

(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
16. Dezember 2004 (16.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/108801 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 7/04, C09D
183/00, 5/00, G02B 1/10, B05B 7/20, B05D 1/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005557

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Mai 2004 (24.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 25 436.6 5. Juni 2003 (05.06.2003) 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 MATERI-
ALSCIENCE AG; Law and Patents, Patents and
Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, 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 (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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



WO 2004/108801 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SCRATCH-RESISTANT COATING SYSTEMS DEVOID OF CONDENSATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BESCHLAGSFREIEN KRATZFEST-SCHICHTSYSTEMEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing coating systems comprising a substrate (S), one or more scratch-resistant coatings (K) and a topcoat (D) that is devoid of condensation. The invention also relates to coating systems that are produced according to said method and to the use of said systems.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schichtsystemen enthaltend ein Substrat (S) eine oder mehrere Kratzfestschichten (K) und eine beschlagsfreie Deckschicht (D) sowie nach dem Verfahren hergestellte Schichtsysteme und deren Verwendung.

Verfahren zur Herstellung von beschlagsfreien Kratzfest-Schichtsystemen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schichtsystemen enthaltend ein Substrat (S) eine oder mehrere Kratzfestschichten (K) und eine beschlagsfreie Deckschicht (D) sowie nach dem Verfahren hergestellte Schichtsysteme und deren Verwendung.

- 5 Mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses ist es möglich durch gezielte Hydrolyse und Kondensation von Alkoxiden, vorwiegend des Siliciums, Aluminiums, Titans und Zirkons anorganisch-organische Hybridmaterialien herzustellen.

Durch diesen Prozess wird ein anorganisches Netzwerk aufgebaut. Über entsprechend derivatisierte Kieselsäureester können zusätzlich organische Gruppen eingebaut werden, die einerseits zur
10 Funktionalisierung, andererseits zur Ausbildung definierter organischer Polymersysteme genutzt werden können. Dieses Werkstoffsystem bietet aufgrund der Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten sowohl der organischen als auch der anorganischen Komponenten sowie aufgrund der starken Beeinflussbarkeit der Produkteigenschaften durch den Herstellungsprozess eine sehr große Variationsbreite. Damit können insbesondere Beschichtungssysteme erhalten und auf unterschied-
15 lichste Anforderungsprofile zugeschnitten werden.

Vorzugsweise werden derartige Beschichtungssysteme dazu benutzt Kunststoffe und Glas kratzfest auszurüsten. Derartige Beschichtungsmittel sind im Kapitel „Herstellung der Kratzfestschichten“ näher beschrieben.

Alle diese Beschichtungen sind nicht beschlagsfrei. Im Sinne der Erfindung wird unter Beschlags-
20 freiheit verstanden, dass sich die beschichteten Formkörper im Wasserdampf bei 90°C innerhalb von 10 min durch kondensierende Feuchtigkeit nicht eintrüben. Außerdem müssen darauf aufgebraachte Wassertropfen den Formkörper benetzen, wobei der Wasserkontaktwinkel kleiner 40 Grad vorzugsweise kleiner 20 Grad beträgt.

Aus der DE 199 52 040 A1 sind Substrate mit einem besonderes abriebfesten Diffusionssperr-
25 schichtsystem bekannt, wobei das Diffusionssperrschichtsystem eine harte Grundsicht auf Basis von hydrolysierbaren Epoxysilanen und eine darüber angeordnete Deckschicht umfasst. Die Deckschicht wird durch Auftragen und Aushärten eines Beschichtungssols auf Basis Tetraethoxysilan erhalten.

Aus der US 4,842,941 ist ein Plasmabeschichtungsverfahren bekannt, in dem ein Siloxanlack auf
30 ein Substrat aufgebracht, das so beschichtete Substrat in ein Vakuumkammer eingeführt und die Oberfläche des beschichteten Substrat im Vakuum mit Sauerstoffplasma aktiviert wird. Nach der Aktivierung erfolgt eine trockenchemische oder physikalische Überbeschichtung mit einem Silan

im Hochvakuum nach dem CVD (Chemical Vapour Deposition). Hierdurch wird eine Hochkratzfestschicht aus Siliziumoxyd auf dem Substrat ausgebildet.

Obwohl in beiden Fällen die obere Deckschichten im wesentlichen aus Siliziumoxyd bestehen sind sie nicht beschlagsfrei.

- 5 Nach dem Stand der Technik ist es bekannt, Kunststoffformkörper durch Beschichten mit Beschichtungsmittel auf Basis von Kieselolen wie sie in EP-A 149 182, EP-A 378 855, EP-A 374 516, JP-A 51-6193, JP-A 51-81877, US 4,994,318, JP-A 07 053747, JP-A 03 050288, JP-A 60-245685, JP-A 60-096682 und JP-A 58-029832 beschrieben sind oder auf Basis von organischen hydrophilen Polymeren aufgeführt in EP-A 0 111 8646, DE-A 0 312 9262, JP-A 200 3-01 2966
10 beschlagsfrei auszurüsten.

Die damit ausgerüsteten Teile sind zwar beschlagsfrei, doch in ihrer Kratzfestigkeit sowie in der Haltbarkeit der Antibeschlageigenschaften unter Extrembedingungen wie kochendes, dampfförmiges Wasser oder aggressive Chemikalien eingeschränkt.

- Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines
15 beschlagsfreien Kratzfest-Schichtsystems umfassend ein Substrat (S), eine oder mehrere Kratzfestschichten (K) und eine beschlagsfreie Deckschicht (D) bereit zu stellen, welches optimale Haftungseigenschaften zwischen Kratzfestschicht (K) und Deckschicht (D) gewährleistet und sich auch zur gleichmäßigen Beschichtung von dreidimensionalen Substraten (S) eignet. Das Verfahren soll ferner eine Entkopplung der Herstellung von Kratzfestschicht (K) und Deckschicht (D) er-
20 möglichen und gewährleisten, dass eine einmal hergestellte Kratzfestschicht (K) auch nach einigen Wochen oder Monaten Lagerzeit noch problemlos und einwandfrei mit der Deckschicht (D) beschichtet werden kann.

- Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems, enthaltend ein Substrat (S), eine oder mehrere Kratzfestschichten (K) und eine beschlagsfreie
25 Deckschicht (D), gelöst durch

- a) Aufbringen eines oder mehrere Beschichtungsmittel auf ein Substrat (S), wobei das oder die Beschichtungsmittel nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte Polykondensate auf Basis mindestens eines Silans umfassten und zumindest teilweise Aushärten derselben unter Ausbildung von Kratzfestschichten (K);
30 b) Oberflächenbehandeln der oberen Kratzfestschicht (K) durch Beflammen, unter gleichzeitiger Herstellung der beschlagsfreien Deckschicht (D), die im wesentlichen aus einer oxydischen Verbindung von Silizium, Aluminium, Titan, Indium, Zirkon, Zinn-

und/oder Cer besteht, durch Zusatz von Silizium-, Aluminium-, Titan-, Zirkon-, Zinn- und/oder Cerverbindungen in das Brenngas-/Luftgemisch.

