

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/080328 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B32B 7/02**,
27/00, C08J 7/06, G02B 1/11

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02676

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. März 2003 (14.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 13 036.1 22. März 2002 (22.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ZIMMERMANN**,
Andreas [DE/DE]; Im Dürren Kopf 27a, 64347 Griesheim
(DE). **KITA, Fumio** [JP/DE]; Grillparzerstrasse 9, 65187
Wiesbaden (DE). **BERNI, Anette** [DE/DE]; Höhenstrasse

25b, 66894 Kähshofen (DE). **MENNIG, Martin** [DE/DE];
Mittelstrasse 5, 66287 Quierschied (DE). **OLIVEIRA**,
Peter, W. [BR/DE]; Nauwieser Strasse 40, 66111 Saar-
brücken (DE). **SCHMIDT, Helmut** [DE/DE]; Im Königs-
feld 29, 66130 Saarbrücken-Güdingen (DE). **HARADA**,
Takamasa [JP/JP]; 4-35-15, Kikari Inzai-machi, Chiba
270-13 (JP).

(74) **Anwalt: HÜTTER, Klaus**; Clariant Service GmbH,
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843
Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, SG, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** PLASTIC FILM WITH A MULTILAYERED INTERFERENCE COATING

(54) **Bezeichnung:** KUNSTSTOFFFOLIE MIT MEHRSCHICHT-INTERFERENZBESCHICHTUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a plastic film with an interference multilayer system applied thereon that comprises at least two layers. Said layers can be obtained by hardening and/or applying thermal treatment to a coating composition containing nanoscale inorganic solid particles having polymerizable and/or polycondensable organic surface groups, thereby forming a layer that is crosslinked by means of the polymerizable and/or polycondensable organic surface groups. The films can be used as optical laminating film.

(57) **Zusammenfassung:** Kunststoffolie mit einem darauf aufgebracht Interferenz-Mehrschichtsystem umfassend mindestens zwei Schichten, die jeweils erhältlich sind durch Verfestigung und/oder Wärmebehandlung einer Beschichtungszusammensetzung, die nanoskalige anorganische Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen enthält, unter Bildung einer über die polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen vernetzten Schicht. Die Folien können als optische Laminierfolie eingesetzt werden.



WO 03/080328 A1

Beschreibung

Kunststoffolie mit Mehrschicht-Interferenzbeschichtung

- 5 Die Erfindung betrifft eine Kunststoffolie mit einem darauf aufgebracht
Interferenz-Mehrschichtsystem, ein Verfahren zur Herstellung dieser
Kunststoffolie, ein Verbundmaterial aus einem Substrat und einer auf laminierten
Kunststoffolie mit Interferenz-Mehrschichtsystem und Verwendungen dieser
Kunststoffolie oder dieses Verbundmaterials.
- 10
- Folien aus Kunststoff, die einseitig Interferenzschichtpakete tragen, werden z.B.
für spezielle Filter oder für bestimmte optische Anwendungen in der Architektur
oder im Fahrzeugbau, insbesondere für spezielle Verschreibungen, benötigt, wo
sie als Entspiegelungs-, NIR-Reflexions-, IR-Reflexions- oder Farbfilterschichten
15 dienen können. Die Kunststofffolien mit den Interferenzschichtpaketen werden z.B.
auf massive Scheiben aus Glas oder Kunststoff laminiert. Aus dem Stand der
Technik bekannte Interferenzschichtpakete aus hoch- und niedrigbrechenden
optischen Schichten ($\lambda/4$ -Schichten) werden über Vakuum-
Beschichtungsverfahren (Sputtern) abgeschieden. Dabei können aber nur geringe
20 Abscheidungsraten realisiert werden, so dass die Folien entsprechend teuer sind.
Durch das Sputterverfahren können nur rein anorganische Schichten aufgebracht
werden.
- Aus dem Stand der Technik sind auch nasschemische Beschichtungen nach dem
25 Sol-Gel-Verfahren bekannt. Allerdings konnten diese Beschichtungen bisher nicht
auf flexible Kunststoffolien aufgebracht werden, sondern nur auf starre bzw.
massive Glassubstrate, wie Flachglas und Brillenglas, oder Kunststoffsubstrate
wie Polycarbonat-Scheiben. Zur Beschichtung der starren Substrate wurden
Tauch- oder Schleuderbeschichtungsverfahren verwendet, die sich aber nicht zur
30 Beschichtung von flexiblen Folien eignen.

Weiterhin ist bekannt, dass flexible Kunststoffolien über nasschemische Verfahren
mit anderen funktionellen Beschichtungen versehen werden können, z.B. zur

- Herstellung von Magnetbändern für Audio- oder Videokassetten, Tintenstrahl-Overheadfolien oder Folien zur Oberflächendekoration mittels Heißprägen. Hierfür werden Folienbeschichtungsverfahren eingesetzt, beispielsweise das Messer-Gießen (Rakelmesser-Streichverfahren), Beschichten mit Schlitzdüse (Slot-Coating), Kiss-Coating mit Spiralschaber, Meniskus-Beschichten, Walzenbeschichten oder Umkehrwalzenbeschichten (Reverse-Roll-Coating). Die Herstellung optischer Interferenz-Mehrschichtsysteme auf Folien ist mit diesen nasschemischen Beschichtungsverfahren aber nicht bekannt.
- 5
- 10 Aufgabe der Erfindung war es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von optischen Interferenz-Mehrschichtsystemen auf Kunststofffolien und entsprechende Erzeugnisse bereitzustellen, ohne dass aufwendige und damit kostspielige Vakuum-Beschichtungsverfahren erforderlich sind.
- 15 Gegenstand der Erfindung ist eine Kunststoffolie mit einem darauf aufgebracht optischen Interferenz-Mehrschichtsystem umfassend mindestens zwei Schichten, die jeweils erhältlich sind durch Verfestigung und/oder Wärmebehandlung einer Beschichtungszusammensetzung, die nanoskalige anorganische Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen
- 20 Oberflächengruppen enthält, unter Bildung einer über die polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen vernetzten Schicht. Bei den erhaltenen Schichten handelt es sich jeweils um organisch modifizierte anorganische Schichten.
- 25 Die Verfestigung kann durch Wärmebehandlung, Lichteinwirkung (UV, Vis), einfaches Stehen lassen bei Raumtemperatur oder durch eine Kombination dieser Maßnahmen herbeigeführt werden.
- Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser
- 30 Kunststoffolie mit Mehrschicht-Interferenzbeschichtung, das folgende Stufen umfasst:

- a) Aufbringen eines Beschichtungssols, das nanoskalige anorganische Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen enthält, auf die Kunststoffolie,
- b) Verfestigung des in a) aufgetragenen Beschichtungssols, gegebenenfalls unter Vernetzung der polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen der Feststoffteilchen unter Bildung einer zumindest teilweise organisch vernetzten Schicht,
- c) Aufbringen eines weiteren Beschichtungssols, das nanoskalige anorganische Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen enthält, auf die in b) verfestigte Schicht,
- d) Verfestigung des in c) aufgetragenen Beschichtungssols, gegebenenfalls unter Vernetzung der polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen der Feststoffteilchen, unter Bildung einer weiteren verfestigten Schicht,
- e) gegebenenfalls ein- oder mehrmaliges Wiederholen der Schritte c) und d) unter Bildung weiterer verfestigter Schichten, und
- f) Wärmebehandlung und/oder Bestrahlung des entstandenen Schichtverbunds, wobei dieser Schritt zusammen mit dem Schritt d) für die oberste Schicht ausgeführt werden kann.

Die Schritte b) und d) werden durch Wärmebehandlung, Bestrahlung (UV, Vis), einfaches Stehen lassen bei Raumtemperatur oder durch eine Kombination dieser Maßnahmen durchgeführt.

Im Schritt f) ist eine Wärmebehandlung bevorzugt.

Ein Interferenz-Mehrschichtsystem besteht aus mindestens zwei Schichten aus Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindices (Brechzahlen). An den Trennflächen zwischen den Schichten wird jeweils ein Teil des einfallenden Lichts reflektiert. Je nach Material und Dicke der Schichten löschen sich die Reflexe aus (negative Interferenz) oder verstärken sich (positive Interferenz).

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass mit der erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungszusammensetzung Kunststoffolien in einem nasschemischen Folienbeschichtungsverfahren mit einem Interferenz-Mehrschichtsystem versehen werden können. Erfindungsgemäß lassen sich die
5 gewünschten Brechzahlen für jede Schicht durch Auswahl der Beschichtungszusammensetzungen gezielt einstellen, wobei die mindestens zwei Schichten unterschiedliche Brechungsindices aufweisen.

In der vorliegenden Beschreibung werden unter "nanoskaligen anorganischen
10 Feststoffteilchen" insbesondere solche mit einem mittleren Teilchendurchmesser von nicht mehr als 200 nm, vorzugsweise nicht mehr als 100 nm und insbesondere nicht mehr als 70 nm, z.B. 5 bis 100 nm, vorzugsweise 5 bis 70 nm verstanden. Ein besonders bevorzugter Teilchengrößenbereich liegt bei 5 bis
10 nm.

15 Die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen können aus beliebigen Materialien bestehen, vorzugsweise bestehen sie jedoch aus Metallen und insbesondere aus Metallverbindungen wie beispielsweise (gegebenenfalls hydratisierten) Oxiden wie ZnO, CdO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, In₂O₃,
20 La₂O₃, Fe₂O₃, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ oder WO₃, Chalkogeniden wie beispielsweise Sulfiden (z.B. CdS, ZnS, PbS und Ag₂S), Seleniden (z.B. GaSe, CdSe und ZnSe) und Telluriden (z.B. ZnTe oder CdTe), Halogeniden wie AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CdI₂ und PbI₂; Carbiden wie CdC₂ oder SiC; Arseniden wie AlAs, GaAs und GeAs; Antimoniden wie InSb; Nitriden wie BN, AlN, Si₃N₄ und
25 Ti₃N₄; Phosphiden wie GaP, InP, Zn₃P₂ und Cd₃P₂; Phosphaten, Silikaten, Zirkonaten, Aluminaten, Stannaten und den entsprechenden Mischoxiden (z.B. Indium-Zinn-Oxiden (ITO) und solchen mit Perowskitstruktur wie BaTiO₃ und PbTiO₃).

30 Bevorzugt handelt es sich bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen um (gegebenenfalls hydratisierte) Oxide, Sulfide, Selenide und Telluride von Metallen und Mischungen derselben. Erfindungsgemäß bevorzugt werden nanoskalige Teilchen von SiO₂, TiO₂, ZrO₂,

- ZnO, Ta₂O₅, SnO₂ und Al₂O₃ (in allen Modifikationen, insbesondere als Böhmit, AlO(OH)) sowie Mischungen derselben. Es hat sich herausgestellt, dass SiO₂ und/oder TiO₂ als nanoskalige anorganische Feststoffteilchen für die Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen für die Folienbeschichtung besonders geeignete Beschichtungszusammensetzungen ergeben. Die nanoskaligen Teilchen enthalten auf den Oberflächen noch reaktionsfähige Gruppen, so befinden sich z.B. auf den Oberflächen von Oxid-Teilchen im allgemeinen Hydroxidgruppen.
- 5
- 10 Da die erfindungsgemäß einsetzbaren nanoskaligen Teilchen einen breiten Bereich von Brechzahlen abdecken, kann durch geeignete Auswahl dieser nanoskaligen Teilchen die Brechzahl der Schicht(en) in bequemer Weise auf den gewünschten Wert eingestellt werden.
- 15 Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen Feststoffteilchen kann auf übliche Weise erfolgen, z.B. durch Flammpyrolyse, Plasmaverfahren, Gasphasenkondensationsverfahren, Kolloidtechniken, Präzipitationsverfahren, Sol-Gel-Prozesse, kontrollierte Nukleations- und Wachstumsprozesse, MOCVD-Verfahren und (Mikro)emulsionsverfahren. Diese Verfahren sind in der Literatur ausführlich beschrieben. Insbesondere können z.B. Metalle (beispielsweise nach der Reduktion der Fällungsverfahren), keramische oxidische Systeme (durch Ausfällung aus Lösung), aber auch salzartige oder Mehrkomponentensysteme herangezogen werden. Zu den salzartigen oder Mehrkomponentensystemen zählen auch Halbleitersysteme.
- 20
- 25 Es können auch im Handel erhältliche nanoskalige anorganische Feststoffteilchen verwendet werden. Beispiele für im Handel erhältliche nanoskalige SiO₂-Teilchen sind handelsübliche Kieselsäureprodukte, z.B. Kieselsole, wie die Levasile[®], Kieselsole der Bayer AG, ®Klebosol der Fa. Clariant, oder pyrogene Kieselsäuren, z.B. die Aerosil-Produkte von Degussa.
- 30

Die Herstellung der mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen versehenen nanoskaligen anorganischen

- Feststoffteilchen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt werden, nämlich zum einen durch Oberflächenmodifizierung von bereits hergestellten nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen und zum anderen durch Herstellung dieser anorganischen nanoskaligen Feststoffteilchen unter Verwendung von einer oder mehreren Verbindungen, die über derartige polymerisierbare und/oder polykondensierbare Gruppierungen verfügen. Diese beiden Wege werden weiter unten und in den Beispielen näher erläutert.
- Bei den organischen polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Oberflächengruppen kann es sich um beliebige, dem Fachmann bekannte Gruppen handeln, die einer radikalischen, kationischen oder anionischen, thermischen oder photochemischen Polymerisation oder einer thermischen oder photochemischen Polykondensation zugänglich sind, wobei gegebenenfalls ein oder mehrere geeignete Initiatoren bzw. Katalysatoren zugegen sind. Der Ausdruck Polymerisation schließt hier auch die Polyaddition ein. Die für die jeweiligen Gruppen gegebenenfalls einsetzbaren Initiatoren bzw. Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Oberflächengruppen, die über eine (Meth)acryl-, Allyl-, Vinyl- oder Epoxygruppe verfügen, wobei (Meth)acryl- und Epoxygruppen besonders bevorzugt werden. Bei den polykondensationsfähigen Gruppen wären vor allem Hydroxy-, Carboxy- und Aminogruppen zu nennen, mit deren Hilfe Ether-, Ester- und Amidbindungen zwischen den nanoskaligen Teilchen erhalten werden können.
- Wie bereits erwähnt, können die polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Oberflächengruppen prinzipiell auf zwei Wegen bereitgestellt werden. Wird eine Oberflächenmodifizierung bereits hergestellter nanoskaliger Teilchen durchgeführt, eignen sich zu diesem Zweck alle (vorzugsweise niedermolekularen) Verbindungen, die zum einen über eine oder mehrere Gruppen verfügen, die mit auf der Oberfläche der nanoskaligen Feststoffteilchen vorhandenen reaktionsfähigen Gruppen (wie beispielsweise OH-Gruppen im Falle von Oxiden) reagieren oder zumindest wechselwirken können, und zum anderen mindestens eine polymerisierbare und/oder polykondensierbare Gruppe aufweisen. Eine

Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen Teilchen kann z.B. durch Mischen der nanoskaligen Teilchen mit nachstehend erläuterten geeigneten Verbindungen gegebenenfalls in einem Lösungsmittel und unter Anwesenheit eines Katalysators erfolgen. Bei Silanen als Oberflächenmodifizierungsmittel genügt z.B. ein

5 mehrstündiges Rühren mit den nanoskaligen Teilchen bei Raumtemperatur.

Somit können die entsprechenden Verbindungen z.B. sowohl kovalente als auch ionische (salzartige) oder koordinative (Komplex)-Bindungen zur Oberfläche der nanoskaligen Feststoffteilchen ausbilden, während unter den reinen

10 Wechselwirkungen beispielhaft Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und van der Waals-Wechselwirkungen zu nennen sind. Bevorzugt ist die Ausbildung von kovalenten und/oder koordinativen Bindungen.

15 Erfindungsgemäß bevorzugt ist es auch, dass die an den Oberflächen der nanoskaligen Teilchen vorhandenen organischen Gruppierungen, die die polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Gruppen umfassen, ein relativ niedriges Molekulargewicht aufweisen. Insbesondere sollte das Molekulargewicht der (rein organischen) Gruppierungen 500 g/mol und vorzugsweise 300 g/mol,

20 besonders bevorzugt 200 g/mol, nicht übersteigen. Dies schließt selbstverständlich ein deutlich höheres Molekulargewicht der diese Gruppierungen umfassenden Verbindungen (Moleküle) nicht aus (z.B. bis zu 1.000 g/mol und mehr).

25 Beispiele für zur Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen einsetzbare organische Verbindungen sind ungesättigte Carbonsäuren, β -Dicarbonyl-Verbindungen, z.B. β -Diketone oder β -Carbonylcarbonsäuren, mit polymerisierbaren Doppelbindungen, ethylenisch ungesättigte Alkohole und Amine, Aminosäuren, Epoxide und Diepoxide.

30 Bevorzugt eingesetzte Verbindungen zur Oberflächenmodifizierung sind Diepoxide, β -Diketone, Methacrylsilane und Epoxysilane.

Konkrete Beispiele für organische Verbindungen zur Oberflächenmodifizierung sind Diepoxide wie 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat, Bis-(3,4-epoxy-cyclohexyl)adipat, Cyclohexandimethanoldiglycidether, Neopentylglycol-diglycidether, 1,6-Hexandiol-diglycidether, 5 Propylenglycoldiglycidether, Bisphenol-A-diglycidether, Bisphenol-F-diglycidether, ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure und Methacrylsäure.

Weitere besonders bevorzugte Verbindungen zur Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen sind insbesondere bei oxidischen 10 Teilchen hydrolytisch kondensierbare Silane mit mindestens (und vorzugsweise) einem nicht hydrolysierbaren Rest, der über eine polymerisierbare und/oder polykondensierbare Gruppe verfügt, wobei es sich bevorzugt um eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung oder eine Epoxygruppe handelt. Vorzugsweise weisen derartige Silane die allgemeine Formel (I) auf:

15



worin X für $CH_2=CR^3-COO$, $CH_2=CH$, Epoxy, Glycidyl oder Glycidyl-oxy steht, R^3 Wasserstoff oder Methyl darstellt, R^1 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 20 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls eine oder mehrere Heteroatomgruppierungen (z.B. O, S, NH) enthält, die benachbarte Kohlenstoffatome voneinander trennen, und die Reste R^2 , die gleich oder verschieden voneinander sind, sind aus Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy- und Alkylcarbonylgruppen sowie Halogenatomen (insbesondere F, Cl und/oder Br) 25 ausgewählt.

Die Gruppen R^2 können voneinander verschieden sein, sind aber bevorzugt identisch. Vorzugsweise sind die Gruppen R^2 ausgewählt aus Halogenatomen, C_{1-4} -Alkoxygruppen (z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), 30 C_{6-10} -Aryloxygruppen (z.B. Phenoxy), C_{1-4} -Acyloxygruppen (z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und C_{2-10} -Alkylcarbonylgruppen (z.B. Acetyl). Besonders bevorzugte Reste R^2 sind C_{1-4} -Alkoxygruppen und insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Beim Rest R^1 handelt es sich vorzugsweise um eine Alkylengruppe, insbesondere um eine solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen und Hexylen. Wenn X für $CH_2=CH$ steht, bedeutet R^1 vorzugsweise Methylen und kann in diesem Fall auch eine bloße Bindung

5 bedeuten.

Vorzugsweise stellt X $CH_2=CR^3-COO$ (wobei R^3 vorzugsweise CH_3 ist) oder Glycidyl- dar. Dementsprechend sind besonders bevorzugte Silane der allgemeinen Formel (I) (Meth)acryloxyalkyltrialkoxysilane, wie z.B. 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan und 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan und

10 Glycidyl-alkyltrialkoxysilane, wie beispielsweise 3-Glycidyl-alkyl-trimethoxysilan und 3-Glycidyl-alkyl-triethoxysilan.

Erfolgt bereits die Herstellung der nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen unter Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen, die über polymerisierbare und/oder polykondensierbare Gruppen verfügen, kann von einer nachträglichen

15 Oberflächenmodifizierung abgesehen werden, obwohl diese selbstverständlich als zusätzliche Maßnahme möglich ist.

Die in situ-Herstellung von nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Oberflächengruppen wird im

20 folgenden am Beispiel von SiO_2 -Teilchen erläutert. Zu diesem Zweck können die SiO_2 -Teilchen z.B. nach dem Sol-Gel-Verfahren unter Verwendung mindestens eines hydrolytisch polykondensierbaren Silans mit mindestens einer polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Gruppe hergestellt werden. Als

25 derartige Silane eignen sich beispielsweise die oben beschriebenen Silane der allgemeinen Formel (I). Diese Silane werden entweder allein oder in Kombination mit einem geeigneten Silan der allgemeinen Formel (II)



30 worin R^2 die oben angegebene Bedeutung aufweist, eingesetzt. Bevorzugte Silane der obigen allgemeinen Formel (II) sind Tetramethoxysilan und Tetraethoxysilan.

Selbstverständlich ist es auch möglich, zusätzlich oder alternativ zu den Silanen der allgemeinen Formel (II) andere hydrolysierbare Silane einzusetzen, z.B. solche, die über mindestens eine nicht-hydrolysierbare Kohlenwasserstoffgruppe ohne polymerisierbare und/oder polykondensierbare Gruppe verfügen, wie
5 beispielsweise Methyl- oder Phenyltrialkoxysilane. Dabei kann es sich um Silane der Formel (III) handeln



worin R^2 wie oben definiert ist, der nicht hydrolysierbare Rest R^4 eine Alkylgruppe, vorzugsweise C_{1-6} -Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, s-
10 Butyl und t-Butyl, Pentyl oder Hexyl, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 12 C-Atomen, wie Cyclohexyl, oder eine Arylgruppe, vorzugsweise C_{6-10} -Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl, ist und n 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2 und insbesondere 1 ist. Der genannte Rest R^4 kann gegebenenfalls einen oder mehrere übliche
15 Substituenten, wie z.B. Halogen, Ether-, Phosphorsäure-, Sulfonsäure-, Cyano-, Amid-, Mercapto-, Thioether- oder Alkoxygruppen, aufweisen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Beschichtungszusammensetzung, die die vorstehend genannten nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen enthält,
20 auf die Kunststoffolie oder auf eine bereits aufgebrachte Schicht aufgetragen. Bei der aufgetragenen Beschichtungszusammensetzung handelt es sich insbesondere um ein Beschichtungssol, d.h. eine Dispersion der vorstehend definierten nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen in einem Lösungsmittel
25 bzw. einem Lösungsmittelgemisch. Die Beschichtungszusammensetzung ist beim Auftrag fließfähig.

Bei dem Lösungsmittel kann es sich um jedes dem Fachmann bekannte Lösungsmittel handeln. Das Lösungsmittel kann zum Beispiel Wasser und/oder
30 ein organisches Lösungsmittel sein. Das organische Lösungsmittel ist vorzugsweise mit Wasser mischbar. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind Alkohole, Ether, Ketone, Ester, Amide und deren Mischungen. Bevorzugt werden Alkohole, z.B. aliphatische oder alicyclische Alkohole, oder

Mischungen von Alkoholen als Lösungsmittel eingesetzt, wobei einwertige Alkohole bevorzugt sind. Bevorzugt handelt es sich um lineare oder verzweigte einwertige Alkanole mit 1 bis 8, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, 2-Propanol, n-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol oder Gemische davon.

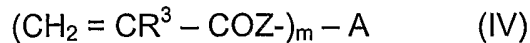
Das Lösungsmittel oder ein Teil davon können sich auch im Zuge der Herstellung der nanoskaligen Teilchen oder der Oberflächenmodifizierung bilden. So werden z.B. bei der Herstellung von SiO₂-Teilchen aus Alkoxysilanen die entsprechenden Alkohole freigesetzt, die dann als Lösungsmittel fungieren können.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass sich die Beschichtungssole für die erfindungsgemäße Beschichtung insbesondere dann eignen, wenn sie für den Auftrag hochverdünnt eingesetzt werden. Der Gesamtfeststoffgehalt des aufzutragenden Beschichtungssols beträgt zweckmäßigerweise nicht mehr als 40 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 15 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt der Gesamtfeststoffgehalt 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%.

Sofern der Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungssols nicht mehr als 40 Gew.-% beträgt, können ausgezeichnete Beschichtungen auf den Kunststofffolien erhalten werden. Wenn das Beschichtungssol eine geringe Verdünnung, also einen relativ hohen Gesamtfeststoffgehalt, aufweist, sind große Nassfilmdicken der Beschichtungen nicht zu erreichen. Geeignete Nassfilmdicken des aufgetragenen Beschichtungssols liegen typischerweise im unteren µm-Bereich, z.B. bei 0,5 µm bis 10 µm.

Ein zusätzlicher Bestandteil des Beschichtungssols kann beispielsweise mindestens eine monomere oder oligomere Spezies sein, die über mindestens eine Gruppe verfügt, die mit den an der Oberfläche der nanoskaligen Teilchen vorhandenen polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Gruppen reagieren (polymerisieren bzw. polykondensieren) kann. Als derartige Spezies eignen sich z.B. Monomere mit einer polymerisierbaren Doppelbindung wie beispielsweise

Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Styrol, Vinylacetat und Vinylchlorid.
Bevorzugte monomere Verbindungen mit mehr als einer polymerisierbaren
Bindung sind insbesondere solche der allgemeinen Formel (IV):



5

worin

$m = 2, 3$ oder 4 , vorzugsweise 2 oder 3 und insbesondere 2 ,

$Z = \text{O}$ oder NH , vorzugsweise O ,

$\text{R}^3 = \text{H}, \text{CH}_3$,

10

$\text{A} = m$ -wertiger Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 , insbesondere 2 bis 20
Kohlenstoffatomen, der eine oder mehrere Heteroatomgruppierungen aufweisen
kann, die sich jeweils zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen befinden
(Beispiele für derartige Heteroatomgruppierungen sind $\text{O}, \text{S}, \text{NH}, \text{NR}$ ($\text{R} =$
Kohlenwasserstoffrest), vorzugsweise O).

15

Weiter kann der Kohlenwasserstoffrest A einen oder mehrere Substituenten
tragen, die vorzugsweise ausgewählt sind aus Halogen (insbesondere F, Cl
und/oder Br), Alkoxy (insbesondere C_{1-4} -Alkoxy), Hydroxy, gegebenenfalls
substituiertem Amino, NO_2 , OCOR^5 , COR^5 ($\text{R}^5 = \text{C}_{1-6}$ -Alkyl oder Phenyl).

20

Vorzugsweise ist der Rest A jedoch unsubstituiert oder mit Halogen und/oder
Hydroxy substituiert.

25

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist A von einem
aliphatischen Diol, einem Alkylenglycol, einem Polyalkylenglycol oder einem
gegebenenfalls alkoxylierten (z.B. ethoxylierten) Bisphenol (z.B. Bisphenol A)
abgeleitet.

30

Weitere einsetzbare Verbindungen mit mehr als einer Doppelbindung sind z.B.
Allyl(meth)acrylat, Divinylbenzol und Diallylphthalat. Ebenso kann z.B. eine
Verbindung mit zwei oder mehr Epoxygruppen verwendet werden (im Fall der
Verwendung von epoxidhaltigen Oberflächengruppen), z.B. Bisphenol A -
diglycidylether oder auch ein (oligomeres) Vorkondensat eines

epoxidgruppenhaltigen hydrolysierbaren Silans wie Glycidoxypropyltrimethoxysilan.

- Der Anteil an organischen Komponenten in den erfindungsgemäß verwendeten Beschichtungssolen beträgt vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, z.B. 4 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt. Für Schichten mit hoher Brechzahl kann er z.B. 5 Gew.-%, für Schichten mit niedriger Brechzahl z.B. 15 Gew.-% betragen. Bevorzugt werden aber keine derartigen organischen Komponenten eingesetzt.
- Das erfindungsgemäß verwendete Beschichtungssol hat vorzugsweise einen pH-Wert ≥ 3 , besonders bevorzugt ≥ 4 . Im allgemeinen liegt der pH im Neutralbereich bis etwa 8, vorzugsweise bis etwa 7,5.
- Gegebenenfalls können dem Beschichtungssol auch weitere, für Folienbeschichtungen übliche Additive zugesetzt werden. Beispiele sind thermische oder photochemische Vernetzungsinitiatoren, Sensibilisierungsmittel, Netz Hilfsmittel, Haftvermittler, Verlaufmittel, Antioxidationsmittel, Stabilisatoren, Vernetzungsmittel, Metallkolloide, z.B. als Träger optischer Funktionen. Neben den später erläuterten, gegebenenfalls einzusetzenden thermischen oder photochemischen Vernetzungsinitiatoren enthält das Beschichtungssol aber keine weiteren Komponenten, d.h. das Beschichtungssol bzw. die Beschichtungszusammensetzung besteht bevorzugt aus den nanoskaligen Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen, dem oder den Lösungsmitteln und gegebenenfalls einem oder mehreren thermischen oder photochemischen Vernetzungsinitiatoren.

Folien sind im Gegensatz zu sonstigen starren Substraten flexibel und erfordern daher spezielle Beschichtungstechniken und -zusammensetzungen. Bei der zu beschichtenden Kunststoffolie kann es sich um eine herkömmliche, in der Technik gebräuchliche Folie handeln, bevorzugt eine Folie von begrenzter Länge. Spezielle Beispiele sind Folien aus Polyethylen, z.B. HDPE oder LDPE, Polypropylen, Cellulosetriacetat (TAC), Polyisobutylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid,

Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluorethylen, Polychlortrifluorethylen, Polyamid, Poly(meth)acrylate, Polyethylenterephthalat, Polycarbonat, regenerierte Cellulose, Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosetriacetat, Celluloseacetatbutyrat oder Kautschuk-Hydrochlorid. Die Kunststoffolie ist vorzugsweise transparent.

- 5 Natürlich können auch Verbundfolien, z.B. aus den oben genannten Materialien, eingesetzt werden.

Die Kunststoffolie kann vorbehandelt sein. Sie kann z.B. vor der erfindungsgemäßen Beschichtung einer Coronabehandlung unterzogen werden
10 oder mit einer Vorbeschichtung, z.B. zur Haftvermittlung, einem Hardcoat und/oder einer Antiglare-Beschichtung, versehen werden.

- In Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Beschichtungssol mit einem Folienbeschichtungsverfahren auf die Kunststoffolie aufgebracht, um diese (auf einer Seite) ganz oder teilweise zu beschichten. Die Beschichtung erfolgt an
15 einzelnen Folienstücken oder bevorzugt in einem kontinuierlichen Beschichtungsverfahren. Als Beschichtungsverfahren eignen sich die herkömmlichen und dem Fachmann bekannten Folienbeschichtungsverfahren. Beispiele hierfür sind Messer-Gießen (Rakelmesser-Streichverfahren), Beschichten mit Schlitzdüse, Kiss-Coating mit Spiralschaber, Meniskus-
20 Beschichten, Walzenbeschichten oder Umkehrwalzenbeschichten (Reverse-Roll-Coating).

- Für das erfindungsgemäße Verfahren hat sich das Umkehrwalzenbeschichten als besonders geeignet erwiesen. Bei diesem Verfahren wird das Beschichtungssol
25 von einer Tauchwalze aufgenommen und über einen Meniskus-Beschichtungsschritt über eine Transferwalze auf eine Druckwalze (Masterwalze) übertragen. Bei geeigneter hoher Präzision der Walzen und der Antriebe ist der Spalt zwischen beiden Walzen hinreichend konstant. Der auf der Druckwalze befindliche Nassfilm wird dann gewöhnlich vollständig auf die Substratfolie
30 abgelegt. Dadurch wird die auf der Folie abgeschiedene Nassfilmdicke von möglichen Dickenschwankungen der Folie unabhängig. Durch Einsatz des Umkehrwalzenverfahrens lassen sich überraschenderweise besonders präzise und gleichmäßige Interferenz-Mehrschichtsysteme auf Kunststoffolien aufbringen,

so dass der Einsatz dieses Verfahrens eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellt.

5 Vor dem Aufbringen auf die Folie kann das Beschichtungssol zum Beispiel durch Zugabe von Lösungsmittel auf eine geeignete Viskosität bzw. auf einen geeigneten Feststoffgehalt eingestellt werden. Hierbei werden insbesondere die vorstehend aufgeführten hochverdünnten Beschichtungssole hergestellt. Nach dem Auftrag kann gegebenenfalls ein Trocknungsschritt erfolgen, insbesondere wenn die Vernetzung nicht über eine Wärmebehandlung durchgeführt wird.

10

In Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt eine Verfestigung des in a) aufgetragenen Beschichtungssols, z. B. durch Verdampfung des Lösungsmittels und/oder durch Vernetzung der polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Oberflächengruppen der nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen (gegebenenfalls über die polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Gruppen der zusätzlich eingesetzten monomeren oder oligomeren Spezies). Die Vernetzung kann mittels üblicher Polymerisations- und/oder Polykondensationsreaktionen auf die dem Fachmann geläufige Art und Weise durchgeführt werden.

20

Beispiele für geeignete Vernetzungsmethoden sind die thermische und photochemische (z.B. mit UV-Strahlung) Vernetzung, die Elektronenstrahl-Härtung, Laserhärtung oder Raumtemperaturhärtung. Gegebenenfalls erfolgt die Vernetzung in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators bzw. Starters (Initiators), der dem Beschichtungssol spätestens unmittelbar vor Auftrag auf die Folie zugesetzt wird.

25

Als Initiator/Initiatorsysteme kommen alle geläufigen und dem Fachmann bekannten Starter/Startsysteme in Frage, einschließlich radikalischer Photostarter, radikalischer Thermostarter, kationischer Photostarter, kationischer Thermostarter und beliebiger Kombinationen derselben.

30

Konkrete Beispiele für einsetzbare radikalische Photostarter sind Irgacure[®] 184

(1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure[®] 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure[®]-Typ; Darocur[®] 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck); Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon,
5 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropyl-thioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzildimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberone.

Beispiele für radikalische Thermostarter sind u.a. organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Alkylperoxiden, Perketalen,
10 Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden sowie Azo-Verbindungen. Als konkrete Beispiele wären hier insbesondere Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril zu nennen. Bei Vorliegen von Epoxygruppen für die Vernetzung können amingruppenhaltige Verbindungen als Thermostarter eingesetzt werden. Ein Beispiel ist Aminopropyltrimethoxysilan.

15

Ein Beispiel für einen kationischen Photostarter ist Cyracure[®] UVI-6974, während ein bevorzugter kationischer Thermostarter 1-Methylimidazol ist.

Diese Starter können in den üblichen, dem Fachmann bekannten Mengen, z.B. 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamt-
20 Feststoffgehalt des Beschichtungssols eingesetzt werden. Selbstverständlich kann je nach Fall unter Umständen ganz auf den Starter verzichtet werden.

Die Vernetzung in Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt vorzugsweise thermisch oder durch Bestrahlung (insbesondere mit UV-Licht). Es
25 können herkömmliche Lichtquellen für eine Photopolymerisation verwendet werden, insbesondere UV-Licht emittierende Quellen, z.B. Quecksilberdampflampen, Xenonlampen und Laserlicht. Bei Vernetzung über eine Wärmebehandlung hängt der geeignete Temperaturbereich naturgemäß insbesondere von den vorliegenden polymerisierbaren und/oder
30 polykondensierbaren Oberflächengruppen der nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen, den gegebenenfalls eingesetzten Initiatoren, dem Verdünnungsgrad und der Dauer der Behandlung ab.

- In der Regel erfolgt die Wärmebehandlung zur Vernetzung b) und d) in einem Temperaturbereich von 20 bis 130°C, bevorzugt 80 bis 120°C, insbesondere 100 bis 120°C. Die Dauer der Behandlung kann z.B. 30 Sekunden bis 5 Minuten, bevorzugt 1 bis 2 Minuten, betragen. Die Schritte b) und d) werden so ausgeführt, dass über die polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Oberflächengruppen zumindest teilweise eine Vernetzung erfolgt ist, es können auch im wesentlichen alle polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Oberflächengruppen für die Vernetzung bei diesem Schritt abreagieren.
- 5
- 10 Bei der Wärmebehandlung können vor, während oder nach der Vernetzung, in der Regel gleichzeitig mit der Vernetzung, weitere flüchtige Bestandteile, insbesondere das Lösungsmittel, aus der Beschichtungszusammensetzung verdampfen. Sofern zur Vernetzung keine Wärmebehandlung durchgeführt wird, kann eine Wärmebehandlung (zur Trocknung) im Anschluss an die Vernetzung
- 15 ausgeführt werden.

- Die Auftragsmenge der Beschichtungszusammensetzung wird in Abhängigkeit von der gewünschten Brechzahl und dem Anwendungsbereich im allgemeinen so gewählt wird, dass Trockenschichtdicken im Bereich von 50 bis 300 nm, vorzugsweise 100 bis 150 nm, erzielt werden.
- 20

- Auf die gebildete verfestigte Schicht werden gemäß den Schritten c) und d) und gegebenenfalls e) in zu den Schritten a) und b) analoger Weise eine oder mehrere weitere Schichten aufgebracht, bis der gewünschte Schichtverbund erhalten wird.
- 25 Bei der letzten (obersten) Schicht ist eine separate Vernetzungsstufe gemäß b) bzw. d) nicht mehr unbedingt erforderlich, sondern diese kann, falls gewünscht, direkt gemeinsam mit der abschließenden Wärmebehandlungsstufe f) zur Nachbehandlung des Schichtverbunds erfolgen.
- 30 In der Stufe f) erfolgt eine Wärmebehandlung des Schichtverbunds. Die Wärmebehandlung hängt naturgemäß von der Folie und der Zusammensetzung der Schichten ab. In der Regel erfolgt die abschließende Wärmebehandlung aber bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 200°C, vorzugsweise 80 bis 200°C,

besonders bevorzugt 100 bis 160°C und insbesondere 110 bis 130°C. Die Dauer der Wärmebehandlung beträgt beispielsweise 10 Minuten bis 24 h, bevorzugt 3 Minuten bis 1 h. Es werden Interferenz-Mehrschichtsysteme auf Kunststoffolie ohne Rissbildung oder andere Defekte erhalten.

5

Die abschließende Wärmebehandlung des Schichtverbunds kann in den Schichten bzw. dem Schichtverbund z.B. zu einer weitgehenden Vervollständigung der organischen Vernetzung führen oder gegebenenfalls noch vorhandene Lösungsmittelreste entfernen. Bei der Wärmebehandlung kann es auch zu Kondensationsreaktionen zwischen den auf der Oberfläche der Feststoffteilchen noch befindlichen reaktiven Gruppen (z.B. (Si)-OH-Gruppen auf SiO₂-Teilchen) kommen, so dass die Feststoffteilchen in den Schichten neben den oben erläuterten organischen Vernetzungen über anorganische Kondensationsreaktionen miteinander verknüpft werden.

10

15

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht die Möglichkeit, die Beschichtungszusammensetzungen so auszuwählen, dass bei der fertigen Kunststoffolie mit Interferenz-Mehrschichtsystem im Bereich zwischen 400 nm und 650 nm Wellenlänge Restreflexwerte unter 0,5 % und bei 550 nm Wellenlänge Restreflexwerte unter 0,3 % erzielt werden.

20

Je nach Endanwendung können sich weitere Behandlungsschritte anschließen.

Die beschichtete Folie kann z.B. auf der Seite, die der Seite mit dem Mehrschichtsystem gegenüberliegt, mit einer Klebschicht und gegebenenfalls einer Deckschicht versehen werden. Die Klebschicht kann z.B. zum Auflaminieren auf ein Substrat dienen. Eine Endlosfolie kann zurechtgeschnitten werden, um zu einer für die Endanwendung geeigneten Abmessung zu gelangen.

25

Die erfindungsgemäße Kunststoffolie mit darauf aufgebrachtem Interferenz-Mehrschichtsystem eignet sich insbesondere als optische Laminierfolie für Glas- und Kunststoffsubstrate. Dementsprechend ist Gegenstand der Erfindung auch ein Verbundmaterial aus einer Folie, einer Lackschicht oder einem insbesondere starren Substrat, das vorzugsweise aus Glas oder Kunststoff besteht und

30

vorzugsweise transparent ist, auf das die erfindungsgemäße Kunststoffolie auflaminiert ist.

- 5 Geeignete Laminierungsverfahren sind dem Fachmann bekannt und es können alle üblichen Laminierungsverfahren angewandt werden. Beispielsweise erfolgt die Verbindung über eine Klebschicht, die auf der Folie, dem Substrat oder beiden aufgetragen werden kann. Bei Bedarf kann auch auf der Rückseite des Substrats eine Interferenzschicht aufgebracht werden.
- 10 Die erfindungsgemäß hergestellten Kunststoffolien mit Interferenz-Mehrschichtsystem oder die entsprechenden Verbundmaterialien eignen sich z.B. als Antireflexsysteme, insbesondere zur Entspiegelung, als Reflexionssysteme, Reflexfilter, Farbfilter für Beleuchtungs- oder für dekorative Zwecke.
- 15 Konkrete Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäß hergestellten Kunststoffolien mit Interferenz-Mehrschichtsystem und die entsprechenden Verbundmaterialien sind z.B.
- Antireflexsysteme bzw. -beschichtungen für das sichtbare Licht im Bereich
20 Architektur, z.B. Scheiben bzw. Fenster in Bauwerken, für Vitrinen- und Bilderverglasung, für Gewächshäuser, für Scheiben im Inneren von Fahrzeugen, z.B. Automobilen, LKW, Motorrädern, Schiffen und Flugzeugen;
oder für Geräte mit Anzeigeelement, z.B. Computerbildschirme,
25 Fernsehbildschirme oder Displays von Mobiltelefonen;
 - beschichtete Folien als Rollo mit optischer bzw. dekorativer Wirkung,
 - NIR-Reflexfilter (NIR = Nahes Infrarot),
 - Entspiegelungen (NIR, Vis), z.B. für photovoltaische und andere optische
Anwendungen (Solarzellen, Solarkollektoren),
 - 30 - Farbfilter zur Beleuchtung oder für dekorative Zwecke,
 - IR-Reflexionsschicht für Brand- und Hitzeschutzanwendungen,
 - optische Folien, wie z.B. Polarisationsfolien, Retarderfolien.
 - Effektbeschichtung auf lackierten Oberflächen,

- UV-Reflexfolien und
- Laserspiegel.

5 Beispiel: Herstellung einer 3-fach Entspiegelungsschicht

1 Synthese der Beschichtungssole

Die Antireflex-Beschichtungssole M, H, L (M: Sol für Schicht mit mittlerer
10 Brechzahl, H: Sol für Schicht mit hoher Brechzahl, L: Sol für Schicht mit niedriger
Brechzahl) wurden aus drei Grundsolen (H, Lr, Lo) hergestellt.

1.1. Synthese der Grundsole (Raumtemperatur)

15 a) Grundsol H

Zu einer Mischung von 400 g 2-Propanol und 400 g 1-Butanol wurden 12,12 g HCl
(16,9 gew.-%ig) gegeben. Zum Lösungsmittelgemisch wurden unter Rühren
79,61 g Titanisopropylat gegeben. Nach 24 h Rühren ist die Synthese
abgeschlossen.

20

b) Grundsol Lr

105,15 g Tetraethoxysilan wurden in 60 g Ethanol gelöst. Daneben wurde eine
Lösung aus 41,5 g HCl (0,69 gew.-%ig) und 60 g Ethanol hergestellt und der
Tetraethoxysilan-Ethanol-Mischung unter Rühren zugefügt. Nach einer
25 Reaktionszeit von 2 h wurde das Sol mit 500 g 2-Propanol und 500 g 1-Butanol
verdünnt.

c) Grundsol Lo

360,8 g Tetramethoxysilan wurden in 319,2 g Ethanol gelöst. Daneben wurde eine
30 Lösung aus 6,9 g HCl (37 gew.-%ig), 362,5 g Wasser und 319,2 g Butanol
hergestellt. Diese wurde der Tetramethoxysilan-Ethanol-Mischung unter Rühren
zugefügt. Nach 2 h Rühren ist die Synthese abgeschlossen.

1.2. Herstellung der Beschichtungssole (ca. 1 l Sol)

a) Sol M

76,8 g des Grundsols Lr wurden mit 419,2 g Grundsol H gemischt. Zu dieser
5 Mischung wurden 2,976 g 1,4-Cyclohexandimethanoldiglycidylether (CHMG) unter
Rühren zugetropft. Das Sol wurde mit 321,6 g 1-Butanol verdünnt.

b) Sol H

Zu 480 g Grundsol H wurden 1,2 g 1,4-Cyclohexandimethanoldiglycidylether
10 (CHMO) unter Rühren tropfenweise zugefügt. Das Sol wurde mit 321,6 g
1-Butanol verdünnt.

c) Sol L

201,6 g Grundsol Lo wurden mit 624 g 1-Butanol verdünnt. Zu dieser Mischung
15 wurden 1,44 g vorhydrolysiertes Glycidylxypropyltrimethoxysilan (Hydrolyse mit
0,1 n HCl (0,5 Mol/Mol OR) gegeben, anschließend wurde das Lösungsmittel
abrotiert. Zu dieser Mischung wurden noch 0,072 g Aminopropyltrimethoxysilan als
Thermostarter zugegeben.

20

2. Beschichtung der Kunststoffolie

Als Kunststoffolie wurde eine TAC-Folie mit einer Dicke von 50 µm und
Hardcoating verwendet. Die vorstehend aufgeführten Beschichtungssole M, H und
25 L wurden nacheinander mit Hilfe einer Umkehrwalzen-Beschichtungsanlage (Typ
BA 12300, Werner Mathis AG, Schweiz) auf die Kunststoffolie aufgebracht. Die
Folienspannung betrug für alle 3 Beschichtungen 60 N. Die Vorvernetzung aller
drei aufgetragenen Beschichtungen erfolgte über einen Zeitraum von 2 Minuten
bei einer Ofentemperatur von 120°C. Zur Nachbehandlung wurde der
30 aufgetragene Schichtverbund als Rolle in einem vorgeheizten Ofen 30 min bei
120°C behandelt, entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Es ergab sich
ein fehlerfreies Interferenz-Mehrschichtsystem auf der Kunststoffolie mit dem
gewünschten Interferenzverhalten.

Für den Auftrag der 3 Schichten wurden folgende Beschichtungsparameter für den Umkehrwalzenbeschichter eingestellt:

Sol	Walze	Drehung	Geschw. (m/min)	Spalt (μm)
M	Tauchwalze	links	1,0	
	Transferwalze	links	1,0	zwischen Tauch- u. Transferwalze = 100
	Masterwalze	rechts	1,0	zwischen Tauch- u. Transferwalze = 100
H	Tauchwalze	links	1,0	
	Transferwalze	links	1,0	zwischen Tauch- u. Transferwalze = 150
	Masterwalze	rechts	1,0	zwischen Tauch- u. Transferwalze = 100
L	Tauchwalze	links	1,0	
	Transferwalze	links	1,0	zwischen Tauch- u. Transferwalze = 100
	Masterwalze	rechts	1,0	zwischen Tauch- u. Transferwalze = 100

Patentansprüche:

- 1) Kunststoffolie mit einem darauf aufgebracht Interferenz-
Mehrschichtsystem umfassend mindestens zwei Schichten, die jeweils erhältlich
5 sind durch Verfestigung und/oder Wärmebehandlung einer
Beschichtungszusammensetzung, die nanoskalige anorganische Feststoffteilchen
mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen
Oberflächengruppen enthält, unter Bildung einer über die polymerisierbaren
und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen vernetzten
10 Schicht.
- 2) Kunststoffolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
mindestens zwei Schichten unterschiedliche Brechungsindices aufweisen.
- 15 3) Kunststoffolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die
Beschichtungszusammensetzung ein Sol ist.
- 4) Kunststoffolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Feststoffteilchen SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2
20 und/oder Ta_2O_5 enthalten oder daraus bestehen.
- 5) Kunststoffolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, dass die polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren
Oberflächengruppen ausgewählt sind aus organischen Resten, die über eine
25 Acyl-, Methacryl-, Vinyl-, Allyl- oder Epoxygruppe verfügen.
- 6) Verbundmaterial umfassend ein Substrat, insbesondere ein Glas- oder
Kunststoffsubstrat, eine Folie oder eine Lackschicht, und eine darauf auflaminierte
Kunststoffolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.
30
- 7) Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffolie mit Interferenz-
Mehrschichtsystem nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, das folgende
Stufen umfasst:

- a) Aufbringen eines Beschichtungssols, das nanoskalige anorganische Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen enthält, auf die Kunststoffolie,
- b) Verfestigung des in a) aufgetragenen Beschichtungssols, gegebenenfalls unter Vernetzung der polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen der Feststoffteilchen unter Bildung einer zumindest teilweise organisch vernetzten Schicht,
- 5 c) Aufbringen eines weiteren Beschichtungssols, das nanoskalige anorganische Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen enthält, auf die in b) verfestigte Schicht,
- 10 d) Verfestigung des in c) aufgetragenen Beschichtungssols, gegebenenfalls unter Vernetzung der polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen der Feststoffteilchen, unter Bildung einer weiteren verfestigten Schicht,
- 15 e) gegebenenfalls ein- oder mehrmaliges Wiederholen der Schritte c) und d) unter Bildung weiterer verfestigter Schichten, und
- f) Wärmebehandlung und/oder Bestrahlung des entstandenen Schichtverbunds, wobei dieser Schritt zusammen mit dem Schritt d) für die oberste Schicht ausgeführt werden kann.
- 20
- 8) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass ein Beschichtungssol mit einem Gesamtfeststoffgehalt von nicht mehr als 40 Gew.-%, aufgebracht wird.
- 25
- 9) Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung f) des Schichtverbunds bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 200°C, vorzugsweise 80 bis 200°C, durchgeführt wird.
- 30
- 10) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten durch Umkehrwalzenbeschichtung aufgebracht werden.

11) Verwendung einer Kunststoffolie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines Verbundmaterials nach Anspruch 6 als Antireflexsystem, Reflexsystem, Reflexfilter, Farbfilter, Lichtverstärker, Polarisationsfilter, Retarderfolien oder als Effektbeschichtung auf lackierten Oberflächen.

5

12) Verwendung nach Anspruch 11 als Antireflexsystem, Reflexfilter, Farbfilter oder Lichtverstärker in Computerbildschirmen, Displaygläsern und Linsen von Mobiltelefonen, Architekturglas und Automobilfensterscheiben.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/02676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B7/02 B32B27/00 C08J7/06 G02B1/11

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 7 B32B C08J G02B

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)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 976 297 A (NAKAMURA NORINAGA ET AL) 2 November 1999 (1999-11-02) column 1, line 11-23 figures 21,22 column 39, line 45 -column 40, line 44 column 51, line 16-35; examples C1-C7	1-6,11, 12
X	US 5 935 717 A (TAKAHASHI KEN ET AL) 10 August 1999 (1999-08-10) column 5, line 6 -column 7, line 7 figure 1 claims 1,4,7,9	1-4,6-9, 11,12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *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)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *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
- *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
- *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.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 2003

Date of mailing of the international search report

14/07/2003

Name and mailing address of the ISA
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

Authorized officer

Stabel, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 03/02676

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 12, 25 December 1997 (1997-12-25) & JP 09 222504 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 26 August 1997 (1997-08-26) abstract -----	1-6, 11, 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 03/02676

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date				
US 5976297	A	02-11-1999	JP 3332605 B2	07-10-2002			
			JP 7225302 A	22-08-1995			
			JP 8101302 A	16-04-1996			
			JP 3329958 B2	30-09-2002			
			JP 8118557 A	14-05-1996			
			US 6335832 B1	01-01-2002			
			US 2002051295 A1	02-05-2002			
			CA 2137207 A1	03-06-1995			
			CA 2259048 A1	03-06-1995			
			CA 2306285 A1	03-06-1995			
			CA 2412189 A1	03-06-1995			
			DE 69430469 D1	29-05-2002			
			DE 69430469 T2	19-12-2002			
			EP 1160079 A2	05-12-2001			
			EP 1160080 A2	05-12-2001			
			EP 0656258 A2	07-06-1995			
			KR 179061 B1	15-05-1999			
			US 5747152 A	05-05-1998			
			US 5935717	A	10-08-1999	JP 2999718 B2	17-01-2000
						JP 10016119 A	20-01-1998
JP 10076597 A	24-03-1998						
JP 09222504	A	26-08-1997	NONE				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/02676

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B32B7/02 B32B27/00 C08J7/06 G02B1/11		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B32B C08J G02B		
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) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 976 297 A (NAKAMURA NORINAGA ET AL) 2. November 1999 (1999-11-02) Spalte 1, Zeile 11-23 Abbildungen 21,22 Spalte 39, Zeile 45 -Spalte 40, Zeile 44 Spalte 51, Zeile 16-35; Beispiele C1-C7 ---	1-6,11, 12
X	US 5 935 717 A (TAKAHASHI KEN ET AL) 10. August 1999 (1999-08-10) Spalte 5, Zeile 6 -Spalte 7, Zeile 7 Abbildung 1 Ansprüche 1,4,7,9 --- -/--	1-4,6-9, 11,12
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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 naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 2. Juli 2003		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 14/07/2003
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 Stabel, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 12, 25. Dezember 1997 (1997-12-25) & JP 09 222504 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 26. August 1997 (1997-08-26) Zusammenfassung -----	1-6, 11, 12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02676

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5976297	A	02-11-1999	JP 3332605 B2 07-10-2002
			JP 7225302 A 22-08-1995
			JP 8101302 A 16-04-1996
			JP 3329958 B2 30-09-2002
			JP 8118557 A 14-05-1996
			US 6335832 B1 01-01-2002
			US 2002051295 A1 02-05-2002
			CA 2137207 A1 03-06-1995
			CA 2259048 A1 03-06-1995
			CA 2306285 A1 03-06-1995
			CA 2412189 A1 03-06-1995
			DE 69430469 D1 29-05-2002
			DE 69430469 T2 19-12-2002
			EP 1160079 A2 05-12-2001
			EP 1160080 A2 05-12-2001
			EP 0656258 A2 07-06-1995
			KR 179061 B1 15-05-1999
			US 5747152 A 05-05-1998
US 5935717	A	10-08-1999	JP 2999718 B2 17-01-2000
			JP 10016119 A 20-01-1998
			JP 10076597 A 24-03-1998
JP 09222504	A	26-08-1997	KEINE