(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 36 87 757 T3** 2004.06.17

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 193 269 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **P 36 87 757.3**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **86 300 424.8**
(96) Europäischer Anmeldetag: **22.01.1986**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.09.1986**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **17.02.1993**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **22.10.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.06.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C09D 183/02**
G02B 1/10

(30) Unionspriorität:
694945 **25.01.1985** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
Lange, Roger W. c/o Minnesota Mining and, St. Paul Minnesota 55133, US; Sowman, Harold G. c/o Minnesota Mining and, St. Paul Minnesota 55133, US; Kang, Soon Kun c/o Minnesota Mining and, St. Paul Minnesota 55133, US

(54) Bezeichnung: **Beschichtungszusammensetzung auf Basis von Silica.**

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 Verfahren zur Herstellung von Gegenständen wie optischen Vorrichtungen mit Silicabeschichtungen darauf.

[0002] Die Verbesserung der Lichtdurchlässigkeit durch optische Vorrichtungen, wie beispielsweise Fenster, Abdeckplattn für Solarkollektoren, Linsen und Prismen, wird seit langem zur Verbesserung ihrer Brauchbarkeit angestrebt. Bekannt sind optische Vorrichtungen, deren Oberflächen mit reflexmindernden Überzügen beschichtet sind, die kennzeichnenderweise eine optische Dicke von einem Viertel einer Wellenlänge haben. Ebenfalls bekannt sind optische Vorrichtungen, bei denen Oberflächenreflexionen durch Veränderung der Oberfläche vermindert werden, um einen Gradienten des Brechungsindex zwischen dem von dem einfallenden Licht durchlaufenden Medium, wie beispielsweise Luft, und dem Körper der optischen Vorrichtung zu schaffen.

[0003] Ein Verfahren zur Schaffung einer derartigen veränderten Oberfläche wird in der GB-P-29,561 offenbart. Es umfaßt das Mattieren von Glasoberflächen in wäßrigen Lösungen von Schwefelwasserstoff, um die Reflexion des Lichts zu vermindern. Ein solches Verfahren ist für die Herstellung einer reflexmindernden Oberfläche von Polymersubstraten nicht verwendbar.

[0004] Ein weiteres Verfahren zur Schaffung einer solchen veränderten Oberfläche wird bei Nicoll offenbart (US-P-2,445,238). Dieses Patent offenbart ein Verfahren zur Minderung der Reflexion von Glasoberflächen, bei dem das Glas in einem Dampf von Fluorwasserstoffsäure zur Bildung einer skelettierten Oberfläche erhitzt wird. Derartige skelettierte Oberflächen sind schwer zu reproduzieren und aufrechtzuerhalten.

[0005] Moulton (US-P-2,432,484) offenbart ein Verfahren zur Bildung einer nichtgelbildenden, ungleichförmigen dispergierten Schicht von wasserfreiem Kolloidteilchen auf der Oberfläche von Gegenständen. Die Teilchen bilden auf der Oberfläche des Gegenstands eine wahllose Anordnung von Spitzen, um die Merkmale der Reflexionsminderung zu schaffen.

[0006] Moulton (US-P-2,536,764 und 2,601,123) offenbart eine transparente Bindemittelschicht, die unter Verwendung einer verdünnten Lösung von Tetraethylorthosilicat in organischem Lösungsmittel erzeugt wird, um die Kolloidteilchenschicht nach der Lehre in dem 484-Patent wischfest und widerstandsfähig gegenüber Handhabung zu machen, da derartige Schichten von sich aus gegen Beschädigung leicht anfällig sind.

[0007] Geffcken u.a. (US-P-2,366,516) offenbaren eine reflexmindernde Schicht, die durch Aufbringen einer wäßrigen Dispersion eines gelähnlichen schwach hydratisierten Oxids, wie beispielsweise Siliciumdioxid, auf einen Gegenstand und Erhitzen des beschichteten Gegenstands auf eine Temperatur von 250°C zur Bildung einer gehärteten Schicht erzeugt wird. Eine derartige Schicht kann auf die meisten Polymersubstrate wegen der Zersetzung des Substrats beim Erhitzen auf 250°C nicht aufgebracht werden.

[0008] Baker u.a. (US-P-3,301,701) offenbaren die Reflexminderung einer Glasunterlage durch Beschichten mit Siliciumdioxid in feiner Verteilung, das im wesentlichen frei ist von Silicagel. Eine derartige Beschichtung wird erwartungsgemäß spröde, schwach und pulverförmig sein.

[0009] Land u.a. (US-P-3,833,368) offenbaren reflexmindernde Schichten für photographische Erzeugnisse, bei denen es sich um eine Achtwellenschicht eines über einer Achtwellenschicht von Silica aufgetragenen Polymers handelt, wobei die Silicaschicht aus einem wäßrigen kolloidalen Silicasol gebildet wurde.

[0010] Swerdlow (US-P-4,409,285) offenbart eine reflexmindernde Beschichtung für optische Oberflächen, wobei die Beschichtung aus Silica- und/oder Aluminiumoxidteilchen in einem polymeren Bindemittel mit Teilchen gebildet wird, die aus der Oberfläche des Bindesmittels hervorragen. 20 bis 98 Gewichtsprozent der Teilchen haben eine Größe im Bereich von 7 bis 50 Nanometer (nm) und 5 bis 65 Gewichtsprozentteilchen mit einer Größe im Bereich von 75 bis 150 nm.

[0011] Yoldas (US-P-4,271,210 und 4,346,131) und McCollister u.a. (US-P-4,273,826) offenbaren reflexmindernde Beschichtungen, die durch Beschichten eines Substrats mit einer metallorganischen Verbindung, z.B. Alkoxid, und Erhitzen des beschichteten Substrats bei Temperaturen erzeugt werden, bei denen die organischen Komponenten der Beschichtung zersetzt werden und eine Metalloxidschicht auf dem Substrat hinterlassen. Die zur Zersetzung der organischen Komponenten erforderlichen Temperaturen würden auch polymere Substrate zersetzen.

[0012] Dorer u.a. (US-P-4,190,321) offenbaren eine reflexmindernde Beschichtung eines Metalloxids in Form diskreter Blättchen mit variierenden Höhen und Formen. Durch die Zerbrechlichkeit der Blättchenstruktur ist diese Beschichtung gegenüber Beschädigung bei der Handhabung empfindlich.

[0013] Cathro u.a. („Silica Low-Reflection Coatings for Collector Covers, bei Dip-Coating Process", SOLAR ENERGY, Bd. 32, Nr. 5, 1984, S. 573–579) offenbaren schwachreflektierende Silicabeschichtungen, die aus bei einem pH-Wert von 7 gealterten Silicasolen auf Ethanolbasis erzeugt werden. Die Alterung bewirkt eine Erhöhung der optischen Dichte und Viskosität infolge der Agglomeration der Silicateilchen vor dem Beschichten. Obgleich von einer guten Haftung der Beschichtung auf Glas gesprochen wird, die durch Erhitzen bei erhöhten Temperaturen erhalten wird, ist die Haftung auf polymeren Substraten schlecht, d.h. die Beschichtung kann von der Oberfläche des Substrats durch Reiben mit einem Tuch abgewischt werden.

Zusammenfassung der Erfindung

[0014] Die vorliegende Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Erzeugung eines beschichteten Gegenstands, umfassend das Beschichten eines polymeren Substrats mit einer Lösung, die 0,2 bis 15 Gewichtsprozent kolloidale Silicateilchen mit einer mittleren Primärteilchengröße von weniger als 20 nm (200 Å) enthält, und Trocknen der Beschichtung bei einer Temperatur von weniger als 200°C, um ein polymeres Substrat mit einer Beschichtung eines zusammenhängenden, durch Gelbildung erstarrten Netzwerks von Silicateilchen zu erzeugen, die transparent ist, eine im wesentlichen glatte Oberfläche schafft, eine im wesentlichen gleichförmige Dicke aufweist und im wesentlichen dauerhaft auf dem polymeren Substrat haftet und einen 180°-Ablösewert von mindestens 500 g/cm gewährt.
[0015] Die Beschichtung haftet auf polymeren Substraten sehr gut und kann derartigen Substraten eine hervorragende durchschnittliche Verminderung der gerichteten Reflexion von z.B. mindestens 2 Prozent verleihen. Wenn das polymere Substrat transparent ist, kann die Beschichtung eine durchschnittliche Erhöhung ihrer Durchlässigkeit in Bezug auf senkrecht einfallendes Licht im Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm gegenüber der Durchlässigkeit durch ein nichtbeschichtetes Substrat des gleichen Materials gewähren. Die Erhöhung der Durchlässigkeit beträgt vorzugsweise mindestens 2 Prozent und bis zu 10 Prozent oder mehr. Die Beschichtung kann polymeren Film- und Folienmaterialien, die statischen Aufladungen unterliegen, auch antistatische Eigenschaften und einen reduzierten spezifischen Oberflächenwiderstand verleihen. Die Beschichtung gewährt polymeren Materialien, wie beispielsweise Film- und Folienmaterialien, vorzugsweise ebenfalls Abriebfestigkeit und Gleiteigenschaften und verbessert dadurch ihre Handhabung.
[0016] Es zeigen:
[0017] **Fig.** 1 eine Transmissionselektronenmikrographie eines Querschnitts eines erfindungsgemäßen Gegenstands;
[0018] **Fig.** 2 die Darstellung einer Kurve 2 des prozentualen reflektierten Lichts eines unbeschichteten Polyethylenterephthalat-Filmsubstrats und einer Kurve 3 eines beschichteten Polyethylenterephthalat-Filmsubstrats gemäß der Erfindung; und
[0019] **Fig.** 3 eine Darstellung einer Kurve 4 des prozentualen durchgelassenen Lichts durch ein unbeschichtetes Polyethylenterephthalat-Filmsubstrat und einer Kurve 5 eines beschichteten Polyethylenterephthalat-Filmsubstrats gemäß der Erfindung.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0020] Der Gegenstand der Erfindung ist ein durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenes polymeres Substrat, das ein zusammenhängendes, durch Gelbildung erstarrtes Netzwerk von Silicateilchen trägt. Die Teilchen haben eine mittlere Primärteilchengröße von weniger als 20 nm (200 Å). Der hierin verwendete Ausdruck „zusammenhängend" bezeichnet die Bedeckung der Oberfläche des Substrats, das praktisch keine Unterbrechungen oder Lücken in den Bereichen aufweist, in denen das durch Gelbildung erstarrte Netzwerk aufgetragen wurde. Der Ausdruck "durch Gelbildung erstarrtes Netzwerk" (auch geliertes Netzwerk) bezeichnet eine Aggregation miteinander unter Bildung eines porösen dreidimensionalen Netzwerks verknüpfter kolloidaler Teilchen. Der Ausdruck „porös" bezeichnet die Anwesenheit von Hohlräumen zwischen den Silicateilchen. Der Ausdruck „Primärteilchengröße" bezeichnet die mittlere Größe nichtagglomerierter einzelner Silicateilchen.
[0021] Die Gegenstände umfassen ein polymeres Substrat, das praktisch jede Konstruktion aufweisen kann, transparent bis lichtundurchlässig ist, eine flache, gekrümmte oder komplexe Gestalt haben kann und darauf ein zusammenhängendes, durch Gelbildung erstarrtes erzeugtes Netzwerk von Silicateilchen aufweist. Wenn die Beschichtung auf transparente polymere Substrate aufgetragen wurde, um eine erhöhte Lichtdurchlässigkeit zu erzielen, zeigt der beschichtete Gegenstand vorzugsweise eine mittlere Gesamtzunahme der Durchlässigkeit von senkrecht einfallendem Licht in Abhängigkeit von dem beschichteten Substrat von mindestens 2 Prozent bis zu 10 Prozent oder darüber für einen Wellenlängenbereich, der sich mindestens von 400 bis zu 800 nm erstreckt. Eine Zunahme der Durchlässigkeit kann ebenfalls in Wellenlängen im infraroten Anteil des Spektrums festgestellt werden.
[0022] Die polymeren Substrate können umfassen: polymere Folien, Filme oder geformtes Material, wie beispielsweise Polyester, Polyimid, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Polysulfon, Polyacrylat und Celluloseacetatbutyrat.
[0023] **Fig.** 1 ist eine Transmissionselektronenmikrographie einer in der Erfindung verwendbaren Beschichtung 1 bei einer Vergrößerung von 300.000fach und zeigt, daß die Beschichtung zusammenhängend ist, d.h. sie bedeckt die Oberfläche des Substrats praktisch ohne jede Unterbrechung oder Lücken und schafft eine im wesentlichen glatte Oberfläche, die lediglich geringfügige Oberflächenfehler aufweist. **Fig.** 1 zeigt ferner, daß die Beschichtung 1 im wesentlichen eine gleichförmige Dicke hat.
[0024] Die Beschichtung haftet auf den polymeren Substraten, auf denen sie aufgebracht wurde, im wesent-

lichen dauerhaft, d.h. sie gewährt einen 180°-Ablösewert von mindestens etwa 500 g/cm bei Prüfung gemäß einer Veränderung des ASTM-Prüfverfahrens D3330, wobei im allgemeinen das Versagen an der Kleberschicht und kein Abziehen der Beschichtung von dem Substrat auftritt. In dem modifizierten Prüfverfahren wird ein 1,9 cm breiter Streifen transparentes Band „Scotch Brand Magic", verfügbar bei 3M Company, auf die Testprobe durch Aufwalzen mit einer 2 kg-Andruckwalze und zweifachem Überstreichen des Bandes aufgeklebt. Das Band wird sodann von der Testprobe in einem Winkel von 180° mit einer Geschwindigkeit von 2 cm/min abgezogen.

[0025] Die hervorragende Haftung der Beschichtung auf dem polymeren Substrat und das Kleben des Testbands zeigen ebenfalls die Brauchbarkeit der Beschichtung als Grundierung für das Aufkleben von Klebern auf polymeren Substraten, z.B. Polyesterfilme.

[0026] Das durch Gelbildung erstarrte Netzwerk schafft eine poröse Beschichtung mit Hohlräumen zwischen den Silicateilchen. Wenn die offene Porosität zu klein ist, können die Eigenschaften der Beschichtung, wie beispielsweise Haftung und Reflexionsminderung, herabgesetzt werden. Wenn die offene Porosität zu groß ist, wird die Beschichtung geschwächt und kann eine verminderte Haftung an dem Substrat aufweisen. Im allgemeinen ist die kolloidale Lösung, aus der das durch Gelbildung erstarrte Netzwerk erhalten wird, in der Lage zur Schaffung einer offenen Porosität von 25 bis 70 Prozent, vorzugsweise 30 bis 60 Prozent nach dem Trocknen. Die offene Porosität wird ermittelt, indem eine ausreichende Menge der kolloidalen Lösung getrocknet wird, um eine getrocknete Probe des Erzeugnisses von etwa 50 bis 100 mg zu erhalten und die Probe unter Anwendung eines bei der Quantachrome Corp., Syosett, NY, verfügbaren „Quantasorb"-Oberflächenmeßgeräts zu analysieren.

[0027] Die Hohlräume der porösen Beschichtung schaffen eine Vielzahl von Subwellenlängen-Zwischenräumen, bei denen sich der Brechungsindex abrupt von dem der Luft zu dem des Beschichtungsmaterials ändert. Diese Subwellenlängen-Zwischenräume, die in der gesamten Schicht der Beschichtung vorliegen, gewähren eine Beschichtung, die je nach der Porosität der Beschichtung einen berechneten Brechungsindex von 1,15 bis 1,40, vorzugsweise 1,20 bis 1,30 haben kann. Wenn die Porosität der Beschichtung hoch ist, z.B. etwa 70 Prozent, werden niedrigere Werte für den Brechungsindex erhalten. Wenn die Porosität der Beschichtung niedrig ist, z.B. 25 Prozent, werden höhere Werte des Brechungsindex erhalten. Der Brechungsindex der Beschichtung ist von den relativen Volumenanteilen der Teilchen und den Zwischenräumen sowie dem Brechungsindex von Silica, d.h. 1,47, abhängig. Zum Zwecke der vorliegenden Erfindung wird der Brechungsindex (RI) unter Verwendung der folgenden Formel berechnet:

$$RI = \frac{Po}{100} + \left(\frac{100 - Po}{100}\right) \quad 1,47$$

[0028] Darin ist P_o der Wert für die offene Porosität.

[0029] Die mittlere Primärteilchengröße der kolloidalen Silicateilchen ist kleiner als 20 nm (200 Å), um eine gute Haftung der Beschichtung auf dem Substrat zu erhalten. Die mittlere Primärteilchengröße der kolloidalen Silicateilchen beträgt besonders bevorzugt weniger als etwa 7 nm (70 Å), wenn reflexmindernde Eigenschaften angestrebt werden. Wird die mittlere Teilchengröße zu groß, so ist die resultierende getrocknete Beschichtungsoberfläche als reflexmindernde Schicht weniger wirksam.

[0030] Die getrocknete Beschichtung hat vorzugsweise eine Dicke von 20 bis 500 nm. Derartige Beschichtungen gewähren eine gute Haftung und antistatische Eigenschaften. Wenn die Schichtdicke zu groß ist, weist die Beschichtung eine verringerte Haftung und Flexibilität auf und kann abblättern oder unter mechanischer Spannung Pulver bilden. Sofern reflexmindernde Eigenschaften angestrebt werden, beträgt die Dicke der getrockneten Beschichtung vorzugsweise etwa 70 bis 250 nm und besonders bevorzugt 100 bis 200 nm.

[0031] Gegenstände, wie beispielsweise transparente Folien- oder Filmmaterialien, können zur Erhöhung der Durchlässigkeit einseitig oder beidseitig beschichtet werden, wobei die größte Zunahme durch Beschichten auf beiden Seiten erzielt wird.

[0032] Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt das Beschichten eines polymeren Substrats mit einer Lösung, die etwa 0,2 bis 15 Prozent kolloidale Silicateilchen mit einer mittleren Primärteilchengröße von weniger als 20 nm (200 Å), vorzugsweise weniger als etwa 7 nm (70 Å), enthält und Trocknen der Beschichtung bei einer Temperatur von weniger als 200°C, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 120°C.

[0033] Das Beschichten kann durch Standardbeschichtungsverfahren ausgeführt werden, wie beispielsweise Stabauftragsverfahren, Walzenauftragsverfahren, Lackgießen, Rotationstiefdruck, Spritzen und Tauchen. Das polymere Substrat kann vor dem Beschichten behandelt werden, um eine gleichförmige Beschichtung zu erhalten. Zahlreiche bekannte Behandlungsverfahren umfassen Coronaentladung, Flammenbehandlung und Elektronenstrahl. Im allgemeinen ist eine Vorbehandlung nicht erforderlich.

[0034] Die kolloidale Silicalösung, z.B. ein Hydrosol oder Organosol, wird auf das polymere Substrat des zu beschichtenden Gegenstands aufgebracht und bei einer Temperatur von weniger als etwa 200°C, vorzugsweise 80 bis 120°C, zur Entfernung des Wassers oder der organischen Verdünnungsmittel getrocknet. Die Beschichtung kann ebenfalls bei Raumtemperatur unter der Voraussetzung getrocknet werden, daß die Trock-

nungszeit, ausreichend ist, um ein vollständiges Trocknen der Beschichtung zu ermöglichen. Die Trocknungstemperatur sollte niedriger sein als diejenige, bei der die Substrate zersetzt werden. Je nach der Außentemperatur und den Feuchtigkeitsbedingungen ist die resultierende hygroskopische Beschichtung in der Lage, Wasser in einer Menge bis zu etwa 15 bis 20 Gewichtsprozent zu absorbieren und/oder zu rehydratisieren.

[0035] Die kolloidale Silicalösung, z.B. feste Silicateilchen in feiner Verteilung von ultramikroskopischer Größe in einer Flüssigkeit, wie sie in der vorliegenden Erfindung zum Einsatz gelangen, können säurestabilisiert, mit Natrium stabilisiert oder mit Ammonium stabilisiert sein. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, mit Natrium stabilisierte Silicasole auf einen pH-Wert von 3,5 bis 4,0 anzusäuern, z.B. mit Eisessig, um eine Agglomeration der Teilchen vor der Zubereitung der Beschichtungslösung zu vermeiden, wenn Alkohol als ein Verdünnungsmittel verwendet wird. Beispiele für kommerziell verfügbare und in der Erfindung verwendbare kolloidale Silicasubstanzen umfassen Nalco 2326 und Nalco 1034A, verfügbar bei Nalco Chemical Co., und Ludox LS, verfügbar bei E.I. duPont de Nemours Co., Inc.

[0036] Die kolloidale Beschichtungslösung sollte 0,2 bis 15 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,5 bis 6 Gewichtsprozent kolloidale Silicateilchen enthalten. Bei Teilchenkonzentrationen oberhalb von 15 Gewichtsprozent kann die resultierende Beschichtung eine verminderte Gleichförmigkeit zeigen und eine herabgesetzte Haftung an der Oberfläche des polymeren Substrats. Schwierigkeiten beim Erzielen einer ausreichend dünnen Beschichtung, um eine erhöhte Lichtdurchlässigkeit und Reflexionsverminderung zu erreichen, können ebenfalls bei Konzentrationen oberhalb von 15 Gewichtsprozent auftreten. Bei Konzentrationen von weniger als 0,2 Gewichtsprozent kommt es infolge der großen Lösungsmittelmenge, die entfernt werden muß, zu Unzulänglichkeiten des Verfahrens, wodurch die reflexmindernden Eigenschaften herabgesetzt werden können.

[0037] Die Dicke der aufgetragenen Beschichtungslösung hängt von der Konzentration der Silicateilchen in der Beschichtungslösung und von der angestrebten Dicke der getrockneten Beschichtung ab. Die Dicke der nassen Beschichtungslösung ist vorzugsweise diejenige, bei der eine Dicke der getrockneten Beschichtung von 20 bis 500 nm resultiert.

[0038] Die Beschichtungslösung kann wahlweise ein oberflächenaktives Mittel zur Verbesserung der Benetzbarkeit der Lösung auf dem polymeren Substrat erhalten, wobei jedoch die Einbeziehung einer überschüssigen Menge des oberflächenaktiven Mittels die Eigenschaften der Haftung der Beschichtung herabsetzen kann. Beispiele für geeignete oberflächenaktive Mittel umfassen Tergitol TMN-6 (Union Carbide Corp.) und Triton X-100 (Rohm and Haas Co.). Im allgemeinen können die oberflächenaktiven Mittel in Mengen bis zu etwa 0,5 Gewichtsprozent der Lösung verwendet werden.

[0039] Die Bestandteile der Beschichtung können wahlweise ein polymeres Bindemittel enthalten. Verwendbare polymere Bindemittel umfassen: Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyester, Polyamide, Polyvinylpyrrolidon „ Copolyester, Copolymere der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, sowie Copolymere des Styrols. Die Beschichtungslösung kann bis zu etwa 50 Gewichtsprozent des polymeren Bindemittels auf Gewichtsbasis der Silicateilchen enthalten. Anwendbare Mengen des polymeren Bindemittels liegen im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 10,0 Gewichtsprozent.

[0040] Der Zusatz verschiedener Adjuvanzien, wie beispielsweise Gleitmittel und Bearbeitungsöle, zum Substratmaterial kann die Haftung der Beschichtung auf dem polymeren Substrat herabsetzen. Die folgenden speziellen Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung. In diesen Beispielen sind alle Prozentangaben und Anteile auf Gewichtsbasis angegeben, sofern nicht anders angezeigt.

Beispiel 1

[0041] Es werden 6 g Nalco 2326 (mit Ammonium stabilisiertes kolloidales Silica, 14,5% kollodiales Silica als SiO_2, Teilchengröße 5 nm (50 Å), verfügbar bei Nalco Chemical Company) zu 100 g Ethanol zugesetzt, um eine sehr klare Beschichtungslösung zu erhalten. Ein 0,1 nm biaxial orientierter Polyethylenterephthalat-Film, der ein UV-Absorbtionsmittel enthielt, wurde in die Beschichtungslösung getaucht, luftgetrocknet und bei 100°C für 2 Minuten getrocknet. Die resultierende Beschichtung war porös, zusammenhängend und im Aussehen ähnlich der in **Fig.** 1 gezeigten Beschichtung. Die Dicke der Beschichtung betrug etwa 120 nm.

[0042] Die Beschichtung haftete aggressiv auf dem Substrat. Es wurde ein 1,9 cm (¾ inch) breiter Streifen von transparentem Band „Scotch Brand Magic" auf beschichtete und unbeschichtete Filmproben durch Andrücken von Hand aufgetragen. Eine Kraft von etwa 180 g/cm Bandbreite war zur Entfernung des Bandes von der unbeschichteten Probe erforderlich, während eine Kraft von etwa 530 g/cm Bandbreite zur Entfernung des Bandes von der beschichteten Probe benötigt wurde, was eine erhebliche Zunahme der Haftung des Bandes demonstriert. Der Kleber des Bandes entfernte nicht die Beschichtung von dem beschichteten Film, zeigte jedoch Kleberabriß der Kleberschicht, die auf der Beschichtung Kleberrückstand zurückließ, was weiterhin die starke Bindung des Klebers an dem beschichteten Film demonstriert. Kein Kleberabriß wurde beobachtet, wenn das Band von der unbeschichteten Probe abgezogen wurde.

[0043] Die Eigenschaften der Reflexminderung und Durchlässigkeit des Films wurden unter Anwendung des Spektrophotometers IBM UV-VIS 9432 bei Wellenlängen von 350 bis 800 nm gemessen. Für Vergleichszwe-

cke wurde ebenfalls eine nichtbeschichtete Probe des Films gemessen. Die Ergebnisse dieser Tests sind in **Fig.** 2 und 3 dargestellt. Wie aus **Fig.** 2 entnommen werden kann, betrug das Reflexionsvermögen der nichtbeschichteten Probe, Kurve 2, 12% bei 600 nm, während das Reflexionsvermögen der beschichteten Probe, Kurve 3, etwa 2% bei 600 nm betrug. Wie aus **Fig.** 3 entnommen werden kann, betrug die Lichtdurchlässigkeit des unbeschichteten Films, Kurve 4, etwa 88% bei 600 nm, während die Lichtdurchlässigkeit der beschichteten Probe, Kurve 5, etwa 98% bei 600 nm betrug. Damit werden die hervorragende Verminderung der Reflexion und Erhöhung der Lichtdurchlässigkeit demonstriert, die durch die Beschichtung gewährt werden.

Beispiel 2

[0044] Es wurde eine Beschichtungslösung durch Verdünnen von kolloidalem Silica (Nalco 2326) mit Ethanol zu einer Konzentration von 2,5% Feststoffen und Zusätzen von 0,01% Tergitol TMN-6 zubereitet. Die Lösung wurde auf 0,1 mm dickem Polyethylenterephthalatfilm unter Verwendung einer Rotationstiefdruck-Auftragswalze aufgetragen. Der beschichtete Film wurde bei 93°C für 3 Minuten getrocknet. Die resultierende Beschichtung war porös, zusammenhängend und etwa 100 nm dick. Die Beschichtung war im wesentlichen ähnlich der in **Fig.** 1 gezeigten Beschichtung. Bei der getrockneten Beschichtung wurde festgestellt, daß sie gute reflexmindernde Eigenschaften hat.

[0045] Proben des beschichteten Films sowie Proben von unbeschichtetem Film wurden auf Haftung unter Anwendung des modifizierten ASTM-Prüfverfahrens D3330 (nachstehend beschrieben) getestet. Der unbeschichtete Film hatte einen Haftwert von 189 g/cm Bandbreite ohne Kleberabriß von dem Band. Die beschichtete Probe hatte einen Haftwert von 559 g/cm Bandbreite. Das Band entfernte nicht die Beschichtung von dem Film, zeigte jedoch Kleberabriß der Kleberschicht, was wiederum die hervorragende Haftung der Beschichtung auf dem Substrat und die hervorragende Haftung des Klebers auf der Beschichtung demonstriert.

Beispiele 3 bis 15

[0046] Es wurden verschiedene transparente polymere Folienmaterialien, wie sie in Tabelle 1 angegeben sind, durch Tauchen der Materialien in eine Beschichtungslösung mit 1,5% kolloidalem Silica (Nalco 2326) oder durch Aufwischen der Lösung auf jeder Seite des Folienmaterials mit einem gewebeumwickelten Glasstab beschichtet und die beschichtete Probe getrocknet.

Tabelle 1

Material	Typ	Dicke (mm)
A	Polymethylmethacrylat (Rohm and Haas Co.)	0,67
B	Polycarbonat (CR-39, PPG Inc.)	3,12
C	Polycarbonat (Lexan, General Electric Co.)	1,94
D	Celluloseacetatbutyrat	2,15

[0047] Die folgenden Beschichtungslösungen wurden zum Beschichten der verschiedenen Folienmaterialien verwendet:

Lösung I

Ethanol	135 g
Nalco 2326 Silicasol	15 g
Tergitol TMN-6	0,15 g

Lösung II

Wasser	135 g
Nalco 2326 Silicasol	15 g
Tergitol TMN-6	0,3 g

[0048] In Tabelle 2 wurde für jedes Beispiel das Substratmaterial, Beschichtungsverfahren, Beschichtungslösung und Trocknungstemperatur zusammen mit der resultierenden Lichtdurchlässigkeit, die durch Verwendung des Spektrophotometers IBM UV-VIS 9432 bei Wellenlängen von 400 bis 800 nm bestimmt wurden, angebeben. Für Vergleichszwecke sind in Tabelle 2 auch die Daten der Lichtdurchlässigkeit für unbeschichtete Materialien enthalten.

Tabelle 2

Beispiel	Material	Beschichtungsververfahren	Beschichtungs-Lösung	Trocknungs-Temperatur (°C)	prozentuale Durchlässigkeit bei Wellenlängen (nm)					mittl. prozentuale Zunahme d. Durchlässigkeit
					400	500	600	700	800	
3 (Vgl.)*	A	kein	---	---	92,0	92,5	92,5	92,5	92,5	---
4	A	tauchen	I	80	91,5	93,5	94,5	95,5	95,5	2,0
5	A	wischen	I	80	96,5	94,8	94,7	95,3	95,6	3,2
6 (Vgl.)	B	kein	---	---	88,5	90,5	91,0	91,4	91,8	---
7	B	wischen	II	22	96,0	97,5	97,5	97,0	96,0	6,8
8	B	wischen	II	80	92,1	94,2	96,0	97,1	97,5	5,2
9	B	wischen	I	22	93,0	96,0	97,4	97,9	97,5	6,3
10	B	wischen	I	80	91,8	94,5	97,0	98,0	98,2	5,8
11 (Vgl.)	C	kein	---	---	91,7	92,0	92,0	92,1	92,1	---
12	C	wischen	I	80	94,1	92,6	94,1	96,2	98,0	3,3
13 (Vgl.)	D	kein	---	---	83,6	87,9	87,5	90,1	90,2	---
14	D	tauchen	II	22	87,1	93,8	93,7	96,2	96,1	6,3
15	D	wischen	I	80	86,0	90,4	89,1	91,8	92,8	2,5

* „Vgl." bezeichnet die Vergleichsbeispiele

DE 36 87 757 T3 2004.06.17

[0049] Wie aus den Daten in Tabelle 2 entnommen werden kann, schaffen die Beschichtungen eine außerordentliche Zunahme der Lichtdurchlässigkeit von jedem der Materialien, die beschichtet wurden. Jede beschichtete Probe zeigte mindestens zwei Prozent mittlere Zunahme der Lichtdurchlässigkeit. Die größte Zunahme der Durchlässigkeit wurde auf Polycarbonat CR-39 mit einer mittleren prozentualen Zunahme der Durchlässigkeit bei Beispiel 7 von 6,8 Prozent erreicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung eines beschichteten Gegenstands, umfassend Beschichten eines polymeren Substrats mit einer Lösung, die 0,2 bis 15 Gewichtsprozent kolloidale Silicateilchen mit einer mittleren Primärteilchengröße von weniger als 20 nm (200 Å) enthält, und Trocknen der Beschichtung bei einer Temperatur von weniger als 200°C, um ein polymeres Substrat mit einer Beschichtung eines zusammenhängenden, durch Gelbildung erstarrten Netzwerks von Silicateilchen zu erzeugen, die transparent ist, eine im wesentlichen glatte Oberfläche schafft, eine im wesentlichen gleichförmige Dicke aufweist und im wesentlichen dauerhaft auf dem polymeren Substrat haftet und einen 180°-Ablösewert von mindestens 500 g/cm gewährt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Beschichtung bei einer Temperatur im Bereich von 80°C bis 120°C getrocknet wird.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem die Beschichtung 20 bis 500 nm dick ist.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem die Beschichtung aus einer kolloidalen Lösung hergestellt wird, mit der ein getrocknetes Produkt mit einer offenen Porosität zwischen 25 und 70 Prozent geschaffen werden kann.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem die Beschichtung bis zu etwa 20 Gewichtsprozent Wasser enthält.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem das Substrat transparent ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei welchem die Durchlässigkeit bei senkrecht einfallendem Licht im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 800 nm gegenüber der Durchlässigkeit durch ein unbeschichtetes Substrat der gleichen Zusammensetzungen erhöht ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei welchem die mittlere Durchlässigkeit um mindestens 2 Prozent erhöht ist.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, bei welchem die Beschichtung zwischen etwa 70 und 250 nm dick ist.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem die Beschichtung einen Brechungsindex zwischen 1,15 und 1,40 hat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen