347 (bezogen auf den Feststoffgehalt) hinzugegeben.

Beispiel 5

25

Zu einer Mischung aus 200,0 g TEOS 22,0 g MPTS bzw. 11,0 g MPTS (Beispiel 26 und 29) in 130,0 g 2-Propanol wurde eine Mischung aus 130,0 g 2-Propanol 155,5 g bzw. 150,4 g destilliertes Wasser und 2,8 g 37 %-ige Salzsäure schnell hinzugetropft. Es tritt eine exotherme Reaktion auf, die durch Erwärmen auf 30 bis 40°C unterstützt 30 wird. Dann wird das Reaktionsprodukt auf Raumtemperatur abgekühlt und 1,5 Stunden gerührt. Das erhaltene Beschichtungssol wird bei + 4°C kühl gelagert. Vor der

- 26 -

Anwendung wird dieses Konzentrat auf 1 Gew.% Feststoffgehalt mit Isopropanol verdünnt und 1,0 Gew.% Verlaufsmittel BYK® 306 (bezogen auf den Feststoffgehalt) hinzugegeben.

5 **Beispiel 6**

Zu einer Mischung aus 200,0 g TEOS, 22,0 g GPTS in 130,0 g 2-Propanol wurde eine Mischung aus 130,0 g 2-Propanol 156,8 g destilliertes Wasser und 2,8 g 37 %-ige Salzsäure schnell hinzugetropft. Es tritt eine exotherme Reaktion auf, die
10 durch Erwärmen auf 30 bis 40°C unterstützt wird. Dann wird das Reaktionsprodukt auf Raumtemperatur abgekühlt und 1,5 Stunden gerührt. Das erhaltene Beschichtungssol wird bei + 4°C kühl gelagert. Vor der Anwendung wird dieses Konzentrat auf 1 Gew.% Feststoffgehalt mit Isopropanol verdünnt und 1,0 Gew.% Verlaufsmittel BYK 347 (bezogen auf den Feststoffgehalt) hinzugegeben.

15

Herstellung der Kratzfestbeschichtungssysteme

Mit den erhaltenen Beschichtungsmitteln wurden Teststücke wie folgt hergestellt:

20

Platten aus Polycarbonat auf Basis Bisphenol A ($T_g = 147^\circ\text{C}$, $M_w 27500$) mit den Maßen 105 x 150 x 4 mm wurden mit Isopropanol gereinigt und gegebenenfalls durch Fluten mit einer Primerlösung geprimert. Dabei wird die Primerlösung (Beispiel 2) nur angetrocknet.

25

Anschließend wurden die geprimerten Polycarbonatplatten mit dem Basecoat-Beschichtungsmittel (Beispiel 1 bzw. 3) geflutet. Die Abluftzeit zur Staubbrocknung betrug 30 Minuten bei 23°C und 63 % relative Luftfeuchte. Die staubbrockenen Platten wurden in einem Ofen bei 130°C und 30 Minuten lang erwärmt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt.

30

Danach erfolgte das Aufbringen des Deckschicht-Beschichtungsmittels (Beispiel 4, 5 bzw. 6) ebenfalls durch Fluten. Der nasse Film wurde 30 Minuten bei 23°C und 63 % relativer Luftfeuchte abgelüftet und die Platten anschließend 120 Minuten bei 130°C erhitzt.

5

Bei Verwendung des primerfreien Basecoats 3 fiel die Primerstufe weg. Die Polycarbonatplatten werden hier direkt nach der Reinigung mit Isopropanol mit dem Beschichtungsmittel des Beispiels 2 geflutet. Die übrigen Bedingungen sind analog.

10 Als besonders günstig zur Verbesserung der Haftung und dem Verlauf des Topcoat Beschichtungsmittels hat sich eine Oberflächenaktivierung der ausgehärteten Basecoat-Schicht durch Beflammung, Corona-Behandlung, Bürsten oder chemisches Anätzen etc. erwiesen. Weiterhin wurden zum Vergleich die Aushärtungszeit sowie der Gehalt des verwendeten Verlaufsmittels variiert.

15

Die beschichteten Platten wurden nach erfolgter Aushärtung zwei Tage bei Raumtemperatur gelagert und dann den folgenden definierten Prüfungen unterzogen.

20 Die Eigenschaften der mit diesen Lacken erhaltenen Überzüge wurden wie folgt bestimmt:

- Gitterschnittprüfung: EN ISO 2409:1994
 - Gitterschnittprüfung nach Wasserlagerung: 65°C, tt = 0/0
- 25 Die lackierten Platten werden nach EN ISO 2409:1994 mit einem Gitterschnitt versehen und in 65°C heißem Wasser gelagert. Registriert wird die Lagerzeit (Tage), ab der der erste Haftungsverlust im Tape Test von 0 nach 2 auftritt.
- 30 - Taber-Abraser-Test: Verschleißprüfung DIN 52 347; (1000 Zyklen, CS10F, 500 g)

Die Beurteilungsergebnisse sind in den folgenden Tabellen dargestellt:

In Tabelle 1 sind die Verschleiß- (Taber-Werte) und Haftungseigenschaften bei Wasserlagerung der Schichtsysteme in Abhängigkeit der Kratzfestschicht (K) mit und ohne Deckschicht dargestellt. Beispiele 7 und 8 zeigen eine erhebliche Verbesserung der Kratzfestigkeit ohne Verlust der Haftung bei Wasserlagerung.

Tabelle 1

10

	Kratzfestschicht (K)	Deckschicht (D)	Taber-Abraser-Test Eintrübung (%)	Gitterschnitt-Test nach Wasserlagerung (Tage)
Beispiel 7	Beispiel 1/2	Beispiel 4	2,4	> 14
Beispiel 8	Beispiel 3	Beispiel 4	2,9	> 14
Vergleichsbeispiel 9	Beispiel 1/2	ohne	12	> 14
Vergleichsbeispiel 10	Beispiel 3	ohne	20	> 10

15

In Tabelle 2 sind die Verschleißeigenschaften (Taber-Werte) der Schichtsysteme in Abhängigkeit von der Einbrennzeit und -temperatur der Kratzfestschicht (K) dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit Erhöhung der Einbrennzeit eine Verbesserung der Taber-Werte einhergeht.

Tabelle 2

	Kratzfestschicht (K)	Deckschicht (D)	Einbrenn-temperatur nach Applikation des Basecoats (°C)	Einbrennzeit nach Applikation des Basecoats (Min.)	Taber-Abraser-Test Eintrübung (%)
Beispiel 11	Beispiel 1/2	Beispiel 4	130	60	2,4
Beispiel 12	Beispiel 1/2	Beispiel 4	130	30	5,7
Beispiel 13	Beispiel 3	Beispiel 4	130	60	2,9
Beispiel 14	Beispiel 3	Beispiel 4	130	45	10,8
Beispiel 15	Beispiel 3	Beispiel 4	130	30	8,8
Beispiel 16	Beispiel 3	Beispiel 4	130	15	14,3
Beispiel 17	Beispiel 1/2	Beispiel 4	127	15	15,5
Beispiel 18	Beispiel 1/2	Beispiel 4	127	30	11,1
Beispiel 19	Beispiel 1/2	Beispiel 4	127	45	5,0

In Tabelle 3 sind die Verschleißeigenschaften (Taber-Werte) der Schichtsysteme in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt der Deckschicht (D) dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass besonders gute Taber-Werte erzielt werden, wenn der Feststoffgehalt der Deckschicht über 0,5 und unter 1,5 Gew.% liegt.

Tabelle 3

	Kratzfestschicht (K)	Deckschicht (D)	Feststoffgehalt des Topcoats	Taber-Abraser-Test Eintrübung (%)
Beispiel 20	Beispiel 3	Beispiel 4	1,0	2,9
Beispiel 21	Beispiel 3	Beispiel 4	0,8	2,1
Beispiel 22	Beispiel 3	Beispiel 4	1,5	keine Haftung
Beispiel 23	Beispiel 3	Beispiel 4	2,0	keine Haftung
Beispiel 24	Beispiel 3	Beispiel 4	0,5	15,7
Beispiel 25	Beispiel 1/2	Beispiel 4	1,0	2,4

In Tabelle 4 sind die Verschleißeigenschaften (Taber-Werte) der Schichtsysteme in Abhängigkeit von Art und Menge des im Deckschicht-Beschichtungsmittel enthaltenen Flexibilisators dargestellt. Als Flexibilistoren wurden eingesetzt: Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS), Methyltriethoxysilan (MTS) und Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS).