Die Schichtsysteme können nach Applikation der Kratzfestschicht (K) auch zunächst zwischengelagert und anschließend zu einem beliebigen Zeitpunkt zunächst gemäß Schritt (b) oberflächenbehandelt und mit der Deckschicht (D) überbeschichtet werden. Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren ist einfach und kostengünstig durchführbar.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Oberflächenbehandlung der oberen Kratzfestsschicht (K) unter gleichzeitiger Herstellung der beschlagsfreien Deckschicht (D) in Schritt (b) durch Beflammen unter Zusatz von Silizium-, Aluminium-, Titan-, Zirkon-, Zinn- und/oder Cerverbindungen in das Brenngas-/Luftgemisch durchgeführt.

Die Dosierung der Zusatzstoffe zur Herstellung der beschlagsfreien Deckschicht (D) arbeitet nach dem Prinzip einer dosierten Zumischung eines organischen Precursors oder eines Aerosols in den Luftstrom. Die Dosierung erfolgt durch eine prozessgesteuerte Verdampfung oder durch Sprühnebel. Geeignete Geräte sind u.a. der Brenner SMB22 in Kombination mit den Steuergeräten der FTS-Serie der Firma Arcogas GmbH Rötweg 24 in Mönshheim, Deutschland. Als organische Precursors kommen leicht verdampfbare metallorganische Verbindungen insbesondere Alkoholate oder Acetate der obigen Metalle in Frage. Als besonders günstig haben sich dabei Silizium-tetraalkoxyde erwiesen.

Zur Herstellung von Aerosolen eignen sich vor allem wässrige Dispersionen von Metalloxiid-Nanopartikel, die in den Luftstrom eingedüst und niedergeschlagen werden.

Im Vergleich zu dem in US 5,008,148 beschriebenen Plasmaverfahren ist das Aufbringen der hier beanspruchten metalloxidischen Schichten wesentlich einfacher und kostengünstiger. US 5,008,148 beschreibt das Beschichten von Polycarbonat- oder Polyphenylensulfid Artikeln mit Metalloxid-Schichten nach einem Niederdruck Plasmaverfahren zum UV-Schutz. Die nach US 5,008,148 hergestellten Artikel sind nicht beschlagsfrei.

Bei der Beflammung wirkt eine offene Flamme, vorzugsweise deren oxidierender Teil, auf die Oberfläche des Kunststoffformkörpers. Es genügt in der Regel eine Einwirkungsdauer von ca. 0,2 s. abhängig von Form und Masse des zu aktivierenden Formteils.

Die Erfahrung zeigt, dass eine Gemischeinstellung mit einem leicht oberhalb des stöchiometrischen Gemisches liegenden Luftanteils (leicht mageres Gemisch) in der Regel den besten Behandlungserfolg ergibt. Für die oxidierende Wirkung der Flamme ist sowohl der beim

Verbrennungsprozess aus der Außenwelt herangezogene Sauerstoff, als auch vor allem der im zugeführten Luft-Gas-Gemisch enthaltene Sauerstoff von Bedeutung.

Das zugeführte Luft-Gas-Gemisch hat auch einen starken Einfluss auf die Charakteristik der Flamme, so ist eine mit einem „fetten“ Gemisch (hoher Gasanteil) betriebene Flamme ebenso
5 instabil wie eine mit einem „mageren“ Gemisch (niedriger Gasanteil) betriebene.

Standardvorgabewerte für die Gemischeinstellung sind folgende Luft/Gas-Verhältnisse:

Luft zu Methan (Erdgas) \geq 8 : 1

Luft zu Propan (LPG) \geq 25 : 1

Luft zu Butan \geq 32 : 1

10 Neben der Gemischeinstellung sind Brenneinstellung und Brennerabstand für eine effektive Beflammung ausschlaggebend. Die Brennerleistung beeinflusst die gesamte Flammencharakteristik (Temperatur, Ionenverteilung, Größe der aktiven Zone). Mit einer Änderung der Brennerleistung ändert sich die Flammenlänge und damit ergibt sich wiederum der Abstand vom Brenner zum Produkt.

15 Die Brennerleistung, meist in kW ausgedrückt, ist der aktuell fließenden Gasmenge (Liter pro Minute) direkt proportional. Eine zu geringe Leistung führt zu einer geringen Behandlung, d.h. die Oberflächenenergie wird nicht ausreichend erhöht. Bei einer höheren Leistung stellt sich auch eine höhere Ionenkonzentration ein, und die Behandlung wird intensiviert. Eine zu hohe Leistung führt zu hoher Materialtemperatur und damit zum Anschmelzen der Oberfläche. Zu erkennen ist dies
20 daran, dass die Oberfläche nach dem Beflammen glänzen oder matt sind.

Die Arbeitsgeschwindigkeit und damit die mögliche Kontaktzeit wird üblicherweise vom Anwender vorgegeben, dadurch ergibt sich die Anforderung an die Brennerleistung. Die Arbeitsgeschwindigkeit und die Brennerleistung sollten im Rahmen von Versuchen immer optimal aufeinander abgestimmt werden.

25 Es hat sich besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn die Beflammung in einer Durchlaufbeflammungsanlage bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 bis 20 m/min, insbesondere 2 bis 10 m/min, durchgeführt wird.

Durch die Oberflächenbehandlung wird die Adhäsionsenergie der Kratzfestschicht (K) erhöht, wodurch einer sehr gute Haftung der beschlagsfreien Deckschicht (D) erreicht wird. Die
30 beschlagsfreie Deckschicht (D) weist einen Wasserkontaktwinkel unter 40 Grad vorzugsweise

unter 20 Grad auf und der polare Anteil der Oberflächenspannung der Deckschicht (D) liegt über 20 %, vorzugsweise über 30 %.

Vorteilhaft ist es ferner, wenn die Oberflächenbehandlung nach dem vollständigen Aushärten der Kratzfestschicht (K) durchgeführt wird.

5 Herstellung der Kratzfestschicht (K)

Die Herstellung der Kratzfestschicht (K) erfolgt in Schritt (a) 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 teilweise Aushärten desselben. Die Herstellung derartiger Kratzfestschichten (K) auf einem Substrat (S) ist dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

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

- 25 (1) Methylsilansysteme,
- (2) kieselol-modifizierte Methylsilan-Systeme,
- (3) kieselol-modifizierte Silylacrylat-Systeme,
- (4) mit anderen nanoteilchen-modifizierten Silylacrylat-Systemen (insbesondere Böhmit),
- (5) cyclische Organosiloxan-Systeme und

- (6) nanoteilchen-modifizierte Epoxysilan-Systeme.

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

(1) Methylsilansysteme

- 5 Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) können beispielsweise bekannte 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 ver-
- 10 dampft und das Silan unter 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
- 15 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 Methyltrialkoxysilan, Wasser und Säure bestehende System sind
- 20 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-A 2136001, DE-A 2113734 und US 3 707 397 beschrieben, auf welche ausdrücklich Bezug genommen wird.

(2) Kieselsol-modifizierte Methylsilan-Systeme

- 25 Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) können ferner Polykondensate 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
- 30 die in der Druckschrift US 5 503 935 beschriebenen hitzehärtbaren, grundierungsfreien Silicon-Hartüberzugs-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
- 5 (B) 1 bis 15 Teile eines Adhäsions-Förderers, ausgewählt aus
- (i) einem acrylierten Polyurethan-Adhäsionsförderer mit einem \overline{M}_n von 400 bis 1.500 und ausgewählt aus einem acrylierten Polyurethan und einem methacrylierten Polyurethan und
- (ii) einem Acrylpolymer mit reaktionsfähigen oder interaktiven Stellen und einem
- 10 \overline{M}_n von mindestens 1.000.

umfassen.

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



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 Methyltrimethoxysilan, Methyltrihydroxysilan oder eine Mischung davon, die ein Teilkondensat bilden kann.

- 20 Die Herstellung, Eigenschaften und Aushärtung derartiger hitzehärtbaren, grundierungsfreien 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.

Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) können ferner Polykondensate auf Basis von

25 Methylsilanen und Kieselol mit einem in einem Wasser/Alkohol-Gemisch dispergierten Feststoffanteil von 10 bis 50 Gew.-% eingesetzt werden. Die in dem Gemisch dispergierten Feststoffe umfassen Kieselol, 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'

30 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.

Die zuvor genannten und in der Druckschrift US 4 624 870 beschriebenen Beschichtungsmittel werden meist 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, Polyacrylesteren 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 langsamer verdampfenden Lösungsmittel wie Diacetonalcohol eingesetzt werden. Besonders geeignete Acrylat-Primer-Lösungen sind thermoplastische Primer-Zusammensetzungen enthaltend

- (A) Polyacrylharz und
- (B) 90 bis 99 Gewichtsteile eines organischen Lösungsmittelgemischs, enthaltend
 - (i) 5 bis 25 Gew.-% eines 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.

Die Herstellung, Eigenschaften und Trocknung der letztgenannten thermoplastischen Primerzusammensetzungen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der Druckschrift US

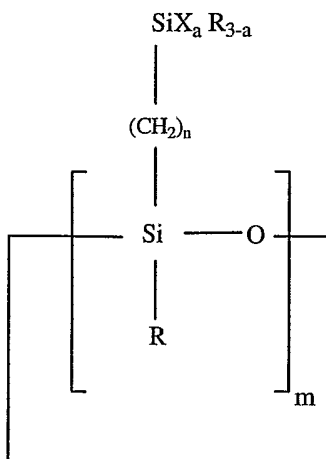
funktionellen Silane sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und beispielsweise in der DE 31 26 662 A1 beschrieben, auf welche hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Besonders geeignete acryloxy-funktionelle Silane sind beispielsweise 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 2-Methacryloxyethyltrimethoxysilan, 2-Acryloxyethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxy-silan, 3-Acryloxypropyltriethoxysilan, 2-Methacryloxyethyltriethoxysilan und 2-Acryloxyethyltriethoxysilan. Besonders geeignete glycidoxy-funktionelle Silane sind beispielsweise 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 2-Glycidoxy-ethyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltriäthoxysilan und 2-Glycidoxyethyltri-ethoxysilan. 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-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, 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.

(4) Mit anderen nanoteilchen-modifizierten Silylacrylat-Systemen

Als Beschichtungsmittel können ferner Polykondensate auf Basis von Silylacrylaten eingesetzt werden, die als weiteren Bestandteil nanoskalige AlO(OH)-Teilchen, insbesondere nanoskalige Böhmit-Teilchen, enthalten. Derartige Beschichtungsmittel sind beispielsweise in den Druckschriften WO 98/51747 A1, WO 00/14149 A1, DE-A 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.

(5) Cyclische Organosiloxan-Systeme

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



5

mit $m = 3$ bis 6 , vorzugsweise 3 bis 4 , $n = 2$ bis 10 , vorzugsweise 2 bis 5 , besonders bevorzugt 2 , $R = C_1$ bis C_8 -Alkyl und/oder C_6 bis C_{14} -Aryl, vorzugsweise C_1 bis C_2 -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:

- 10 (A) für $X = \text{Halogen}$, d. h. Cl , Br , I und F , bevorzugt Cl mit $a = 1$ bis 3 oder $X = \text{OR}'$, OH mit $a = 1$ bis 2 , mit $R' = C_1$ bis C_8 -Alkyl, bevorzugt C_1 bis C_2 -Alkyl, oder
- (B) für $X = (\text{OSiR}_2)_p[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_a\text{R}_{3-a}]$ mit $a = 1$ bis 3 , wobei a innerhalb des Moleküls gleich oder ungleich, bevorzugt gleich, sein kann,
- $p = 0$ bis 10 , vorzugsweise $p = 0$ und
- 15 $Y = \text{Halogen}$, OR' , OH , bevorzugt Cl , OR' , OH mit $R' = C_1$ bis C_8 -Alkyl, bevorzugt C_1 bis C_2 -Alkyl, oder
- (C) $X = (\text{OSiR}_2)_p[(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_{3-a}[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_a\text{R}_{3-a}]_a]$ mit $a = 1$ bis 3 , wobei a innerhalb des Moleküls gleich oder ungleich, bevorzugt gleich, sein kann,
- $p = 0$ bis 10 , vorzugsweise $p = 0$ und
- 20 $Y = \text{Halogen}$, OR' , OH , bevorzugt Cl , OR' , OH mit $R' = C_1$ bis C_8 -Alkyl, bevorzugt C_1 bis C_2 -Alkyl, eingesetzt werden.

Besonders geeignet sind Verbindungen mit $n = 2$, $m = 4$, $R = \text{Methyl}$ und $X = \text{OH}$, OR' mit $R' = \text{Methyl}$, Ethyl und $a = 1$. Die Herstellung und Eigenschaften derartiger multifunktionaler cyclischer Organosiloxane sowie deren Einsatz in Kratzfestbeschichtungsmitteln sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und beispielsweise in der Druckschrift DE 196 03 241 C1
5 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.

(6) Nanoteilchen-modifizierten Epoxysilan-Systeme

10 Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) sind ferner Polykondensate auf Basis von hydrolysierbaren Silanen mit Epoxidgruppen geeignet. Bevorzugte Kratzfestschichten (K) sind solche, die erhältlich sind durch Aushärten eines Beschichtungsmittels enthaltend ein nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestelltes Polykondensat auf Basis von mindestens einem Silan, das an
15 einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe aufweist und gegebenenfalls einen Härtingkatalysator ausgewählt aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkon oder Aluminium. Die Herstellung und Eigenschaften von derartigen Kratzfestschichten (K) sind beispielsweise in der DE 43 38 361 A1 beschrieben.

Bevorzugte Beschichtungsmittel für Kratzfestschichten auf der Basis von Epoxydilanen und Nanoteilchen sind solche, die

- 20 - eine Siliciumverbindung (A) mit mindestens einem hydrolytisch nicht abspaltbaren, direkt an Si gebundenen Rest aufweist, der eine Epoxidgruppe enthält,
- teilchenförmige Materialien (B),
- eine hydrolysierbare Verbindung (C) von Si, Ti, Zr, B, Sn oder V und vorzugsweise zusätzlich
- 25 - eine hydrolysierbare Verbindung (D) von Ti, Zr oder Al,

enthalten.

Derartige Beschichtungsmittel ergeben hochkratzfeste Beschichtungen, die besonders gut am Material haften.

oxyethyl-, γ -Glycidyoxypropyl-, δ -Glycidyl-oxybutyl-, ϵ -Glycidyoxypropyl-, ω -Glycidyl-oxyhexyl-, ω -Glycidyoxyoctyl-, ω -Glycidyl-oxynonyl-, ω -Glycidyoxydecyl-, ω -Glycidyoxydodecyl- und 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyl.

Wegen seiner leichten Zugänglichkeit wird γ -Glycidyoxy-propyltrimethoxysilan (im folgenden als GPTS abgekürzt) erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzt.

Teilchenförmige Materialien (B)

Bei den teilchenförmigen Materialien (B) handelt es sich um ein Oxid, Oxidhydrat, Nitrid oder Carbid von Si, Al und B sowie von Übergangsmetallen, vorzugsweise Ti, Zr und Ce, mit einer Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm und deren Mischungen. Diese Materialien können in Form eines Pulvers eingesetzt werden, werden jedoch vorzugsweise in Form eines (insbesondere sauer stabilisierten) Sols verwendet. Bevorzugte teilchenförmige Materialien sind Böhmit, SiO_2 , CeO_2 , ZnO , In_2O_3 und TiO_2 . Besonders bevorzugt werden nanoskalige Böhmitteilchen. Die teilchenförmigen Materialien sind in Form von Pulvern im Handel erhältlich und die Herstellung von (sauer stabilisierten) Solen daraus ist ebenfalls im Stand der Technik bekannt. Außerdem kann hierzu auf die unten angegebenen Herstellungsbeispiele verwiesen werden. Das Prinzip der Stabilisierung von nanoskaligem Titanitrid mittels Guanidinpropionsäure ist z. B. in der deutschen Patentanmeldung DE-A 43 34 639 beschrieben.

Besonders bevorzugt wird Böhmit-Sol mit einem pH im Bereich von 2,5 bis 3,5, bevorzugt 2,8 bis 3,2 eingesetzt, der beispielsweise durch Suspendieren von Böhmitpulver in verdünnter HCl erhalten werden kann.

Die Variation der nanoskaligen Teilchen geht in der Regel mit einer Variation des Brechwertes der entsprechenden Materialien einher. So führt z. B. der Ersatz von Böhmitteilchen durch CeO_2 , ZrO_2 - bzw. TiO_2 -Teilchen zu Materialien mit höheren Brechwerten, wobei sich der Brechwert nach der Lorentz-Lorenz-Gleichung additiv aus dem Volumen der hochbrechenden Komponente und der Matrix ergibt.

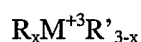
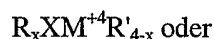
Als teilchenförmiges Material kann wie erwähnt Cerdioxid eingesetzt werden. Dieses weist vorzugsweise eine Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm auf. Dieses Material kann in Form eines Pulvers eingesetzt werden, wird jedoch vorzugsweise in Form eines (insbesondere sauer stabilisierten) Sols verwendet. Teilchenförmiges Ceroxid ist in Form von Solen und von Pulvern im Handel erhältlich und die Herstellung von (sauer stabilisierten) Solen daraus ist ebenfalls im Stand der Technik bekannt.

In der Zusammensetzung für die Kratzfestschicht (K) wird Verbindung (B) vorzugsweise in einer Menge von 3 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Beschichtungsmittels für die Kratzfestschicht (K), eingesetzt.

Hydrolysierbare Verbindungen (C)

- 5 Neben den Siliciumverbindungen (A) werden zur Herstellung der Kratzfestschicht-Beschichtungszusammensetzung auch andere hydrolysierbare Verbindungen von Elementen aus der Gruppe Si, Ti, Zr, Al, B, Sn und V herangezogen und vorzugsweise mit der bzw. den Siliciumverbindung(en) (A) hydrolysiert.

10 Bei der Verbindung (C) handelt es sich um eine Verbindung von Si, Ti, Zr, B, Sn und V der allgemeinen Formel



- 15 wobei M a) Si^{+4} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , Sn^{+4} , oder b) Al^{+3} , B^{+3} oder $(VO)^{+3}$ darstellt, R einen hydrolysierbaren Rest darstellt, R' einen nicht hydrolysierbaren Rest darstellt und x im Fall vierwertiger Metallatome M (Fall a)) 1 bis 4 und im Fall dreiwertiger Metallatome M (Fall b)) 1 bis 3 sein kann. Falls mehrere Reste R und/oder R' in einer Verbindung (C) anwesend sind, dann können diese jeweils gleich oder verschieden sein. Bevorzugt ist x größer als 1. D. h., die Verbindung (C) weist mindestens einen, bevorzugt mehrere hydrolysierbare Reste auf.

- 20 Beispiele für die hydrolysierbaren Reste sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere C_1 und Br), Alkoxy (insbesondere C_{1-4} -Alkoxy wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und n-Butoxy, i-Butoxy, sec-Butoxy oder tert-Butoxy), Aryloxy (insbesondere C_{6-10} -Aryloxy, z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C_{1-4} -Acyloxy wie z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z.B. Acetyl). Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

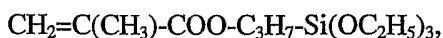
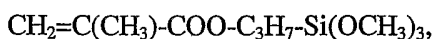
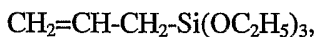
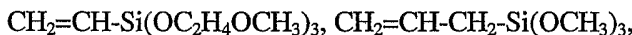
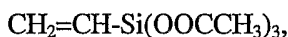
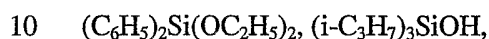
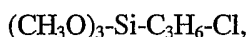
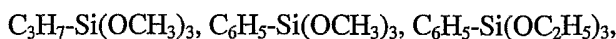
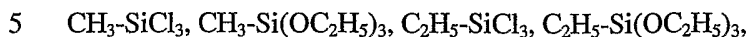
- 25 Beispiele für nicht-hydrolysierbare Reste sind Wasserstoff, Alkyl, insbesondere C_{1-4} -Alkyl (wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl und n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl und tert-Butyl),

Alkenyl (insbesondere C_{2-4} -Alkenyl wie z. B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkinyl (insbesondere C_{2-4} -Alkinyl wie z. B. Acetylenyl und Propargyl) und

- 30 Aryl, insbesondere C_{6-10} -Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl), wobei die soeben genannten Gruppen gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten, wie z.B. Halogen und Alkoxy, auf-

weisen können. Auch Methacryl- und Methacryloxypropyl-reste können in diesem Zusammenhang erwähnt werden.

Neben den als Beispiele für die in der Deckschicht-Zusammensetzung enthaltenen Verbindungen der Formel I können folgende bevorzugte Beispiele für Verbindung (C) genannt werden:



- Besonders bevorzugt werden Verbindungen vom Typ SiR_4 eingesetzt, wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und für eine hydrolysierbare Gruppe stehen, bevorzugt für eine
- 20 Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, sec-Butoxy oder tert.-Butoxy.

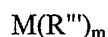
- Wie ersichtlich, können diese Verbindungen (C) (insbesondere die Siliciumverbindungen) auch über nicht-hydrolysierbare Reste verfügen, die eine C-C-Doppel- oder Dreifach-Bindung aufweisen. Werden derartige Verbindungen zusammen mit (oder sogar anstelle) den Siliciumver-
- 25 bindungen (A) eingesetzt, können in die Zusammensetzung zusätzlich auch (vorzugsweise Epoxy- oder Hydroxylgruppen-haltige) Monomere wie z. B. Meth(acrylate) einverleibt werden (selbstver-

ständig können diese Monomeren auch über zwei oder mehr funktionelle Gruppen desselben Typs verfügen wie z. B. Poly(meth)acrylate von organischen Polyolen; ebenso ist die Verwendung von organischen Polyepoxiden möglich). Bei der thermischen oder photochemisch induzierten Härtung der entsprechenden Zusammensetzung findet dann zusätzlich zum Aufbau der organisch modifizierten anorganischen Matrix eine Polymerisation der organischen Spezies statt, wodurch die Vernetzungsdichte und somit auch die Härte der entsprechenden Überzüge und Formkörper zunimmt.

In der Zusammensetzung für die Kratzfestschicht (K) wird Verbindung (C) vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 1,2 Mol, bezogen auf 1 Mol Siliciumverbindung (A), eingesetzt.

10 Hydrolysierbare Verbindung (D)

Die hydrolysierbare Verbindung (D) ist eine Verbindung von Ti, Zr oder Al der folgenden allgemeinen Formel



worin M für Ti, Zr oder Al steht und die Reste R''' gleich oder verschieden sein können und für eine hydrolysierbare Gruppe stehen und n 4 (M = Ti, Zr) oder 3 (M = Al) ist.

Beispiele für die hydrolysierbaren Gruppen sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₆-Alkoxy wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und n-Butoxy, i-Butoxy, sec-Butoxy oder tert-Butoxy, n-Pentyloxy, n-Hexyloxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acyloxy wie z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl), oder eine C₁₋₆-Alkoxy-C₂₋₃-alkylgruppe, d. h. eine von C₁₋₆-Alkylethylenglykol oder -propylenglykol abgeleitete Gruppe, wobei Alkoxy dieselbe Bedeutung hat wie vorstehend erwähnt.

Besonders bevorzugt ist M Aluminium und R''' Ethanolat, sec-Butanolat, n-Propanolat oder n-Butoxyethanolat.

25 In der Zusammensetzung für die Kratzfestschicht (K) wird Verbindung (D) vorzugsweise in einer Menge von 0,23 bis 0,68 Mol, bezogen auf 1 Mol Siliciumverbindung (A), eingesetzt.

Zur Erzielung eines hydrophileren Charakters des Kratzfestschicht-Beschichtungsmittels kann gegebenenfalls zusätzlich eine Lewis-Base (E) als Katalysator verwendet werden.

Ferner kann gegebenenfalls zusätzlich eine hydrolysierbare Siliciumverbindung (F) mit mindestens einem nicht-hydrolysierbaren Rest eingesetzt werden, der 5 bis 30 direkt an Kohlenstoffatome

gebundene Fluoratome aufweist, wobei diese Kohlenstoffatome durch mindestens 2 Atome von Si getrennt sind. Die Verwendung eines derartigen fluorierten Silans führt dazu, dass dem entsprechenden Überzug zusätzlich hydrophobe und schmutzabweisende Eigenschaften verliehen werden.

- 5 Die Herstellung der Zusammensetzungen für die Kratzfestschicht (K) kann durch das nachstehend näher beschriebene Verfahren erfolgen, bei dem ein Sol des Materials (B) mit einem pH im Bereich von 2,0 bis 6,5, bevorzugt 2,5 bis 4,0, mit einem Gemisch der anderen Komponenten umgesetzt wird.

Noch weiter bevorzugt werden sie durch ein ebenfalls nachstehend definiertes Verfahren
10 hergestellt, in dem das wie vorstehend definierte Sol in zwei Teilportionen zum Gemisch aus (A) und (C) gegeben wird, wobei bevorzugt bestimmte Temperaturen eingehalten werden, und wobei die Zugabe von (D) zwischen den beiden Portionen von (B) erfolgt, ebenfalls bevorzugt bei einer bestimmten Temperatur.

Die hydrolysierbare Siliciumverbindung (A) kann gegebenenfalls gemeinsam mit der Verbindung
15 (C) unter Verwendung eines sauren Katalysators (bevorzugt bei Raumtemperatur) in wässriger Lösung vorhydrolysiert werden, wobei vorzugsweise etwa 1/2 Mol Wasser pro Mol hydrolysierbare Gruppe eingesetzt wird. Als Katalysator für die Vorhydrolyse wird bevorzugt Salzsäure eingesetzt.

Die teilchenförmigen Materialien (B) werden bevorzugt in Wasser suspendiert und der pH auf 2,0
20 bis 6,5, bevorzugt auf 2,5 bis 4,0 eingestellt. Bevorzugt wird zum Ansäuern Salzsäure verwendet. Wenn als teilchenförmiges Material (B) Böhmit verwendet wird, bildet sich unter diesen Bedingungen ein klares Sol.

Die Verbindung (C) wird mit der Verbindung (A) gemischt. Anschließend wird die erste
25 Teilportion des wie vorstehend beschrieben suspendierten teilchenförmigen Materials (B) zugegeben. Die Menge wird bevorzugt so gewählt, dass das darin enthaltene Wasser zur halbstöchiometrischen Hydrolyse der Verbindungen (A) und (C) ausreicht. Sie beträgt 10 bis 70 Gew.-% der Gesamtmenge, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%.

Die Reaktion verläuft leicht exotherm. Nach Abklingen der ersten exothermen Reaktion wird die
30 Temperatur durch Temperieren auf ca. 28 bis 35°C, bevorzugt ca. 30 bis 32°C eingestellt, bis die Reaktion anspringt und eine Innentemperatur erreicht wird, die höher ist als 25°C, bevorzugt höher als 30°C und noch bevorzugter höher als 35°C. Nach Beendigung der Zugabe der ersten Portion des Materials (B) hält man die Temperatur noch während 0,5 bis 3 Stunden, bevorzugt 1,5 bis 2,5

Stunden und kühlt anschließend auf ca. 0°C ab. Das restliche Material (B) wird bevorzugt bei einer Temperatur von 0°C langsam zugegeben. Danach wird die Verbindung (D) sowie gegebenenfalls die Lewis-Base (E) ebenfalls bevorzugt nach der Zugabe der ersten Teilportion des Materials (B) bei ca. 0°C langsam zugegeben. Anschließend wird die Temperatur vor Zugabe der zweiten

5 Portion des Materials (B) während 0,5 bis 3 Stunden, bevorzugt während 1,5 bis 2,5 Stunden bei ca. 0°C gehalten. Danach wird das restliche Material (B) bei einer Temperatur von ca. 0°C langsam zugegeben. Die zugetropfte Lösung wird dabei bevorzugt unmittelbar vor der Zugabe in den Reaktor auf ca. 10°C vorgekühlt.

Nach der langsamen Zugabe der zweiten Teilportion der Verbindung (B) bei ca. 0°C wird

10 bevorzugt die Kühlung entfernt, so dass das Aufwärmen des Reaktionsgemisches auf eine Temperatur von mehr als 15°C (bis Raumtemperatur) langsam ohne zusätzliche Temperierung erfolgt.

Zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Kratzfestschicht-Zusammensetzungen können gegebenenfalls inerte Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische auf einer beliebigen Stufe der

15 Herstellung zugesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Lösungsmitteln um die für die Deckschicht-Zusammensetzung beschriebenen Lösungsmittel.

Die Kratzfestschicht-Zusammensetzungen können die für die Deckschicht-Zusammensetzung beschriebenen üblichen Additive enthalten.

Das Auftragen und Härten der Kratzfestschicht-Zusammensetzung erfolgt nach Antrocknung

20 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.

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

25 **Herstellung einer weiteren hochkratzfesten Schicht (SK) als Zwischenschicht zwischen der Kratzfestschicht (K) und der beschlagsfreien Decksicht (D)**

Sofern gewünscht, wird eine hochkratzfeste Schicht (SK) durch Aufbringen eines lösungsmittelhaltigen Beschichtungsmittel auf Basis eines Silans auf die oberflächenbehandelte Kratzfestschicht (K) und Aushärten derselben hergestellt.

30 Bei den Beschichtungsmitteln für die hochkratzfeste Schicht (SK) kann es sich beispielsweise um die in der DE 199 52 040 A1 bekannten Beschichtungssole aus Tetraethoxysilan (TEOS) and

Glycidyoxypropyl- trimethoxysilan (GPTS) handeln. 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 einige Zeit unter Erwärmung gerührt. Andere Varianten sind in DE 102 45 729, DE 5 102 45 725 und DE 102 52 421 beschrieben.

Beispiel 1

Zu 246,3 g (1,0 Mol) Aluminium-tri-sec-butanolat wurden unter Rühren 354,5 g (3,0 Mol) n-Butoxyethanol zugetropft, wobei die Temperatur auf ca. 45°C anstieg. Nach dem Abkühlen muss die Aluminatlösung verschlossen aufbewahrt werden.

- 5 1239 g 0,1N HCl wurden vorgelegt. Unter Rühren wurden 123,9 g (1,92 Mol) Böhmit (Disperal Sol P3[®] der Firma Condea) zugegeben. Danach wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde zur Abtrennung fester Verunreinigungen durch einen Tiefenfilter filtriert.

- 787,8 g (3,33 Mol) GPTS (γ -Glycidyoxypropyltrimethoxysilan) und 608,3 g TEOS (Tetraethoxysilan) (2,92 Mol) wurden gemischt und während 10 Minuten gerührt. Zu dieser Mischung
10 wurden 214,6 g des Böhmitsols innerhalb von ca. 2 Minuten zugegeben. Wenige Minuten nach der Zugabe erwärmte sich das Sol auf ca. 28 bis 30°C und war auch nach ca. 20 Minuten klar. Die Mischung wurde anschließend ca. 2 Stunden bei 35°C gerührt und dann auf ca. 0°C abgekühlt.

- Bei 0°C \pm 2°C wurden dann 600,8 g der wie vorstehend beschrieben hergestellten Al(OEtOBu)₃-Lösung in sec.-Butanol, enthaltend 1,0 Mol Al(OEtOBu)₃ zugegeben. Nach Beendigung der
15 Zugabe wurde noch 2 Stunden bei ca. 0°C gerührt und dann das restliche Böhmitsol ebenfalls bei 0°C \pm 2°C zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufwärmen der erhaltenen Reaktionsmischung auf Raumtemperatur ohne Temperierung in ca. 3 Stunden. Als Verlaufsmittel wurde Byk[®] 306 der Firma Byk zugegeben. Die Mischung wurde filtriert und der erhaltene Lack bei + 4°C gelagert.

Beispiel 2

- 20 GPTS und TEOS werden vorgelegt und gemischt. Unter Rühren gießt man langsam die zur halbstöchiometrischen Vorhydrolyse der Silane notwendige Menge an Böhmitdispersion (hergestellt analog Beispiel 1) zu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Lösung mit Hilfe eines Kryostats auf 0°C gekühlt. Über Tropftrichter wird anschließend Aluminiumtributoxyethanolat tropfenweise zugegeben. Nach
25 Zugabe des Aluminates wird noch 1 Stunde bei 0°C gerührt. Danach wird der Rest der Böhmitdispersion unter Kryostatkühlung zugegeben. Nach 15 Minuten Rühren bei Raumtemperatur werden die Cerdioxiddispersion und BYK[®] 306 als Verlaufsmittel zugefügt.

Ansatzmengen

| | |
|--|--------------------|
| TEOS | 62,50 g (0,3 Mol) |
| GPTS | 263,34 g (1 Mol) |
| Böhmit | 5,53 g |
| 0,1 n Salzsäure | 59,18 g |
| Cerdioxiddispersion (20 Gew.-% in 2,5 gew.-%iger Essigsäure) | 257,14 g |
| Böhmitdispersion zur halbstöchiometrischen Vorhydrolyse | 41,38 g |
| Aluminiumtributoxyethanolat | 113,57 g (0,3 Mol) |

Beispiel 3 (Primer)

Die Herstellung der Primerlösung erfolgt durch Auflösen von 6 g Araldit PZ 3962 und 1,3 g Araldit PZ 3980 in 139,88 g Diacetonalkohol bei Raumtemperatur gemäß der Patentanmeldung EP-A 1282 673.

Beispiel 4

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 Siliceteilchendurchmesser von etwa 22 nm und einem pH-Wert von 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 UV-Absorbers 4-[γ-(Tri-(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.

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

Beispiel 5 (Primer)

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. Anschließend wurden der Lösung noch 0,5 Teile des UV-Absorbers Uvinol N 539 (Cyanacrylat) der Fa. BASF, Ludwigshafen hinzugegeben.

Beispiel 6

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

Probenkörperherstellung

10 Platten der Ausmaße 100 * 150 * 3,2 mm wurden im Spritzgussverfahren aus Polycarbonat (Makrolon 3103[®] sowie Makrolon AL 2647[®] der Firma Bayer AG) auf der Spritzgussmaschine FH160 der Fa. Klöckner hergestellt. Das Polycarbonatgranulat wurde vor der Verarbeitung zwölf Stunden bei 120°C in einem Umlufttrockenschrank auf eine Restfeuchte unter 0.01 % getrocknet. Die Masstemperatur betrug 300°C. Das Werkzeug war auf 90°C temperiert. Der Schließdruck
15 betrug 770 und der Nachdruck 700 bar. Die Gesamtzykluszeit des Spritzgussvorganges lag bei 48,5 Sekunden.

Makrolon 3103 ist ein UV-stabilisiertes Bisphenol A Polycarbonat mit einem mittleren Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) von ca. 31000 g/mol. Makrolon AL 2647, ebenfalls ein Bisphenol A Polycarbonat, enthält ein Additivpaket aus UV-Stabilisator, Entformungsmittel und
20 Thermostabilisator. Sein mittleres Molekulargewicht M_w beträgt ca. 26500 g/mol.

Beschichtung der Polycarbonatplatten mit Kratzfestbeschichtungssystemen

Mit den erhaltenen Beschichtungsmittel wurden Teststücke wie folgt hergestellt:

Die spritzgegossenen Platten aus Polycarbonat wurden mit Isopropanol gereinigt und gegebenenfalls durch Fluten mit einer Primerlösung geprimert.

25 Die Primerlösung wurde angetrocknet und im Fall des Primers des Beispiel 3 anschließend zusätzlich einer halbstündigen Temperaturbehandlung bei 130°C unterzogen.

Anschließend wurden die geprimerten Polycarbonatplatten mit dem Kratzfest-Beschichtungsmittel (Beispiel 1, 2, 4) geflutet. Beim Kratzfestbeschichtungsmittel des Beispiels 6 entfällt die Primerung. Die Abluftzeit zur Staubtrocknung betrug 30 Minuten bei 23°C und 53 % relative

Luftfeuchte. Die staubtrockenen Platten wurden in einem Ofen bei 130°C und 30 bis 60 Minuten lang erwärmt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt.

Aufbringen der beschlagsfreien Deckschicht

5 Die beschichteten Platten wurden nach erfolgter Aushärtung zwei Tage bei Raumtemperatur gelagert. Danach erfolgt das Aufbringen der beschlagsfreien Deckschicht durch Beflammung mit dem Gerät FTS 401 der Fa. Arcotec, Mönshheim, Deutschland. Die Bandgeschwindigkeit betrug 20 m/min, die Luftmenge 120 und die Gasmenge 5,5 l/min. Für die Silikatisierung wurde die Gerätekombination FTS 201D / 99900017 verwendet.

Ausprüfung der beschichteten Platten

10 Nach zwei Tagen Lagerung bei Raumtemperatur wurde an diesen Platten folgende Oberflächeneigenschaften bestimmt:

- Oberflächenspannung und Wasserkontaktwinkel nach DIN EN 828
- Polarer Anteil der Oberflächenspannung nach Gleichung (8) in „Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendungen auf die Untersuchung der Veränderung der
15 Oberflächeneigenschaften von Polymeren“ in Farbe und Lack, 77. Jahrgang, Nr. 10, 1971, S. 997 ff.
- Modellgewächshaustest
- Dampftest

Modellgewächshaustest

20 Die beschichteten Polycarbonatplatten wurden in einem Winkel von 60° mit der beschichteten Seite nach unten an der Decke eines Modellgewächshauses befestigt, so dass die wasserspreitende Wirkung durch Beobachtung der Tröpfchenbildung verglichen werden konnte. In dem Modellgewächshaus wurden mit einer Heizquelle Wasser verdampft, so dass sich eine Temperatur von 50°C und eine Luftfeuchtigkeit von 100 % einstellte.

25 Die Platten wurden 6h unter diesen Bedingungen belassen und anschließend in einem trockenen Heizschrank 4h bei 40°C erhitzt. Anschließend wiederholte man die Prozedur im Modellgewächshaus und im Heizschrank immer abwechselnd, solange bis der wasserspreitende Effekt verschwand (ersichtlich an der Tröpfchenbildung auf der Platte). Als Kriterium für die

Haltbarkeit der beschlagsfreien Schicht wurde die Anzahl der Zyklen angegeben bevor Tröpfchenbildung auftritt.

Dampftest (100°C)

5 Als weiterer Test wurde der Dampftest durchgeführt. Hierbei wurden die beschichteten Polycarbonatplatten einer 100°C heißen abgeschlossenen Wasserdampfatmosphäre ausgesetzt. Es wurde beobachtet, wann der wasserspreitende Effekt verschwand und die erste Tropfenbildung erfolgte.

Alle erfindungsgemäß hergestellten beschlagsfreien Schichten waren selbst nach 3 Stunden noch funktionsfähig.

10 Die Beurteilungsergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

| Beschlagsfreie Deckschicht | | | | | | | | | | |
|----------------------------|------------|----------------|---------------------------|-----------|----------------------|------------------|----------------------|----------------|--|--|
| Beispiel Nr. | Primer | Kratzfest-lack | Beflammungs-Durchläufe a) | Zusatz b) | Wasserkontakt-winkel | Treibhaus-zyklen | Oberflächen-spannung | Polarer Anteil | | |
| 7 | Beispiel 5 | Beispiel 4 | 0 | ohne | > 70° | 0 | 27 mN/m | 12 % | | |
| 8 | Beispiel 5 | Beispiel 4 | 1 | TEOS | < 10° | > 80 | 66 mN/m | 44 % | | |
| 9 | Beispiel 5 | Beispiel 4 | 2 | TEOS | < 10° | > 80 | 66 mN/m | 44 % | | |
| 10 | Beispiel 5 | Beispiel 4 | 3 | TEOS | < 10° | > 80 | 66 mN/m | 44 % | | |
| 11 | Beispiel 5 | Beispiel 4 | 2 | ohne | < 20° | 0 | 66 mN/m | 42 % | | |
| 12 | Beispiel 3 | Beispiel 2 | 0 | ohne | > 70° | 0 | 34 mN/m | 15 % | | |
| 13 | Beispiel 3 | Beispiel 2 | 1 | TEOS | < 10° | 14 | 65 mN/m | 46 % | | |
| 14 | Beispiel 3 | Beispiel 2 | 2 | TEOS | < 10° | 14 | 65 mN/m | 47 % | | |
| 15 | Beispiel 3 | Beispiel 2 | 3 | TEOS | < 10° | 30 | 65 mN/m | 48 % | | |
| 16 | Beispiel 3 | Beispiel 2 | 2 | ohne | < 20° | 1 | 52 mN/m | 35 % | | |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems enthaltend ein Substrat (S), eine oder mehrere Kratzfestschichten (K) und eine beschlagfreie Deckschicht (D), gekennzeichnet durch
- 5
- a) Aufbringen eines oder mehrere Beschichtungsmittel auf ein Substrat (S), wobei das oder die Beschichtungsmittel nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte Polykondensate auf Basis mindestens eines Silans umfassten und zumindest teilweise Aushärten derselben unter Ausbildung von Kratzfestschichten (K);
- 10 b) Oberflächenbehandeln der oberen Kratzfestschicht (K) durch Beflammen, unter gleichzeitiger Herstellung der beschlagfreien Deckschicht (D), die im wesentlichen aus einer oxydischen Verbindung von Silizium, Aluminium, Titan, Indium, Zirkon, Zinn- und / oder Cer besteht, durch Zusatz von Silizium-, Aluminium-, Titan-, Zirkon-, Zinn- und/oder Cerverbindungen in das Brenngas-/Luftgemisch.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für eine der Kratzfestschichten (K) ein Polykondensat auf Basis von Methylsilan ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für eine der Kratzfestschichten (K) ein nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestelltes Polykondensat aus im wesentlichen 10 bis 70 Gew.-% Kieselol und 30 bis 90 Gew.-% eines teilweise kondensierten Organoalkoxysilans in einem wässrig/organischen Lösungsmittelgemisch umfasst.
- 20
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für eine der Kratzfestschichten (K) ein nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestelltes Polykondensat auf Basis von mindestens einem Silan, das an einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe aufweist und gegebenenfalls Teilchen sowie einen Härtungskatalysator ausgewählt aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkon oder Aluminium umfasst.
- 25
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für eine der Kratzfestschichten (K) ein Polykondensat auf Basis von mindestens einem Silylacrylat ist.
- 30

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für eine der Kratzfestschichten (K) Methacryloxypropyltrimethoxysilan und AlO(OH)-Nanopartikel umfasst.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für eine der Kratzfestschichten (K) ein Polykondensat auf Basis von mindestens einem multifunktionellen cyclischen Organosiloxan ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für eine der Kratzfestschichten (K) ein Polykondensat auf Basis eines Silans mit vier hydrolysierbaren Gruppen ist.
9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbehandlung zur Beschlagfreiheit nach voll-ständiger Aushärtung der Kratzfestschicht (K) erfolgt.
10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbehandlung in einer Beflammungsanlage erfolgt.
11. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbehandlung in einer Beflammungsdurchlaufanlage bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 bis 20 m/min erfolgt.
12. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (S) aus Kunststoff besteht.
13. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kratzfestschichten (K) in einer Dicke von 0,1 bis 30 μm ausgebildet werden.
14. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die beschlagsfreie obere Deckschicht (D) in einer Dicke unter 1 μm ausgebildet wird.
15. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Substrat (S) und Kratzfestschicht (K) eine Primerschicht (P) ausgebildet wird.

16. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kratzfestschichten (K) nach dem Auftragen bei einer Temperatur $> 20^{\circ}\text{C}$ thermisch und/oder strahlentrocknet werden.
- 5 17. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für die beschlagfreie Deckschicht (D) im wesentlichen aus einer organischen Verbindung von Silizium und/oder Aluminium, Titan, Zirkon, Zinn, Cer, Indium besteht.
- 10 18. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung der beschlagfreien Deckschicht (D) besonders leicht verdampfbare organische Verbindungen oder Aerosole verwendet werden.
19. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung der beschlagfreien Deckschicht (D) vorzugsweise Siliziumverbindungen insbesondere Tetraalkoxysilane verwendet werden.
- 15 20. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die beschlagfreie Deckschicht (D) einen Wasserkontaktwinkel unter 40 Grad und einen polaren Anteil der Oberflächenspannung über 20, vorzugsweise über 30 % aufweist.
21. Schichtsystem, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20.
22. Verwendung des Schichtsystems nach Anspruch 21 zur Herstellung transparenter, beschlagfreier Beschichtungen auf Formkörper aus Glas.
- 20 23. Verwendung des Schichtsystems nach Anspruch 21 zur Herstellung beschlagfreier Beschichtungen auf Formkörper aus thermoplastischen Kunststoffen.
24. Verwendung gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper transparent ist.
- 25 25. Verwendung gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper aus Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyurethan oder Polycarbonat besteht.
26. Verwendung gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper aus Polycarbonat besteht.

27. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 22 bis 26 als Bestandteil von Automobilen, Gewächshäusern, Schwimmhallen, Stadien, Bahnhöfen, Fabrikhallen, Dachabdeckungen, Wänden, Leuchtenabdeckungen, Architekturverglasungen, Lichtkuppeln, Visieren, Brillen, Grafiken, Reklametafeln, Displays, Verpackungen oder von Scheiben für Fortbewegungsmittel aller Art.
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J/04 C09D183/00 C09D5/00 G02B1/10 B05B7/20
B05D1/08

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 G02B B05B B05D

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, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | WO 01/30922 A (INST NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMB) 3 May 2001 (2001-05-03) page 1, lines 4-8 page 2, line 31 - page 7, line 14 page 12, line 27 - page 15, line 22 page 17, line 19 - page 20, line 20 page 21, line 17 - page 22, line 9; claims | 1-27 |
| A | WO 02/02246 A (MICROCOATING TECHNOLOGIES INC ; MOORE ERIKA (US); HUNT ANDREW TYE (US)) 10 January 2002 (2002-01-10) page 1, paragraph 1 page 1, last paragraph - page 5, last paragraph page 9, last paragraph - page 10, paragraph 1; claims; figure; examples 1,3 ----- -/-- | 1-27 |

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

2 August 2004

Date of mailing of the international search report

17/08/2004

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

Otegui Rebollo, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005557

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X,P | WO 2004/031272 A (BIER PETER ; CAPELLEN PETER (DE); BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)) 15 April 2004 (2004-04-15) page 3, paragraph 2 - page 6, paragraph 1 page 8, last paragraph - page 9, last paragraph page 36, paragraphs 2,3; claims; examples 11,12,26,27,29,30,32,33,35,36 ----- | 1-27 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/005557

| Patent document cited in search report | A | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|------------------|-------------------------|------------------|
| WO 0130922 | 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 style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | |
| WO 0202246 | A | 10-01-2002 | AU 7024501 A | 14-01-2002 |
| | | | AU 7163801 A | 14-01-2002 |
| | | | CN 1446148 T | 01-10-2003 |
| | | | EP 1303360 A1 | 23-04-2003 |
| | | | EP 1301341 A1 | 16-04-2003 |
| | | | WO 0202246 A1 | 10-01-2002 |
| | | | WO 0202320 A1 | 10-01-2002 |
| | | | US 2003047617 A1 | 13-03-2003 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | |
| WO 2004031272 | A | 15-04-2004 | DE 10245726 A1 | 15-04-2004 |
| | | | WO 2004031272 A1 | 15-04-2004 |
| | | | US 2004131793 A1 | 08-07-2004 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/005557

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J7/04 C09D183/00 C09D5/00 G02B1/10 B05B7/20
B05D1/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J C09D G02B B05B B05D

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, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | WO 01/30922 A (INST NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMB) 3. Mai 2001 (2001-05-03) Seite 1, Zeilen 4-8 Seite 2, Zeile 31 - Seite 7, Zeile 14 Seite 12, Zeile 27 - Seite 15, Zeile 22 Seite 17, Zeile 19 - Seite 20, Zeile 20 Seite 21, Zeile 17 - Seite 22, Zeile 9; Ansprüche | 1-27 |
| A | WO 02/02246 A (MICROCOATING TECHNOLOGIES INC ; MOORE ERIKA (US); HUNT ANDREW TYE (US)) 10. Januar 2002 (2002-01-10) Seite 1, Absatz 1 Seite 1, letzter Absatz - Seite 5, letzter Absatz Seite 9, letzter Absatz - Seite 10, Absatz 1; Ansprüche; Abbildung; Beispiele 1,3 | 1-27 |
| | -/-- | |

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

2. August 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/08/2004

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 Bediensteter

Otegui Rebollo, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005557

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X,P | WO 2004/031272 A (BIER PETER ; CAPELLEN PETER (DE); BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)) 15. April 2004 (2004-04-15) Seite 3, Absatz 2 - Seite 6, Absatz 1 Seite 8, letzter Absatz - Seite 9, letzter Absatz Seite 36, Absätze 2,3; Ansprüche; Beispiele 11,12,26,27,29,30,32,33,35,36 ----- | 1-27 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005557

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 0130922 | 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 |
| WO 0202246 | A | 10-01-2002 | AU 7024501 A | 14-01-2002 |
| | | | AU 7163801 A | 14-01-2002 |
| | | | CN 1446148 T | 01-10-2003 |
| | | | EP 1303360 A1 | 23-04-2003 |
| | | | EP 1301341 A1 | 16-04-2003 |
| | | | WO 0202246 A1 | 10-01-2002 |
| | | | WO 0202320 A1 | 10-01-2002 |
| | | | US 2003047617 A1 | 13-03-2003 |
| WO 2004031272 | A | 15-04-2004 | DE 10245726 A1 | 15-04-2004 |
| | | | WO 2004031272 A1 | 15-04-2004 |
| | | | US 2004131793 A1 | 08-07-2004 |