

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 290/14, C09D 4/06, C08F 2/44, C09D 167/07, 175/16, C03C 17/32, C08K 5/01</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/64488</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Dezember 1999 (16.12.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03043</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Mai 1999 (04.05.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 25 984.0 10. Juni 1998 (10.06.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUN- HOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leon- rodstrasse 54, D-80636 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BICER, Taner [TR/DE]; Möhringerstrasse 131, D-70199 Stuttgart (DE). SCHWITALLA, Christoph [DE/DE]; Seestrasse 95, D-70714 Stuttgart (DE). GÖDEKE, Holger [DE/DE]; Mörikestrasse 14, D-88480 Achstetten (DE).</p> <p>(74) Anwalt: PFENNING MEINIG UND PARTNER GBR; Mozart- strasse 17, D-80336 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING THERMOTROPIC CASTING RESIN SYSTEMS AND UTILIZATION THEREOF</p>		
<p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG THERMOTROPER GIESSHARZSYSTEME UND SEINE ANWENDUNG</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>The invention relates to a method for producing thermotropic casting resin systems that comprise at least one matrix polymer including at least one thermotropic monomer compound which cannot be mixed with the matrix polymer, whereby the matrix polymer and the thermotropic monomer compound are selected in such a way that their refraction indices are almost the same in a temperature range that is below the temperature required for structural change and that reaches the temperature of structural change of the thermotropic monomer compound, the casting resin system being translucent or transparent in this temperature range. After dissolving the monomer thermotropic compound in a matrix solution containing a photohardening oligomer, reactive diluents and photoinitiators and a liquid, photohardenable system is obtained, photoradiation with exclusion of oxygen is carried out for hardening.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p>		
<p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung thermotroper Gießharzsysteme vorgeschlagen, welche mindestens ein Matrixpolymer, das mindestens eine mit dem Matrixpolymer nicht mischbare thermotrope monomere Verbindung einschließt, wobei das Matrixpolymer und die thermotrope monomere Verbindung so ausgewählt sind, daß ihre Brechungsindices im Temperaturbereich unterhalb der für die Strukturänderung maßgeblichen Temperatur bis zur Temperatur der Strukturänderung der thermotropen monomeren Verbindung annähernd gleich sind und somit das Gießharzsystem in diesem Temperaturbereich transluzent oder transparent ist. Nach dem Lösen der monomeren thermotropen Verbindung in einer photohärtende Oligomere, Reaktivverdünner sowie Photoinitiatoren enthaltenden Matrixlösung zu einem flüssigen, photohärtbaren System findet eine Photobestrahlung unter Sauerstoffabschluß zur Aushärtung statt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Verfahren zur Herstellung thermotroper Gießharzsysteme und seine Anwendung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung thermotroper Gießharzsysteme, enthaltend mindestens ein Matrixpolymer, das mindestens eine mit dem Matrixpolymer nicht mischbare, durch Temperaturänderung in seiner Struktur beeinflussbare (thermotrope) monomere Verbindung einschließt, wobei das Matrixpolymer und die thermotrope monomere Verbindung so ausgewählt sind, daß ihre Brechungsindices im Temperaturbereich unterhalb der für die Strukturänderung maßgeblichen Temperatur bis zur Temperatur der Strukturänderung der thermotropen monomeren Verbindung annähernd gleich sind, und somit das Gießharzsystem in diesem Temperaturbereich transluzent oder transparent ist, sowie die Verwendung solcher thermotropen Gießharzsysteme.

10

15

20

Es sind, besonders im Zusammenhang mit der Schattierung von Glasflächen, bereits verschiedene thermooptische Systeme bekannt.

5 Aus der gattungsbildenden DE 44 33 090 A1 ist ein thermooptischer Polymerwerkstoff bekannt, der aus mindestens einem Matrixpolymer und einer monomeren Verbindung besteht, wobei das Matrixpolymer und die monomere Verbindung so ausgewählt sind, daß ihre Brechungsindices im Temperaturbereich unterhalb der für die Strukturänderung maßgeblichen Temperatur bis zu 10 Temperatur der Strukturänderung der monomeren Verbindung annähernd gleich sind und somit der Polymerwerkstoff in diesem Temperaturbereich transluzent und transparent ist. Als Matrixpolymere werden dabei 15 Polyester vorgeschlagen und als monomere Verbindungen vorzugsweise Alkane mit C10 bis C25.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 42 886.6 ist 20 es bekannt, daß auf der Basis vollständig entmischter Polymere thermotrope Systeme formuliert werden können, die für die Herstellung von thermotropen Beschichtungen Verwendung finden. Hierbei wird zunächst eine Beschichtungslösung hergestellt (zum Beispiel mit Xylol als Lösungsmittel). Die Applikation der 25 Beschichtungslösung erfolgt mit bekannten lacktechnischen Beschichtungsverfahren, wie zum Beispiel Raken, Spritzen oder Fluten. Nach dem Auftrag der Beschichtungslösung wird das Lösungsmittel abgedampft und anschließend die Vernetzung thermisch induziert. 30 Nach Abkühlung und Zwischenlagerung kommt es vorzugsweise zur Applikation einer Deckschicht. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß beim Abdampfen des Lösungsmittels giftige Dämpfe entstehen können. 35 Dies kann zu Umweltbeeinträchtigungen führen sowie

erhöhte Investitionskosten für die Arbeitssicherheit erfordern. Außerdem ist aufgrund des aufwendigen Trocknungsprozesses das Herstellungsverfahren nur für offene Flächen bzw. für Beschichtungen mit begrenzter Dicke durchführbar, so daß die großindustrielle Anwendungsmöglichkeit eingeschränkt ist.

Eine weitere Entwicklung basiert auf einem thermotropen Gel, das hauptsächlich aus kolloidalen Teilchen eines Polyäther-Wasser-Gemisches besteht; welches von einer Gelschicht aus einer Vinyl-Carboxyl-Wassermischung umschlossen wird. Dabei dient als Lösungsmittler eine Tensidoberfläche. Beim Überschreiten einer kritischen Temperatur wird zum einen das an die Makromoleküle gebundene Wasser ins äußere Lösungsmittel abgespalten. Gleichzeitig läuft eine temperaturabhängige Verfilzung der Makromoleküle ab. Neben diesem Teilchenwachstum wird zusätzlich die relative Brechzahl der Partikel durch die Wasserabspaltung erhöht (siehe auch Europäische Patentschrift 86 904 133). Diese thermotropen Gele können zum Beispiel zur Herstellung thermooptischer Verglasungen in einen Scheibenzwischenraum verfüllt werden. Der Nachteil der Entwicklung besteht jedoch darin, daß die im allgemeinen hochviskosen Systeme nur mit großem Aufwand verfüllt werden können und die Randabdichtungen sowohl wasserdampfdiffusionsdicht als auch chemikalienbeständig ausgeführt werden müssen, um eine Austrocknung zu verhindern. Neben hohen Produktionskosten ist die Langzeitstabilität der entsprechenden Verglasung im allgemeinen stark eingeschränkt.

Ausgehend von der DE 44 33 090 A1 liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung thermotroper Gießharzsysteme zu

schaffen, das es ermöglicht, auf eine schnelle und umweltschonende Weise langzeitbeständige thermotrope Gießharzsysteme beliebiger Form und Größe kostengünstig herzustellen.

5

Diese Aufgabe wird durch ein Herstellungsverfahren nach Patentanspruch 1 und in Bezug auf die Verwendung durch die Merkmale des Patentanspruchs 15 gelöst.

