



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 35 466 T2** 2006.11.09

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 824 119 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 35 466.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 306 212.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **15.08.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.02.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.11.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 4/06** (2006.01)

C08F 290/14 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

C08F 222/10 (2006.01)

C08F 2/46 (2006.01)

C08F 20/12 (2006.01)

C08K 5/132 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

699254 15.08.1996 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(72) Erfinder:

Patel, Gautam Ambalal, Clifton Park, New York 12065, US; Pickett, James Edward, Schenectady, New York 12304, US; Gillette, Gregory Ronald, Clifton Park, New York 12065, US; Medford, George Fredric, Ballston Lake, New York 12019, US

(74) Vertreter:

Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189 Wiesbaden

(54) Bezeichnung: **Strahlungshärtbare Überzüge**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft strahlungsgehärtete Beschichtungen, die geeignet sind, um festen Substraten eine verbesserte Wetterbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung zu verleihen, wenn sie darauf aufgebracht und gehärtet werden. Insbesondere betrifft die Erfindung bestimmte Ultraviolettlicht-Absorber, die in Ultraviolettlicht gehärteten Beschichtungsformulierungen enthalten sind, welche die Beschichtungen mit außerordentlich verbesserter Widerstandsfähigkeit gegen Mikrorisse und spontane Delaminierung oder Abkreiden versehen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Thermoplastische Substrate, wie zum Beispiel Polycarbonate und Polymethylmethacrylat, werden allgemein charakterisiert durch ihre vielen vorteilhaften Eigenschaften, die Klarheit, hohe Duktilität, hohe Wärmeableitungstemperatur, sowie Dimensionsstabilität beinhalten. Viele von diesen Materialien sind transparent und werden herkömmlicherweise als Ersatz für Glas und in vielen kommerziellen Anwendungen eingesetzt. Jedoch verkratzen solche Materialien leicht und nutzen sich ab, was in einer möglichen Abnahme der Transparenz resultiert. Sie zeigen oftmals geringe chemische Lösungsmittelbeständigkeit und sind empfindlich gegenüber Abbau durch Ultraviolettlicht. Dies resultiert in unvorteilhaften Charakteristika, einschließlich Vergilbung und Erosion der Substratoberfläche.

[0003] Als ein Ergebnis wurden verschiedene Verfahren für die Verbesserung der Wetterbeständigkeit und Abnutzungsbeständigkeit von thermoplastischen Substraten entwickelt. Solche Verfahren verwenden herkömmlicherweise die Behandlung der thermoplastischen Substratoberfläche mit einem Beschichtungsmaterial, wobei das Beschichtungsmaterial typischerweise Ultraviolettlicht absorbierende Mittel enthält, wie z.B. Benzophenon- und Benzotriazol-Derivate, die das Vergilben aufgrund von Wetterbedingungen verringern. Das Beschichtungsmaterial kann auch eine Siliziumverbindung für verbesserte Beständigkeit gegen Abnutzung enthalten. Beschichtungen mit erhöhter Abnutzungsbeständigkeit beinhalten sogenannte „Silikonhartbeschichtungen“, die thermisch gehärtet werden, sowie Silikonverbindungen enthaltende Zusammensetzungen, die dazu fähig sind, durch Strahlung gehärtet zu werden, wie z.B. Ultraviolett (UV)-Strahlung.

[0004] Ultraviolettlicht (d.h. strahlungshärtbar) härtbare, abnutzungsbeständige Beschichtungszusammensetzungen sind Dispersionen von hartem kolloidalem Siliziumoxidfüller in acrylischen Monomeren, die unter Verwendung eines Photoinitiators vom freien Radikaltyp gehärtet werden können. Die Ultraviolettstrahlungsgehärteten Beschichtungszusammensetzungen sind vorteilhaft aufgrund ihrer kurzen Härtingszeiten. Diese Beschichtungen stellen dem darunterliegenden thermoplastischen Substrat verbesserte Wetterbeständigkeit oder Abnutzungsbeständigkeit oder eine Kombination aus Wetterbeständigkeit und Abnutzungsbeständigkeit zur Verfügung.

[0005] Viele Ultraviolett-strahlungshärtbare, abnutzungsbeständige Beschichtungen sind im Stand der Technik bekannt. US-Patent Nr. 4,455,205 offenbart Zusammensetzungen aus einem Silylacrylat, wässrigem kolloidalem Siliziumoxid, einem Photoinitiator und wahlweise einem polyfunktionalen Acrylat. Andere Materialien, die vorhanden sein können, beinhalten Absorber für Ultraviolett-Strahlung, eingesetzt als Stabilisatoren, sowie sterisch gehinderte Amine.

[0006] Andere Arten von Ultraviolett-strahlungshärtbaren Beschichtungszusammensetzungen sind in US-Patent Nr. 4,486,504 offenbart, wobei diese kolloidales Siliziumoxid, ein Silylacrylat, ein polyfunktionales Acrylat und einen Photoinitiator enthalten. US-Patent Nr. 4,491,508 enthält kolloidales Siliziumoxid, ein Silylacrylat, ein polyfunktionales Acrylat und einen Photoinitiator. Diese beiden Patente offenbaren auch das wahlweise Vorhandensein von Ultraviolett-Stabilisatoren oder Verbindungen, die in diese überführbar sind. US-Patent Nr. 4,863,802 offenbart Beschichtungszusammensetzungen von im Wesentlichen den gleichen Arten, die weiterhin eine Ultraviolett-strahlungsabsorbierende Menge einer dimeren Benzotriazolverbindung als Stabilisator enthalten. Ähnliche Zusammensetzungen, die acylphosphorige Verbindungen, wie z.B. 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, einsetzen, sind in US-Patent Nr. 5,162,390 offenbart, das auch die Verwendung von Benzotriazolen und Benzophenonen als Ultraviolett-Stabilisatoren offenbart.

[0007] EP-A-0672732 offenbart photostabile Polybenzoylresorcine, die dazu fähig sind, Ultraviolettlicht zu absorbieren, die in die Polymermatrices eingebracht werden können, um ein Beschichtungsmaterial herzustellen. Das Beschichtungsmaterial kann als eine Ultraviolett-Schutzschicht für feste Substrate und als ein Primer für Silikonhartbeschichtungen eingesetzt werden.

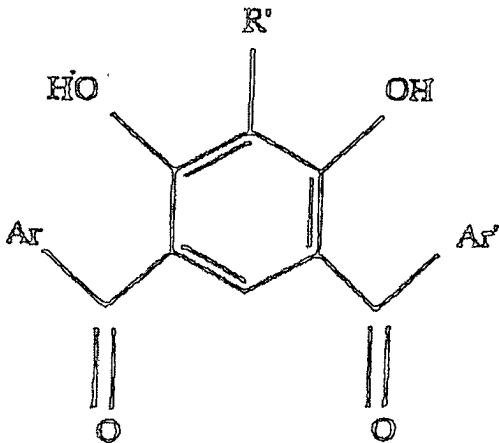
[0008] US-A-5391795 offenbart silylierte Mittel, die fähig sind Ultraviolettlicht zu absorbieren. Die silylierten Mittel sind 4,6-Dibenzoyl-2-(trialkoxysilylalkyl)-resorcine, die photostabil und in Silikonhartbeschichtungsmatrices kompatibel sind.