- 30 -

Tabelle 4

	Kratzfestschicht (K)	Deckschicht (D)	Flexibilisator im Topcoat	Taber-Abraser- Test Eintrübung
	Art	Gehalt (%)	(%)	
Beispiel 26	Beispiel 1/2	Beispiel 5	MPTS 5	2,1
Beispiel 27	Beispiel 1/2	Beispiel 5	MPTS 10	4,5
Beispiel 28	Beispiel 3	Beispiel 5	MPTS 10	7,3
Beispiel 29	Beispiel 3	Beispiel 5	MPTS 5	2,3
Beispiel 30	Beispiel 3	Beispiel 4	MTS 10	2,9
Beispiel 31	Beispiel 3	Beispiel 6	GPTS 10	3,0

5 In Tabelle 5 sind die Verschleißeigenschaften (Taber-Werte) der Schichtsysteme in Abhängigkeit der Konzentration der Verlaufsmittelmenge von BYK 306 im Deckschicht-Beschichtungsmittel dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich das Verlaufsmittel BYK 306 in einer Menge von weniger als etwa 1 Gew.% im Deckschicht-Beschichtungsmittel besonders vorteilhaft auf die Verschleißeigenschaften des Schichtsystems auswirken.

10

Tabelle 5

	Kratzfestschicht (K)	Deckschicht (D)	Verlaufsmittelmenge (%)	Taber-Abraser- Test Eintrübung (%)
Beispiel 32	Beispiel 1/2	Beispiel 4	0,5	3,6
Beispiel 33	Beispiel 1/2	Beispiel 4	0,3	2,1
Beispiel 34	Beispiel 3	Beispiel 4	0,5	5,5
Beispiel 35	Beispiel 3	Beispiel 4	0,3	2,9

Patentansprüche

1. Schichtsystem enthaltend

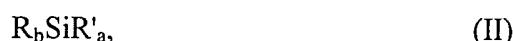
- 5 (1) ein Substrat (S),
- 10 (2) eine Kratzfestschicht (K), erhältlich durch mindestens teilweises Aushärten eines Beschichtungsmittels enthaltend ein nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestelltes Polykondensat auf Basis mindestens eines Silans und
- 15 (3) eine Deckschicht (D), erhältlich durch mindestens teilweise Aushärten eines Beschichtungsmittels erhältlich durch Hydrolyse von

15 (a) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I



20 worin M ein Element oder eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Ti, Zr, Sn, Ce, Al, B, VO, In und Zn ist, R' einen hydrolysierbaren Rest darstellt und m eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, allein oder gemeinsam mit

25 (b) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel II



30 worin die Reste R' und R gleich oder verschieden sind, R' wie oben definiert ist, R eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit einem oder mehreren Halogengruppen, eine Epoxygruppe, eine Glycidyloxygruppe eine

Aminogruppe, eine Mercaptogruppe eine Methacryloxygruppe oder eine Cyanogruppe darstellt und a und b unabhängig voneinander die Werte 1 bis 3 annehmen, wobei die Summe von a und b gleich vier ist.

- 5 2. Schichtsystem nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat (S) aus Kunststoff, insbesondere auf Basis von Polycarbonat, besteht.
- 10 3. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) ein Polykondensat auf Basis von Methylsilan ist.
- 15 4. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) ein nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestelltes Polykondensat aus im wesentlichen 10 bis 70 Gew.% Kieselsol und 30 bis 90 Gew.% eines teilweise kondensierten Organoalkoxysilan in einem wässrig/organischen Lösungsmittelgemisch umfasst.
- 20 5. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) ein Polykondensat auf Basis von mindestens einem Silylacrylat ist.
- 25 6. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) Methacryloxypropyltrimethoxysilan und AlO(OH)-Nanopartikel umfasst.
- 30 7. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) ein Polykondensat auf Basis von mindestens einem multifunktionellen cyclischen Organosiloxan ist.

8. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Hydrolyse zur Herstellung des Beschichtungsmittels für die Deckschicht (D) in Gegenwart von mindestens 0,6 Mol Wasser, bezogen auf 1 Mol hydrolysierbare Reste R', durchgeführt wird.
5
9. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Herstellung des Beschichtungsmittels für die Deckschicht die Verbindung der Formel II in einer Menge von weniger als 0,7 Mol, insbesondere weniger als 0,5 Mol, bezogen auf 1 Mol der Verbindung der Formel I, eingesetzt wird.
10
10. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Hydrolyse zur Herstellung des Beschichtungsmittels für die Deckschicht (D) bei einem pH-Wert kleiner als 6,0 durchgeführt wird.
15
11. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Feststoffgehalt der hergestellten Beschichtzungszusammensetzung für die Deckschicht (D) 0,2 bis 15 %, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.%, beträgt.
20
12. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Hydrolyse zur Herstellung des Beschichtungsmittels für die Deckschicht (D) in Gegenwart von Wasser, eines Alkohols mit einem Siedepunkt unter 120°C und/oder Alkoxyalkohols, insbesondere Isopropanol, Ethanol und/oder Butanol als Lösungsmittel durchgeführt wird.
25
13. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Formel (I) M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Si, Ti, Zr, Sn und Ce und m = 4 ist.
30
14. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,

kennzeichnet, dass in Formel (I) M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Al, B, VO und In und m = 3 ist.

15. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Formel (I) M = Zn und m = 2 ist.
5
16. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der hydrolysierbare Rest R' in Formel (I) und/oder (II) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogenen wie F, Cl, Br und I, C₁₋₄-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und n-Butoxy, i-10 Butoxy, sec-Butoxy oder tert.-Butoxy), C₆₋₁₀-Aryloxy wie Phenoxy, C₁₋₄-Acyloxy wie Acetoxy und Propionyloxy und Alkylcarbonyl wie Acetyl.
17. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Verbindung der Formel I ein Tetraalkoxysilan, insbesondere Tetraethoxysilan (TEOS) eingesetzt wird.
15
18. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Verbindung der Formel II Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS), Methyltriethoxysilan (MTS) und/oder Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) eingesetzt wird.
20
19. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Herstellung des Beschichtungsmittels für die Deckschicht (D) nach Beendigung der Hydrolyse mindestens ein Additiv, insbesondere aus der Gruppe der Verlaufsmittel, Farbstoffe, Stabilisatoren und anorganischen Füllstoffe, zugesetzt und/oder das Hydrolysat mit Alkoholen, Wasser und/oder Alkoxyalkoholen auf eine Konzentration an Beschichtungsmitteln von 0,02 bis 15 Gew.%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.%, verdünnt wird.
25
30

20. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kratzfestschicht (K) eine Dicke von 0,5 bis 30 µm aufweist.
- 5 21. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Deckschicht (D) eine Dicke von 0,1 bis 3,0 µm aufweist.
- 10 22. Schichtsystem nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass als weitere Schicht eine Primerschicht (P) vorgesehen ist.
23. Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 23, **gekennzeichnet durch** folgende Schritte:
 - 15 (a) Aufbringen eines in einem der Ansprüche 1 bis 23 definierten Beschichtungsmittels für die Kratzfestschicht (K) auf das Substrat (S) und mindestens teilweises Aushärten oder Polymerisieren des Beschichtungsmittels unter Bedingungen, dass noch reaktive Gruppen vorhanden sind,
 - 20 (b) Aufbringen eines in einem der Ansprüche 1 bis 23 definierten Beschichtungsmittels für die Deckschicht (D) auf die so hergestellte, Kratzfestschicht (K) und mindestens teilweises Aushärten derselben unter Ausbildung einer Deckschicht (D).
- 25 24. Verfahren nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kratzfestschicht (K) nach dem Auftragen bei einer Temperatur >110°C, insbesondere 110 bis 130°C, getrocknet wird.
- 30 25. Verfahren nach Anspruch 24 oder 25, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) Verlaufsmittel in einer Menge

- 36 -

von 0,01 bis 3,0 Gew.%, insbesondere 0,03 bis 1,0 Gew.% enthält.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 26, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Beschichtungsmittel für die Deckschicht (D) bei einer relativen Feuchtigkeit von 50 bis 75 %, insbesondere 55 bis 70 % aufgetragen wird.
5
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 27, **dadurch gekennzeichnet**, dass die durchgehärtete Kratzfestschicht (K) vor dem Auftragen des Deckschicht-Beschichtungsmittels aktiviert wird, vorzugsweise durch Coronabehandlung oder Beflammung.
10
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 28, **dadurch gekennzeichnet**, dass auf das Substrat (S) eine Primerschicht (P) aufgebracht wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/10770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08J7/04 C09D183/00 C09D5/00

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 7 C08J C09D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 52 040 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 3 May 2001 (2001-05-03) cited in the application claim 1 ---	1
A	WO 00 77100 A (MAGER MICHAEL ;BAYER AG (DE); KIRSCH JUERGEN (DE); HOFACKER STEFFE) 21 December 2000 (2000-12-21) claim 1 ---	1,28
A	EP 1 038 907 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 27 September 2000 (2000-09-27) claim 1 -----	1



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

6 February 2004

17/02/2004

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

Hillebrand, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10770

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 19952040	A	03-05-2001	DE	19952040 A1		03-05-2001
			AU	1145301 A		08-05-2001
			BR	0015027 A		16-07-2002
			CA	2388856 A1		03-05-2001
			CN	1382073 T		27-11-2002
			WO	0130922 A2		03-05-2001
			EP	1230040 A2		14-08-2002
			JP	2003512921 T		08-04-2003
			TR	200201142 T2		21-08-2002
<hr/>						
WO 0077100	A	21-12-2000	DE	19927409 A1		21-12-2000
			AT	238394 T		15-05-2003
			AU	4926500 A		02-01-2001
			DE	50001885 D1		28-05-2003
			WO	0077100 A1		21-12-2000
			EP	1192225 A1		03-04-2002
			US	6617039 B1		09-09-2003
<hr/>						
EP 1038907	A	27-09-2000	JP	2000272071 A		03-10-2000
			EP	1038907 A2		27-09-2000
<hr/>						

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/10770

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J7/04 C09D183/00 C09D5/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J C09D

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 52 040 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 3. Mai 2001 (2001-05-03) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ---	1
A	WO 00 77100 A (MAGER MICHAEL ;BAYER AG (DE); KIRSCH JUERGEN (DE); HOFACKER STEFFE) 21. Dezember 2000 (2000-12-21) Anspruch 1 ---	1,28
A	EP 1 038 907 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 27. September 2000 (2000-09-27) Anspruch 1 -----	1

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 Anmelde datum 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 Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum 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

6. Februar 2004

17/02/2004

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 Rediensteter

Hillebrand, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10770

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19952040	A	03-05-2001	DE	19952040 A1		03-05-2001
			AU	1145301 A		08-05-2001
			BR	0015027 A		16-07-2002
			CA	2388856 A1		03-05-2001
			CN	1382073 T		27-11-2002
			WO	0130922 A2		03-05-2001
			EP	1230040 A2		14-08-2002
			JP	2003512921 T		08-04-2003
			TR	200201142 T2		21-08-2002
<hr/>						
WO 0077100	A	21-12-2000	DE	19927409 A1		21-12-2000
			AT	238394 T		15-05-2003
			AU	4926500 A		02-01-2001
			DE	50001885 D1		28-05-2003
			WO	0077100 A1		21-12-2000
			EP	1192225 A1		03-04-2002
			US	6617039 B1		09-09-2003
<hr/>						
EP 1038907	A	27-09-2000	JP	2000272071 A		03-10-2000
			EP	1038907 A2		27-09-2000
<hr/>						