10

Dadurch, daß die thermotropen Gießharzsysteme (T-OPAL) durch Lösen der monomeren Verbindung in einer photohärtende Oligomere, Reaktivverdünner sowie Photoinitiatoren enthaltenden Matrixlösung zu einem flüssigen, photohärtbaren System und anschließende Photobestrahlung unter Sauerstoffabschluß zur Aushärtung erhalten werden, kann auf ein auszudampfendes Lösungsmittel vollkommen verzichtet werden. Somit entstehen keine (oft toxischen) Lösungsmittel-Emissionen, folglich ist ohne den aufwendigen Einsatz zusätzlicher Schutzmaßnahmen die Arbeitsplatzbelastung gering. Durch den Entfall des Abtrocknungsprozesses, der bei lösungsmittelhaltigen Beschichtungs-lösungen sehr zeitaufwendig ist bzw. nur Beschichtungen geringer Dicke ermöglicht, können die Prozeßzeiten entscheidend verringert werden. Durch entsprechende Variation der Parameter (zum Beispiel verstärkte Zugabe von Photoinitiatoren) können sehr kurze Härtingszeiten erreicht werden. Das Verfahren zeichnet sich außerdem durch die sehr einfache Prozeßführung sowie einen geringen apparativen Aufwand aus, außerdem weist das ausgehärtete Gießharzsystem besonders im Gegensatz zu thermotropen Gelen nach dem Stande der Technik eine deutlich verbesserte Langzeitbeständigkeit auf.

35

Während des unter Photobestrahlung ablaufenden Här-
tungs Vorgangs geht der Reaktivverdünner bei dem vor-
liegenden Herstellungsverfahren in die Härtingsreak-
tion mit ein (je nach Intensität der Bestrahlung,
5 Beigabe von entsprechenden Photoinitiatoren sowie
Füllform des Gießharzsystems ist eine Dauer der Pho-
tobestrahlung von 1 bis 20 Minuten erforderlich).
Dabei fällt die thermotrope Verbindung bzw. Komponen-
te feinst verteilt aus und wird so im kristallinen
10 Zustand in die sich ausbildende Matrix eingebaut. Um
die gewünschte Fällung zu ermöglichen, muß die Ma-
trixlösung eine entsprechende Löslichkeit für die
thermotrope Komponente vorweisen. Das Lösungsvermögen
der Matrix in Kombination mit der Vernetzungsgeschwindigkeit bestimmt die Korngrößenverteilung sowie
15 die Anzahl der Entmischungszonen, die wiederum einen
maßgeblichen Einfluß auf die strahlungstechnischen
Eigenschaften der Schichten ausüben. So können durch
diese Parameter sowohl die temperaturabhängige Reduk-
tion des Strahlungstransmissinsgrades als auch die
20 Wellenlängenabhängigkeit der Transmission gezielt
variiert werden.

In jedem Falle ist jedoch darauf zu achten, daß die
25 optische Dichte der entstehenden Matrix auf die ther-
motrope Komponente abgestimmt ist, das heißt, daß der
Brechungsindex der Matrix dem der thermotropen Kom-
ponente unterhalb der für die Strukturänderung der
thermotropen Komponente maßgeblichen Temperatur ent-
spricht (zum Beispiel ist der Brechungsindex der Ma-
30 trix bei Verwendung von Paraffinen vorzugsweise
 $1,5 < n_D^{20} < 1,58$). Hierbei ist es vorteilhaft bzw.
erforderlich, daß der Brechungsindex der Matrix über
einen weiten Temperaturbereich konstant ist (zum Bei-
35 spiel zwischen 10 und 40 °C).

- Da zur Aushärtung der Matrixlösung keine thermische Behandlung notwendig ist, kann der gesamte Herstellungsprozeß, das heißt das Lösen der thermotropen monomeren Verbindung in der Matrixlösung sowie die anschließende Photobestrahlung bei Raumtemperatur erfolgen. Aus verarbeitungstechnischen Gründen ist ein Umgebungstemperaturbereich von 10 bis 30 °C einzuhalten, vorzugsweise 20 °C.
- Die Photobestrahlung kann hierbei mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge vorgenommen werden, besonders vorteilhaft ist jedoch die Bestrahlung mit UV-Licht in den Wellenlängen von 200 bis 500 nm.
- Die Matrixlösung kann auf viele verschiedene Weisen zusammengesetzt sein. Für die photohärtenden Harze sind acrylmodifizierte, gesättigte, aliphatische Systeme wie z.B. Polyester, Urethan oder Polyether zu verwenden, wobei vorteilhafterweise in der Formulierung 20 bis 80 Teile eingesetzt werden. Als Reaktivverdünner werden beispielsweise Acrylsäure, Ethylacrylat, s-Buthylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Ethoxy-ethoxy-ethylacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat oder Methylmethacrylat angewandt. Vorzugsweise werden der Formulierung 80 bis 20 Teile Reaktivverdünner zugegeben. Außerdem sind handelsübliche Photoinitiatoren zu verwenden, wie z.B. Phosphinoxide und Ketone. Vorteilhafterweise wird ein Initiatorgehalt von 0,5 bis 1 Teil gewählt.
- Als thermotrope Komponente kommen bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren handelsübliche thermotrope monomere Verbindungen in Betracht. Diese sind vorzugsweise aliphatische Verbindungen, besonders Alkane der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} mit $n=10$ bis

n=25. Je nach Wahl der thermotropen monomeren Verbindung kann die für die Strukturänderung und somit für die veränderten optischen Eigenschaften maßgebliche Temperatur sich im Bereich von 10 bis 50°C bewegen, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 40°C.

Das Verfüllen des gemischten, die thermotrope Komponente bereits enthaltenden, flüssigen Gießharzsystems kann auf verschiedene Weisen erfolgen. Neben dem Verfüllen in beliebige transparente Füllkörper ist es zum Beispiel möglich, das flüssige System vor der Photobestrahlung in einen zwischen zwei transparenten Glas- oder Kunststoffscheiben befindlichen, am Rande umlaufend abgedichteten Zwischenraum zu füllen. Hiermit wird auf eine besonders einfache Weise der Sauerstoffabfluß während der Aushärtung des Gießharzsystems gewährleistet. Bei der Verwendung organischer Stegplatten, deren Hohlkammern befüllt werden, kann auf eine gesonderte Randabdichtung verzichtet werden. In jedem Falle kann auf Techniken, die in der Verglasungsindustrie bereits etabliert sind, zurückgegriffen werden, da zum Beispiel die Füllung von Scheibenzwischenräumen zu Schallschutzzwecken bereits zum Stand der Technik gehört.

Nach dem durch Photobestrahlung induzierten Aushärtvorgang können die die Füllung umgebenden Scheiben verbleiben oder auch entfernt werden. Im Falle des Verbleibens der umgebenden Scheiben kann die Haftung zwischen Füllung und den Scheiben vorzugsweise durch handelsübliche Haftvermittler, etwa Silane, weiter verbessert werden, dies erhöht gleichzeitig die Festigkeit der Gesamtanordnung. Dies kann zum Beispiel durch den Auftrag geeigneter Haftvermittler auf die entsprechenden Innenflächen der umgebenden Scheiben

erfolgen. Das Verbleiben der umgebenden Scheiben hat den Vorteil, daß die thermotrope Schicht vor einem mechanisch-, chemisch- und strahlungsbedingten Angriff geschützt wird, des weiteren wird eine gleichbleibend hohe Oberflächengüte gewährleistet.

Es ist jedoch selbstverständlich auch möglich, nach Entfernen der umgebenden Scheiben das ausgehärtete Gießharzsystem als eigenständige Scheibe zu verwenden.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das flüssige System vor der Photobestrahlung offen auf ein Substrat zu applizieren. Dies kann durch in der Lackindustrie übliche Verfahren wie Spritzen, Fluten oder Rakeln geschehen. In jedem Falle ist jedoch darauf zu achten, daß die Photobestrahlung in einem Raum unter Sauerstoffabschluß erfolgt bzw. daß außerhalb eines solchen Raumes während der Photobestrahlung eine gasdichte Folie auf die applizierte Schicht gelegt wird.

Unabhängig davon, ob das flüssige System vor der Photobestrahlung in eine geschlossene Form gegossen oder auf eine freie Oberfläche appliziert wird, sind Schichtstärken in einem sehr weiten Größenbereich realisierbar. So ist es ohne weiteres möglich, Schichtstärken im Bereich von 0,1 mm bis 10 mm zu realisieren. Entsprechende Füllungen bzw. Beschichtungen können in sämtlichen Bereichen der Technik, besonders bei sonnenexponierten Bauwerken und Kraftfahrzeugen, zur Anwendung kommen. Durch die erfindungsgemäße Beschichtung bzw. Füllung transparenter Bauteile, zum Beispiel aus Glas oder Kunststoff, kann so ein Sichtschutz bzw. eine Schattierung geschaffen werden, welcher bei hohen Temperaturen lichtundurch-

lässiger wird und somit den Einsatz energieintensiver
Klimaanlagen unnötig macht bzw. eine kleinere Dimen-
sionierung ermöglicht. Aufgrund geringer Rohstoffko-
sten sind dabei die Kosten der erfindungsgemäßen Fül-
lungen bzw. Beschichtungen vergleichsweise gering.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand zweier Ausführungsbeispiele näher erläutert:

10

Beispiel 1:

80,9 Teile eines acrylmodifizierten gesättigten Polyesters (Viaktin, Fa. Vianova Resins) werden 16,2
Teile Methacrylsäuremethylester (Fa. Merck) zugegeben
und in diesem Gemisch 1,9 Teile n-Octadecan (Fa. Merck) gelöst. Der so entstandenen Lösung werden 1,0
Teile UV-Initiator IRGACURE (Fa. Ciba Specialitätenchemie) zugesetzt. Der Rand zweier Floatglasscheiben
wird mit Hilfe eines doppelseitigen Klebebands, das gleichzeitig als Abstandhalter dient, bis auf eine
kleine Einfüllöffnung abgedichtet. In den entstandenen Scheibenzwischenraum wird die oben beschriebene
dünnflüssige Lösung eingefüllt. Anschließend wird
diese Verbundscheibe mit UV-Strahlung (Vitalux, Fa. Osram) bei einer Temperatur von ca. 20°C ca. 5 Minuten lang belichtet.

Beispiel 2:

30

80,9 Teile eines acrylmodifizierten gesättigten Polyesters (Viaktin, Fa. Vianova Resins) werden 16,2
Teile Divinylbenzol (Fa. Merck) zugegeben und in diesem Gemisch 1,9 Teile n-Eicosan (Fa. Merck) gelöst.
Der so entstandenen Lösung werden 1,0 Teile UV-

35

Initiator IRGACURE (Fa. Ciba Specialitätenchemie) zugesetzt. Der Rand zweier Floatglasscheiben wird mit Hilfe eines doppelseitigen Klebebands, das gleichzeitig als Abstandshalter dient, bis auf eine kleine
5 Einfüllöffnung abgedichtet. In den entstandenen Scheibenzwischenraum wird die oben beschriebene dünnflüssige Lösung eingefüllt. Abschließend wird diese Verbundscheibe mit UV-Strahlung (Vitalux, Fa. Osram) bei einer Temperatur von ca. 30°C ca. 5 Minuten lang belichtet.
10

Beispiel 3:

48,8 Teile eines aliphatischen Urethanacrylats (Rahn Chemie) werden 4,8 Teile Acrylsäure (Fluka) 24,2
15 Teile Acrylsäuremethylester (Fluka) und 19,4 Teile Acrylsäuretetrahydrofurfurylacrylat (Cray Valley) zugegeben und in diesem Gemisch 2,4 Teile n-Octadecan (Fluka) gelöst. Der so entstandenen Lösung werden 0,8
20 Teile UV-Initiator IRGACURE (Ciba Specialitätenchemie) zugesetzt. Der Rand zweier Floatglasscheiben wird mit Hilfe eines doppelseitigen Klebebands, das gleichzeitig als Abstandshalter dient, bis auf eine kleine Einfüllöffnung abgedichtet. In den entstandenen
25 Scheibenzwischenraum wird die oben beschriebene dünnflüssige Lösung eingefüllt. Abschließend wird diese Verbundscheibe mit UV-Strahlung (UVA Black, Radium) bei einer Temperatur von ca. 25 °C ca. 10 Minuten lang belichtet.

30

Beispiel 4:

19,5 Teile eines Polyethylenglykoldiacrylat (Cray Valley) werden zu 14,6 Teile Acrylsäure (Fluka), 14,6
35 Teile Dianoldiacrylat (Akcros) und 48,8 Teile Acryl-

säuretetrahydrofurfurylacrylat (Cray Valley) zuge-
geben und in diesem Gemisch 2 Teile n-Octadecan
(Fluka) gelöst. Der so entstandenen Lösung werden 0,5
Teile UV-Initiator IRGACURE (Ciba Specialitäten-
5 chemie) zugesetzt. Der Rand zweier Floatglasscheiben
wird mit Hilfe eines doppelseitigen Klebebands, das
gleichzeitig als Abstandshalter dient, bis auf eine
kleine Einfüllöffnung abgedichtet. In den entstan-
denen Scheibenzwischenraum wird die oben beschriebene
10 dünnflüssige Lösung eingefüllt. Abschließend wird
diese Verbundscheibe mit UV-Strahlung (UVA Black,
Radium) bei einer Temperatur von ca. 25 °C ca. 10
Minuten lang belichtet.

15 Die Transmissionseigenschaften einer erfindungsgemä-
ßen Gießharzscheibe werden nachfolgend anhand einer
Figur verdeutlicht. Diese zeigt:

20 **Figur** Transmissionsmessungen an einer thermotro-
pen Gießharzscheibe nach Beispiel 2.

Die Figur zeigt die gerichtet-hemisphärische Trans-
mission von Licht verschiedener Wellenlängen durch
eine 2 mm starke thermotrope Gießharzscheibe. Die
25 obere Kurve (gefüllte Quadrate) zeigt die Transmis-
sion bei 20°C, die untere Kurve (leere Quadrate) die
Transmission bei 35°C. Es ist klar zu sehen, daß bei
diesem für technische Anwendungen maßgeblichen Tempe-
raturbereich mit steigender Temperatur eine erhebli-
30 che Transmissionsminderung für alle Wellenlängen
stattfindet. Zusätzlich ist die Transmission τ , wel-
che den Strahlungsfluß des austretenden Lichtstrahls
in Beziehung zum Strahlungsfluß des eintretenden
Lichtstrahls wiedergibt, angegeben. Diese beträgt bei
35 20°C 0,69, bei 40°C jedoch nur noch 0,24.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung thermotroper Gießharzsysteme, enthaltend mindestens ein Matrixpolymer, das mindestens eine mit dem Matrixpolymer nicht mischbare, durch Temperaturänderung in seiner Struktur beeinflussbare (thermotrope) monomere Verbindung einschließt, wobei das Matrixpolymer und die thermotrope monomere Verbindung so ausgewählt sind, daß ihre Brechungsindices im Temperaturbereich unterhalb der für die Strukturänderung maßgeblichen Temperatur bis zur Temperatur der Strukturänderung der thermotropen monomeren Verbindung annähernd gleich sind und somit das Gießharzsystem in diesem Temperaturbereich transluzent oder transparent ist, gekennzeichnet durch
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- a) Lösen der thermotropen monomeren Verbindung in einer photohärtende Oligomere, Reaktivverdünner sowie Photoinitiatoren enthaltenden Matrixlösung zu einem flüssigen, photohärtbaren System,
- b) Photobestrahlung des flüssigen Systems unter Sauerstoffabschluß zur Aushärtung.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Photobestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 200 bis 500 nm erfolgt.
3. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die

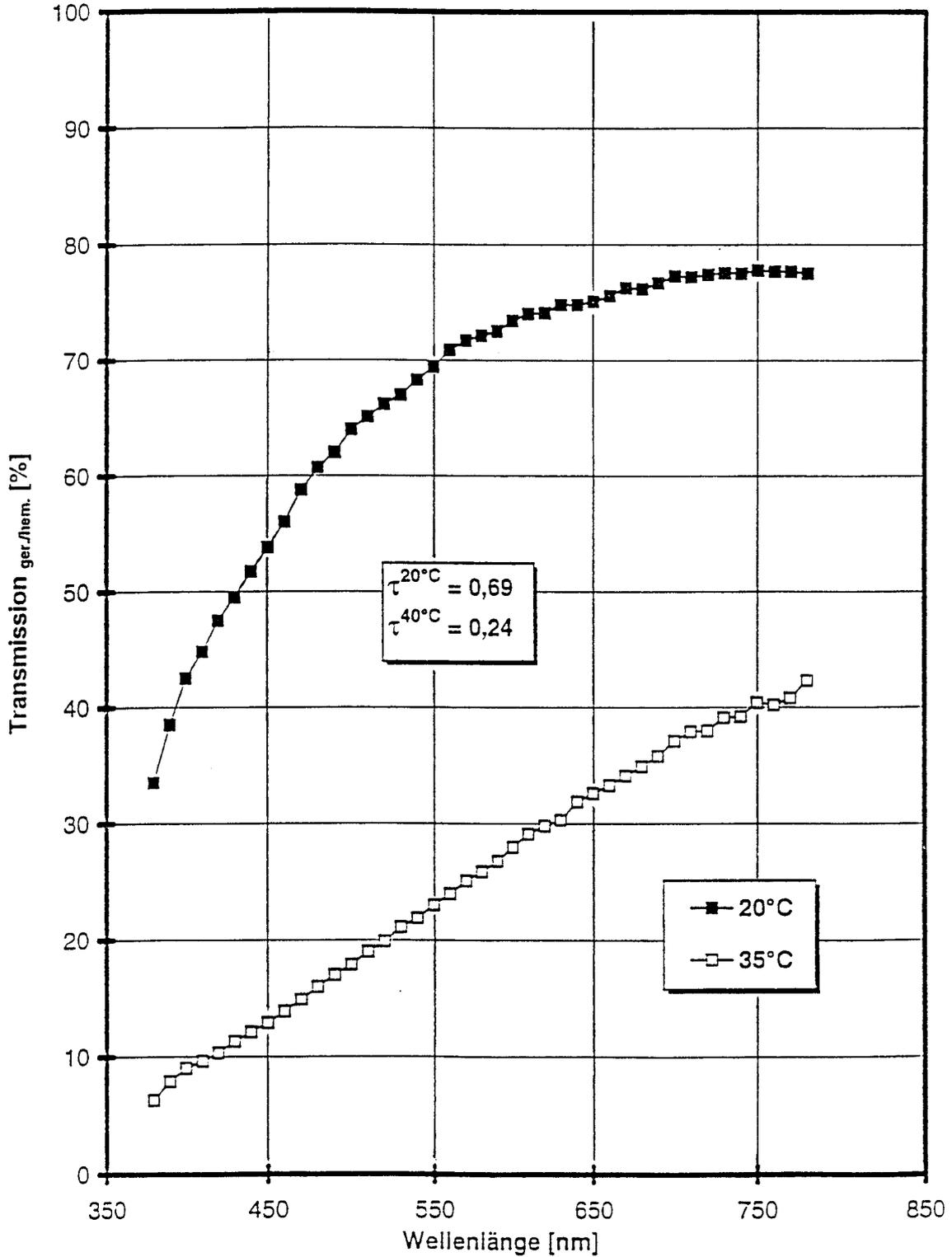
Zeitdauer der Photobestrahlung zur Aushärtung des Gießharzsystems 1 bis 20 Minuten beträgt.

- 5 4. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die photohärtenden Harze acrylmodifizierte sind z.B. Polyester oder Urethane.
- 10 5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktivverdünner, ausgewählt sind aus Verdünner die mindestens eine ungesättigte Gruppe enthalten z.B. Acrylsäure, Methacrylsäureester, Divinylbenzol.
- 15 6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Photoinitiatoren Ketone oder Phosphinoxide sind.
- 20 7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die thermotrope monomere Verbindung eine aliphatische Verbindung ist.
- 25 8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die thermotrope monomere Verbindung ausgewählt ist aus Alkanen der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} mit
- 30 $n=10$ bis $n=25$.
9. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die für die Strukturänderung der thermotropen mono-

meren Verbindung maßgebliche Temperatur 10 bis 50°C beträgt.

- 5 10. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die für die Strukturänderung der thermotropen monomeren Verbindung maßgebliche Temperatur 20 bis 40°C beträgt.
- 10 11. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige System vor Verfahrensschritt b) in einen zwischen zwei transparenten Scheiben befindlichen, am Rand umlaufend abgedichteten
15 Zwischenraum oder einen anderen transparenten Füllkörper gefüllt wird.
12. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das
20 flüssige System nach Verfahrensschritt a) auf ein Substrat appliziert wird.
- 25 13. Verwendung thermotroper Gießharzsysteme, hergestellt nach einem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Sichtschutz oder Schattierung in Form einer Beschichtung auf transparenten Bauteilen oder in Form einer Füllung
zwischen transparenten Bauteilen, zum Beispiel
30 aus Glas oder Kunststoff, mit einer Schichtstärke von 0,1 mm bis 10 mm eingesetzt werden.

Transmissionsmessung eines thermotropen Gießharzsystems
 mit DVB als Reaktivverdünner
 (Schichtdicke 2 mm; 1,9% n-Eicosan)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC1/EP 99/03043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
IPC 6	C08F290/14	C09D4/06		
	C03C17/32	C08K5/01		
	C08F2/44	C09D167/07		
		C09D175/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)				
IPC 6	C08F	C09D		
	C03C	C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	DE 44 33 090 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 21 March 1996 (1996-03-21) cited in the application the whole document -----	1		
A	EP 0 544 052 A (DAICEL UCB CO LTD) 2 June 1993 (1993-06-02) claim 1 -----	1		
A	WO 96 15179 A (KERR CORP) 23 May 1996 (1996-05-23) claim 1 -----	1		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
16 September 1999	23/09/1999			
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer			
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	Meulemans, R			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP 99/03043

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4433090	A	21-03-1996	NONE	
EP 0544052	A	02-06-1993	DE 69213402 D DE 69213402 T	10-10-1996 20-02-1997
WO 9615179	A	23-05-1996	DE 753028 T EP 0753028 A JP 9504572 T	30-04-1997 15-01-1997 06-05-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP 99/03043

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F290/14 C09D4/06 C08F2/44 C09D167/07 C09D175/16
 C03C17/32 C08K5/01

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F C09D C03C C08K

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 33 090 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 21. März 1996 (1996-03-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1
A	EP 0 544 052 A (DAICEL UCB CO LTD) 2. Juni 1993 (1993-06-02) Anspruch 1 ---	1
A	WO 96 15179 A (KERR CORP) 23. Mai 1996 (1996-05-23) Anspruch 1 -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/09/1999

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

Meulemans, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03043

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4433090 A	21-03-1996	KEINE	
EP 0544052 A	02-06-1993	DE 69213402 D	10-10-1996
		DE 69213402 T	20-02-1997
WO 9615179 A	23-05-1996	DE 753028 T	30-04-1997
		EP 0753028 A	15-01-1997
		JP 9504572 T	06-05-1997