[0009] In letzter Zeit wurde es mehr und mehr üblich, thermoplastische Substrate, wie z.B. Polycarbonat, im Außenbereich einzusetzen. Es ist daher wichtig, Wetterbeständigkeitseigenschaften in die Ultraviolett-strahlungshärtbaren Beschichtungen einzubringen. Wetterbeständige Beschichtungssysteme können hergestellt werden durch Einbringen von Ultraviolett-Absorbern, wie z.B. Benzotriazolen und Benzophenonen, sowie sterisch gehinderten Amin-Lichtstabilisatoren. Jedoch kann verlängertes Aussetzen gegenüber Sonnenlicht, Feuchtigkeit und thermisch wechselnden Bedingungen Vergilben, Delaminieren und Bildung von Mikrorissen bewirken, was die Transparenz verringert. Diese Bedingungen werden oftmals in unterschiedlichen Graden in den Zusammensetzungen, die in den zuvor genannten Patenten offenbart sind, festgestellt, auch wenn eine der genannten Eigenschaften verbesserte Wetterbeständigkeit ist.

[0010] Die vorliegenden Erfindung ist daher auf neue und verbesserte Ultraviolettlichthärtbare Beschichtungen gerichtet, hier bezeichnet als UV-gehärtete Beschichtungen, die dazu fähig sind, Ultraviolettlicht zu absorbieren, um die Wetterbeständigkeitscharakteristika der Beschichtung zu verbessern. Die vorliegende Erfindung stellt weiterhin Beschichtungszusammensetzungen zur Verfügung, die die Wetterbeständigkeit der Beschichtung und der beschichteten Gegenstände durch Verringerung der Vergilbung, Delaminierung und der Bildung von Mikrorissen im Vergleich zu derzeit bekannten Beschichtungen, die wegen ihren Wetterbeständigkeitscharakteristika verwendet werden, außerordentlich verbessern.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0011] In einem ersten Gesichtspunkt stellt die vorliegende Erfindung eine strahlungshärtbare Beschichtungszusammensetzung zur Verfügung aus 5–40 Gew.-% Silylacrylat modifiziertem kolloidalem Siliziumoxid, Siliziumoxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 15–30 nm, wobei das genannte Siliziumoxid ein silanfunktionalisiertes kolloidales Siliziumoxid in Hexandioldiacrylat ist, 50–90 Gew.-% hexafunktionalem Polyurethanacrylat, 0,5– 5,0 Gew.-% 2,4,6-Trimethylbenzoyltriphenylphosphinoxid, 1–20 Gew.-% UV-Absorber Dibenzoylresorcinderivat mit der Formel



wobei Ar und Ar' unabhängig voneinander substituierte oder unsubstituierte monocyclische oder polycyclische Arylgruppen sind und R' H ist oder eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit weniger als etwa 10 Kohlenstoffen und ein -Si(OR²)₃ tragend, wobei R⁺ eine C1-bis C6-Alkylgruppe ist, etwa 0,1–4,0 Gew.-% sterisch gehindertem Aminlichtstabilisator und einem Tensid oder Verlaufsmittel, wobei die genannte Beschichtung mit einem Alkohol oder einem Lösungsmittel vom Glycolethertyp oder einer Mischung davon verdünnt wird.

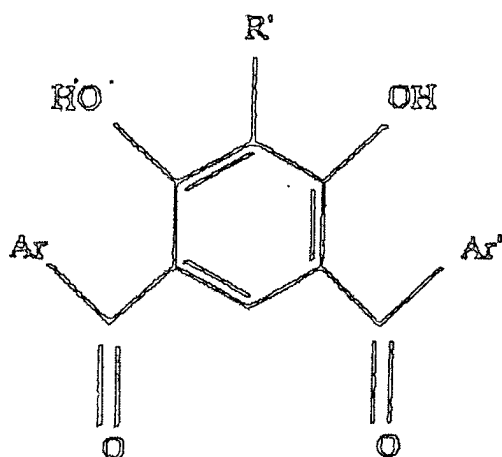
[0012] Eine strahlungshärtbare Beschichtung wird üblicherweise mit Ultraviolettlicht gehärtet und kann als UV-härtbare Beschichtung bezeichnet werden. Auch ist das Dibenzoylresorcinderivat oftmals ein 4,6-Dibenzoyl-2-(3-trialkoxysilylalkyl)-resorcin und vorzugsweise 4,6-Dibenzoyl-2-(3-triethoxysilylpropyl)-resorcin.

