

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 21 13734 C2

⑤① Int. Cl. 3:
B05D7/02
C08J7/00

⑳① Aktenzeichen:	P 21 13 734.8-45
⑳② Anmeldetag:	22. 3. 71
⑳③ Offenlegungstag:	28. 9. 72
⑳④ Veröffentlichungstag:	1. 7. 82

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Resart-Ihm AG, 6500 Mainz, DE

⑦② Erfinder:
Schmalz, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 6500 Mainz, DE; Dürr,
Heinz, 6520 Worms, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE-OS 19 23 290

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines kratzfesten Überzuges auf Kunststoffflächen

DE 21 13734 C2

DE 21 13734 C2

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines kratzfesten Überzuges für Kunststoffflächen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus einem Methyltrialkoxysilan mit höchstens 4 C-Atomen in der Alkoxy-Gruppe und einem organischen Lösungsmittel, das 0,5 bis 1 Mol Wasser pro Mol Silan und 0,15 Gew.-% einer starken anorganischen Säure, bezogen auf das Silan, gelöst enthält, auf die zu beschichtende Kunststofffläche aufgetragen, das Lösungsmittel verdampft und das Silan unter Bildung eines hochvernetzten Polysiloxans innerhalb von 10 bis 15 Minuten bei 80 bis 85°C ausgehärtet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kondensationskatalysator Schwefelsäure oder Perchlorsäure verwendet wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösungsmittel Alkohole sowie Ätheralkohole und vorzugsweise Äthylenglycolmonoäthyläther verwendet wird.

Die Erfindung betrifft ein Überzugsmittel zur Herstellung kratzfester Oberflächen von Kunststoffen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Überzugsmittel zur Vergütung der Oberfläche von Kunststoffen, wie Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Polystyrol, Polyacetal, Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid und Celluloseester.

Beschichtungsmittel zur Verbesserung der Oberflächenhärte von Kunststoffen sind bereits bekannt. Beispielsweise ist in der deutschen Offenlegungsschrift 19 23 290 die Herstellung eines Überzugsmaterials für Kunststoffe beschrieben, das leicht aufgebracht werden kann und eine ausgezeichnete Härte besitzt.

Gemäß diesem bekannten Verfahren wird Methyltriäthoxysilan oder ein Gemisch aus Methyltriäthoxysilan und Phenyltriäthoxysilan bei einer Temperatur zwischen 50 und 80°C etwa 1 bis etwa 10 Stunden in Gegenwart von Wasser hydrolysiert. Danach wird die Temperatur von 80 auf etwa 300°C für etwa 1 Minute bis etwa 30 Minuten erhöht, um den als Nebenprodukt entstandenen Alkohol und den Wasserüberschuß zu entfernen. Dieses Erhitzen bewirkt auch eine Weiterkondensation des Produktes unter Bildung eines hitzehärtbaren Organopolysiloxans. Dieses teilweise kondensierte Organopolysiloxan wird dann in einem Lösungsmittel gelöst. Das hitzehärtbare Organopolysiloxan wird dann bei einer Temperatur von 90° bis 140°C etwa 1/2 bis 24 Stunden partiell gehärtet. Dieses teilweise gehärtete Produkt wird anschließend bei einer Temperatur von etwa 90° bis 140°C etwa 4 bis 168 Stunden, abhängig von der Erweichungstemperatur des Kunststoffes, ausgehärtet. Aus der Beschreibung des bekannten Verfahrens geht hervor, daß die Herstellung des Überzugsmittels über 4 Stufen erfolgt, wobei die erste und die letzte Stufe in Abhängigkeit von der Temperatur eine Reaktionsdauer von max. 10 bzw. 24 Stunden beanspruchen. Darüber hinaus werden für die Aushärtung des Überzuges auf dem Kunststoff bei einer Temperatur von 90° bis etwa 140°C noch vier bis etwa 168 Stunden benötigt.

Die nach dem Verfahren der deutschen Offenlegungs-

schrift 19 23 290 hergestellten Überzüge auf Kunststoffen werden von einem Fingernagel nicht mehr geritzt. Ihre Härte ist jedoch nicht ausreichend, um der Beanspruchung auf Kratzfestigkeit durch einen Bleistift der Härte 9 H oder der Beanspruchung durch Papier bzw. trockene Zigarettenasche zu widerstehen.

Die beiden zuletzt genannten Prüfungsmethoden zur Ermittlung der Kratzfestigkeit werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung angewendet, weil sie praxisnah sind. Die Prüfung auf Kratzfestigkeit gegen Papier wird so durchgeführt, daß die Probe zehnmal mit einem etwa 2 cm breiten Streifen aus Zeitungspapier gerieben wird. Für den Aschetest wird trockene Zigarettenasche verwendet, die nicht älter als eine Stunde sein soll. Eine Spatelspitze Asche wird auf die Probe aufgebracht und durch kräftiges Reiben mit einem Lappen auf der Probe verteilt. Alle handelsüblichen Kunststoffe weisen nach dieser Behandlung matte Stellen auf, weil die glänzende Oberfläche zerstört wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Überzugsmittel für Kunststoffe zu schaffen, das im Gegensatz zu dem sehr aufwendigen Herstellungsverfahren der deutschen Offenlegungsschrift 19 23 290 auf einfache Weise hergestellt und verarbeitet werden kann und das darüber hinaus einen beträchtlich härteren Überzug liefert als das in der genannten Offenlegungsschrift beschriebene.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines kratzfesten Überzuges für Kunststofffläche das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Mischung aus einem Methyltrialkoxysilan mit höchstens 4 C-Atomen in der Alkoxy-Gruppe und einem organischen Lösungsmittel, das 0,5 bis 1 Mol Wasser pro Mol Silan und 0,15 Gew.-% einer starken anorganischen Säure, bezogen auf das Silan, gelöst enthält, auf die zu beschichtende Kunststoff-Fläche aufgetragen, das Lösungsmittel verdampft und das Silan unter Bildung eines hochvernetzten Polysiloxans innerhalb von 10 bis 15 Minuten bei 80 bis 85°C ausgehärtet wird. Geeignet sind Methyltrialkoxysilane, die rasch hydrolysieren. Das ist der Fall, wenn die Alkoxy-Gruppe nicht mehr als vier C-Atome enthält. Der Anteil des Alkoxy-Silans im Beschichtungsmittel beträgt 40 bis 80 Gew.-%. Bevorzugt wird eine Konzentration von 60 Gew.-%.

Als Katalysatoren für die Kondensationsreaktion der Silanol-Gruppen sind starke anorganische Säuren, wie Schwefelsäure und Perchlorsäure geeignet. Die Konzentration des sauren Katalysators ist kritisch und beträgt 0,15 Gew.-%, bezogen auf das Silan. Höhere Konzentrationen als 0,15 Gew.-% sind zwar wirksam, jedoch wird dadurch die Filmhärte herabgesetzt, was möglicherweise auf die Hygroskopizität des Katalysators zurückzuführen ist.

Als organisches Lösungsmittel für das aus Methyltrialkoxysilan, Wasser und anorganischer Säure bestehende System werden Alkohole, wie Methanol, Äthanol und Isopropanol oder Ätheralkohole, wie Äthylenglycol-mono-methyläther und Äthylenglycol-mono-äthyläther bzw. Mischungen aus den genannten Alkoholen und Ätheralkoholen verwendet. Äthylenglycol-mono-äthyläther wird als organisches Lösungsmittel bevorzugt, weil daraus Filme mit einwandfreiem Verlauf erhalten werden.

Die Überzüge gemäß der Erfindung sind kratzfest gegenüber Papier und Zigarettenasche. Die Härte liegt oberhalb der Bleistifthärte 10 H. Die Beschichtungen werden weder durch Wasser noch durch organische Lösungsmittel angegriffen. Die hohe Resistenz der

Polysiloxan-Überzüge gemäß der Erfindung gegenüber Lösungsmitteln ist besonders dann von großem Nutzen, wenn durch diese Überzüge Kunststoffe geschützt werden sollen, die wie Acrylgläser zur Spannungsrißkorrosion neigen.

In den folgenden Beispielen, welche die vorliegende Erfindung veranschaulichen, beziehen sich die Teile und Prozentsätze auf das Gewicht.

Beispiel 1

Durch Eintragen unter Rühren von 18 Teilen Methyltriäthoxysilan, 0,9 Teilen Wasser und 0,27 Teilen 10%ige Schwefelsäure in Äthylglycol in 27 Teilen Äthylenglycolmonoäthyläther wurde eine Beschichtungslösung hergestellt. Mit dieser Lösung wurde eine Acrylglasplatte nach dem Tauchverfahren beschichtet. Nachdem das Lösungsmittel bei Raumtemperatur

verdampft war, wurde die beschichtete Platte 5 Minuten bei 85°C gehärtet. Die beschichtete Oberfläche war glasklar, resistent gegen organische Lösungsmittel und wurde durch Reiben mit Papier oder Zigarettenasche nicht angegriffen. Selbst eine Beanspruchung durch feine Stahlwolle mit einer Bandbreite von 0,04 mm hinterließ auf der Oberfläche keine Kratzer.

Beispiel 2

10 Mit dem Beschichtungsmittel nach Beispiel 1 wurde eine Polycarbonat-Platte beschichtet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde die beschichtete Platte 10 Minuten bei 82°C gehärtet. Der glasklare Überzug wurde dann wie in Beispiel 1 getestet und erwies sich als
15 resistent gegenüber organischen Lösungsmitteln und gegenüber einer Beanspruchung durch Kratzen und Reiben mit Asche und Papier bzw. mit Stahlwolle.