

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

NO. 16

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09D 1/00, C03C 17/00, C09K 3/18, C08J 7/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/00554 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Januar 2000 (06.01.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04179 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juni 1999 (17.06.99) (30) Prioritätsdaten: 198 29 163.9 30. Juni 1998 (30.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BIER, Peter [DE/DE]; Bethelstrasse 27, D-47800 Krefeld (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: COATINGS AGENT AND THE USE THEREOF (56) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMITTEL UND DEREN VERWENDUNG (57) Abstract The invention aims at providing coating agents suitable for producing water-dispersing transparent coatings on shaped bodies exhibiting excellent adhesive strength having no adhesive promoting layer and high mechanical resistance. According to the invention, this is achieved by preparing a coating agent, that is the subject matter of the invention, containing A) 0.005 to 2 parts by weight of a sulfonic acid salt, especially sodium salt of a sulfosuccinic ester; B) 1 to 20 parts by weight of a water-insoluble oxide or several water-insoluble oxides of a metal or a metalloid; C) 80 to 100 parts by weight of an acid and water mixture consisting of more than 90 % water. (57) Zusammenfassung Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Beschichtungsmittel bereitzustellen, die sich zur Herstellung wasserspreitender, transparenter Beschichtungen auf Formkörpern eignen und die eine ausgezeichnete Haftfestigkeit ohne Haftvermittlerschicht bei gleichzeitiger hoher mechanischer Festigkeit aufweisen. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch Bereitstellung eines Beschichtungsmittels, das somit Gegenstand der Erfindung ist, enthaltend A) 0,005 bis 2 Gewichtsteile eines Sulfonsäuresalzes, insbesondere des Natriumsalzes eines Sulfonbernsteinsäureesters; B) 1 bis 20 Gewichtsteile eines wasserunlöslichen Oxides oder mehrerer wasserunlöslicher Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls; C) 80 bis 100 Gewichtsteile eines Gemisches einer Säure und Wasser, das zu mehr als 90 % aus Wasser besteht.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss den 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	Aserbaidshan	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	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschichtungsmittel und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungsmittel und deren Verwendung zur
5 Herstellung transparenter, wasserspreitender Beschichtungen auf Formkörpern aus
thermoplastischen Kunststoffen oder aus Glas.

Unter dem Begriff „wasserspreitend“ wird die Eigenschaft einer Oberfläche verstan-
den, mit einem darauf aufgebrachtten Wassertropfen einen Randwinkel unter 20 Grad
10 zu bilden. Eine wasserspreitende Beschichtung ist demgemäß eine Beschichtung, die
diese Eigenschaft einer Oberfläche herbeiführt.

Formkörper mit einer wasserspreitenden Oberfläche haben die Eigenschaft, daß sich
Wasser, welches auf ihre Oberfläche gerät, dort nicht zu voneinander getrennten
15 Tropfen zusammenzieht, sondern daß sich die Tropfen ausbreiten und bei Berührung
zu einer geschlossenen Schicht zusammenfließen. Dadurch werden eine verbesserte
Lichtreflexion an der mit Wasser befeuchteten Oberfläche und eine bessere Licht-
durchlässigkeit bei durchsichtigen Formkörpern erreicht. Außerdem wird das Abtrop-
fen von Wasser von der Unterseite des Formkörpers erschwert. Diese die Tropfen-
20 bildung hemmenden sogenannten Antidrop-Eigenschaften werden insbesondere für
verschiedene Verglasungsmaterialien aus anorganischen Gläsern (im folgenden kurz
Glas genannt) oder aus thermoplastischen Kunststoffen verlangt. Es ist dort er-
wünscht, daß das sich daran abscheidendes Kondenswasser oder Niederschlagswas-
ser nicht tropfenförmig abfällt, sondern daß es, dem Gefälle des Materials folgend, in
25 einer geschlossenen Schicht oder wenigstens in zusammenhängenden Bahnen am un-
teren Rand abfließt.

Das gegenteilige Verhalten zu einer wasserspreitenden Oberfläche zeigt die wasser-
abstoßende Oberfläche. Auf wasserabstoßenden Oberflächen zieht sich Wasser, das
30 auf eine solche Oberfläche gerät, zu voneinander getrennten Tropfen zusammen.

Aus der Literatur sind zahlreiche Versuche bekannt, wasserabstoßende Kunststoffoberflächen mit wasserspreitenden Schichten zu versehen. Nach DE-A 21 61 645 werden derartige Beschichtungen aus einem Mischpolymerisat aus Alkylestern, Hydroxyalkylestern und quartären Aminoalkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure und Methylolethern des Methacrylamids als Vernetzungsmittel erzeugt. Sie nehmen
5 zunächst unter Quellung Wasser auf und gehen allmählich in einen wasserspreitenden Zustand über. Infolge der Quellung wird die Beschichtung jedoch weich und empfindlich gegen mechanische Beschädigung.

10 Zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit von wasserspreitenden Beschichtungen wurden anorganische Bestandteile, wie kolloidale Metalloxide, insbesondere Aluminiumoxid, oder kolloidales Siliciumdioxid in die Beschichtungsmassen eingearbeitet (EP-A 7 681 877 oder EP-A 7 606 193).

15 Um eine höhere mechanische Beständigkeit zu erreichen, wurden Beschichtungen mit hydrophilen anorganischen Bestandteilen in einem hydrophilen Bindemittel entwickelt. Nach JP-A 76 81 877 werden Polyvinylchloridfolien oder Polymethylmethacrylatfolien mit einer Beschichtung aus kolloidalem Aluminiumoxid als hydrophilierendem, hartem Inhaltsstoff und Polyvinylalkohol und Ammoniumpolyacrylat als
20 Bindemittel überzogen. Auch diese Beschichtung ist jedoch im wassergequollenen Zustand empfindlich gegenüber mechanischen Belastungen.

Es wurde auch schon versucht, benetzungsfreundliche Mittel in das Kunststoffmaterial, aus dem der Formkörper hergestellt wird, selbst einzuarbeiten. So werden wasserspreitende Abdeckungen für Gewächshäuser und ähnliche Feuchträume nach DE-
25 A 2 017 002 aus einem Kunststoff, der oberflächenaktive Mittel, wie Polyalkylenglykol enthält, hergestellt. Die wasserspreitende Wirkung dieses Zusatzes ist nicht ausreichend. Auch wird die Witterungsbeständigkeit des Kunststoffes beeinträchtigt.

30 In JP-A 76 06 193 werden als Verglasungsmittel Polymethacrylatplatten mit einer Beschichtung aus 95 Teilen kolloidalem Siliciumdioxid und 5 Teilen einer Disper-

sion eines hydrophoben Acrylharzes vorgeschlagen. Die Haftung dieser Beschichtung ist jedoch völlig unbefriedigend. Dies gilt vor allem für den feuchten Zustand.

5 Eine bessere Haftung einer wasserspreitenden Beschichtung auf Kunststoffformkörpern wird nach EP-A 51 405 mit einem aus zwei Schichten aufgebauten Überzug erreicht, wobei beide Schichten kolloidales Siliciumdioxid, ein teilhydrolysiertes Polysiloxan und Polyvinylalkohol als Bindemittel enthalten. In der unteren Schicht ist das Verhältnis von Silicium zu Kohlenstoff größer als in der äußeren Schicht.

10 Verallgemeinernd läßt sich feststellen, daß sich mit stark hydrophilen Überzugsmaterialien zwar meist eine Beschichtung mit guter Wasserspreitung erreichen läßt, in aller Regel aber die Beschichtung in gequollenem Zustand zu weich ist. Wenn man diesem Nachteil durch eine stärkere Vernetzung oder geringere Hydrophilie entgegenwirken will, so geht mit der mechanischen Empfindlichkeit zugleich die wasserspreitende Wirkung zurück. Siliciumdioxid und verschiedene andere Oxide von
15 Metallen oder Halbmetallen vereinigen zwar die Vorteile großer Härte und guter Benetzbarkeit durch Wasser ohne zu quellen, haben aber den Nachteil, daß sie überhaupt nicht haften.

20 In dem Maße, wie zur Verankerung der Oxide auf der Kunststoffoberfläche Bindemittel verwendet werden, geht die Benetzbarkeit der Oxide und damit die wasserspreitende Wirkung der Beschichtung zurück, und es treten die Nachteile der Bindemittel hervor: mechanische Empfindlichkeit im Falle hydrophiler Bindemittel und ungenügende Wasserspreitung im Falle hydrophober Bindemittel.

25 In DE-A 34 00 079 wurde vorgeschlagen, eine im wesentlichen ganz aus Siliciumdioxid oder anderen Metalloxiden kolloidaler Teilchengröße bestehende, wasserspreitende Schicht, die selbst eine ungenügende Haftfestigkeit an der Kunststoffschicht hat, mittels einer haftvermittelnden Schicht aus einem in Wasser nicht löslichen und
30 im wesentlichen nicht quellbaren organischen Polymeren mit polaren Gruppen an die wasserabstoßende Oberfläche eines Kunststoffformkörpers fest haftend zu binden.

Die Verwendung dieser haftvermittelnden Schicht oder anderer sogenannter Primer-
schichten zur besseren Verbindung der wasserspreitenden Schicht mit der Kunststoff-
oberfläche *macht einen zusätzlichen Verfahrensschritt bei der Beschichtung erforder-*
5 *lich*, wodurch die Herstellung von beschichteten Formkörpern komplizierter und auf-
wendiger wird.

Alle genannten Beschichtungsmittel weisen den Nachteil auf, daß sie aus organi-
schen Lösungsmitteln aufgetragen werden müssen.

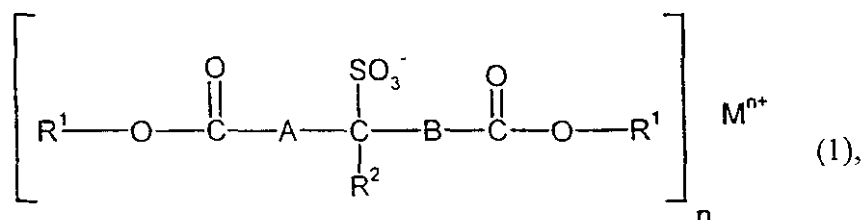
10

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Beschichtungsmittel bereit-
zustellen, die sich zur Herstellung wasserspreitender, transparenter Beschichtungen
auf Formkörpern eignen und die eine ausgezeichnete Haftfestigkeit ohne Haftver-
mittlerschicht bei gleichzeitiger hoher mechanischer Festigkeit aufweisen.

15

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch Bereitstellung eines Beschich-
tungsmittels, das somit Gegenstand der Erfindung ist, enthaltend

A) 0,005 bis 2 Gewichtsteile einer Verbindung repräsentiert durch die allgemeine
20 Formel (1)



worin

R¹ ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

25

R² Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen,

A eine Einfachbindung oder ein divalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

B eine Einfachbindung oder ein divalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

n 1, 2, 3 oder 4 und

M^{n+} ein n-fach-positiv geladenes Kation ist,

B) 1 bis 20 Gewichtsteile eines wasserunlöslichen Oxides oder mehrerer wasserunlöslicher Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls,

C) 80 bis 100 Gewichtsteile eines Gemisches einer Säure und Wasser, das zu mehr als 90 % aus Wasser besteht,

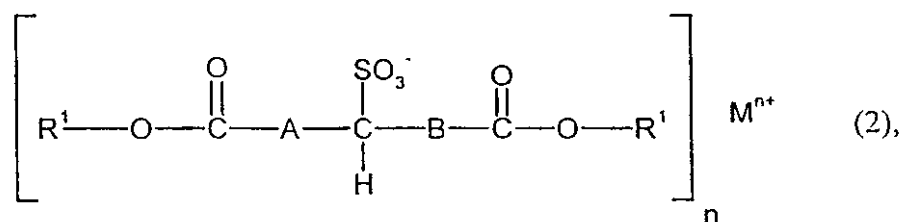
mit der Maßgabe, daß der pH-Wert des Beschichtungsmittels kleiner als 6 ist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zur Herstellung von transparenten, wasserspreitenden Beschichtungen auf Formkörpern jeglicher Art, bevorzugt auf Formkörpern aus thermoplastischen Kunststoffen oder aus Glas.

Aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln können wasserspreitende, transparente Beschichtungen auf Formkörpern hergestellt werden. Die Beschichtungen weisen eine ausgezeichnete Haftfestigkeit bei gleichzeitiger hoher mechanischer Festigkeit auf. Haftvermittlerschichten werden nicht benötigt. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel liegt darin, daß sie überwiegend Wasser und damit nur geringe Mengen an organischen Lösungsmitteln enthalten. Dies hat ökonomische und ökologische Vorteile zur Folge.

Bei den durch die allgemeine Formel (1) repräsentierten Verbindungen, die als Komponente A des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels eingesetzt werden, handelt es sich um Sulfondicarbonsäurediester. Diese werden entweder als freie Säure (d.h. $n = 1$ und $M^{n+} = H^+$) oder als Salze eingesetzt. Falls die Salze eingesetzt werden, können dies die Salze beliebiger Kationen sein. Beispielsweise seien genannt: Elementkationen, organische oder anorganische Molekülkationen oder organische oder anorganische Komplexkationen. Auch Gemische verschiedener Kationen können verwendet werden.

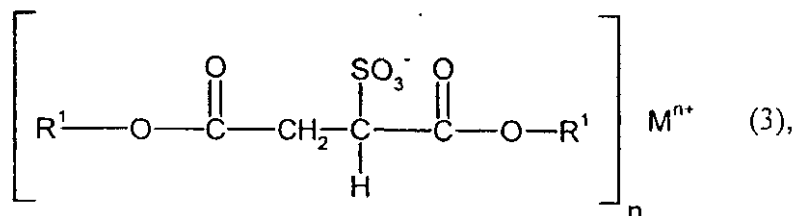
- 10 Bevorzugte Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) sind Verbindungen repräsentiert durch die allgemeine Formel (2)



worin

- 15 R^1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,
- A eine Einfachbindung oder ein divalenter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 C-Atomen,
- 20 B eine Einfachbindung oder ein divalenter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 C-Atomen,
- n 1 oder 2 und
- 25 M^{n+} ein n-fach-positiv geladenes Kation ist.

Besonders bevorzugte Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) sind Verbindungen repräsentiert durch die allgemeine Formel (3)



worin

5

R^1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

n 1 oder 2 und

10

M^{n+} ein n -fach-positiv geladenes Kation ist.

Unter diesen sind die Alkalisalze oder die Erdalkalisalze oder deren Gemische bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkalisalze. Als Beispiel sei Sulfonbernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz genannt.

15

Die durch die allgemeine Formel (1) repräsentierten Verbindungen können nach bekanntem Verfahren hergestellt werden. Zum Teil sind sie kommerziell erhältlich.

20

Die durch die allgemeine Formel (1) repräsentierten Verbindungen können als Reinstanz oder als Lösung in einem beliebigen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch zur Herstellung der Beschichtungsmittel eingesetzt werden. Bevorzugt werden sie als Lösung eingesetzt. Beispielsweise kann das Handelsprodukt Dapro®U99 der Firma Daniel Products Company, Inc., New Jersey, USA eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich um eine Lösung von 40 g Sulfonbernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz in 43 g 2-Butoxyethanol, 4 g Ethanol, 3 g Wasser und 10 g Polyethylenglykol-Fettsäureester (Gemisch basierend im wesentlichen auf Polyethylen-

25

glykol-Ölsäureester, Polyethylenglykol-Palmitinsäureester und Polyethylenglykol-Stearinsäureester).

5 Falls die durch die allgemeine Formel (I) repräsentierte Verbindung als Lösung zur Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels eingesetzt wird, hat dies zur Folge, daß das Beschichtungsmittel über die genannten drei Komponenten A, B und C hinaus noch weitere Stoffe, nämlich die Lösungsmittel der Lösung der durch die allgemeine Formel (I) repräsentierten Verbindung, enthält. Die Lösung der durch die allgemeine Formel (I) repräsentierten Verbindung soll bevorzugt eine Konzen-
10 tration von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 90 %, ganz besonders bevorzugt 20 bis 60 %, haben.

Als erfindungsgemäße wasserunlösliche Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls werden bevorzugt Oxide von Elementen der 3. oder 4. Hauptgruppe oder der 2., 3.,
15 4., 5., 6., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. Beispielfhaft seien genannt: Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanoxid, Ceroxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Chromoxid, Indiumoxid, Zirkonoxid und Eisenoxide sowie Pigmente, insbesondere transparente Pigmente. Die erfindungsgemäßen Oxide können geringe Mengen anderer Elemente als Dotierungsmittel enthalten.

20 Besonders bevorzugt werden Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls der 3. oder 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. Beispielfhaft seien genannt: Aluminiumoxid oder Siliciumoxid.

25 Ganz besonders bevorzugt werden Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls aus der 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. Unter diesen ist Siliciumdioxid am meisten bevorzugt.

30 Die erfindungsgemäßen Oxide eines Metalls oder Halbmetalls werden vorzugsweise als Sol, d.h. als wäßrige, kolloidale Lösung verwendet, das vorzugsweise eine Kon-

zentration 10 bis 50 Masse-% des Metalloxids aufweist und dessen Teilchen im Mittel bevorzugt weniger als 5 µm Durchmesser haben.

Vorzugsweise liegen in dem erfindungsgemäßen Sol die Oxid-Teilchen in einer durchschnittlichen Größe von weniger als 200 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 100 nm, vor. Die Teilchengröße wird mittels einer Ultrazentrifuge ermittelt.

Das erfindungsgemäße Gemisch aus einer Säure und Wasser besteht zu mehr als 90 % aus Wasser. Bevorzugt besteht es zu mehr als 95 %, besonders bevorzugt zu mehr als 98 % aus Wasser. Es kann organische oder anorganische Säuren enthalten. Bevorzugt werden schwache Säuren verwendet. Schwache Säuren sind solche Säuren, die einen pK_s -Wert von größer als 2 haben. Besonders bevorzugt werden aliphatische Carbonsäuren verwendet. Ganz besonders bevorzugt wird Essigsäure verwendet.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel enthält 0,005 bis 2 Gew.-Teile, bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,4 Gew.-Teile der Komponente A.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel enthält 1 bis 20 Gew.-Teile, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew.-Teile der Komponente B.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel hat einen pH-Wert von kleiner als 6, bevorzugt von kleiner als 5.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können gegebenenfalls noch weitere Komponenten wie z.B. Tenside und organische Lösungsmittel zur besseren Benetzung des Substrates sowie Verlaufsmittel oder Entschäumer enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel erfolgt vorzugsweise, indem man das Sol des zum Einsatz kommenden Oxids eines Metalls oder Halbmetalls in Wasser herstellt oder ein handelsübliches Sol mit Wasser auf die gewünschte Konzentration in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel verdünnt, anschließend vorteilhafterweise einen schwach sauren pH, beispielsweise durch Zugabe von Essigsäure, einstellt und die für die Beschichtungsmittel vorgesehene Menge der Komponente A des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels hinzufügt.

Vorteilhafterweise wird das Beschichtungsmittel und gegebenenfalls auch das gegebenenfalls zum Einsatz kommende Sol des Oxids eines Metalls oder eines Halbmetalls filtriert, so daß die jeweilige Zusammensetzung nur Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von bevorzugt weniger als 5 µm enthält.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können nach allen bekannten Verfahren auf die zu beschichtenden Formkörper aufgebracht werden, so zum Beispiel durch Streichen, Gießen, Walzen, Sprühen oder jede andere bekannte Methode. Es ist auch möglich, Formkörper durch Eintauchen in die erfindungsgemäßen wäßrigen Beschichtungsmittel zu beschichten, wobei sich diese Verfahrensweise insbesondere für Formkörper mit Hohlräumen wie z.B. Stegdoppelplatten eignet, da die Formkörper auf diese Art und Weise auch von innen beschichtet werden können.

Zur Herstellung der wasserspreitenden, transparenten Beschichtung auf den Formkörpern ohne eine Haftvermittlerschicht wird das aufgebrachte erfindungsgemäße Beschichtungsmittel bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 90 bis 155°C, besonders bevorzugt bei 110 bis 135°C, getrocknet und eingebrannt. Die Dauer dieses Trocknungs- und Einbrennschrittes richtet sich nach der Menge des aufgetragenen erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels und kann, erforderlichenfalls durch einfache Versuche vom einschlägigen Fachmann festgelegt werden.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel in Mengen von 3 bis 15 g/m², besonders bevorzugt in Mengen von von 6 bis 12 g/m² auf den zu be-

schichtenden Formkörper aufgetragen. Die Beschichtung eines Kunststoffformkörpers mit einer erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel kann nach oder aber bereits während dessen Herstellung erfolgen.

5 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eignen sich zur Beschichtung von Formkörpern jeglicher Art. Vorzugsweise werden Formkörper aus Glas verwendet. Weiterhin werden vorzugsweise Formkörper aus thermoplastischen Kunststoffen verwendet. Bevorzugt sind dies transparente thermoplastische Kunststoffe. Insbesondere sind dies Formkörper aus Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyester oder Polycarbonat, vorzugsweise aus Polycarbonat.

Zur Beschichtung geeignete thermoplastische Kunststoffe sind zum Beispiel beschrieben in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Carl Hanser Verlag, München, Wien. Die Kunststoffe können Additive enthalten.

15 Erfindungsgemäß kann insbesondere jedes Polycarbonat beschichtet werden.

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Auch eine Mischung der erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate kann verwendet werden.

Die Polycarbonate können teilweise oder vollständig durch aromatische Polyester-carbonate ersetzt werden.

25 Die Polycarbonate können auch Polysiloxan-Blöcke enthalten. Deren Herstellung wird beispielsweise in US-A 3 821 315, US-A 3 189 662 und US-A 3 832 419 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind solche auf Basis der Bisphenole der allgemeinen Formel (4)



worin Z ein divalenter organischer Rest mit 6 bis 30 C-Atomen ist, der eine oder mehrere aromatische Gruppen enthält.

5

Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (4) sind Bisphenole, die zu den folgenden Gruppen gehören:

Dihydroxydiphenyle,

10

Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,

Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,

Bis-(hydroxyphenyl)-ether,

Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,

15

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide und

α,α' - Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole.

Auch Derivate der genannten Bisphenole, die zum Beispiel durch Alkylierung oder Halogenierung an den aromatischen Ringen der genannten Bisphenole zugänglich sind, sind Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (4).

20

Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (4) sind insbesondere die folgenden Verbindungen:

25

Hydrochinon,

Resorcin,

4,4'-Dihydroxydiphenyl,

Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan,

30

Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon,

1,1- Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p/m-diisopropylbenzol,

- 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-ethan,
1,1- Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,
1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-3-methylcyclohexan,
1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan,
5 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexan,
1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan
1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan,
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan,
10 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (d.h. Bisphenol A),
2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3,5 -dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,
15 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,
 α,α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-o-diisopropylbenzol,
 α,α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzol (d.h. Bisphenol M) und
 α,α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol.
- 20 Besonders bevorzugte Polycarbonate sind das Homopolycarbonat auf Basis von Bisphenol A, das Homopolycarbonat auf Basis von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und die Copolycarbonate auf Basis von Bisphenol A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.
- 25 Die beschriebenen Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (4) können nach bekannten Verfahren, z.B. aus den entsprechenden Phenolen und Ketonen, hergestellt werden.
- Verfahren zur Herstellung der genannten Bisphenole sind zum Beispiel beschrieben
30 in der Monographie H. Schnell, „Chemistry and Physis of Polycarbonates“, Polymer Reviews, Band 9, S. 77-98, Interscience Publishers, New York. London, Sidney,

1964 und in US-A 3 028 635, in US-A 3 062 781, in US-A 2 999 835, in US-A 3 148 172, in US-A 2 991 273, in US-A 3 271 367, in US-A 4 982 014, in US-A 2 999 846, in DE-A 1 570 703, in DE-A 2 063 050, in DE-A 2 036 052, in DE-A 2 211 956, in DE-A 3 832 396, und in FR-A 1 561 518 sowie in den Japanischen Offenlegungsschriften mit den Anmeldenummern 62039/1986, 62040/1986 und 105550/1986.

Die Herstellung von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan ist z.B. beschrieben in US-A 4 982 014.

10

Polycarbonate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten sind zum Beispiel die Herstellung aus Bisphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder aus Bisphenolen mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, oder aus Bisphenolen mit Kohlesäureestern nach dem Schmelzumesterungsverfahren. Diese Herstellverfahren sind z.B. beschrieben in H. Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Polymer Reviews, Band 9, S. 31-76, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964. Die genannten Herstellverfahren sind auch beschrieben in D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, H. Nouvertne, „Polycarbonates“ in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, Seiten 648 bis 718 und in U. Grigo, K. Kirchner und P.R. Müller „Polycarbonate“ in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117 bis 299.

25

Das Schmelzumesterungsverfahren ist besonders beschrieben in H. Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Polymer Reviews, Band 9, S. 44-51, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964 sowie in DE-A 1 031 512, in US-A 3 022 272, in US-A 5 340 905 und in US-A 5 399 659.

30

Kohlensäurediester, die zur Herstellung von Polycarbonaten nach dem Schmelzum-
esterungsverfahren eingesetzt werden können, sind zum Beispiel Diarylester der
Kohlensäure, wobei die beiden Arylreste bevorzugt jeweils 6 bis 14 C-Atome haben.
Vorzugsweise werden die Diester der Kohlensäure auf der Basis von Phenol oder
5 alkylsubstituierten Phenolen, also zum Beispiel Diphenylcarbonat oder Dikresyl-
carbonat, eingesetzt.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate haben bevorzugt ein Gewichtsmittel
der molaren Masse ($\bar{M}_w$), welches sich z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streu-
10 lichtmessung bestimmen läßt, von 10 000 bis 200 000 g/mol. Besonders bevorzugt
haben sie ein Gewichtsmittel der molaren Masse von 12 000 bis 80 000 g/mol.

Die mittlere molare Masse der erfindungsgemäßen Polycarbonate kann zum Beispiel
in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an Kettenabbrechern eingestellt
15 werden.

Geeignete Kettenabbrecher sind sowohl Monophenole als auch Monocarbonsäuren.
Geeignete Monophenole sind z.B. Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenylol,
Cumylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, sowie langkettige Alkylphenole, wie z.B. 4-
20 (1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol oder Monoalkylphenole bzw. Dialkylphenole mit
insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten wie z.B. 3,5-di-tert.-Butyl-
phenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol oder
4-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol. Geeignete Monocarbonsäuren sind Benzoesäure,
Alkylbenzoesäuren und Halogenbenzoesäuren.

Bevorzugte Kettenabbrecher sind Phenol, p-tert.-Butylphenol, 4-(1,1,3,3-Tetrame-
thylbutyl)-phenol und Cumylphenol.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Mol-%, be-
30 zogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Bisphenole.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern. Geeignete Verzweiger sind z.B. solche mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen oder solche mit drei oder mehr als drei Carbonsäuregruppen.

Geeignete Verzweiger sind beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-terephthalsäureester, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und 1,4-Bis-(4',4"-dihydroxytriphenyl)-methylbenzol sowie 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid, 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol, Trimesinsäuretrichlorid und α,α,α'' -Tris-(4-hydroxyphenol)-1,3,5-triisopropylbenzol.

Bevorzugte Verzweiger sind 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol und 1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)-ethan.

Die Menge der gegebenenfalls einzusetzenden Verzweiger beträgt bevorzugt 0,05 Mol.-% bis 2 Mol.-%, bezogen auf Mole an eingesetzten Bisphenolen.

Die Verzweiger können zum Beispiel im Falle der Herstellung des Polycarbonates nach dem Phasengrenzflächenverfahren mit den Bisphenolen und den Kettenabbrechern in der wäßrig alkalischen Phase vorgelegt werden, oder in einem organischen Lösungsmittel gelöst zusammen mit den Kohlensäurederivaten zugegeben werden. Im Falle des Umesterungsverfahrens werden die Verzweiger bevorzugt zusammen mit den Dihydroxyaromaten oder Bisphenolen dosiert.

- Zur Modifizierung der Eigenschaften können den erfindungsgemäßen Polycarbonaten übliche Additive zugemischt und/oder auf die Oberfläche der Formkörper aufgebracht werden. Übliche Additive sind zum Beispiel: Füllstoffe, Verstärkungsstoffe, Stabilisatoren (zum Beispiel UV-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren, Gammastrahlenstabilisatoren), Antistatika, Fließhilfsmittel, Entformungsmittel, Brandschutzmittel, Farbstoffe und Pigmente. Die genannten und weiter geeignete Additive sind zum Beispiel beschrieben in Gächter, Müller, Kunststoff-Additive, 3. Ausgabe, Hanser-Verlag, München Wien, 1989.
- 5
- 10 Den erfindungsgemäßen Polycarbonaten können andere Polymere zugemischt werden, wodurch sogenannte Polymerblends erhalten werden. Beispielsweise können Blends aus den erfindungsgemäßen Polycarbonaten und Polyolefinen, insbesondere ABS-Polymeren, hergestellt werden.
- 15 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel und die damit beschichteten Formkörper können z.B. zur Herstellung von Verschiebungen, z.B. für Gewächshäuser, verwendet werden.

Im folgenden wird die Erfindung in den nachstehenden Beispielen näher erläutert.

Herstellung der Beschichtungsmittel:**Beschichtungsmittel A**

5 Zu 416,7 g vollentsalztem Wasser werden unter Rühren 83,3 g Kieselsol (Levasil® 300F der Firma Bayer AG), das vorher durch ein 5 µm Filter filtriert wurde, hinzugegeben. Die wäßrige Suspension wird dann mit 98 %iger Essigsäure auf einen pH-Wert von 4,8 eingestellt und mit 1,5 g Dapro® U99 (einer Lösung von 40 g Sulfonbernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz in 43 g 2-Butoxyethanol, 4 g
10 Ethanol, 3 g Wasser und 10 g Polyethylenglykol-Fettsäureester (Gemisch basierend im wesentlichen auf Polyethylenglykol-Ölsäureester, Polyethylenglykol-Palmitinsäureester und Polyethylenglykol-Stearinsäureester)) versetzt.

Levasil® 300F ist ein anionisch stabilisiertes Kieselsol der Bayer AG mit einer mittleren Teilchengröße von 7 bis 8 nm bzw. einer spezifischen Oberfläche von
15 300 m²/g. Levasil® 300F hat einen Feststoffgehalt von 30 Masse-% und einen pH-Wert von ca. 9,8. Es enthält eine geringe Mengen von $\leq 0,2$ Gew.-% an Formaldehyd gegen Mikroorganismenbefall.

Beschichtungsmittel B

Die Herstellung erfolgt analog Beschichtungsmittel A. Anstelle von Dapro® U99 werden jedoch 0,675 g Sulfonbernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz in
20 0,825 g 2-Butoxyethanol hinzugegeben.

Beschichtungsmittel C

Die Herstellung erfolgt analog Beschichtungsmittel A. Anstelle der genannten Lösung werden jedoch 0,621 g Sulfonbernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-
30 Natriumsalz, 0,054 g Polyethylenglykol (Zahlenmittel der Molmasse: 1 000) in 0,754 g 2-Butoxyethanol und 0,0705 g Ethanol hinzugegeben.

Beschichtungsmittel D

Die Herstellung erfolgt analog Beschichtungsmittel C. Anstelle des Polyethylenglykols werden 0,062 g Polyethylenglykol-Fettsäureester (Gemisch basierend im wesentlichen auf Polyethylenglykol-Ölsäureester, Polyethylenglykol-Palmitinsäureester und Polyethylenglykol-Stearinsäureester) hinzugegeben.

Beschichtung von Polycarbonat-Hohlkammerplatten

Hohlkammerplatten aus einem verzweigten aromatischen Polycarbonat (relative Lösungsviskosität 1,315 gemessen an einer Lösung von 0,5 g Polycarbonat in 100 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur), wie sie für den Gewächshausbau verwendet werden, wurden jeweils mit den Beschichtungsmittel A bis D im Flutverfahren einseitig beschichtet und anschließend bei 130°C 0,5 h lang getrocknet. Die Schichtdicken lagen bei ca. 0,3 µm (Dickenmeßgerät ETA-SD-30, Fa. ETA-Optik; Interferenzverfahren). Die Beschichtungen waren ohne Oberflächenstörungen und zeigten keine Interferenzmuster. Die Benetzung mit Wasser war gleichmäßig. Der Randwinkel des Wassers lag unter 1°.

Dampftest (100°C)

Als weiterer Test wurde der Dampftest durchgeführt. Hierbei werden die Hohlkammerplatten einer 100°C heißen abgeschlossenen Wasserdampfatmosphäre ausgesetzt. Es wird beobachtet, wann der wasserspreitende Effekt verschwindet und die erste Tropfenbildung erfolgt.

Ergebnis:

	Beschichtungsmittel	Lebensdauer der Beschichtung im Dampftest
Beispiel	A	über 3 Stunden
Vergleichsbeispiel	Copolyacrylat/Kieselöl	30 Minuten

Im Falle des Vergleichsbeispiels war nach 30 Minuten eine deutliche Ablösung der Beschichtung unter bräunlicher Verfärbung der Wassertropfen zu beobachten.

Modellgewächshaustest

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

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

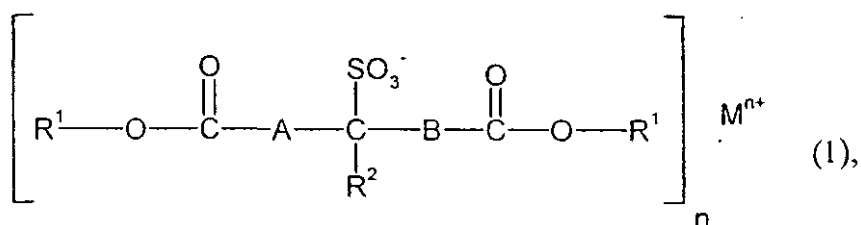
Ergebnis:

	Beschichtung	Lebensdauer der Beschichtung (in Zyklen)
Beispiel 1	A	>80
Beispiel 2	B	>80
Beispiel 3	C	>80
Beispiel 4	D	>80
Vergleichsbeispiel 5	Copolyacrylat/Kiesel- sol	>80
Vergleichsbeispiel 6	Polyvinylpyrrolidon/Kiesel- sol	15
Vergleichsbeispiel 7	Tensid/Kiesel- sol	15

Patentansprüche

1. Beschichtungsmittel enthaltend

- 5 A) 0,005 bis 2 Gewichtsteile einer Verbindung repräsentiert durch die allgemeine Formel (1)



worin

10

R^1 ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

R^2 Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen,

15

A eine Einfachbindung oder ein divalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

B eine Einfachbindung oder ein divalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

20

n 1, 2, 3 oder 4 und

M^{n+} ein n-fach-positiv geladenes Kation ist,

25

- B) 1 bis 20 Gewichtsteile eines wasserunlöslichen Oxides oder mehrerer wasserunlöslicher Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls,

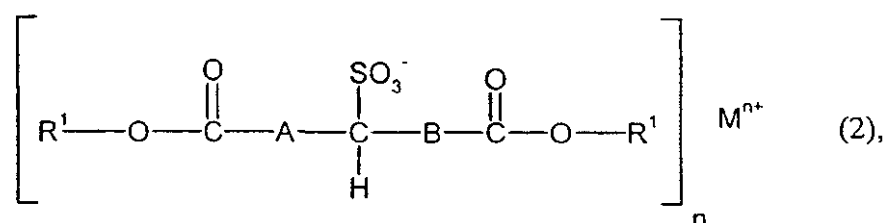
- C) 80 bis 100 Gewichtsteile eines Gemisches aus einer Säure und Wasser, das zu mehr als 90 % aus Wasser besteht,

5 mit der Maßgabe, daß der pH-Wert des Beschichtungsmittels kleiner als 6 ist.

2. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 enthaltend

- A) 0,005 bis 2 Gewichtsteile einer Verbindung repräsentiert durch die allgemeine Formel (2)

10



worin

R¹ ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

15

A eine Einfachbindung oder ein divalenter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 C-Atomen,

20

B eine Einfachbindung oder ein divalenter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 C-Atomen,

n 1 oder 2 und

25

Mⁿ⁺ ein n-fach-positiv geladenes Kation ist,

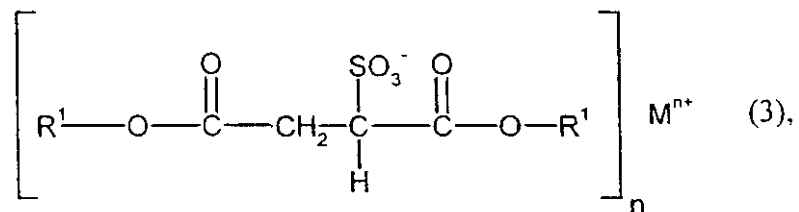
- B) 1 bis 20 Gewichtsteile eines wasserunlöslichen Oxides oder mehrerer wasserunlöslicher Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls aus der 3. oder 4. Hauptgruppe oder der 2., 3., 4., 5., 6. 7. oder 8. Neben-
gruppe des Periodensystems der Elemente,

- C) 80 bis 100 Gewichtsteile eines Gemisches einer Säure und Wasser,
das zu mehr als 90 % aus Wasser besteht,

mit der Maßgabe, daß der pH-Wert des Beschichtungsmittels kleiner als 6 ist.

3. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 enthaltend

- A) 0,005 bis 2 Gewichtsteile einer Verbindung repräsentiert durch die all-
gemeine Formel (3)



worin

R^1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

n 1 oder 2 und

M^{n+} ein n -fach-positiv geladenes Kation ist,

- B) 1 bis 20 Gewichtsteile eines Sols eines wasserunlöslichen Oxides oder mehrerer wasserunlöslicher Oxide eines Metalls oder eines Halbme-

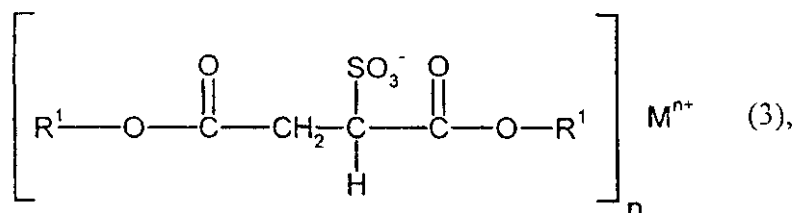
talls aus der 3. oder 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

- C) 80 bis 100 Gewichtsteile eines Gemisches einer schwachen Säure und Wasser, das zu mehr als 90 % aus Wasser besteht,

mit der Maßgabe, daß der pH-Wert des Beschichtungsmittels kleiner als 6 ist.

4. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 enthaltend

- A) 0,005 bis 2 Gewichtsteile einer Verbindung repräsentiert durch die allgemeine Formel (3)



worin

R^1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1-30 C-Atomen,

n 1 oder 2 und

M^{n+} ein Alkalimetallkation (für $n = 1$) oder ein Erdalkalimetallkation (für $n = 2$) ist,

- B) 1 bis 20 Gewichtsteile eines Sols eines wasserunlöslichen Oxides eines Metalls oder eines Halbmetalls aus der 3. oder 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

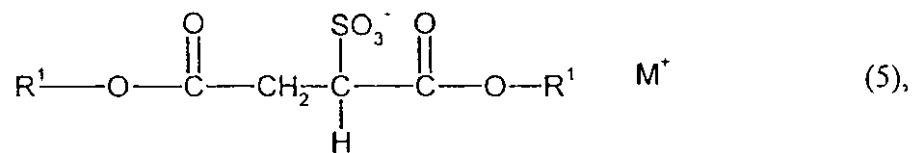
- C) 80 bis 100 Gewichtsteile eines Gemischs einer schwachen Säure und Wasser, das zu mehr als 90% aus Wasser besteht,

5 mit der Maßgabe, daß der pH-Wert des Beschichtungsmittels kleiner als 6 ist.

5. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 enthaltend

- A) 0,005 bis 2 Gewichtsteile einer Verbindung repräsentiert durch die all-
gemeine Formel (5)

10



worin

15 R^1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1-30 C-Atomen und

M^+ ein Alkalimetallkation ist,

20 B) 1 bis 20 Gewichtsteile eines Sols eines wasserunlöslichen Oxides eines Metalls oder eines Halbmetalls aus der 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

- C) 80 bis 100 Gewichtsteile eines Gemisches einer schwachen Säure und
25 Wasser, das zu mehr als 90 % aus Wasser besteht,

mit der Maßgabe, daß der pH-Wert des Beschichtungsmittels kleiner als 6 ist.

6. Verwendung des Beschichtungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, zur Herstellung transparenter, wasserspreitender Beschichtungen auf Formkörpern aus Glas.
- 5 7. Verwendung des Beschichtungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, zur Herstellung transparenter, wasserspreitender Beschichtungen auf Formkörpern aus thermoplastischen Kunststoffen.
8. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper transparent ist.
10
9. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper aus Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyester oder Polycarbonat besteht.
15
10. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper aus Polycarbonat besteht.

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09D 1/00

[12] 发明专利申请公开说明书

C03C 17/00 C09K 3/18

C08J 7/06

[21] 申请号 99808040.3

[43]公开日 2001 年 8 月 8 日

[11]公开号 CN 1307620A

[22]申请日 1999.6.17 [21]申请号 99808040.3

[30]优先权

[32]1998.6.30 [33]DE [31]19829163.9

[86]国际申请 PCT/EP99/04179 1999.6.17

[87]国际公布 WO00/00554 德 2000.1.6

[85]进入国家阶段日期 2000.12.29

[71]申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72]发明人 P·比尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 涂布剂及其用途

[57]摘要

本发明旨在提供适合于在成形体上产生透明水展性涂层的涂布剂,该涂层无需粘合促进层就能显示优异粘合强度并显示高机械抗性。按照本发明,这是通过制备一种涂布剂即本发明的对象物质实现的,该涂布剂含有A)0.005~2重量份的一种磺酸盐,尤其磺基琥珀酸酯的钠盐;B)1~20重量份的一种金属或类金属的一种水不可溶氧化物或若干种水不可溶氧化物;C)80~100重量的一种含水90%以上的酸和水混合物。

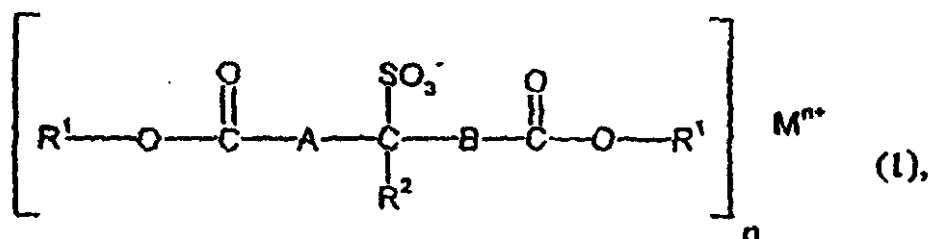
ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种涂布剂, 含有

A) 0.005~2 重量份的通式 (1) 所示化合物:



5

式中

R^1 是一个有 1~30 个 C 原子的烃基,

R^2 是氢或一个有 1~6 个 C 原子的烃基,

A 是一个单键或一个有 1~30 个 C 原子的二价烃基,

10

B 是一个单键或一个有 1~30 个 C 原子的二价烃基,

n 是 1、2、3 或 4, 和

M^{n+} 是一个有 n 个正电荷的阳离子,

B) 1~20 重量份的一种水不可溶氧化物或者一种金属或半金属的若干种水不可溶氧化物, 和

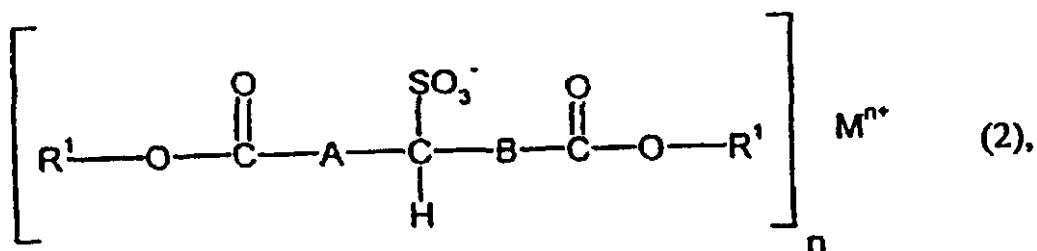
15

C) 80~100 重量份的一种含水 90% 以上的酸/水混合物,

先决条件是涂布剂的 pH 低于 6。

2. 权利要求 1 的涂布剂, 含有

A) 0.005~2 重量份通式 (2) 所示化合物



式中

R^1 是一个有 1~30 个 C 原子的脂肪族烃基，

A 是一个单键或一个有 1~3 个 C 原子的二价脂肪族烃基，

B 是一个单键或一个有 1~3 个 C 原子的二价脂肪族烃基，

5 n 是 1 或 2，和

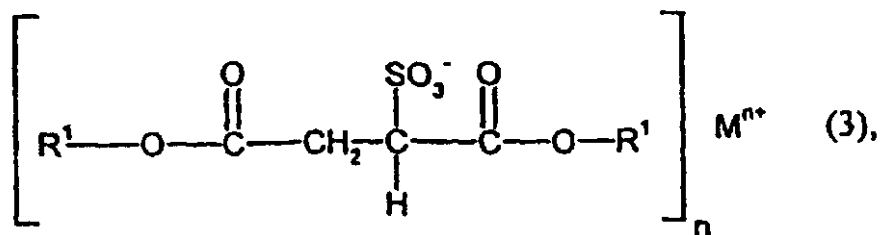
M^{n+} 是一个有 n 个正电荷的阳离子，

B) 1~20 重量份的元素周期表第 3 或 4 主族或者第 2、3、4、5、6、7 或 8 副族的一种金属或半金属的一种水不可溶氧化物或若干种水不可溶氧化物，和

10 C) 80~100 重量份的一种含水 90% 以上的酸/水混合物
先决条件是该涂布剂的 pH 低于 6。

3. 权利要求 1 的涂布剂，含有

A) 0.005~2 重量份通式 (3) 所示化合物



15

式中

R^1 是一个有 1~30 个 C 原子的脂肪族烃基，

n 是 1 或 2，和

M^{n+} 是一个有 n 个正电荷的阳离子，

20

B) 1~20 重量份的元素周期表第 3 或 4 主族的一种金属或半金属的一种水不可溶氧化物或若干种水不可溶氧化物的溶胶，和

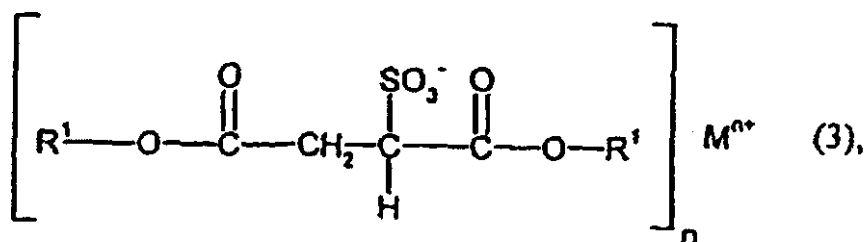
C) 80~100 重量份的一种含水 90% 以上的弱酸/水混合物，

先决条件是该涂布剂的 pH 低于 6。

4. 权利要求 1 的涂布剂，含有

25

A) 0.005~2 重量份通式 (3) 所示化合物



式中

R^1 是一个有 1~30 个 C 原子的脂肪族烃基,

5 n 是 1 或 2, 和

M^{n+} 是一个碱金属阳离子 ($n=1$) 或碱土金属阳离子 ($n=2$),

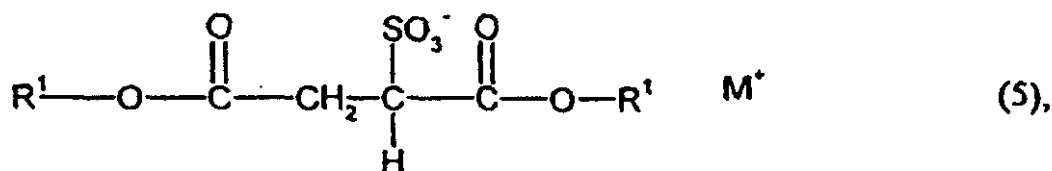
B) 1~20 重量份的元素周期表第 3 或 4 主族的一种金属或半金属的一种水不可溶氧化物的溶胶, 和

C) 80~100 重量份的一种含水 90% 以上的弱酸/水混合物,

10 先决条件是该涂布剂的 pH 低于 6。

5. 权利要求 1 的涂布剂, 含有

A) 0.005~2 重量份通式 (5) 所示化合物



15 式中

R^1 是一个有 1~30 个 C 原子的脂肪族烃基, 和

M^+ 是一个碱金属的阳离子,

B) 1~20 重量份的元素周期表第 4 主族的一种金属或半金属的一种水不可溶氧化物的溶胶, 和

20 C) 80~100 重量份的一种含水 90% 以上的弱酸/水混合物,

先决条件是该涂布剂的 pH 低于 6。

6. 权利要求 1~5 之一的涂布剂的用途, 用于在玻璃成形体上制

00:12:29

备透明水展性涂层。

7. 权利要求 1~5 之一的涂布剂的用途，用于在热塑性塑料成形品上制备透明水展性涂层。

8. 权利要求 7 的用途，其特征在于该成形品是透明的。

5 9. 权利要求 7 的用途，其特征在于该成形品由聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酯或聚碳酸酯组成。

10. 权利要求 7 的用途，其特征在于该成形品由聚碳酸酯组成。

说明书

涂布剂及其用途

5 本发明涉及涂布剂及其用于热塑性或玻璃成形品上透明水展性涂料制备的用途。

“水展性” (water - spreading) 这一术语要理解成系指一个表面与置于其上的一滴水形成一个小于 20 度的接触角的性质。因此，一种水展性涂料是一种能在一个表面上赋予这种性质的涂料。

10 因此，有水展性表面的成形品具有这种性质，因而与该表面接触的水不会在所述表面上收缩成彼此分离的滴，但该滴会展开并在接触时凝聚成一种连续薄膜。这在水润湿表面上产生改善的光反射，并在半透明成形品的情况下产生更好的透明度。此外，水也不会如此容易地从成形品的下侧滴下去。这些抑制水滴形成的性质，或所谓抗成滴 (antidrop) 性质，尤其对于用无机玻璃（以下简称玻璃）或热塑性塑料制成的各种施釉材料来说，更是所需要的。在这些情况下，理想的是，沉积于其上的冷凝水或雨水不应当成滴脱落，而应当沿着该材料的斜坡在下沿以连续薄膜或至少以粘性条纹形式流掉。

与水展性表明相反的行为是斥水性 (water - repellent) 表面。在斥水性表面上，与这样一种表面接触的水会收缩成彼此分离的滴。

20 给斥水性塑料表面提供水展层的众多尝试已有文献报道。按照 DE - A 21 61 645，这样的涂料是从丙烯酸或甲基丙烯酸的烷酯、羟烷酯和季铵烷酯以及作为交联剂的甲基丙烯酰胺的羟甲基醚的一种共聚物生产的。它们先吸收水，随之溶胀，并逐渐变成一种水展性状态。然而，作为该溶胀的结果，该涂层变软而且对机械损害敏感。

25 为了改善水展性涂层的机械强度，向涂布用胶浆中掺入了胶体金属氧化物、尤其氧化铝、或胶体二氧化硅等无机成分 (EP - A 7 681 877 或 EP - A 7 606 193)。

30 为了达到更高的机械抗性，开发了在亲水粘结剂中有亲水无机成分的涂料。按照 JP - A 7681877，聚氯乙烯片材或聚甲基丙烯酸甲酯片材上覆盖一种以胶体氧化铝作为赋予亲水性的硬组分和以聚乙烯醇与聚丙烯酸铵作为粘结剂的涂料。然而，这些涂层也是在水溶胀状态下对机械应力敏感的。

甚至已经做了一些尝试，以将润湿剂掺入用来生产成形品的塑料材料中。例如，按照 DE-A 2 017 002，温室和类似潮湿密闭空间的水展性覆盖物是用一种含有像聚亚烷基二醇这样的表面活性剂的塑料制作的。这种添加剂的水展作用是不足的，而且也损害了该塑料的耐候性。

JP-A 7606193 已经提出有 95 份胶体二氧化硅和 5 份疏水丙烯酸树脂分散液的涂层的聚甲基丙烯酸酯板材，作为施釉手段。然而，这种涂层的粘合力完全不能令人满意，特别是在湿状态下。

按照 EP-A 51405，塑料成形品上水展性涂层的粘合力，是用一种由 2 层构成的涂层来改善的，2 层都含有胶体二氧化硅，一种部分水解的聚硅氧烷和聚乙烯醇作为粘结剂。底层中的硅/碳比大于顶层中的硅/碳比。

总而言之，可以肯定，尽管水展性良好的涂层通常可以用亲水性强的涂布材料得到，但该涂层在溶胀状态下通常太软。如果有人想通过更强的交联或较低的亲水性来克服这个缺点，则会损害水展作用以及机械敏感性。尽管二氧化硅和各种其它金属或半金属氧化物兼备高硬度和良好水润湿性且不溶胀的优点，但它们有根本不粘合的缺点。

用来把这些氧化物固定到塑料表面上的粘结剂数量越大，这些氧化物的润湿性、因而该涂层的水展作用受到的损害就越大，而且该粘结剂的缺点变得更加明显：在亲水粘结剂的情况下机械敏感，而在疏水粘结剂的情况下水展性不足。

DE-A 3400079 提出在塑料成形品的斥水表面与一个基本上完全由胶体粒度的二氧化硅或其它金属氧化物组成、本身在该塑料层上粘合强度不足的水展层之间，借助于一个有极性基团的水不溶性且基本上不可溶胀的有机聚合物的偶合层，创造一种强大的粘合键。

为了改善该水展层与该塑料表面之间的这种粘合键而使用该偶合层或其它所谓底漆层，需要在涂布工艺中增加一个步骤，使有涂层成形品的制造变得更复杂和更昂贵。

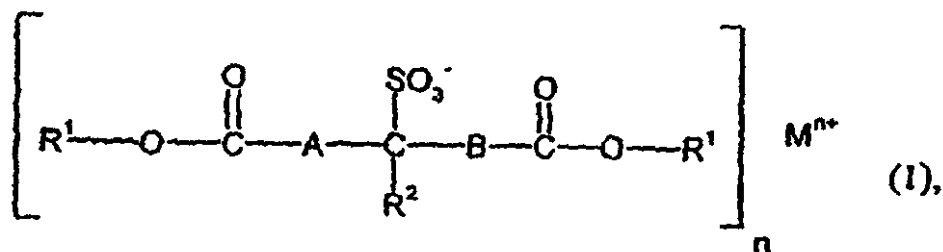
所提到的涂布剂全都有不得不用有机溶剂涂布的缺点。

本发明的目的是提供适合于成形品上透明水展性涂层制备、无需偶合层就有优异粘合强度、以及机械强度高的涂布剂。

按照本发明，这个目的是通过提供一种涂布剂实现的，该涂布剂

含有

A) 0.005~2 重量份的通式 (1) 所示化合物:



5 式中

R^1 是一个有 1~30 个 C 原子的烃基,

R^2 是氢或一个有 1~6 个 C 原子的烃基,

A 是一个单键或一个有 1~30 个 C 原子的二价烃基,

B 是一个单键或一个有 1~30 个 C 原子的二价烃基,

10 n 是 1、2、3 或 4, 和

M^{n+} 是一个有 n 个正电荷的阳离子,

B) 1~20 重量份的一种水不可溶氧化物或者一种金属或半金属的若干种水不可溶氧化物, 和

C) 80~100 重量份的一种含水 90% 以上的酸/水混合物,

15 先决条件是该涂布剂的 pH 低于 6, 所述涂布剂是本发明的一个对象。

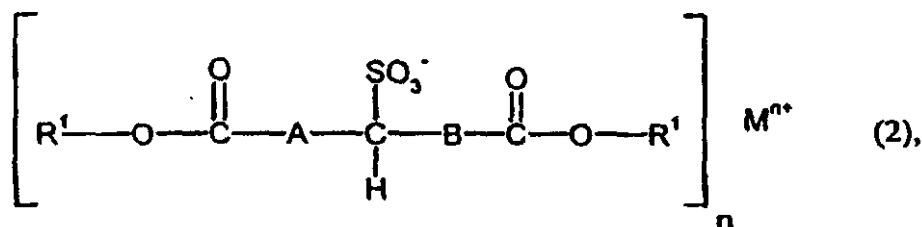
本发明也提供按照本发明的涂布剂用于任何种类成形品上、较好在热塑性塑料或玻璃成形品上制备透明水展性涂层的用途。

20 透明水展性涂层可以从按照本发明的涂布剂在成形品上制备。该涂层兼备优异粘合强度和高机械强度。不需要偶合层。按照本发明的涂布剂的一个进一步优点是, 它们主要含水, 因而只有少量有机溶剂, 从而提供了经济上和生态上的优点。

25 用来作为按照本发明的涂布剂的成分 A 的通式 (1) 所示化合物是磺基二羧酸二酯。这些要么以游离酸形式 (即 $n=1$ 且 $\text{M}^{n+}=\text{H}^+$) 要么以盐形式使用。如果使用盐, 则它们可以是任何阳离子的盐。可以提到的实例是元素的阳离子、有机或无机分子的阳离子、有机或无机络

合物的阳离子。也可以使用不同阳离子的混合物。

较好的通式 (1) 化合物是通式 (2) 代表的那些：



5 式中

R^1 是一个有 1~30 个 C 原子的脂肪族烃基，

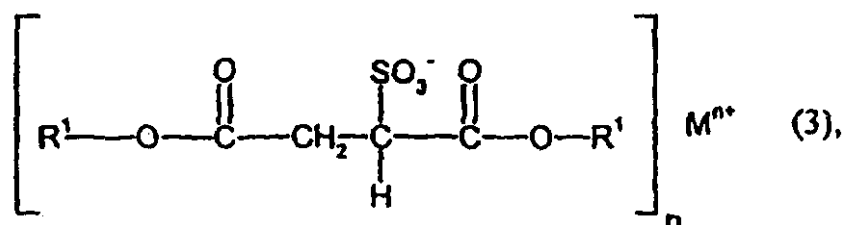
A 是一个单键或一个有 1~3 个 C 原子的二价脂肪族烃基，

B 是一个单键或一个有 1~3 个 C 原子的二价脂肪族烃基，

n 是 1 或 2，和

10 M^{n+} 是一个有 n 个正电荷的阳离子。

特别好的通式 (1) 化合物是通式 (3) 代表的那些：



式中

15 R^1 是一个有 1~30 个 C 原子的脂肪族烃基，

n 是 1 或 2，和

M^{n+} 是一个有 n 个正电荷的阳离子。

这些化合物中较好的是碱金属盐，碱土金属盐或其混合物。

碱金属盐是特别好的。作为一个实例，可以提到磺基琥珀酸二 (2-乙

20 基己酯) 钠盐。

通式 (1) 所示化合物可以用已知工艺制备。它们中有一些是商业上可得的。

为了制备该涂布剂，通式 (1) 所示化合物可以以纯物质形式或者以在任何溶剂或溶剂混合物中的溶液形式使用。它们较好以溶液形式使用。例如，可以使用 Daniel 产品公司（美国新泽西州）的商业性产品 Dapro® U99。这是 40g 磺基琥珀酸二 (2-乙基己酯) 钠盐在 43g

- 5 2-丁氧基乙醇、4g 乙醇、3g 水和 10g 聚乙二醇脂肪酯（一种基本上基于聚乙二醇油酸酯，聚乙二醇棕榈酸酯和聚乙二醇硬脂酸酯的混合物）中的一种溶液。

- 10 如果通式 (1) 所示化合物以一种溶液的形式用来制备按照本发明的涂布剂，则其后果是，该涂布剂除含有所述三种成分 A、B 和 C 外还含有附加物质，即通式 (1) 所示化合物的溶液用溶剂。通式 (1) 所示化合物的溶液较好应当有 5~95%（重量）、尤其应当有 10~90%（重量）、特别应当有 20~60%（重量）的浓度。

- 15 元素周期表第 3 或 4 主族或者第 2、3、4、5、6、7 或 8 副族元素的氧化物，较好用来作为按照本发明的水不可溶金属或半金属氧化物。可以提到的实例是氧化铝、二氧化硅、氧化钛、氧化铈、氧化锌、氧化锡、氧化铬、氧化钨、氧化锆和氧化铁，以及颜料、尤其透明颜料。按照本发明的氧化物可以含有少量其它元素作为掺杂剂。

特别好的是使用元素周期表第 3 或 4 主族的金属或半金属的氧化物。可以提到的实例是氧化铝或氧化硅。

- 20 尤其好的是使用元素周期表第 4 主族的金属或半金属的氧化物。其中，二氧化硅是最好的。

按照本发明的金属或半金属氧化物较好以溶胶形式即以胶体水溶液形式使用，其金属氧化物浓度较好为 10~50%（重量）且其微粒的平均直径较好小于 5 μ m。

- 25 在按照本发明的溶胶中，氧化物微粒的平均粒度较好小于 200nm，尤其在 5~100nm 的范围内。该粒度是用一台超离心机测定的。

- 30 按照本发明的酸/水混合物包含 90% 以上的水。它较好包含 95% 以上、尤其 98% 以上的水。它可以含有机酸或无机酸。较好的是使用弱酸。弱酸是那些 pKa 大于 2 的酸。特别好的是使用脂肪族羧酸，最好的是使用乙酸。

按照本发明的涂布剂含有 0.005~2 重量份、较好 0.01~0.5 重量份、尤其 0.05~0.4 重量份成分 A。

按照本发明的涂布剂含有 1~20 重量份、较好 2~20 重量份、尤其 3~8 重量份成分 B。

按照本发明的涂布剂的 pH 低于 6，较好低于 5。

按照本发明的涂布剂还可以含有其它成分，例如表面活性剂和有机溶剂，以改善该基质的润湿性，以及流动控制剂或消泡剂。

按照本发明的涂布剂较好是通过制备适用金属或半金属氧化物的水溶胶或用水把一种商业上可得的溶胶稀释到按照本发明的涂布剂中所希望的浓度，然后诸如通过添加乙酸有利地把 pH 值调整到弱酸值，和添加适量的按照本发明的涂布剂的成分 A 来制备的。

有利的是，将该涂布剂过滤，任选地也将可以使用的金属或半金属氧化物溶胶过滤，以给出一种只含有直径较好小于 $5\mu\text{m}$ 的微粒的组合物。

按照本发明的涂布剂可以用任何一种已知工艺，例如用刷涂、浇铸、辊涂、喷涂或任何其它已知方法，施用到要涂布的成形品上。成形品也可以通过浸没于按照本发明的水基涂布剂中来涂布，这种程序特别适用于桥式双片物品等有空腔的成形品，因为这样也可以使该成形品从内侧涂布。

为了不用偶合层就在成形品上制备透明水展性涂层，按照本发明施用的涂布剂是在高温下、较好在 $90\sim 155^\circ\text{C}$ 、尤其在 $110\sim 135^\circ\text{C}$ 干燥和烘烤的。这个干燥和烘烤步骤的持续时间取决于按照本发明施用的涂布剂数量，而且必要时，可由熟悉本门技术的人员用简单实验确认。

按照本发明的涂布剂较好以 $3\sim 15\text{g}/\text{m}^2$ 、尤其 $6\sim 12\text{g}/\text{m}^2$ 的数量施用到要涂布的成形品上。用按照本发明的涂布剂对塑料成形品的涂布可以在所述成形品的制造之后或实际上在制造期间进行。

按照本发明的涂布剂适合于涂布任何种类的成形品。较好的是使用玻璃成形品。也较好的是使用热塑性塑料成形品，所述热塑性塑料较好是透明的。这些成形品尤其好的是用聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酯或聚碳酸酯、较好用聚碳酸酯制作的。

适合于涂布的热塑性塑料实例详见 Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch (塑料手册), Carl Hanser Verlag, 慕尼黑、维也纳。这些塑料可以含有添加剂。

具体地说，按照本发明，可以涂布任何一种聚碳酸酯。

按照本发明适用的聚碳酸酯有均聚碳酸酯和共聚碳酸酯两种。也可以使用按照本发明适用的聚碳酸酯的混合物。

这些聚碳酸酯可以部分地或全部地用芳香族聚酯-碳酸酯代替。

5 这些聚碳酸酯也可以含有聚硅氧烷嵌段。其制备实例详见 US-A 3821315、US-A 3189662 和 US-A 3832419。

较好的聚碳酸酯是那些基于通式 (4) 的双酚类的：



10

式中 Z 是一种有 6~30 个 C 原子并含有一个或多个芳香族基团的二价有机基团。

通式 (4) 的双酚类实例是那些属于下列类别者：

二羟基联苯类，

15

二(羟基苯基)烷烃类，

二(羟基苯基)环烷烃类，

二(羟基苯基)硫醚类，

二(羟基苯基)醚类，

二(羟基苯基)酮类，

20

二(羟基苯基)砷类，

二(羟基苯基)亚砷类，和

α, α' -二(羟基苯基)二异丙基苯类。

可通过诸如在其芳香环上的烷基化或卤化而得到的所述双酚类的衍生物，是通式 (4) 双酚类的进一步实例。

25

下列特定化合物是通式 (4) 双酚类的实例：

氢醌，

间苯二酚，

4, 4'-二羟基联苯，

二(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)甲烷，

30

二(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)砷，

1, 1-二(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)对/间二异丙基苯，

1, 1-二(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷，

- 1, 1-二(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)环己烷,
 1, 1-二(4-羟基苯基)-3-甲基环己烷,
 1, 1-二(4-羟基苯基)-3, 3-二甲基环己烷,
 1, 1-二(4-羟基苯基)-4-甲基环己烷,
 5 1, 1-二(4-羟基苯基)环己烷,
 1, 1-二(4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷,
 2, 2-二(3, 5-二氯-4-羟基苯基)丙烷,
 2, 2-二(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷,
 2, 2-二(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷,
 10 2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷(即双酚 A),
 2, 2-二(3-氯-4-羟基苯基)丙烷,
 2, 2-二(3, 5-二溴-4-羟基苯基)丙烷,
 2, 4-二(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷,
 2, 4-二(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)-2-甲基丁烷,
 15 α, α' -二(4-羟基苯基)邻二异丙基苯,
 α, α' -二(4-羟基苯基)间二异丙基苯(即双酚 M)和
 α, α' -二(4-羟基苯基)对二异丙基苯。

特别好的聚碳酸酯是基于双酚 A 的均聚碳酸酯, 基于 1, 1-二(4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷的均聚碳酸酯, 和基于双酚 A 与
 20 1, 1-二(4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷的共聚碳酸酯。

所述通式(4)双酚类可以用已知工艺, 诸如从对应苯酚类和酮类制备。

所述双酚类的制备工艺实例, 可参阅专著 H. Schnell, “聚碳酸酯的化学与物理学”, 《聚合物评论》第 9 卷第 77-98 页, Interscience
 25 出版社, 纽约, 伦敦、悉尼, 1964; US-A 3 028 635, US-A 3 062 781, US-A 2 999 835, US-A 3 148 172, US-A 2 991 273, US-A 3 271 367, US-A 4 982 014, US-A 2 999 846, DE-A 1 570 703, DE-A 2 063 050, DE-A 2 036 052, DE-A 2 211 956, DE-A 3 832 396, FR-A 1 561 518; 和申请号为 62039/1986、62040/1986 和 105550/1986 的日本专利申请
 30 公开。

1, 1-二(4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷的制备参阅诸如 US-A 4 982 014。

聚碳酸酯可以用已知工艺制备。适用的聚碳酸酯制备工艺实例是：用相边界工艺从双酚类与光气制备，用均相工艺从双酚类与光气制备，或所谓吡啶工艺，或用熔融酯交联工艺从双酚类与碳酸酯制备。这些
 5 制备工艺可参阅诸如 H. Schnell, “聚碳酸酯的化学与物理学”, 《聚合物评论》第 9 卷第 31-76 页, Interscience 出版社, 纽约, 伦敦、悉尼, 1964。所述制备工艺也可参阅 D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne, “聚碳酸酯”, 《聚合物科学与工程百科全书》第 11 卷第 2 版, 1988 年, 第 648-718 页; 和 U. Grigo, K. Kirchmer 与 P. R. Müller, “聚碳酸酯”, Becker/Braun 编《塑料手册》第 3/1 卷, 聚碳酸酯类、
 10 聚缩醛类、聚酯类、纤维素酯类, Carl Hanser Verlag, 慕尼黑、维也纳, 1992 年, 第 117-299 页。

熔融酯交换工艺尤其可参阅 H. Schnell, “聚碳酸酯的化学与物理学”, 《聚合物评论》第 9 卷第 44-51 页, Interscience 出版社, 纽约, 伦敦、悉尼, 1964; 和 DE-A 1 031 512, US-A 3 022 272, US-A 5 340 905
 15 和 US-A 5 399 659。

可以用来借助于熔融酯交换工艺制备聚碳酸酯的碳酸二酯实例是碳酸二芳酯, 这两个芳基中每一个较好都具有 6~14 个 C 原子。较好的是使用基于苯酚或烷基取代苯酚的碳酸二酯, 例如碳酸二苯酯或碳酸二甲苯酯。

20 按照本发明适用的聚碳酸酯的重均分子量 ($\overline{M}_w$) 为 10,000~200,000 g/mol, 这可以用超离心法或光散射法测定。特别好的是, 其重均分子量为 12,000~80,000 g/mol。

按照本发明的聚碳酸酯的平均分子量可以诸如通过利用适量链终止剂以已知方式加以调整。

25 一元苯酚类和一元羧酸类都是适用链终止剂。适用一元苯酚类的实例是苯酚、对氯苯酚、对叔丁基苯酚、枯基苯酚、2,4,6-三溴苯酚, 以及长链烷基苯酚类例如 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚, 或者烷基取代基上有总共 8~20 个 C 原子的一烷基苯酚类或二烷基苯酚类, 例如 3,5-二叔丁基苯酚、对叔辛基苯酚、对十二烷基苯酚、2-(3,5-二甲基庚基)苯酚或 4-(3,5-二甲基庚基)苯酚。适用一元羧酸
 30 类是苯甲酸、烷基苯甲酸和卤代苯甲酸。

较好的链终止剂是苯酚、对叔丁基苯酚、4-(1,1,3,3-四甲基

丁基) 苯酚和枯基苯酚。

以特定双酚类使用总量为基准, 链终止剂数量较好在 0.5~10% (摩尔) 之间。

按照本发明适用的聚碳酸酯可以用已知方式, 较好通过掺入三官能或三官能以上支化剂, 进行支化。适用支化剂的实例是那些有三个或三个以上苯酚基团者, 或者那些有三个或三个以上羧酸基团者。

适用支化剂的实例是间苯三酚、4, 6-二甲基-2, 4, 6-三(4-羟基苯基) 庚-2-烯、4, 6-二甲基-2, 4, 6-三(4-羟基苯基) 庚烷、1, 3, 5-三(4-羟基苯基) 苯、1, 1, 1-三(4-羟基苯基) 乙烷、三(4-羟基苯基) 苯基甲烷、2, 2-二(4, 4-二(4-羟基苯基) 环己基) 丙烷、2, 4-二(4-羟基苯基异丙基) 苯酚、2, 6-二(2-羟基-5'-甲基苯基)-4-甲基苯酚、2-(4-羟基苯基)-2-(2, 4-二羟基苯基) 丙烷、对苯二甲酸二(4-(4-羟基苯基异丙基) 苯酯)、四(4-羟基苯基) 甲烷、四(4-(4-羟基苯基异丙基) 苯氧基) 甲烷、和 1, 4-二(4', 4''-二羟基三苯基) 甲基苯, 以及 2, 4-二羟基苯甲酸、1, 3, 5-苯三酸、氰脲酰氯、3, 3-二(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2, 3-二氢吡啶、1, 3, 5-苯三酰氯和 α, α, α'' -三(4-羟基苯基)-1, 3, 5-三异丙基苯。

较好的支化剂是 3, 3-二(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2, 3-二氢吡啶和 1, 1, 1-三(4-羟基苯基) 乙烷。

支化剂使用时, 以所使用双酚类的摩尔数为基准, 其数量较好是 0.05%~2% (mol)。

例如, 在用相边界工艺制造聚碳酸酯的情况下, 这些支化剂可以与双酚类和链终止剂一起置于碱性水相中, 或者溶解于一种有机溶剂中并与碳酸衍生物一起添加。在酯交换工艺的情况下, 支化剂较好是与二羟基芳香族化合物或双酚类一起计量。

为了改变性能, 可以将常用添加剂掺入按照本发明的聚碳酸酯中和/或施用到成形品表面上。常用添加剂的实例是填充剂、增强剂、稳定剂 (例如紫外线稳定剂、热稳定剂、 γ 射线稳定剂)、抗静电剂、流动助剂、脱模剂、阻燃剂、染料和颜料。所提到的添加剂及其它适用添加剂的实例可参阅 Gächter, Müller, Kunststoff-Additive (塑料添加剂), 第 3 版, Hanser-Verlag, 慕尼黑、维也纳, 1989。

其它聚合物也可以掺入按照本发明的聚碳酸酯中，给出所谓聚合物掺合物。例如，从按照本发明的聚碳酸酯和聚烯烃、尤其 ABS 聚合物，可以制备掺合物。

按照本发明的涂布剂和用其涂布的成形品可以用于，例如，制造
5 诸如温室的窗玻璃。

以下用实例更详细地说明本发明。

涂布剂的制备

涂布剂 A

事先通过了 $5\mu\text{m}$ 过滤器的二氧化硅溶胶 (Levasil® 300 F, 拜耳公
10 司) 83.3g 边搅拌边添加到 416.7g 去离子水中。然后，该水悬浮液用 98 % 乙酸调整到 pH 4.8，添加 1.5g Dapro® U 99 (40g 磺基琥珀酸二 (2-乙基己酯) 钠盐在 43g 2-丁氧基乙醇、4g 乙醇、3g 水和 10g 聚乙二醇脂肪酸酯 (基本上基于聚乙二醇油酸酯、聚乙二醇棕榈酸酯和聚乙二醇硬脂酸酯的一种混合物) 中的一种溶液)。

15 Levasil® 300 F 是一种购自拜耳公司的阴离子稳定的二氧化硅溶胶，平均粒度为 $7\sim 8\text{nm}$ ，比表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。Levasil® 300 F 的固体含量为 30% (重量)，pH 大约 9.8。它含有少量甲醛， $\leq 0.2\%$ (重量)，以抵御微生物袭击。

涂布剂 B

20 这是以类似于涂布剂 A 的方式制备的。然而，Dapro® U 99 代之以 0.675g 磺基琥珀酸二 (2-乙基己酯) 钠盐在 0.825g 2-丁氧基乙醇中的溶液。

涂布剂 C

25 这是以类似于涂布剂 A 的方式制备的。然而，所指溶液代之以 0.621g 磺基琥珀酸二 (2-乙基己酯) 钠盐和 0.054g 聚乙二醇 (数均分子量 1000) 在 0.754g 2-丁氧基乙醇和 0.0705g 乙醇中的溶液。

涂布剂 D

30 这是以类似于涂布剂 C 的方式制备的。但聚乙二醇代之以 0.062g 聚乙二醇脂肪酸酯 (基本上基于聚乙二醇油酸酯、聚乙二醇棕榈酸酯和聚乙二醇硬脂酸酯的一种混合物)。

聚碳酸酯多孔片材的涂布

一种支化芳香族聚碳酸酯 (在室温对 0.5g 聚碳酸酯在 100ml 二氯

甲烷中的溶液测定的溶液相对粘度为 1.315) 的多孔片材, 例如, 用于温室建造的那些, 用流动涂布工艺在其一侧涂布涂布剂 A~D 中每一种, 然后在 130℃ 干燥 0.5 小时。层厚度是大约 0.3 μ m (ETA-SD-30 测厚仪, ETA-Optik 公司制; 干扰法)。这些涂层无表面缺陷, 未显示任何干涉图样。用水润湿时是均匀的。水的接触角小于 1°。

水蒸汽试验 (100℃)

水蒸汽试验是作为一种进一步测试进行的, 即让该片材暴露于一种 100℃ 的密封水蒸汽氛围。注意水展性效果消失和第一次水滴形成出现的时刻。

10 结果

	涂布剂	水蒸汽试验中的 涂层寿命
实例	A	3 小时以上
比较例	共聚丙烯酸酯/ 二氧化硅溶胶	30 分钟

在比较例的情况下, 30 分钟后可以观察到该涂层的明显分离, 伴随着水滴的褐色脱色。

15 模型温室试验

有涂层的聚碳酸酯多孔片材以 60° 角固定到模型温室的屋顶, 使有涂层的一侧面朝下, 从而可以通过液滴形成观察来比较其水展作用。利用一个热源, 使水在该模型温室中蒸发, 以造成 50℃ 的温度和 100% 的大气湿度。

20 该片材在这些条件下停留 6 小时, 然后在一个 40℃ 的干热室中加热 4 小时。然后交替重复模型温室和干热室程序, 直至水展效果消失 (可通过该片材上的液滴形成观察)。

通过比较, 伴随性地试验了用水展性涂料处理的三种商业上可得聚碳酸酯多孔片材, 例如温室建造用的那些。

结果

	涂料	涂层寿命 (周期数)
实例 1	A	>80
实例 2	B	>80
实例 3	C	>80
实例 4	D	>80
比较例 5	共聚丙烯酸酯/ 二氧化硅溶胶	>80
比较例 6	聚乙烯基吡咯烷酮/ 二氧化硅溶胶	15
比较例 7	表面活性剂/ 二氧化硅溶胶	15