[0013] Beschichtungen mit Siliziumverbindungen und dem UV-Lichtabsorber der vorliegenden Erfindung stellen Abnutzungsbeständigkeit und verbesserte Wetterbeständigkeitscharakteristika gegenüber Beschichtungszusammensetzungen zur Verfügung, die Benzotriazole und Benzophenone als Ultraviolett-Stabilisatoren enthalten.

[0014] In einem zweiten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung werden die oben beschriebenen Beschichtungssysteme auf die Oberfläche eines festen Substrates aufgebracht, wodurch ein beschichtetes festes Substrat erhalten wird mit verbesserter Wetterbeständigkeit, insbesondere Widerstandsfähigkeit gegenüber Ultraviolettlicht. Solche beschichteten festen Substrate können thermoplastische Substrate oder wetterbeständige Substrate sein. Die thermoplastischen Substrate, die eingesetzt werden können, beinhalten oftmals Polymersubstrate, wie z.B. Polycarbonate und Polycarbonatblends, acrylische Polymere einschließlich Polymethylmethacrylat, Polyester wie z.B. Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat, Polyamide, Polyimide, Acrylnitril-Styrol-Copolymere, Styrol-Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Blends von Polystyrol und Polyphenylethern, Butyrate, Polyethylen und ähnliches. Thermoplastische Substrate können mit oder ohne Pigmente sein. Darüber hinaus können die festen Substrate auch Metallsubstrate, bemalte Oberflächen, Glas, Keramiken und Textilien beinhalten. Die Beschichtungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung werden jedoch vorzugsweise dazu eingesetzt, um Polycarbonate zu beschichten.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0015] In einem ersten erfindungsgemäßen Gesichtspunkt wird eine strahlungshärtbare Beschichtungszusammensetzung zur Verfügung gestellt aus 5–40 Gew.-% Silylacrylat modifiziertem kolloidalem Siliziumoxid, Siliziumoxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser in dem Bereich von 15–30 nm, wobei das genannte Siliziumoxid silanfunktionalisiertes kolloidales Siliziumoxid in Hexandioldiacrylat ist, 50–90 Gew.-% hexafunktionales Polyurethanacrylat, 1a 0,5–5,0 Gew.-% 2,4,6-Trimethylbenzoyltriphenylphosphinoxid, t4" 1–20 Gew.-% W-Absorber Dibenzoylresorcinderivat mit der Formel

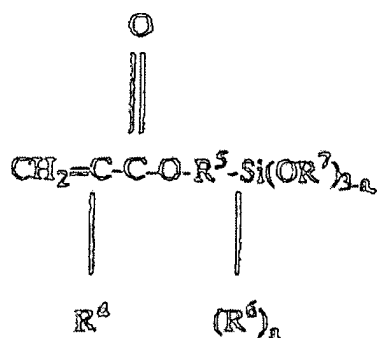


wobei Ar und Ar' unabhängig voneinander substituierte oder unsubstituierte monocyclische oder polycyclische Arylgruppen sind und R' H oder eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit weniger als etwa 10 Kohlenstoffen ist, die -Si(OR²)₃ enthält, wobei R² eine C1-bis C6-Alkylgruppe ist, etwa 0,1–4,0 Gew.-% sterisch gehindertem Aminlichtstabilisator, sowie einem Tensid oder Ausgleichsmittel, wobei die genannte Beschichtung mit einem Alkohol oder einem Lösungsmittel vom Glycolethertyp oder Mischungen daraus verdünnt wird.

[0016] Die Viskosität der entdeckten Flüssigen Beschichtungszusammensetzung kann eingestellt werden, indem sie entweder mit niedrigviskosen Monoacrylaten oder Diacrylaten als reaktive Verdünnungsmittel, oder mit Lösungsmitteln oder mit beidem verdünnt wird. Andere Lösungsmittel können verwendet werden, um die Viskosität der Beschichtung einzustellen, wie zum Beispiel eine Mischung bestehend aus Isopropanol und Propylenglycolmethylether. Die Viskosität der Beschichtungszusammensetzung wird eingestellt basierend auf dem Verfahren der Beschichtungsanwendung.

[0017] Die Gegenwart der Siliziumverbindung dient dazu, die Beständigkeit gegen Abnutzung der Beschichtung in Anwendungen, bei denen Beständigkeit gegen Schrammen und Kratzer wichtig ist, zu erhöhen.

[0018] Silylacrylat wird verwendet, um Silylacrylat modifiziertes kolloidales Siliziumoxid herzustellen, das erfindungsgemäß verwendet wird. Geeignete Silylacrylate beinhalten solche der Formel



(I)

wobei R^4 Wasserstoff oder Methyl ist, R^5 C_{1-8} -Alkylen, R^6 C_{1-13} -Alkyl oder -Aryl, R^7 C_{1-8} -Alkyl und a von 0 bis 3 ist. Insbesondere bevorzugt sind Acrylate, bei welchen R^4 Methyl, R^5 C_{2-4} -Alkylen und insbesondere Trimethylen, R^7 Methyl und a 0 ist.

[0019] 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid ist ein Photoinitiator und erhältlich als Lucirin® TPO von BASF Corporation.

[0020] Die Ultraviolettlicht-Stabilisatoren sind in einer Menge vorhanden, die wirksam ist, um Ultraviolett-Abbau der Art zu verhindern, die zur Bildung von Mikrorissen, Delaminierung und zum Vergilben führt, aber nicht wirksam, um die Ultraviolett-induzierte Härtung der Zusammensetzung wesentlich zu verhindern. Ein bevorzugter UV-Stabilisator ist 4,6-Dibenzoyl-2-(3-triethoxysilylpropyl)-resorcin.

[0021] Sterisch gehinderte Aminstabilisatoren (HALS) können jeder bekannte sterisch gehinderte Amin-Lichtstabilisator sein, der dem Durchschnittsfachmann bekannt ist und der eine ausreichend geringe Basizität hat, sodass er mit der Beschichtungszusammensetzungsmatrix kompatibel ist. Beispiele beinhalten Tinuvin 123 (Ciba) und Sanduvor 3058 (Clariant). Von anderen niedrig basischen HALS wird ebenfalls erwartet, dass sie in den erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen wirksam sind.

[0022] Die in den erfindungsgemäßen Beschichtungsformulierungen verwendete Silikonverbindung, um die Abnutzungsbeständigkeit zu verbessern, ist ein Silylacrylat modifiziertes Siliziumoxid mit Siliziumoxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser in dem Bereich von 15–30 nm, korrespondierend zu dem von kolloidaler Kieselsäure. Kolloidale Kieselsäure ist eine Dispersion von Silicateilchen mit Submikrongröße in einem wässrigen oder anderen Lösungsmedium. Die Siliziumoxiddkonzentrationen darin sind typischerweise in dem Bereich von 15–50 Gew.-%. Wenn eine wässrige Siliziumoxiddispersion für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzt wird, ist Hydrolyse von zumindest einem Teil der Si-O-Bindungen in dem Silylacrylat (wenn a weniger als 3 ist) möglich oder sogar wahrscheinlich. Daher können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen solche Hydrolyseprodukte des genannten Silylacrylats enthalten. Ein Beispiel für Silylacrylat modifiziertes kolloidales Siliziumoxid ist ein kommerzielles Produkt, das erfindungsgemäß verwendet werden kann und ist FCS 100, hergestellt von GE Silicones, mit etwa 50 Gew.-% Silylacrylat modifiziertem kolloidalem Siliziumoxid in Hexandioldiacrylatmonomer. Herstellungsverfahren sind beschrieben in dem US-Patent 5,468,789.

[0023] Allgemein können die erfindungsgemäßen UV-härtbaren Beschichtungszusammensetzungen Tenside, Ausgleichsmittel oder Mischungen daraus enthalten. Ein Beispiel für ein Tensid oder Ausgleichsmittel ist Ebecryl 1360, ein Produkt von UCB Radcure Inc..

[0024] Im Allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 50–90 Gew.-% Polyurethanacrylatmonomer. Der Photoinitiator umfasst allgemein 0,5–5,0 Gew.-% und der Ultraviolett-Absorber wird meistens in der Menge von 1–20 Prozent eingesetzt. Das sterisch gehinderte Amin wird in einer Menge von 0,1–4,0 Gew.-% der Zusammensetzung eingesetzt. Siliziumoxidacrylat etwa zu 5–40 Gew.-% der Zusammensetzung.

[0025] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können hergestellt werden durch einfaches Verblenden der verschiedenen Reagenzien in den gewünschten Verhältnissen. Wenn Lösungsmittel vorhanden sind und/oder kolloidales Siliziumoxid die Quelle für die Siliziumverbindung ist, können flüchtige Stoffe durch herkömmliche Verfahren wie z.B. Vakuumabziehen entfernt werden. Die Zusammensetzung kann dann durch herkömmliche Techniken wie z.B. Eintauchen, Bestreichen, Rollbeschichten oder Fließbeschichten auf das Sub-

strat, das meistens ein Polycarbonat, Polyester oder ein Acrylharz wie z.B. Polymethylmethacrylat ist, aufgebracht werden. Die so gebildete Beschichtung hat vorzugsweise eine Dicke in dem Bereich von etwa 3–25 und typischerweise etwa 10 Mikron.

[0026] Nach dem Aufbringen wird die Zusammensetzung durch Bestrahlung mit einer geeigneten Ultraviolett-Strahlung gehärtet. Härtungstemperaturen sind nicht entscheidend, können jedoch innerhalb des Bereichs von etwa 25°–70°C sein. Es ist oftmals geeignet, eine kontinuierliche Linie für die Beschichtung und das Härten einzusetzen. Feste Substratgegenstände, die mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beschichtet sind, sowie die gehärteten Produkte davon, sind weitere Gesichtspunkte der Erfindung.

[0027] Die Erfindung wird durch eine Serie von Beispielen veranschaulicht, in denen die Ultraviolettlicht härtbaren Beschichtungszusammensetzungen auf Hexacrylatpolyurethan, Silylacrylat modifiziertem kolloidalem Siliziumoxid, verschiedenen UV-Absorbern, einschließlich bestimmten Dibenzoylresorcinen und Triazinabsorbern, sowie den traditionellen Benzophenon- und Benzotriazol-UV-Absorbern, einem sterisch gehinderten Aminlichtstabilisator, einem Tensid und einem Photoinitiator basieren. Die Viskosität der Zusammensetzungen wird durch Verdünnen mit entweder Monoacrylaten als reaktiven Verdünnungsmitteln oder Lösungsmitteln oder beidem eingestellt.

BEISPIELE A–F

[0028] Die Beschichtungszusammensetzungen aus Beispielen A–F basieren auf einem hexafunktionalen Polyurethanacrylat (Ebecryl® 1290, UCB Radcure Inc.), das mit 20 Gew.-% Silylacrylat modifiziertem kolloidalem Siliziumoxid in Hexandioldiacrylatmonomer (FCS 100, GE Silicones) vermischt wird. Das Produkt FCS 100 ist etwa 50 Gew.-% Silylacrylat modifiziertes kolloidales Siliziumoxid in Hexandioldiacrylat. Wetterbeständige Zusammensetzungen werden formuliert unter Verwendung einer Anzahl von UV-Absorbern, wie z.B. 2,4-Dihydroxybenzophenon (DHBP), silanisiertem Hydroxybenzophenon (SHBP), Benzotriazol (Cyagard® 5411, Cytec Industries Inc.), Triazin (Tinuvin® 400, Ciba Geigy Corp.), 4,6-Dibenzoylresorcin (DBR), 4,6-Dibenzoyl-2-(3-triethoxysilylpropyl)-resorcin (SDBR). Zusätzlich enthalten die obengenannten Zusammensetzungen einen sterisch gehinderten Aminlichtstabilisator (Tinuvin® 123, Ciba Geigy Corp.) und ein Tensid oder Ausgleichsmittel (Ebecryl® 1360, UCB Radcure Inc.). Alle Zusammensetzungen verwenden 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (Lucirin® TPO, BASF Co.) als Photoinitiator, um vernetzte Beschichtungen zu bilden. Weiterhin werden die Zusammensetzungen mit einer Lösungsmischung bestehend aus Isopropanol und Propylenglycolmethylether verdünnt, um die Anwendungsviskosität einzustellen. Wahlweise können monoacrylatreaktive Verdünnungsmittel verwendet werden, um die Viskosität der Beschichtungszusammensetzungen einzustellen. Die Einzelheiten der Formulierungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Alle UV-Absorber werden in Mengen von 5,5 bis 6 phr (Teile je hundert Harzfeststoffe) verwendet, wenn die Feststoffe aus acrylmodifiziertem kolloidalem Siliziumoxid plus Acrylatmonomeren bestehen.

Tabelle 1

Beschichtungszusammensetzungen (alles in Gewichtsteilen)

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Polyurethanhexacrylat	8	8	8	8	8	8
FCS100	2	2	2	2	2	2
2,4-Dihydroxybenzophenon (DHBP)	0,6	-	-	-	-	-
Silaniertes Hydroxybenzophenon (SHBP)	-	0,6	-	-	-	-
Benzotriazol/Benzophenon (Cyasorb® 5411/Cyagard ® 531)	-	-	0,4/0,15	-	-	-
Triazin (Tinuvin ® 400)	-	-	-	0,6	-	-
Dibenzoyl Resorcin "DBR"	-	-	-	-	0,6	-
Silaniertes Dibenzoylresorcin "SDBR"	-	-	-	-	-	0,6
Sterisch gehinderter Amin-Lichtstabilisator (Tinuvin® 123 Ciba Geigy Corp.)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tensid	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Isopropanol/Propylenglycolmethyl-ether (1:1 nach Gew.)	20	20	20	20	20	20

[0029] Die obengenannten Zusammensetzungen werden fließbeschichtet auf 10,16 cm × 15,24 cm × 0,32 cm (4" × 6" × 0,125") Lexan 9030®-Platten, anschließend für 1 Minute luftgetrocknet und in einem Konvektionsofen 4 Minuten bei 65°C getrocknet, um Lösungsmittel zu entfernen. Die Beschichtungen werden gehärtet unter Verwendung eines UV-Prozessors, ausgerüstet mit zwei 300 Watt/2,5 cm (inch) Quecksilber-Mitteldrucklampen durch sechsmaliges Hindurchführen der beschichteten Platten unter UV-Licht bei einer Förderbandgeschwindigkeit von 12,7 cm/s (25 ft./min.) in Luftatmosphäre. Alle Zusammensetzungen stellen optisch klare Beschichtungen zur Verfügung. Gehärtete Beschichtungsdicke ist etwa 10 bis 15 µm (Mikron).

[0030] Beschichtungen, die verschiedene UV-Absorber enthalten, werden in der Xenonbogen beschleunigten Bewitterungsapparatur bewittert. Optische Eigenschaften, wie z.B. %-Lichtdurchlässigkeit, %-Trübung und Gelindex (YI) werden periodisch gemessen. Weiterhin wird Kreuzschraffur-Haftung bestimmt unter Verwendung des Klebebandabziehtests (3M) und Beschichtungen werden visuell auf Mikrorisse und spontane Delaminierung oder Auskreiden untersucht. Die Bewitterungsergebnisse für verschiedene Fehler sind in Tabelle 2 zusammengefasst, ausgedrückt für die UV-Licht-Bestrahlung bei 340 nm.

Tabelle 2

Xenonbogen*-Bewitterung

Bestrahlung auf Fehler (kJoule/m² bei 340 nm)

Zusammensetzung	UV-Absorber	Mikrorisse	YI > 5	%-Trübung > 10	Delaminierung oder Auskreiden
A	DHBP	3985	5180	6376	7976
B	SHBP	3188	4,4 bei 4782	%-Trübung 7,3 bei 4782	4782
C	Benzotriazol/ Benzophenon	3985	5180	6376	7179
D	Triazin	7179	6777	7976	> 10.000
E	DBR	4782	5579	6376	10.367
F	SDBR	8773	9171	9570	13.555

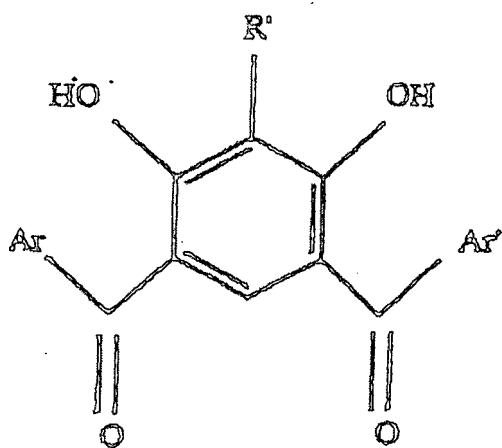
*Atlas Ci35a Xenonbogen Weather-Ometer®

[0031] Typ "S" Borsilicat innere/äußere Filter. Bestrahlungswert 0,77 W/m² bei 340 nm, Schwarzplattentemperatur 70–73°C, trockene Kolbentemperatur 45°C, 50% RH. Ein Zyklus besteht aus 60 Minuten Belichtung, 5 Minuten Dunkelheit, 15 Minuten Dunkelheit mit Wasserbesprühung. Gelindex (YI) und -Trübungswerte werden gemessen unter Verwendung eines Pazifik-Scientific XL-835 Colorimeter.

[0032] Die obengenannten Ergebnisse für Beschichtungszusammensetzungen A–F zeigen überragende Bewitterungsergebnisse, die für die UV-Absorber der vorliegenden Erfindung erhalten werden, die in den Beispielen E und F gezeigt sind. Die UV-Absorber gemäß Stand der Technik, die in den strahlungsgehärteten Beschichtungsformulierungen verwendet wurden, sind in den Beispielen A, B und C angegeben.

Patentansprüche

1. Eine strahlungshärtbare Überzugszusammensetzung aufweisend 5–40 Gew.-% Silylacrylat modifizierte kolloidale Kieselsäure, wobei die Kieselsäure eine Durchschnittspartikelgröße im Bereich von 15–30 nm hat, wobei die Kieselsäure Silan funktionalisierte kolloidale Kieselsäure in Hexandioldiacrylat ist, 50–90 Gew.-% hexa-funktionales Polyurethanacrylat, 0,5–5,0 Gew.-% 2,4,6-Trimethylbenzoyltriphenylphosphinoxid, 1–20 Gew.-% UV Absorber Dibenzoylresorcin Derivat mit der Formel



worin Ar und Ar' unabhängig substituierte oder unsubstituierte monozyklische oder polyzyklische Arylgruppen sind und R' H ist oder eine lineare oder verzweigte Alkylkette, welche weniger als etwa 10 Kohlenstoffe hat, die ein $-\text{Si}(\text{OR}^2)_3$ tragen, worin R^2 eine C_1 bis C_6 Alkylgruppe ist, etwa 0,1–4,0 Gew.-% eines gehinderten Amins als Lichtstabilisator, und ein Tensid oder Verlaufsmittel, worin der Überzug mit einem Alkohol oder einem Lösungsmittel vom Glykolethertyp oder Mischungen daraus, verdünnt ist.

2. Ein festes Substrat überzogen mit der Zusammensetzung aus Anspruch 1.
3. Ein Gegenstand erhalten durch ultraviolettes Härten des festen Substrats gemäß Anspruch 2.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen