



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 10 021 T2** 2004.05.27

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 084 178 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 10 021.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/09308**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 920 145.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/057185**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.04.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **11.11.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.03.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **30.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.05.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08K 3/00**
C08J 7/04

(30) Unionspriorität:
71968 04.05.1998 US

(73) Patentinhaber:
**3M Innovative Properties Co., Saint Paul, Minn.,
US**

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

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

(72) Erfinder:
**HUANG, J., Tzu-Li, Saint Paul, US; KO, H., John,
Saint Paul, US; ZHU, Dong-Wei, Saint Paul, US;
FONG, C., Bettie, Saint Paul, US**

(54) Bezeichnung: **GEMUSTERTER GEGENSTAND MIT ABWECHSELNDEN HYDROPHILEN UND HYDROPHOBEN
OBERFLÄCHENREGIONEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Gegenstände mit Mustern von abwechselnden hydrophilen und hydrophoben Bereichen auf der Oberfläche und Verfahren zur Herstellung derselben.

[0002] Antitau-Beschichtungen weisen typischerweise hydrophile Oberflächen auf, die die Wassertröpfchen zu einer dünnen Schicht über die Oberfläche der Beschichtungen verteilen. Antitau-Beschichtungen besitzen eine Vielzahl von Anwendungen, wie auf Glas- oder Kunststoffoberflächen in Gewächshäusern oder in Hallenbädern, und sind besonders auf Verkehrszeichen brauchbar, die retroreflektierendes Bahnenmaterial einsetzen.

[0003] Retroreflektierendes Bahnenmaterial besitzt die Fähigkeit, einen wesentlichen Teil des einfallenden Lichts in die Richtung zurückzulenken, aus der das Licht stammt. Diese einzigartige Fähigkeit hat retroreflektierende Bahnenmaterialien in Verkehrszeichen allgemein üblich gemacht. Das Licht aus den Kraftfahrzeugscheinwerfern wird vom Bahnenmaterial retroreflektiert und zeigt den Fahrzeuglenkern die Information auf dem Zeichen an.

[0004] Die Lichtübertragung zu und von einem retroreflektierenden Verkehrszeichen kann durch Wassertröpfchen auf der Oberfläche des Verkehrszeichens behindert werden. Eine hervorstechende Niederschlagsform, die die Lichtübertragung beeinflusst, ist die Taubildung, die besonders problematisch sein kann, da sie überwiegend zur Nachtzeit auftritt, wenn die retroreflektierenden Bahnenmaterialien in Betrieb sind. Wassertröpfchen auf Verkehrszeichen können den Weg des einfallenden und retroreflektierten Lichts erheblich verändern. Dies kann bewirken, dass die Information auf dem Zeichen den Fahrzeuglenkern zum Lesen schwerer übermittelt wird. Somit verstärkt die Beseitigung oder Verminderung von kleinen gepelerten Wassertröpfchen auf der Oberfläche eines Zeichens die Retroreflexion und Lesbarkeit durch Verminderung des Ausmaßes, zu dem das einfallende Licht durch die Wassertröpfchen auf der Oberfläche eines Zeichens gestreut oder anderweitig fehlgeleitet wird.

[0005] Um die Wassertröpfchenbildung unter Feuchtigkeitsbedingungen zu behindern, wurden auf die Zeichen Beschichtungen zur gleichmäßigen Verteilung des Wassers über die Beschichtung aufgebracht. Wasserverteilende Beschichtungen schließen typischerweise anorganische Teilchen ein und können auch ein organisches Bindemittel einschließen. Beispielsweise offenbart die U.S.-Patentschrift Nr. 4,576,864 von Krautter et al. eine wasserverteilende Schicht, die aus kolloidalen Teilchen eines Metall- oder Siliciumoxids zusammengesetzt ist, in der die wasserverteilende Schicht über einen Klebstoff an ein Kunststoffsubstrat geklebt ist; die U.S.-Patentschriften Nrn. 4,478,909 von Taniguchi et al. und 5,134,021 von Hosono et al. offenbaren eine Antibeschlag-Beschichtung mit fein verteilten Siliciumdioxid-Teilchen, die in einer Matrix von Polyvinylalkohol und einer Organosiliciumalkoxyverbindung oder Hydrolysaten hiervon dispergiert sind; die U.S.-Patentschrift Nr. 4,409,285 von Swerdlow offenbart eine wasserverteilende Beschichtung, die ein Gemisch von großen und kleinen anorganischen Teilchen umfasst, die kolloidale Kieselsäure und/oder Aluminiumoxid umfassen; die U.S.-Patentschrift Nr. 4,481,254 von Fukushima et al. offenbart einen landwirtschaftlichen Kunststofffilm, der ein Olefinharz und ein amorphes hydratisiertes Aluminiumsilicatgel umfasst; die U.K.-Patentanmeldung GB 2 149 041 A von Imperial College of Science, Technology and Medicine, offenbart eine modifizierte hydrophobe Kunststoffoberfläche, an der eine Oxidationsbehandlung durchgeführt wurde und die eine Oberflächenschicht von kolloidalem Metalloxidhydrat aufweist; die japanische Patentschrift mit der Kokai-Veröffentlichungs-Nr. HEI-3-50288 von Yamagishi et al. offenbart eine Antibeschlag-Zusammensetzung, die ein Gemisch von positiv geladenen kolloidalen Kieselsäure- und Aluminiumoxidteilchen mit einem wasserlöslichen Aluminiumsalz und einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel umfasst; und die U.S.-Patentschriften Nrn. 5,073,404, 4,844,946 und 4,755,425 von Huang offenbaren ein retroreflektierendes Bahnenmaterial, das eine transparente Beschichtung aufweist, die kolloidale Kieselsäure und ein Polymer umfasst, das aus aliphatischen Polyurethanen, Polyvinylchloridcopolymeren und acrylischen Polymeren ausgewählt ist.

[0006] Weitere wasserverteilende Schichten sind bekannt, die keine anorganischen Teilchen erfordern. die U.S.-Patentschrift Nr. 5,244,935 von Oshibe et al. offenbart beispielsweise ein UV-härtbares Antibeschlag-Zusammensetzungsmittel, das ein Arcylat- oder Acrylamid-Blockcopolymer mit einem hydrophilen Polymersegment und einem hydrophoben Polymersegment, einer fotopolymerisierbaren Verbindung und einem Fotostarter umfasst. Die fotopolymerisierbare Verbindung besitzt die Formel $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CRHO})_n\text{OCCR}=\text{CH}_2$; wenn $n = 0$ bedeutet, zeigten sich keine Antibeschlag-Eigenschaften; wenn $n > 30$ bedeutet, war der resultierende Film schwach. Die U.S.-Patentschrift Nr. 5,315,825 von Nakai et al. offenbart einen Antibeschlagfilm, der aus einem transparenten synthetischen Harz mit Mikrokonkavitäten von höchstens 10 μm Tiefe und 20 μm Breite hergestellt ist.

[0007] Andere Forscher haben berichtet, dass Antibeschlageigenschaften an Glas- oder oberflächenaktivierten Kunststoffsubstrate durch Umsetzung der Substratoberflächen mit Silanoloder Siloxan-funktionalisierten Polymeren oder Fluorpolymeren verliehen werden können. Die europäische Patentanmeldung Nr. 0 620 255 A1 von Luckey, Ltd., beschreibt, dass Antibeschlag-Beschichtungen aus Gemischen von einem Epoxy-funktionalisierten Organosiloxan, einem Amino-funktionalisierten Organosiloxan, einem hydrophilen Methacrylatmono-

mer und einem Härtungskatalysator hergestellt werden können. Die U.S.-Patentschrift Nr. 5,270,080 von Mino et al. offenbart Antibeschlag-Zusammensetzungen, die aus Silanol-funktionalisierten Fluorpolymeren bestehen. Die europäischen Patentanmeldungen Nrn. 0 491 251 A1 und 0 492 575 A2 von Matsuhita Electric Industrial Co. beschreiben wasserabstoßende, öl-abstoßende Antibeschlagfilme, die aus Siloxy-funktionalisierten hydrophoben Verbindungen hergestellt sind. Diese Referenzen berichten, dass Kunststoffoberflächen gegenüber Hydroxylgruppen reaktiv oder durch Coronabehandlung der Oberfläche hydrophil gemacht werden können.

[0008] Weitere Techniken haben heterogene Oberflächen ergeben. Die U.S.-Patentschrift Nr. 4,636,420 von Ricken offenbart eine wasserbenetzbare Beschichtung, die aus einem Gemisch von kolloidalem Acrylharz und kolloidaler Kieselsäure hergestellt ist, die beim Härten ein Craquele-Muster aufweist und somit Kanäle in der Oberfläche bereitstellt, die zum Aufbrechen der Wassertröpfchen neigen. Die japanische Kokai-Patentveröffentlichung 59-176 329 von Mitsubishi Monsanto Kasei Vinyl K. K. offenbart transparente geformte Materialien mit gemusterten Oberflächen von hydrophilen und hydrophoben Bereichen. In den Beispielen wird ein gemustertes hydrophobes Material auf einen hydrophilen Film aufgedruckt.

[0009] Bei einer ersten Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung einen Gegenstand mit einer gemusterten Oberfläche bereit, in der der Gegenstand ein Polymer mit anorganischen Oxidteilchen, die überall in dem Polymer dispergiert sind, umfasst. Die gemusterte Oberfläche dieses Gegenstands weist abwechselnde Bereiche relativ hoher und niedriger Konzentrationen von anorganischen Oxidteilchen auf der Oberfläche auf. Die Bereiche, die relativ eine höhere Konzentration an oberflächlichen anorganischen Oxidteilchen aufweisen, sind hydrophil, während die Bereiche, die auf der Oberfläche relativ wenige oder keine anorganischen Oxidteilchen aufweisen, hydrophob sind. Bei einer weiteren Ausführungsform umfasst die Erfindung abwechselnde hydrophile und hydrophobe Oberflächenbereiche, wobei der hydrophile Oberflächenbereich anorganische Oxidteilchen aufweist, die gegenüber der Atmosphäre exponiert sind, und wobei der hydrophobe Oberflächenbereich im wesentlichen ohne anorganische Oxidteilchen vorliegt. Bei wieder einer anderen Ausführungsform stellt die Erfindung einen Gegenstand mit Tau- und/oder Frostbeständigkeit bereit, wobei der Gegenstand eine gemusterte hydrophobe/hydrophile Oberfläche aufweist, in der die hydrophoben Oberflächenbereiche schmal genug sind, um das Wachstum von Tautröpfchen und/oder die Bildung von Eis zu hemmen.

[0010] Die Erfindung stellt ferner Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands bereit, der eine gemusterte Oberfläche aufweist, die hydrophobe und hydrophile Bereiche enthält. Bei einem Verfahren wird ein Beschichtungsgemisch von anorganischen Oxidteilchen in einer polymeren Vorläuferzusammensetzung auf einen Grundfilm aufgebracht, der eine gerillte Oberfläche aufweist. Das Beschichtungsgemisch wird nur in den Rillen abgelagert und bedeckt nicht die gesamte Oberfläche. Bei einer bevorzugten Ausfüllungsform wird die gesamte Oberfläche anschließend mit einer Behandlung behandelt, die das Polymer entfernt, wie Corona- oder Sauerstoffplasma-Behandlung, um die anorganischen Oxidteilchen zu exponieren und somit eine hydrophile/hydrophobe gemusterte Oberfläche zu bilden, in der die Oberfläche des Beschichtungsgemisches hydrophil ist und die unbeschichteten oberen Flächen der Rillen hydrophob bleiben.

[0011] Bei einem weiteren Verfahren werden die anorganischen Oxidteilchen in einer Polymermatrix dispergiert, die zu einem Gegenstand, typischerweise einem Flächengebilde oder eine Beschichtung, geformt wird. Anschließend wird eine Maske, wie eine Abdeckung, so über den Gegenstand gelegt, dass die Maske ausgewählte Bereiche der Oberfläche schützt, während die ungeschützten Bereiche der Oberfläche der Behandlung ausgesetzt werden. Sodann wird die Oberfläche einer Behandlung ausgesetzt, die die Polymermatrix unter Exposition der Oxidteilchen in der ungeschützten Bereich selektiv entfernt. Der Bereich, der durch die Abdeckung geschützt ist, behält die hydrophobe polymere Oberfläche bei. Somit erzeugt dieses Verfahren eine gemusterte Oberfläche, die mit dem Muster der Abdeckung übereinstimmt.

[0012] Verschiedene Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verfahren und Produkte bieten zahlreiche Vorteile und Anwendungen. Bei bevorzugten Ausführungsformen ist der erfinderische Gegenstand Tau- und/oder Frost-resistent. Dies bedeutet, dass die Gegenstände die Neigung zur Tau- oder Eisbildung vermindern. Bei bevorzugten Ausführungsformen, wobei der Gegenstand beispielsweise eine Beschichtung ist, zeigt das beschichtete Substrat relativ zu dem unbeschichteten Substrat eine verminderte Neigung zum Beschlagen oder Vereisen. Unter Taubedingungen wird Feuchtigkeit aus der Luft auf die hydrophilen Bereiche der gemusterten Oberfläche angezogen, während die hydrophoben Bereiche klar von Kondensation bleiben. Unter Frostbedingungen können die hydrophoben Bereiche der gemusterten Oberfläche relativ eisfrei bleiben und somit die Lichtübertragung unter verminderter Beugung durch den Gegenstand ermöglichen und dazu neigen, die Eisbildung zwischen den hydrophilen Bereichen aufzubrechen. Unter Frostbedingungen können, wo der erfinderische Gegenstand über einem retroreflektierenden Substrat angeordnet ist, die hydrophilen Bereiche die Neigung zum Überfrieren aufweisen, allerdings verbleiben die hydrophoben Bereiche relativ eisfrei und ermöglichen eine Retroreflexion des einfallenden Lichts zur Quelle.

[0013] Die erfinderischen Gegenstände können auch optische Eigenschaften, wie Transparenz, Wirtschaftlichkeit, Abriebfestigkeit und Haltbarkeit, einschließlich Beständigkeit gegenüber Wasserschäden und Pilzen, bieten. Somit ist die Erfindung bei Verwendung auf retroreflektierende Zeichen, Retroreflektoren in Straßenbe-

lagmarkierungen, Gesichtsfeldern, wie in chirurgischen Schutzbrillen oder Tauchermasken, und Fenstern zweckmäßig. Die Gegenstände können leicht sein und können ein darunter liegendes Substrat schützen. Erfindungsgemäße Gegenstände, die fluorpolymere Matrices verwenden, können auch Antigraffiti-Eigenschaften, Öl- und Fleckfestigkeit bieten und können relativ leicht und wirtschaftlich gereinigt werden.

[0014] Die erfindungsgemäßen Verfahren erlauben es, dass die Oberfläche äußerst geregelt und kontrolliert modifiziert und auf eine für einen bestimmten Endgebrauch erwünschte Weise geformt oder orientiert wird. Im Gegensatz zu herkömmlichen Druckverfahren verwenden die erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise einen gemusterten Oberflächenbereich, der nur einige Mikrometer (μm) breit ist. Bei bevorzugten Ausführungsformen stellt die Erfindung zweckmäßigerweise gemusterte Filme oder Beschichtungen bereit, die in einem einzigen Beschichtungsschritt aus der gleichen Zusammensetzung hergestellt werden können.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0015] **Fig. 1** ist eine Draufsicht auf einen Gegenstand, der abwechselnde hydrophile (gepunktet) und hydrophobe (weiße) Oberflächenbereiche aufweist und der von einer gerillten Oberfläche und mit einem anorganischen, oxidhaltigen Polymer, das in den Aussparungen der gerillten Oberfläche angeordnet ist, gebildet ist.

[0016] **Fig. 2** ist eine Querschnittsansicht des Gegenstands von **Fig. 1** entlang den Linien 2-2.

[0017] **Fig. 3** ist eine schematische Seitenansicht eines gerillten hydrophoben Films mit einem Rechteckwellenmuster von $4\ \mu\text{m}$ (oben) \times $4\ \mu\text{m}$ (unten) \times $5\ \mu\text{m}$ (tief).

[0018] **Fig. 4** ist eine Draufsicht auf eine Ausführungsform eines Gegenstands mit abwechselnden Oberflächenbereichen von hydrophilen (gepunktet) und hydrophoben (weißen) Bereichen.

[0019] **Fig. 5** ist eine Querschnittsansicht des Gegenstands entlang der Linien 5-5 von **Fig. 4**, wobei Siliciumdioxid-Teilchen über die Polymermatrix dispergiert sind und die in den hydrophoben Oberflächenbereichen eine höhere Konzentration an Kieselsäureteilchen aufweisen.

[0020] Der Gegenstand **1** von **Fig. 1** besitzt abwechselnde hydrophobe **2** und hydrophile **4** Oberflächenbereiche. Wie in **Fig. 2** gezeigt, sind die hydrophilen Bereiche aus einer Polymermatrix **5** hergestellt, die anorganische Oxidteilchen **6** enthält. Wie in den **Fig. 2** und **3** gezeigt, wird die Polymermatrix **5**, die anorganische Oxidteilchen **6** enthält; in den Aussparungen einer gerillten hydrophoben Polymerschicht **8** angeordnet. Die Zusammensetzung der gerillten hydrophoben Polymerschicht **8** kann gleich oder verschieden sein wie die Polymermatrix **5**. Vorzugsweise enthält die gerillte hydrophobe Polymerschicht **8** keine nennenswerten Mengen an anorganischen Oxidteilchen. Im Gegensatz zu den hydrophilen Bereichen führt die Coronabehandlung der hydrophoben Polymerschicht **8** nicht zu einer ausreichenden Anzahl von anorganischen Oxidteilchen auf der Oberfläche, um die Oberfläche hydrophil zu machen. Vorzugsweise enthält das hydrophobe Polymer weniger als 40 Gew.-% anorganische Oxidteilchen, stärker bevorzugt weniger als 30 Gew.-% anorganische Oxidteilchen.

[0021] Der in den **Fig. 4** und **5** gezeigte Gegenstand **10** besitzt abwechselnde hydrophobe **12** und hydrophile **14** Oberflächenbereiche. Bei dieser Ausführungsform ist der Gegenstand aus einer polymeren Matrix **15** hergestellt, die anorganische Oxidteilchen **16** ("anorganischer Oxidpolymerverbund") enthält. Wie in **Fig. 5** gezeigt, kann auf einem klaren Filmsubstrat **17**, typischerweise einem Licht-durchlässigen Substrat, eine Beschichtung angeordnet werden. Nach dem Aufbringen des anorganischen Oxid-Polymerverbundmaterials auf einem Substrat und dem Härten ist die Oberfläche des Verbunds hydrophob. Allerdings erzeugt die Entfernung von Polymer aus ausgewählten Bereichen, beispielsweise durch eine Hochenergiebehandlung, eine höhere Konzentration von Siliciumdioxid-Teilchen auf der Oberfläche der gewählten Bereiche, und diese gewählten Bereiche werden hydrophil.

[0022] Die bei der Erfindung eingesetzten polymeren Materialien sollten in der Lage sein, Licht durch zu lassen, wenn der Gegenstand zur Verwendung auf einer optischen Oberfläche, wie ein retroreflektierendes Bahnenmaterial oder ein Fenster, beabsichtigt ist. Bei einer bevorzugten Ausführungsform sind die polymeren Materialien ein Fluorpolymer oder ein Polymerblend, das ein Fluorpolymer enthält. Ein Vorteil von Fluorpolymerfilmen besteht darin, dass sie äußerst inert sein können und auch nach Exposition gegenüber oxidierenden Behandlungen, wie Coronabehandlung und Plasmaoxidation, hydrophob bleiben können. Fluorpolymere und Acrylate sind bei einigen Ausführungsformen bevorzugt, da sie dazu neigen, eine gute Freiluftstabilität zu zeigen und in der Regel gegenüber einem mikrobiellen Angriff inert sind. Beispiele für bevorzugte Fluorpolymere schließen ein: transparentes Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Polymethylmethacrylat (PMMA), gemischt in einem Gewichtsverhältnis von etwa 80 : 20 bis 20 : 80, wie in der U.S.-Patentschrift Nr. 5,042,924 beschrieben; Copolymere von PVDF mit Hexafluorpropylen (HFP); Copolymere von PVDF mit Tetrafluorethylen (TFE); Copolymere von PVDF mit Chlortrifluorethylen (CTFE); und Copolymere von TFE, HFP und Vinylidenfluorid (VDF). Mehrschichtige Filme, die Fluorpolymerschichten (vorzugsweise als oberste Oberflächenschicht) mit anderen transparenten Polymerschichten enthalten, sind ebenfalls brauchbar. Beispielsweise können organische Polymerfilme, wie PMMA, aliphatisches Polyurethan oder klares Polyolefincopolymer mit einer Fluorpolymer-Oberflächenschicht kombiniert werden. Weitere geeignete transparente Polymermaterialien schließen

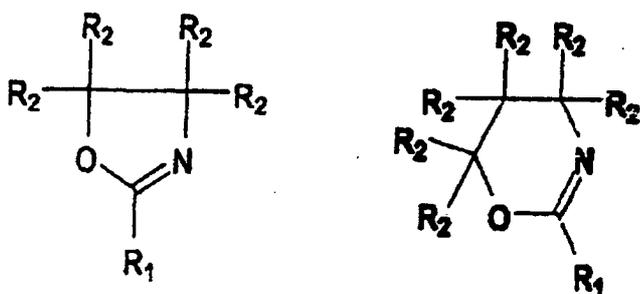
Acrylalpolymere, wie PMMA, acrylisches kautschukmodifiziertes PMMA, Polyester, Polycarbonate, Polyolefine und aliphatische Polyurethane ein.

[0023] Die hydrophilen Bereiche können eine Siliciumdioxid enthaltende polymere Beschichtung umfassen. (Geeignete Siliciumdioxid enthaltende Polymere schließen diejenigen ein, die in den U.S.-Patentschriften Nrn. 5,073,404; 4,844,976; 4,755,425; 4,885,332; 5,104,929; und 5,258,225 offenbart sind). Polymere Materialien für die Matrizes 5 und 15 schließen aliphatische Polyurethane, Polyacrylate und Polyvinylchloridpolymere mit einem kleinen Anteil von einem Comonomer, das eine Carbonsäure oder eine Hydroxylgruppierung und multifunktionelle, acrylische Polymere enthält, ein. Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden die Oberflächen von Siliciumdioxid-Teilchen durch Umsetzung mit multifunktionellen, acrylischen Polymeren modifiziert.

[0024] Die hydrophilen Bereiche können auch aus Siliciumdioxid enthaltenden Fluorpolymeren hergestellt werden. In diesem Fall enthalten die Fluorpolymermatrizes eine Gruppierung, durch die sich die Fluorpolymere vermischen lassen und einen Verbund mit Siliciumdioxid-Teilchen bilden. Vorzugsweise enthalten die Fluorpolymere eine in Lösung anionische Gruppierung. Solche Polymere schließen diejenigen ein, die beispielsweise in der U.S.-Patentschrift Nr. 5,382,564 beschrieben sind.

[0025] Beispiele für bevorzugte Siliciumdioxid enthaltende Polymere sind in der U.S.-Patentschrift Nr. 5,608,003 beschrieben. Vorzugsweise enthalten die ungehärteten Fluorpolymere mindestens eine fluoraliphatische Gruppierung, wie sie durch die Additionspolymerisation eines ethylenisch ungesättigten Monomers, wie Perfluoralkylacrylatester, z. B. $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Et})\text{SO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$, oder Fluoralkylvinylether, z. B. $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$, oder eine Kombination hiervon, hergestellt werden kann.

[0026] Die Gemische zur Herstellung der Siliciumdioxid enthaltenden Fluorpolymere enthalten vorzugsweise auch ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Oxazin- oder Oxazolinpolymer, das durch Additionspolymerisation eines Oxazin oder Oxazolin enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomers, wie 2-Isopropenyl-2-oxazolin (IPO) und diejenigen, die durch die allgemeinen Strukturen



dargestellt sind, wobei R^1 eine ethylenisch ungesättigte organische Gruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie eine ethylenisch ungesättigte a-b Gruppe, ist und zur Additionspolymerisation in der Lage ist; und R^2 unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder ein substituierter organischer Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, hergestellt wird. Vorzugsweise ist R^2 ein Wasserstoffatom. Gegebenenfalls kann ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, wie Acrylatester, z. B. $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Et})\text{SO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$, Vinylether oder Styrol-Monomere, mit dem Oxazin oder Oxazolin enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomer copolymerisiert werden.

[0027] Die anorganischen Oxidteilchen sind vorzugsweise Siliciumdioxid-Teilchen, die typischerweise kolloidalen Kieselsäuredispersionen entstammen. Die Siliciumdioxid-Teilchen können reines Siliciumdioxid sein oder können teilweise aus anderen Elementen, wie Aluminium, zusammengesetzt sein. Siliciumdioxid-Teilchen sind wegen einer Vielzahl von Gründen bevorzugt, die einschließen: ausgezeichnete Leistung in wasserverteilenden Schichten, geringe Kosten, Hydrophilie, UV-Lichtbeständigkeit und Kompatibilität mit Polymeren. Bei bevorzugten Ausführungsformen sind die Siliciumdioxid-Teilchen zur besseren Wetterfestigkeit mit Aluminiumoxid oder einen Aluminiumsalz imprägniert. Bei einigen Ausführungsformen können Metalloxidteilchen, wie Aluminiumoxid, Titanoxid oder Zirkoniumoxid, anstelle von Kieselsäureteilchen verwendet werden. Die anorganischen Teilchen stellen Abriebfestigkeit bereit, die in der Regel im Vergleich zu den anderen hydrophilen Materialien besser ist

[0028] In den erfindungsgemäßen Siliciumdioxid enthaltenden Polymerschichten ist eine breite Vielzahl von kolloidalen Kieselsäureteilchen brauchbar. Viele solcher kolloidalen Kieselsäuredispersionen sind unter solchen Handelsnamen, wie LudoxTM (erhältlich von E.I. Dupont de Nemours and Co. Inc., Wilmington, Del.), NyacolTM (Nyacol Co., Ashland, Mass.) und NalcoTM (Nalco Chemical Co., Oak Brook, Ill.) im Handel erhältlich. Beispiele für Siliciumdioxid-Sole, die als geeignet befunden wurden, schließen ein: NalcoTM 2327 und 2329 mit Siliciumdioxid-Teilchengrößen von etwa 20 bzw. 75 Nanometern (nm) und einer Konzentration in Wasser von etwa 40 Gew.-%; LudoxTM AS-40, mit einer Teilchengröße von etwa 22 nm, einem Ammonium-Gegenion und einer Konzentration in Wasser von etwa 40 Gew.-%. Vorzugsweise weisen die Siliciumdioxid-Teilchen einen mittleren Teilchendurchmesser von 1 bis 100 nm, stärker bevorzugt von 5 bis 50 nm auf. Beispiele für weitere

geeignete kolloidale Kieselsäuren sind in der U.S.-Patentschrift Nr. 5,126,394 beschrieben.

[0029] Vorzugsweise sind die Siliciumdioxid-Teilchen zum besseren Binden an die Polymermatrix funktionalisiert. Siliciumdioxid-Teilchen werden typischerweise durch Zugabe eines Silylacrylats zu wässriger kolloidaler Kieselsäure funktionalisiert. Beispiele für Acrylatfunktionalisierte kolloidale Kieselsäure sind in den U.S.-Patentschriften Nrn. 4,491,508; 4,455,205; 4,478,876; 4,486,504 und 5,258,225 beschrieben.

[0030] Die kolloidalen Kieselsäureteilchen werden vorzugsweise bei 30 bis 90 Gew.-%, stärker bevorzugt bei 40 bis 80 Gew.-% und noch stärker bevorzugt bei etwa 50 bis 70 Gew.-% in den Siliciumdioxid enthaltenden Polymerschichten eingesetzt.

[0031] Bei einigen Ausführungsformen liegt der hydrophobe Oberflächenbereich vorzugsweise im wesentlichen ohne Siliciumdioxid oder andere anorganische Oxidteilchen vor. Bei diesen Ausführungsformen können die hydrophoben Bereiche kleine oder unwesentliche Mengen anorganischer Oxidteilchen, jedoch nicht genug, um die Eigenschaften der hydrophoben Bereich nennenswert zu beeinflussen, enthalten. Die hydrophoben Bereiche enthalten vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% Oxidteilchen, stärker bevorzugt weniger als 3%.

[0032] Es ist bekannt, dass sich polymere Materialien über eine Vielzahl von Mechanismen abbauen. Gebräuchliche Hilfsstoffe, die dies hinaus zögern können, sind als Stabilisatoren, Absorber, Antioxidantien und dergleichen bekannt. Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen können auch eines oder mehrere der folgenden umfassen: UV-Stabilisator, UV-Absorber, Ozonstabilisator und Wärme-Stabilisator/Antioxidans. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Gegenstände im wesentlichen frei von oberflächlichen Rissen.

[0033] In die bei der Erfindung verwendeten Polymerzusammensetzungen können auch verschiedene Hilfsstoffe eingearbeitet sein. Diese schließen oberflächenaktive Mittel, Kupplungsmittel, Härtungsmittel, wie thermische oder fotochemische Starter, etc ein. Bevorzugte oberflächenaktive Mittel schließen anionische fluorchemische oberflächenaktive Mittel der Marke Fluorad™, (Kaliumperfluoralkylsulfonate), die von der Firma 3M Corporation, St. Paul, MN, erhältlich sind, ein. In das oberflächenaktive Mittel oder die vernetzenden Polymerkomponenten können gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen, wie polymerisierbare UV-Absorber, z. B. Norbloc™ 7966 (2-(2'-Hydroxy-5-methacryloyloxyethylphenyl)-2H-benzotriazol), erhältlich von Noramco Inc., New Brunswick, NJ, eingearbeitet werden. Die oberflächenaktive Polymerkomponente, die vernetzende Polymerkomponente und das Siliciumdioxid-Hydrosol können in jeder beliebigen Reihenfolge und Weise der Kombination durch direktes Mischen unter Verwendung irgendwelcher herkömmlichen Mittel, wie mechanische Bewegung, Ultraschall-Bewegung, Rühren und dergleichen, kombiniert werden. Beispielsweise kann das Siliciumdioxid-Hydrosol der kombinierten Polymerformulierung, d. h. dem Gemisch der oberflächenaktiven Polymerkomponente und der vernetzenden Polymerkomponente, zugesetzt werden. Oder es kann entweder der oberflächenaktiven Polymerkomponente oder der vernetzenden Polymerkomponente vor Herstellung der Kombinationsbildung zugesetzt werden. Vorzugsweise werden die vernetzende Komponente und/oder die oberflächenaktive Komponente dem Siliciumdioxid-Hydrosol zugesetzt, während der pH-Wert des Gemisches bei Werten von über 8 gehalten wird, um die Ausfällung einer oder mehrerer Komponenten zu verhindern.

[0034] Geeignete UV-Absorber schließen Benzotriazole, Benzophenone, Oxanilide und Arylbenzoate ein. Ein geeigneter UV-Lichtabsorber ist Uvinul™ N-539 (2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat), erhältlich von BASF, Parsippany, NJ. Zusätzlich zu UV-Absorbieren beinhalten geeignete UV-Stabilisatoren sterisch gehinderte Amine und phenolische Antioxidantien. Geeignete UV-Absorber und Stabilisatoren schließen Tinuvin™ 292, 328 und 1130, die von der Firma Ciba-Geigy Corp., Ardsley, NY, erhältlich sind, ein. UV-Absorber und -stabilisatoren können die Wetterfestigkeit verbessern und das Vergilben der Beschichtung vermindern. Vorzugsweise ist der UV-Stabilisator oder -absorber in einer Menge bis zu etwa 10 Gew.-% und stärker bevorzugt von etwa 1–5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsvorläuferzusammensetzung ohne Lösungsmittel, vorhanden. Falls gewünscht, können verschiedene UV-Stabilisatoren und -absorber verwendet werden.

[0035] Bevorzugte Kupplungsmittel sind Silankupplungsmittel. Beispiele für Silankupplungsmittel schließen Methacryloxy-, Aminoepoxy- oder Mercapto-funktionelle Silane (oder Siloxane) und die in der U.S.-Patentschrift Nr. 5,258,225 beschriebenen Kupplungsmittel, ein.

[0036] Ein Beispiel für einen bevorzugten thermischen Radikalstarter schließt VAZO-64, der von der Firma DuPont, Wilmington, DE, im Handel ist, ein.

[0037] Beispiele für Fotostarter, die bei Exposition gegenüber einer Strahlung von sichtbarem Licht eine freie Radikalquelle erzeugen, schließen Benzophenone ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Beispiele für Fotostarter, die bei Exposition gegenüber UV-Licht eine freie Radikalquelle erzeugen, schließen organische Peroxide, Azoverbindungen, Chinone, Benzophenone, Nitrosoverbindungen, Acrylhalogenide, Hydrazone, Mercaptoverbindungen, Pyryliumverbindungen, Tracrylimidazole, Bisimidazole, Chloralkyltriazine, Benzoin, Benzoinmethylether, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzoinisobutylether und Methylbenzoin, Diketone, wie Benzil und Diacetyl, Phenone, wie Acetophenon, 2,2,2-Tribrom-1-phenylethanon, 2,2-Diethoxyacetophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon; 2,2,2,-Tribrom-1(2-nitrophenyl)ethanon, Benzophenon und 4,4-Bis(dimethylamino)benzophenon ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Beispiele für im Handel erhältliche UV-Fotostarter schließen diejenigen ein, die unter den Warennamen Irgacure™ 184 (1-Hydroxycyclohe-

xylphenylketon), Igacure™ 369 (2-Benzyl-2-N,N-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-1-butanon) und Darocur™ 1173 (2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on) von Ciba-Geigy im Handel sind, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Typischerweise wird, falls verwendet, eine Menge eines Starters in der Vorläuferzusammensetzung zur Herbeiführung des gewünschten Härtnungsniveaus und der gewünschten Härtnungsgeschwindigkeit eingeschlossen. Vorzugsweise wird der Starter in einer Menge von etwa 0,1–10% und stärker bevorzugt von etwa 2–4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsvorläuferzusammensetzung ohne Lösungsmittel, verwendet. Auch verschiedene Starter können, falls gewünscht, verwendet werden.

[0038] Zusätzlich zu einem Starter kann die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung einen Fotosensibilisator umfassen. Der Fotosensibilisator unterstützt die Bildung freier Radikale, die die Härtnung der Zusammensetzung, insbesondere in einer Luftatmosphäre, auslösen. Geeignete Fotosensibilisatoren schließen aromatische Ketone und tertiäre Amine ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Geeignete aromatische Ketone schließen Benzophenon, Acetophenon, Benzil, Benzaldehyd und o-Chlorbenzaldehyd, Xanthon, Thioxanthon, 9,10-Antrachinon und viele andere aromatische Ketone ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Geeignete tertiäre Amine schließen Methyldiethanolamin, Ethyldiethanolamin, Triethanolamin, Phenylmethylethanolamin, Dimethylaminoethylbenzoat und dergleichen ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Falls verwendet, ist in den Vorläuferzusammensetzungen typischerweise eine Menge an Starter zur Herbeiführung des gewünschten Härtnungsniveaus und der gewünschten Härtnungsgeschwindigkeit eingeschlossen. Vorzugsweise beträgt die Menge des in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendeten Fotosensibilisators etwa 0,01–10%, stärker bevorzugt etwa 0,05–5% und am stärksten bevorzugt etwa 0,25–3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung ohne Lösungsmittel. Falls gewünscht, können verschiedene Fotosensibilisatoren verwendet werden.

[0039] Auch ein Ozonstabilisator kann dem polymeren Material zugesetzt werden. Beispiele für Ozonstabilisatoren schließen sterisch gehinderte Amine, wie Irganox™ 1010, erhältlich von Ciba-Geigy, und Phenoltriazin, das von der Firma Aldrich im Handel erhältlich ist, ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Die Beschichtungszusammensetzung kann eine Menge eines Ozonstabilisators einschließen, um das gewünschte Ergebnis zu erreichen. Vorzugsweise ist der Ozonstabilisator in einer Menge bis zu etwa 1 Gew.-%, stärker bevorzugt von etwa 0,1–1,0% und am stärksten bevorzugt von etwa 0,3–0,5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsvorläuferzusammensetzung ohne Lösungsmittel, vorhanden. Falls gewünscht, können verschiedene Ozonstabilisatoren verwendet werden.

[0040] Dem Polymermaterial kann zur Verminderung des Vergilbungsausmaßes als Ergebnis der Bewitterung ein thermischer Stabilisator/Antioxidans zugesetzt werden. Beispiele für solche Materialien schließen niedrigschmelzende gehinderte Phenole und Triester ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Spezielle Beispiele schließen 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, das von der Firma Borg Warner Chemicals, Inc., Parkersburg, NY, unter dem Warennamen Ultrinox™ 226 Antioxidans im Handel erhältlich; Octadecyl-3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxycinnamat, das unter den Warennamen Isonox™ 132 Antioxidans (Schenectady Chemicals, Inc., Schenectady, NY) oder Vanox™ 1320 Antioxidans (Vanderbilt Co., Inc., Norwalk, CT) im Handel erhältlich ist, ein. Die Beschichtungsvorläuferzusammensetzung kann zum Erzielen des gewünschten Ergebnisses eine Menge des thermischen Stabilisators/Antioxidans einschließen. Vorzugsweise ist der thermische Stabilisator/Antioxidans in einer Menge bis zu etwa 3 Gew.-% und stärker bevorzugt von etwa 0,5–1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsvorläuferzusammensetzung ohne Lösungsmittel, vorhanden. Falls gewünscht, können verschiedene Wärmestabilisatoren/ Antioxidantien verwendet werden.

[0041] Der gerillte hydrophobe gemusterte Film, für den in **Fig. 3** ein Beispiel gezeigt ist, weist vorzugsweise ein Rechteckwellenmuster mit einem flachen Boden von etwa 1 bis 20 µm, einer flachen oberen Fläche von etwa 1 bis 20 µm und einer Tiefe von etwa 1 bis 10 µm, und stärker bevorzugt mit einem flachen Boden von etwa 2 bis 10 µm, einer flachen oberen Fläche von etwa 2 bis 10 µm und einer Tiefe von etwa 2 bis 5 µm auf. Zusätzlich zu linearen Rillen schließen mögliche Muster Kreise, Dreiecke, Vierecke, unregelmäßige Formen, etc ein. Für die besten Wirkungen der Tau- und Frostverhinderung sollten die oberen Flächen und die vertieften Bereiche eine maximale Breite von weniger als 20 µm, stärker bevorzugt von weniger als 10 µm aufweisen. Es wird angenommen, dass die schmalen Breiten wirksamer sind, da die Wassertröpfchen, die sich auf den hydrophoben Bereichen zu formen beginnen können, mit benachbarten hydrophilen Bereichen in Kontakt kommen und zu einem Dünnsfilm ausgebreitet werden.

[0042] Typischerweise ist die Erfindung auf ein Substrat aufgebracht. Die erfinderische Beschichtung ist typischerweise auf Glas oder Kunststoff aufgebracht. Bevorzugte Substrate schließen retroreflektierende Bahnenmaterialien, Verkehrszeichen, Fenster (z. B. Treibhaus-, Gebäude-, Külschranktür-, Kraftfahrzeugfenster, etc.), Spiegel, chirurgische Schutzbrillen und Tauchermasken ein. Beispiele für retroreflektierende Substrate schließen Scotchlite Diamond Grade LDP 3970 und VIP 3990 und High Intensity Sheeting 3870 (alle von der Firma 3M, St. Paul, MN erhältlich) ein. Bei einigen Ausführungsformen wird zur Verbesserung der Haftung der Beschichtung an dem Substrat eine Klebeschicht verwendet. Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform trägt ein erfindungsgemäßes Bahnenmaterial eine Schicht aus Haftklebstoff (z. B. Scotch Tape 9172 MP, erhältlich von 3M, St. Paul, MN), und auf den Haftklebstoff wird eine Trennschicht aufgelegt. Auf diese Weise

kann ein erfindungsgemäßes Bahnenmaterial für anschließende Anwendungen auf einem Substrat aufbewahrt werden.

[0043] Eine mikrostrukturierte Filmoberfläche kann so geformt werden, dass sie Formen, wie Rillen, Kreise, Dreiecke, Vierecke, unregelmäßige Formen, etc., aufweist. Vorzugsweise weist die Oberfläche Rechteckwellenrillen auf, wie diejenigen, die in den **Fig. 1–3** gezeigt sind. Bei dieser bevorzugten Ausführungsform können Kapillarkräfte die Wassertröpfchenbildung vermindern; allerdings streut die gerillte Oberfläche Licht, was die Transparenz vermindert und somit die Intensität von Licht, das von einem darunter liegenden retroreflektierenden Substrat retroreflektiert wird, wesentlich vermindert. Die Lichttransparenz wird durch Füllen der Rillen mit einem Verbundmaterial aus anorganischem Oxid-Polymer wesentlich verbessert. Vorzugsweise stimmt der Brechungsindex des Verbundmaterials aus anorganischem Oxid-Polymer mit demjenigen des Substrats überein. So wird vorzugsweise ein Kieselsäure-Fluorpolymer-Verbundmaterial auf einem gerillten Substrat mit niedrigem Brechungsindex, wie ein Fluorpolymerfilm, verwendet. Die Tiefe der gefüllten Rillen ab der oberen flachen Fläche des Substrats beträgt vorzugsweise weniger als 1 µm, stärker bevorzugt weniger als 0,5 µm und noch stärker bevorzugt weniger als 0,25 µm.

[0044] Ein wichtiger Aspekt der Erfindung ist die hydrophobe/hydrophile Natur der gemusterten Oberfläche. Vorzugsweise besitzen die hydrophilen Bereiche einen statischen Kontaktwinkel, wie an einem 0,01 Milliliter(ml)-Wassertröpfchen bei Raumtemperatur gemessen, von weniger als 30°, stärker bevorzugt von weniger als 20° und am stärksten bevorzugt von weniger als 15°. Vorzugsweise weisen die hydrophoben Bereiche einen statischen Kontaktwinkel von mehr als 40°, stärker bevorzugt von mehr als 50° und am stärksten bevorzugt von mehr als 60° auf.

[0045] Werden die gemusterten Beschichtungen auf einem retroreflektierenden Substrat angeordnet, beträgt die retroreflektierte Intensität des sichtbaren Lichts eines beschichteten retroreflektierenden Substrats vorzugsweise mindestens 50% der Retroreflexionsintensität des unbeschichteten Substrats, stärker bevorzugt mindestens 70% und noch stärker bevorzugt mindestens 80%. Der gemusterte Gegenstand besitzt gegenüber sichtbarem Licht vorzugsweise eine Transparenz von mindestens 90%.

[0046] Beschichtungen mit in einem polymeren Material oder einem Polymervorläufer dispergierten anorganischen Teilchen können durch Techniken, wie Sprühbeschichten, Rakelbeschichten, Tauchbeschichten, Fließbeschichten, Balkenbeschichten, Walzenbeschichten und dergleichen, auf ein Substrat aufgebracht werden. Bei einigen Ausführungsformen kann ein polymeres Material vor dem Beschichtungsaufbringen in einem organischen Lösungsmittel dispergiert werden.

[0047] Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen können auf ein Substrat in im wesentlichen jeder beliebigen gewünschten Dicke aufgebracht werden. Es wurde festgestellt, dass Beschichtungen von so dünn wie einigen Mikron eine ausgezeichnete Abriebfestigkeit und niedrige Oberflächenenergie bieten. Allerdings können dickere Beschichtungen (z. B. bis zu etwa 20 µm oder mehr) durch Ausbringen einer einzigen dickeren Schicht oder durch Ausbringen aufeinander folgender Schichten der Beschichtung auf das Substrat erhalten werden. Letzteres kann durch Ausbringen einer Schicht der Beschichtungszusammensetzung auf das Substrat und anschließendes Trocknen ohne übermäßiges Härten, beispielsweise durch Erhitzen des beschichteten Substrats für etwa 1 Minute bei etwa 75°C, erfolgen. Sodann können aufeinanderfolgende Schichten der Beschichtung auf die getrockneten, allerdings ungehärteten Beschichtungen aufgebracht werden. Diese Verfahrensweise kann wiederholt werden, bis die gewünschte Beschichtungsdicke erhalten wird.

[0048] Eine bevorzugte Ausführungsform verwendet ein hydrophobes gerilltes Polymer mit erhöhten Oberflächen (z. B. die obere Fläche einer Rechteckwelle) abwechselnd mit vertieften Rillen. Gerillte Polymere, einschließlich gerillter Polymerfilme, können durch Replikation von einem Werkzeug mit dem umgekehrten gewünschten Muster durch Pressen eines Polymers oder eines Polymervorläufers in eine Kupfer- oder Nickelform hergestellt werden. Die gerillten Polymerfilme besitzen (vor dem Füllen der Rillen) eine relativ niedrige Lichtdurchlässigkeit, typischerweise weniger als 85%.

[0049] Das gerillte Polymer wird vorzugsweise durch Walzenbeschichten unter Auffüllen der Rillen mit einem Siliciumdioxid enthaltenden Polymer überzogen, und somit bleiben die oberen Flächen (d. h. die Oberflächen außerhalb der Rillen) unbeschichtet. Alternativ kann überschüssiges Siliciumdioxid enthaltendes Polymer von den Oberflächen zwischen den ausgesparten Rillen abgeschabt werden. Vorzugsweise zeigt die Beschichtungszusammensetzung während des Trocknens und Härtens eine minimale Schrumpfung (wenn überhaupt), was komplett gefüllte Rillen ergibt. Vorzugsweise ist die Beschichtungszusammensetzung lösungsmittelfrei.

[0050] Nach dem Filmbildungs- oder Beschichtungsverfahren wird das Siliciumdioxid enthaltende Polymer dann typischerweise thermisch oder fotochemisch gehärtet. Während dieses Stadiums des Verfahrens sind die Oberflächen der Beschichtungen oder Filme typischerweise hydrophob. Die Beschichtungszusammensetzung wird vorzugsweise bei erhöhter Temperatur oder Raumtemperatur gehärtet, z. B. von etwa 20 bis etwa 125°C. Die Anwendung von erhöhten Temperaturen, z. B. 50°C bis 125°C, ergibt ein schnelleres Härten und ist bevorzugt.

[0051] Anschließend wird eine Hauptoberfläche des Gegenstands zur Umwandlung von Teilen dieser Oberfläche in eine hydrophile Oberfläche behandelt. Es existiert eine Vielzahl von Möglichkeiten, durch die dieses

erfolgen kann. Die exponierte Hauptoberfläche kann Coronabehandelt, Sauerstoffplasma-behandelt (siehe beispielsweise die U.S.-Patentschrift Nr. 4,772,488, die hiermit als Referenz mitumfasst ist), chemisch, wie mit einem chemischen Ätzmittel, oder Ozon-behandelt werden. Bei Anwendung der Coronabehandlung beträgt das Energieniveau typischerweise mindestens 1 Joule/cm² (J/cm²), vorzugsweise etwa 2 bis 20 J/cm². Die Coronabehandlung exponiert die Siliciumdioxid-Teilchen **6** in Schicht **5** unter Erzeugung hydrophiler Bereiche, während Polymer **8**, das keine Siliciumteilchen enthält, hydrophob bleibt. Der Typ der Oberflächenbehandlung ist in der U.S.-Patentanmeldung mit der Serien-Nr. 08/663,965, eingereicht am 14. Juni 1996 mit dem Titel Polymeric Article Having Improved Hydrophilizing and Method of Making Same beschrieben oder ausgeführt.

[0052] Für Gegenstände, wie Bahnenmaterialien oder Beschichtungen, in denen die gesamte Matrix aus einem anorganischen Oxidteilchen enthaltenden Polymer besteht, kann die Musterung durch Abdecken ausgewählter Teile einer Polymeroberfläche erhalten werden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird eine dielektrische Abdeckung zwischen der Energiequelle für die Coronabehandlung und der Oberfläche des Gegenstandes platziert. Durch die geöffneten Bereiche der Maske lässt sich durch den Corona- oder Plasmabogen die oberste Schicht des organischen polymeren Bindemittels unter Exposition der anorganischen Oxidteilchen absprengen. Die durch die Maske geschützten Bereiche bleiben hydrophob. Bei dieser Ausführungsform besitzen die hydrophoben Oberflächenbereiche (d. h. die schattierten Bereiche) vorzugsweise Breiten zwischen etwa 1 und etwa 10 µm und stärker bevorzugt von weniger als 5 µm. Die hydrophilen Bereiche (d. h. die exponierten Bereiche) besitzen vorzugsweise Breiten von weniger als 10 µm.

[0053] Vorteile und weitere genaue Angaben über die Erfindung werden in den folgenden Beispielen weiter erläutert, allerdings sollten die in den Beispielen aufgeführten bestimmten Materialien und Mengen sowie andere Bedingungen und genaue Angaben nicht als übermäßige Einschränkung der Erfindung ausgelegt werden. In den Beispielen sind sämtliche Temperaturen in Grad Celsius angegeben, und sämtliche Teile und Prozentangaben beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

BEISPIELE

Abkürzungen

[0054] Die folgenden Abkürzungen werden in den Beispielen verwendet:

FX 13™	2-(N-Ethylperfluorooctansulfonamido)ethylacrylat, erhältlich von der Firma 3M, St. Paul, MN
CX WS-300™	Isopropenyloxazolin/Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Terpolymer (85/5/10 Gew.-%), erhältlich von Nippon Shokubai Co., Ltd.
Ludodx™ AS-40	kolloidales Kieselsäure-Hydrosol, mittlerer Durchmesser 22 nm, erhältlich von der Firma DuPont, Wilmington, DE
MPTS	Mercaptopropyltrimethoxysilan, erhältlich von Aldrich Chemical Co.
IPO	2-Isopropenyl-2-oxazolin
Zonyl™-TM	CH ₂ =C(CH ₃)CO ₂ CH ₂ CH ₂ C ₈ F ₁₇ , erhältlich von DuPont, Wilmington, DE
MeFOSEA	2-(N-Methylperfluorooctansulfonamido)ethylacrylat, erhältlich von 3M, St. Paul, MN
MAA	Methacrylsäure, erhältlich von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
Ludox™TM-50	kolloidales Kieselsäure-Hydrosol, mittlerer Durchmesser 22 nm, erhältlich von der Firma DuPont, Wilmington, DE
Ludox™-30	kolloidales Kieselsäure-Hydrosol, mittlerer Durchmesser 7 nm, erhältlich von der Firma DuPont, Wilmington, DE

FC-405	$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, erhältlich von 3M, St. Paul, MN
BuFOSEA	$C_8F_{17}SO_2N(C_4H_9)CH_2CH_2OCOCH=CH_2$, erhältlich von 3M, St. Paul, MN
FOMA	$C_7F_{17}CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$, erhältlich von 3M, St. Paul, MN
Darocure™-1173	2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one, erhältlich von Ciba-Geigy, Tarrytown, NY
LDP-3970	Scotchlite LDP Diamond Grade Reflective Sheeting™ Nr. 3970, erhältlich von der Firma 3M, St. Paul, MN
VIP-3990	Scotchlite VIP Diamond Grade Reflective Sheeting™ Nr. 3990, erhältlich von 3M, St. Paul, MN
PMMA	Polymethylmethacrylat, erhältlich von Rohm-Haas Co., Philadelphia, PA
PVDF	Polyvinylidenfluorid, erhältlich von Solvay und Cie, Brüssel, Belgien
Norblock™7966	2-(2'-Hydroxy-5-methacryloxyethylphenyl)-2H-benzotriazol, erhältlich von Noramco Inc., New Brunswick, NJ
XL-29SE	Vernetzer, erhältlich von der Firma Union Carbide, Danbury, CT
Silan-A-174	γ -Methacryloxy-propyl-trimethoxysilan, erhältlich von der Firma Union Carbide, Danbury, CT

Benetzbarkeit und Abriebfestigkeit von Siliciumdioxid enthaltenden Fluorpolymeren

[0055] In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden die Vorläuferpolymere, wie beispielsweise die oberflächenaktive Polymerkomponente und die vernetzende Polymerkomponente, im wesentlichen wie in den U.S.-Patentschriften Nrn. 5,382,639, 5,294,662, 5,006,624 und 4,764,564 beschrieben, hergestellt. Die Beschichtungszusammensetzungen wurden hergestellt, auf ein Polyethylenterephthalat-Filmsubstrat aufgebracht, gehärtet und auf die oberflächenenergiearmen Eigenschaften und die Abriebfestigkeitsleistung bewertet.

[0056] Der in der U.S.-Patentschrift 5,294,662 beschriebene "Bleistifttest" wurde angewandt. Der Test umfasste das Zeichnen einer feinen Linie auf einen beschichteten Film unter Verwendung eines schwarzen Sharpie™-Feinstrichpermanentmarkers, der von der Firma Sanford Company erhältlich ist. Auf der Grundlage des Aussehens der resultierenden Linie wurde ein Zahlenwert von 0 bis 3 zugeordnet. Die Werte wurden wie folgt definiert: 3: vollkommen unbenetzbar, Tinte entnetzt unter Bildung einer diskontinuierlichen Linie; 2: Tinte entnetzt teilweise unter Bildung einer sehr dünnen kontinuierlichen Linie; 1: leichte Benetzung; 0: vollkommen benetzbar, wie die nicht behandelte Oberflächen. Zur Erläuterung des Verfahrens entnetzt eine Linie, die auf eine Polytetrafluorethylen-Oberfläche gezeichnet wird; etwas, und ihr wird ein Wert von 1 zugeordnet.

[0057] Die Abriebfestigkeit der Beschichtungen wurde durch Messen der resultierenden Trübung in % einer Filmprobe unter Anwendung von ASTM D-1044-90 auf einem Teledyne Tabor-Abraser mit einer Last von 500 g und einem Paar von CS-10F Calibrase™-Rädern bestimmt. Je weniger Trübung sich beim Abrieb ergibt, desto größer ist die Abriebfestigkeit der Beschichtung.

[0058] Die resultierenden Beschichtungen wurden unter Verwendung eines 0,01 ml Tröpfchen auch auf den statischen Wasserkontaktwinkel durch im wesentlichen das Verfahren bewertet, das von Zismann, W. A. in "Contact Angle, Wettability and Adhesion", Advances in Chemistry, Series 43, American Chemical Society, Washington, D.C. (1964) beschrieben ist. Ein 6 mm auf 6 mm Teil der beschichteten Probe wurde unter Verwendung eines Fison F-Inspector™ ESCA-Analysators auf den oberflächlichen Fluorgehalt bewertet. Die Probe wurde von 0 Elektronenvolt bis 1100 Elektronenvolt abgetastet, und die Ergebnisse von vier Abtastungen wurden gemittelt.

Beispiel 1

[0059] Zu einem 5-1-Drehalskolben, ausgestattet mit mechanischem Rührer, Kühler und Temperaturkontrollvorrichtung, wurden FX-13™ Acrylat (600 g), 2-Carboxyethylacrylat (400 g), Azobisisobutyronitril (AIBN, 6,0 g), N-Methylpyrrolidinon (400 g) und Isopropanol (600 g) gegeben. Die Lösung wurde etwa 3 min mit Stickstoff gespült und zum Starten der Polymerisation erhitzt. Wurde die Reaktion exotherm, wurde die Temperaturkontrolle auf 70 °C eingestellt und das Erhitzen bei dieser Temperatur für etwa 2,5 h fortgesetzt. Der Kühler wurde durch eine Destillationsbrücke ersetzt, und Isopropanol wurde von dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Das resultierende Polymer wurde durch Zugabe zu wässrigem Ammoniak und Wasser, bis die Lösung basisch war (pH = 7,5–8,5), neutralisiert.

[0060] Zu 30 g der obigen Acrylatcopolymerlösung (8,1 g Feststoffe, 22,5 mmol Carboxylgruppen) wurden

eine wässrige Lösung von CX-WS-300TM-Terpolymer (3,2 g Feststoffe, 24,8 mmol Oxazolingruppen) und anschließend 2,5 g N-Methylpyrrolidinon gegeben. Der pH-Wert der resultierenden Lösung wurde durch Zugabe von wässrigem Ammoniak auf 7,5–8 eingestellt. Die Formulierung wird im folgenden als "WXF-Formulierung" (vernetzbares fluorchemisches Beschichtungssystem auf Wasserbasis) bezeichnet.

[0061] Zu LudoxTM AS-40 Hydrosol (40 g Feststoffe) wurden unter Rühren konzentriertes wässriges Ammoniak (etwa 0,5 g), Wasser (80 g), N-Methylpyrrolidinon (26 g) und CX-WS-300TM Terpolymer (5,2 g Feststoffe) gegeben. Es wurde eine durchscheinende Lösung (17,5% Feststoffe) erhalten.

[0062] Der vorstehend beschriebenen CX-WS-300TM Vernetzer/SiO₂-Lösung (1,75 g Feststoff, 1,55 g SiO₂), wurden unter kräftigem Rühren eine Lösung der "WXF-Formulierung" (1,75 g Feststoffe) unter Erzeugung einer durchscheinenden Formulierung (17,5% Feststoff 44% SiO₂, bezogen auf Feststoff) zugesetzt.

[0063] Man ließ die Formulierung bei Raumtemperatur etwa 1–2 Tage absetzen, wonach sie dann mit einer Meyer-Rakel Nr. 30 bis zu einer Beschichtungsdicke von etwa 10–12 Mikron auf einen Polyethylenterephthalatfilm aufgebracht wurde. Sodann wurde die resultierende Beschichtung in einem Ofen 30 min bei 120°C erhitzt. Der fertige Film war transparent und gegenüber Lösungsmitteln und Wasser beständig.

[0064] Der prozentuale Fluorgehalt dieser Zusammensetzung wurde aus dem bekannten Fluorgehalt der Monomere als 11% berechnet. Der resultierende Film wurde unter Verwendung des beschriebenen "Bleistifttests" bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0065] Sämtliche Beispiele in Tabelle 1 wurden im wesentlichen wie vorstehend beschrieben beschichtet, gehärtet und bewertet.

Die Beispiele 2–7 wurden entsprechend Beispiel 1 hergestellt.

Beispiele 8–10

[0066] In einem 500-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit mechanischem Rührer, Kühler und Temperaturkontrollvorrichtung, wurden ZonylTM Acrylat (54 g), 2-Carboxyethylacrylat (36 g), AIBN (0,54 g), Mercaptopropyltrimethoxysilan (1,8 g), N-Methylpyrrolidinon (45 g) und Isopropanol (45 g) vorgelegt. Die resultierende Lösung wurde mit Stickstoff gespült und zum Starten der Polymerisation erhitzt. Wenn die Reaktion exotherm wurde, wurde die Temperaturkontrolle auf 70°C eingestellt und das Erhitzen bei dieser Temperatur etwa 3,5 h fortgesetzt. Isopropanol wurde unter vermindertem Druck entfernt, und das resultierende Polymer wurde durch Zugabe von wässrigem Ammoniak neutralisiert, bis die Lösung basisch war. Ein Teil dieser Lösung (12,9 Feststoffe, 35 mmol Carbonsäuregruppen) wurde weiterhin unter Erzeugung einer klaren Beschichtungsformulierung mit CS-WS-300TM Terpolymer (4,6 g Feststoffe, 35 mmol Oxazolingruppen) vermischt.

[0067] Zu LudoxTM AS-40-Hydrosol (2 g Feststoffe) wurden 3 Tropfen konzentriertes Ammoniak, 5 g Wasser, die vorstehend beschriebene, klare Beschichtungsformulierung (5,7 g Feststoffe) und CX-WS-300TM Terpolymer (0,26 g Feststoffe) unter Rühren unter Erzeugung einer Siliciumdioxid enthaltenden Formulierung (16,5% Feststoffe, 25% SiO₂, bezogen auf Feststoffe) gegeben. Die Beispiele 9 und 10 wurden entsprechend Beispiel 8 hergestellt.

Beispiel 11

[0068] Eine Probe von LudoxTM TM-50-Hydrosol (12 g Feststoffe) wurde mit Wasser auf insgesamt 60 g verdünnt, und anschließend wurde zur Einstellung des pH-Wertes auf etwa 9 konzentriertes Ammoniak zugesetzt. Der "WXF-Formulierung", die 2% MPTS enthielt (34,4 g Feststoffe), wurden CX-WS-300TM Terpolymer (1,6 g Feststoffe) und anschließend N-Methylpyrrolidinon (1,7 g) und Wasser (6,0 g) zugesetzt. Sodann wurden die beiden Lösungen unter Erzeugung einer fertigen Beschichtungsformulierung mit 25% SiO₂ vereinigt.

[0069] Die Beispiele 12–14 wurden im wesentlichen unter Verwendung der in Beispiel 11 beschriebenen Materialien und des Verfahrens hergestellt, allerdings wurde, wie in Tabelle 1 gezeigt, der Typ der kolloidalen Kieselsäure variiert.

TABELLE 1: Beispiele für Fluorpolymerfilme

Beispiel	Gew.-% F	Gew.-% SiO ₂	Trübung % 200 Zyklen	Beschichtungskomponenten	ESCA* C/F/Si %	Bleistift- Test	Wasser- Kontaktwinkel (°)
1	11,1	44	5,9	WXF-Formulierung + SiO ₂	39/21/7,8	0	136
2	14,2	32	9,8	WXF-Formulierung + SiO ₂	46/26/1,8	3	102
3	17,6	18,4	13	WXF-Formulierung + SiO ₂	46/28/0,6	3	104
4	10,5	44	8,6	WXF/2 % MPTS + SiO ₂	43/25/4,0	1	119
5	14,0	32	10	WXF/2 % MPTS + SiO ₂	44/28/1,8	3	106
6	17,5	18,4	13	WXF/2 % MPTS + SiO ₂	47/27/0,7	3	104
7	18,4	25	10	WXF/FX-13/IPO (20/80) + SiO ₂	46/26/1,5	3	100
8	19,3	25	10	WXF/2 % MPTS & Zonylacrylat + SiO ₂	46/32/1,1	3	110
9	13,1	25	7,0	WXF/MeFOSEA + SiO ₂	46/32/1,1	3	102
10	16,2	25,5	9,2	WXF/MAA + SiO ₂	46/31/0,7	3	106
11	15,6	25	11,4	Ludox™TM-50	46/26/1,0	3	102
12	17,2	18,4	11,6	Ludox™TM-30	45/26/1,9	1	108
13	16,7	25	7,3	Nalco™ 2329 Hydrosol, Teilchengröße: 75 nm	50/25/0	3	106
14	13,3	40	4,2	Nalco™ 2329 Hydrosol	49/27/0,8	3	105

* Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse

[0070] Die ESCA-Analysen zeigen, dass die Oberfläche der Beschichtungen einen viel höheren Fluorgehalt

und einen viel niedrigeren Siliciumdioxidgehalt aufweist wie es im Vergleich mit dem für den Hauptanteil berechneten Werten erwartet werden würde.

Wasserspreitung von Siliciumdioxid enthaltenden Fluorpolymeren vor und nach Coronabehandlung.

[0071] Das Wassertröpfchen-Verhalten wurde im folgenden Experiment überprüft. Die Hälfte der Oberfläche einer Fluorpolymer-Beschichtung wurde auf einem Energieniveau von 14,8 J/cm² Corona-behandelt. Ein Wassertröpfchen auf den unbehandelten Bereich blieb als Perle zurück. Ein Wassertröpfchen, das auf der Grenzfläche zwischen behandeltem und unbehandeltem Bereich platziert wurde, wanderte zum behandelten Bereich und breitete sich über die Oberfläche aus.

Beispiele 15 und 16

[0072] Unter Anwendung eines Verfahrens entsprechend Beispiel 1 wurde eine Fluorpolymerzusammensetzung durch Mischen von 39 Gew.-% McFOSEA, 5 Gew.-% Norblock™ 7966 Benzotriazol, 5 Gew.-% Silan A-174, 22 Gew.-% Acrylsäure, 4 Gew.-% Mercaptopropionsäure (HSCH₂CH₂CO₂H) und 25 Gew.-% Methylmethacrylat hergestellt. Diese Fluorpolymerdispersion wurde mit CX-WS-300TM Terpolymer in einem Molverhältnis von 1,0 : 0,9 Carbonsäuregruppe : Isopropenylgruppe vermischt. Die resultierende Formulierung wurde weiterhin nach dem Verfahren von Beispiel 1 mit kolloidaler Kieselsäure (Nalco 2329) vermischt, auf einen PET-Film aufgetragen, getrocknet und bei 120°C 5 min gehärtet.

[0073] Die resultierenden gehärteten Filme wurden zweimal auf einem Energieniveau von 7,75 J/cm² an Luft durch eine Coronabehandlungsanlage (Model EGR-48C, von ENI Power Systems, Inc. Rochester, N. Y.) geschickt. Die statischen Wasserkontaktwinkel für die Beispiele 15 und 16 sind nachstehend gezeigt:

Beispiel	kolloidaler Kieselsäure-Gehalt (Gew.-%)	Wasserkontaktwinkel (°)	
		vor Corona-behandlung	nach Corona-behandlung
15	25	104	37
16	45	111	27

Beispiele 17–22

[0074] Die Beispiele 17–21 wurden durch Kombinieren einer Ceramer-Vorläuferzusammensetzung ("Ceramer") mit einer Fluorsilan- oder einer Acrylat-funktionalisierten Fluorchemikalie hergestellt. Das Ceramer enthielt 45,6 Gew.-% kolloidale Kieselsäureteilchen Nalco™ 1034A (Nalco Co. CAS 7631-86-9), 27,2 Gew.-% Hydroxyethylacrylat, 11,3 Gew.-% γ -Methylacryloxypropyltrimethoxysilan und 15,9 Gew.-% Pentaerythrittriacrylat (siehe U.S.-Patentschriften Nrn. 4,885,332 und 5,104,929). Beispiel 17 wurde aus 97,0 Gew.-% Ceramer mit 0,5 Gew.-% FOMA hergestellt. Beispiel 18 wurde aus 96,5 Gew.-% Ceramer mit 1,0 Gew.-% FOMA hergestellt. Die Beispiele 19 und 20 wurden aus 97,0 Gew.-% Ceramer, mit 0,5 Gew.-% BuFOSEA bzw. 0,5 Gew.-% FC-405 hergestellt. Beispiel 21 wurde aus 96,5 Gew.-% Ceramer, mit 1,0 Gew.-% FC405 hergestellt. Beispiel 22 enthielt 97,5 Gew.-% Ceramer. Die Beispiele 17-22 enthielten alle 2,5 Gew.-% des Fotostarters Darocure™-1173 und 44,0 bis 44,5 Gew.-% SiO₂.

[0075] Jede Zusammensetzung wurde auf einen Substratfilm durch eine Meyer-Drahtbeschichtung mit einer Nassbeschichtungsdicke von 32 μ m aufgebracht und durch UV-Strahlung aus einer mittelintensiven Quecksilberlampe gehärtet.

[0076] Im Falle der Beschichtungen der Beispiele 18 und 19 wurde die Fluorchemikalie FC-405 vor dem Mischen mit dem Ceramer zum besseren Vermischen zuerst in einer möglichst kleinen Menge von Aceton gelöst. Typischerweise wurden 1 g FC-405 mit 10 g organischem Aceton-Lösungsmittel vermischt. Das Beschichtungsgemisch wurde auf ein reflektierendes Bahnenmaterial, wie vorstehend beschrieben, aufgebracht, und der nasse Filme wurde vor der UV-Strahlenhärtung zuerst bei 80°C 3 min in einem Ofen erhitzt.

[0077] Die Beschichtungen wurden mit zwei Durchgängen durch eine Hochenergie-Corona auf einem Energieniveau von 5,6 J/cm² behandelt. Das Retroreflexionsvermögen wurde nach der Coronabehandlung bei einem Eintrittswinkel von -4° und einem Beobachtungswinkel von 0,2° gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle II gezeigt.

Tabelle II: Wasserkontaktwinkel von Siliciumdioxid enthaltendem Polymer vor und nach der Coronabehandlung

	SiO ₂ -Gehalt (Gew.-%)	Substrat-Typ von DGS	Retroreflexionsvermögen (cd/lux/m ²)	Retroreflexionsvermögen Retention (%)	Wasserkontaktwinkel (°)	
					vor Corona	nach Corona
Substrat-LDP	0	LDP-3970	1155	100	75	--
Beispiel 17	44,2	LDP-3970	579	50,1	59	9
Beispiel 18	44,0	LDP-3970	755	65,4	57	9
Beispiel 19	44,2	LDP-3970	531	46,0	69	8
Beispiel 20	44,2	LDP-3970	450	39,0	105	--
Beispiel 21	44,0	LDP-3970	357	30,9	98	12
Substrat-VIP	0	VIP-3990	532	100	79	
Beispiel 22	44,5	VIP-3990	555	104	51	

Gerillte und gemusterte Filme

[0078] Gerillte Filme wurden durch Prägen von PMMA oder einer PMMA/PVDF-Mischung (40/60 Gew.-%) hergestellt. Beispiele zur Herstellung von gerillten Filmen sind in den U.S.-Patentschriften Nrn. 4,260,220 und 4,906,070 beschrieben. Das Kupferwerkzeug zum Prägen der erfindungsgemäßen Rechteckwellenrillenfilme wurde durch Diamantschleifen unter Verwendung einer Präzisionsdrehbank hergestellt. Ein 75 µm dicker Film wurde auf eine Kupferform aufgelegt und mit einer Prägetemperatur von etwa 205°C und einem Druck von 200 psi (1,4 Mpa) bis 1000 psi (7 Mpa) gepresst. Nach dem Kühlen der Presse wurde der gerillte Film aus der Form genommen. Die Filme wurden mit einem Rechteckwellenmuster (Abmessungen in µm: obere Breite × untere Breite × Tiefe) oder mit einem V-Schnitt hergestellt. Die Filme wurden über einen klaren acrylischen Haftklebstoff (Scotch™ Tape 9172 MP) auf eine retroreflektierende Folie LDP-3970 oder VIP-3990 laminiert. Das Retroreflexionsvermögen dieser Filme wurde bei einem Eintrittswinkel von -4° und einem Beobachtungswinkel von 0,2° (siehe ASTM E810-936) gemessen. Das Retroreflexionsvermögen dieser Filme ist in Tabelle III gezeigt.

[0079] Eine kolloidale kiesel säurehaltige Polymerzusammensetzung wurde wie in der U.S.-Patentschrift Nr. 4,844,976 und 5,073,404 beschrieben aus einer Kombination eines Acrylpolymer auf Wasserbasis (NeoCryl™ A-614, 33 Gew.-%), eines aliphatischen Polyurethans auf Wasserbasis (NeoRez™ R-960, 6%), γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (3%), Natriumaluminat (2%), Vernetzer XL-25SE (2%), eines UV-Absorbers (Tinuvin™ 1130, 2%), eines UV-Lichtstabilisators (Tinuvin™ 292, 1%) und einer wässrigen Dispersion von kolloidaler Kieselsäure (Nalco™ 1140, 51%) formuliert. Die Siliciumdioxid enthaltende Polymerzusammensetzung wurde mit einem glatten Rundstab in die Rillen des gerillten Films gepresst, und überschüssiges Polymer wurde von der Oberfläche des Films abgeschabt. Die Beschichtung wurde getrocknet und 5 min bei 82°C gehärtet. Um die Rillen vollständiger auszufüllen, können mehrere Beschichtungsdurchgänge angewandt werden. Das Retroreflexionsvermögen der beschichteten Filme wurde unter den gleichen, Bedingungen wie vor dem Beschichten gemessen.

Tabelle III: Retroreflexionsvermögen von gerillten und gemusterten Filmen

Proben:	gerilltes Filmmaterial	Mikro- strukturtyp	Retroreflexionsvermögen (cd/lux/m ²)		
			vor Beschichten	2 Schichten	3 Schichten
VIP-3390 Standard	ohne	ohne	529		
Rechteck- welle	PVDF/PMMA (60/40)	4-12-4-Muster	145		
Rechteck- welle-	PVDF/PMMA (60/40)	4-1,5-4-Muster	24		
Rechteck- welle	PVDF/PMMA (60/40)	4-8-3-Muster	96		
Rechteck- welle	PVDF/PMMA (60/40)	4-4-5-Muster-	57		
Rechteck- welle	PVDF/PMMA (60/40)	2-8-5-Muster-	40		
Rechteck- welle	PVDF/PMMA (60/40)	2-8-3-Muster	39		
Rechteck- welle	PMMA	4-12-4-Muster	136	101	283
Rechteck- welle	PMMA	4-8-3-Muster	93		
V-Form	PMMA	1 µm Schräge	260		
Rechteck- welle	PMMA	4-1,5-4-Muster	23	343	430
Rechteck- welle	PMMA	4-8-3-Muster	93		
Rechteck- welle	PMMA	4-4-5-Muster	58	235	483
Rechteck- welle	PMMA	2-8-5-Muster	49	165	491
Rechteck- welle	PMMA	2-8-3-Muster	46	250	501
Rechteck- welle	PMMA	2-4-3-Muster	36		

Tabelle IV: Mikrorillenfilm-Retroreflexionsvermögen und Oberflächenmerkmale

Mikrostruktur (μm)	Retroreflexionsvermögen ($\text{cdl}/\text{m}^2/\text{lux}$)	Wasserkontaktwinkel ($^\circ$)	Wassertröpfchen-Aussehen
Standard VIP-3990	540	53	runde Form
A. VIP-3990 laminiert mit PMMA-Mikrorillenfilm:			
4-12-4	129	42	leicht länglich
4-1,5-5	23	18	länglich entlang Rillen
4-4-5	60	19	länglich entlang Rillen
2-8-3	94	36	leicht länglich
2-4-3	37	17	länglich entlang Rillen
2-8-3	42	24	länglich entlang Rillen
2-8-5	48	31	länglich entlang Rillen
B. VIP-3990 laminiert mit PMMA-Mikrorillenfilm und beschichtet mit Silicium enthaltendem Polymer:			
2-12-4	153	47	
2-1,5-5	251	47	
2-4-5	274	--	
2-8-3	251	--	
2-4-3	318	45	
2-8-3	221	44	
2-8-5	192	47	
C. *VIP-3990 laminiert mit PMMA-Mikrorillenfilm, beschichtet und Corona-behandelt:			
4-12-4	158	6	
4-1,5-5	275	6	
4-4-5	230	5	
4-8-3	238	8	
2-4-3	--	6	
2-8-3	--	6	
2-8-5	--	6	
*Schwankungen des Retroreflexionsvermögens, wie diejenigen, die zwischen einer Probe vor und nach Coronabehandlung beobachtet wurden, können durch Messen verschiedener Bereiche auf der Beschichtung verursacht werden.			

[0080] Wie aus den Tabellen III und IV gesehen werden kann, besitzen die Lamine mit unbeschichteten Rechteckwellenrillenfildern schlechte Retroreflexionsvermögenseigenschaften, was diese gerillten Filme als Abdeckungen auf retroreflektierenden Substraten, wie Verkehrszeichen, unakzeptabel macht. Im Gegensatz dazu zeigten die Lamine mit überzogenen (d. h. gemusterten) Filmen annehmbare Retroreflexionsvermögensniveaus.

Abriebfestigkeitstest:

[0081] Die Abriebfestigkeit des gemusterten hydrophilen und hydrophoben Gegenstands auf der retroreflektierenden Folie wurde durch ein TaberTM-Abraser, Modell 503, erhalten von Teledyne Taber, North Tonawanda, N.Y., versehen mit einem Gewicht von 500 g und einem CalibraseTM CS-17-Reibrad vom gleichen Hersteller bewertet. Das Retroreflexionsvermögen von Testproben wurde wie zuvor beschrieben in dem abradieren Bereich vor und nach dem Abrasionstest gemessen. Die Abriebfestigkeit wurde durch den Prozentgehalt der Retention des Retroreflexionsvermögens bestimmt. Die Retroreflexionsvermögenswerte sind qualitativ exakt, allerdings zeigen sie Variabilität (z. B. etwas höhere Helligkeit für einige der abradieren beschichteten Proben), was auf Messungen beruhen kann, die an verschiedenen Punkten auf der Oberfläche durchgeführt werden, wenn in der aufgetragenen Beschichtung eine leicht unterschiedliche Dicke besteht. Die Daten zeigen für die überzogenen Filme eine bessere Abriebfestigkeit.

Tabelle V: Abriebfestigkeit von Mikrorillenfilmen, laminiert auf VIP-3990

Mikrostruktur (µm)	Taber-Abrieb (Anz. der Zyklen)	Retroreflexionsvermögen Retention (%)	
		ohne Beschichtung	mit Beschichtung und Corona-Nachbehandlung
4-12-4	0	--	--
	10	53	113
	20	53	100
4-1,5-5	0	--	--
	10	33	90
	20	33	100
4-4-5	0	--	--
	10	25	95
	20	25	95
4-8-3	0	--	--
	10	32	103
	20	32	106
2-4-3	0	--	--
	10	33	125
	20	33	114
2-8-3	0	--	--
	10	29	100
	20	29	100
2-8-5	0	--	--
	10	25	100
	20	25	108

Antitau (oder Wasserspreitungs)-Test:

[0082] Zur Bewertung des Retroreflexionsvermögens von retroreflektierendem Bahnenmaterial mit einer gemusterten hydrophilen/hydrophoben Beschichtung wurde eine nachgebildete Tau-Umgebung angewandt. Die gemusterten Testproben wurden wie vorstehend, beschrieben hergestellt. Der Tausimulator umfasste eine Aluminiumtestplattform, die an einer rechteckigen galvanisierten Stahlwand befestigt war, die sich innerhalb einer isolierten Einfriedung befand. Die Testproben wurden auf der Testplattform befestigt. Die galvanisierte Wand und die Testplattform wurden mit einem Wärmeaustauscher auf 5 bis 15°C abgekühlt. Zur Bereitstellung von Feuchtigkeit für die gekühlten Testplatten wurde ein Befeuchter verwendet.

[0083] Das Retroreflexionsvermögen der Testproben in dem Tausimulator wurde durch Aufblitzen lassen ei-

nes Blitzlichts, das nahe an die Nase bei den Proben gehalten wurde, aus einem Abstand von etwa 10 m bewertet. Das Blitzlicht kann nach rechts und links bewegt werden, um das Retroreflexionsvermögen bei verschiedenen Eintrittswinkeln zu messen. Der Feuchtigkeitskondensationstest wurde in dem Tausimulator etwa 60–80 min lang durchgeführt. Die Probenhelligkeit wurde auf einer Skala von 1 (schlecht) bis 5 (ausgezeichnet) des Retroreflexionsvermögens unter trockenen oder feuchten Bedingungen bewertet.

- 5 ausgezeichnet, keine Änderung der Bahnenmaterial-Anfangshelligkeit
- 4 gut, leichte Abnahme der Bahnenmaterial-Anfangshelligkeit
- 3 annehmbar, deutliche Abnahme der Helligkeit
- 2 ausreichend, beträchtliche Abnahme der Helligkeit
- 1 schlecht, Probe reflektierte wenig oder kein Licht.

Antifrosttest:

[0084] Die Antifrosteigenschaft von retroreflektierendem Bahnenmaterial wurde wie für den Antitautest bewertet, mit der Ausnahme, dass die galvanisierte Wandtemperatur auf 0 bis -5 °C abgekühlt wurde. Die doppelseitige Kammerglastüre wurde etwas geöffnet, um Feuchtigkeit aus der Luft auf der Testprobenoberfläche kondensieren zu lassen. Die Antifrosteigenschaft wurde ebenfalls auf einer Skala von 1 bis 5 bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI gezeigt.

Tabelle VI: Antitau- und Antifrosteigenschaftstest von gemusterten hydrophilen und hydrophoben Filmen

Mikrostruktur (μm)	Helligkeit im Trockenen	Helligkeit mit Tau	Helligkeit mit Eis
Standard VIP-3990	5	1	1
4-12-4	4	4	3
4-1,5-5	5	5	3
4-4-5	4	4	4
4-8-3	5	5	4
2-4-3	5	5	3
2-8-3	4	4	3
2-8-5	5	5	3

[0085] Verschiedene Modifikationen und Änderungen dieser Erfindung, ohne von Umfang und Geist der Erfindung abzuweichen, werden der Fachwelt klar. ES sollte darum selbstverständlich sein, dass die Erfindung auf die erläuternden Beispiele, die vorstehend beschrieben sind, nicht übermäßig beschränkt ist, sondern dass sie durch die in den Ansprüchen und Äquivalenten davon dargelegten Einschränkungen kontrolliert wird.

[0086] Sämtliche vorstehend zitierten Patente und Patentanmeldungen sind durch die Bezugnahme hierin vollständig mit umfasst.

Patentansprüche

1. Gegenstand umfassend eine polymere Matrix mit einer Mehrzahl hydrophiler und hydrophober Oberflächenbereiche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Matrix anorganische Oxidteilchen enthält, zumindest die hydrophilen Oberflächenbereiche freiliegende anorganische Oxidteilchen beinhalten, und die hydrophilen Oberflächenbereiche eine höhere Konzentration anorganischer Oxidteilchen aufweisen als die hydrophoben Oberflächenbereiche.

2. Gegenstand nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die polymere Matrix 30 bis 90 Gew.-% anorganische Oxidteilchen enthält und die anorganischen Oxidteilchen Siliciumdioxid beinhalten.

3. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 2, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die polymere Matrix ein Fluorpolymer oder Acrylatpolymer umfaßt.

4. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 3, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Oxidteilchen Aluminiumoxid oder Aluminat umfassen.

5. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiter dadurch gekennzeichnet, daß sich die hydropho-

ben und hydrophilen Oberflächenbereiche abwechseln, sie Breiten und Längenabmessungen aufweisen, und wobei die Breiten der hydrophoben Oberflächenbereiche weniger als 20 µm betragen.

6. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 5, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Oberflächenbereiche einen statischen Kontaktwinkel gegen Wasser von mehr als 40° aufweisen und die hydrophilen Oberflächenbereiche einen statischen Kontaktwinkel gegen Wasser von weniger als 30° aufweisen.

7. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 6, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophilen Oberflächenbereiche anorganische Oxidteilchen umfassen, die der Atmosphäre ausgesetzt sind, die anorganischen Oxidteilchen Siliciumdioxidteilchen umfassen, und der hydrophobe Oberflächenbereich im wesentlichen frei von anorganischen Oxidteilchen ist.

8. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 7, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der hydrophobe Bereich die Oberseite einer Folie mit Rechteckwellenmuster umfaßt, welche Rillen mit einer Tiefe zwischen etwa 1 µm und etwa 5 µm aufweist, wobei die Rillen mit einem Siliciumdioxid enthaltenden Polymer gefüllt sind, um hydrophile Oberflächenbereiche zu bilden, in denen das Siliciumdioxid enthaltende Polymer eine höhere Konzentration an Siliciumdioxidteilchen an seiner freiliegenden Oberfläche aufweist als in seinem Inneren.

9. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 8, weiter dadurch gekennzeichnet, daß er eine zweite Hauptoberfläche aufweist, die an ein Substrat angrenzt, welches aus retroreflektierendem Bahnenmaterial, Fenstern, Spiegel, chirurgischen Schutzbrillen und Tauchermasken ausgewählt ist.

10. Gegenstand nach Anspruch 9, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat retroreflektierendes Bahnenmaterial umfaßt.

11. Gegenstand mit einer gemusterten Oberfläche mit einer Mehrzahl hydrophiler und hydrophober Oberflächenbereiche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstand ein hydrophobes Polymer mit abwechselnden erhöhten Oberflächen und vertieften Rillen, und ein in den vertieften Rillen befindliches hydrophiles Material umfaßt, so daß eine Hauptoberfläche des Gegenstands freiliegende abwechselnde Bereiche des hydrophoben Polymers und des hydrophilen Materials aufweist.

12. Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands nach Anspruch 1, umfassend die folgenden Schritte:
Dispergieren anorganischer Oxidteilchen in einer Polymervorläufer-Zusammensetzung unter Bildung einer Beschichtungszusammensetzung;
Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung auf ein Substrat;
Härten der Beschichtungszusammensetzung;
Behandeln mindestens eines Teils der Beschichtung, um die Freilegung anorganischer Oxidteilchen an der Oberfläche der Beschichtung unter Bildung freiliegender hydrophiler Bereiche zu erhöhen.

13. Verfahren nach Anspruch 12, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Oxidteilchen Siliciumdioxidteilchen umfassen.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 13, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung aus Koronabehandlung, Plasmabehandlung und Laserbehandlung ausgewählt ist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat eine gerillte Oberfläche mit vertieften Bereichen und Oberflächenbereichen aufweist, und wobei die Beschichtungszusammensetzung in den vertieften Bereichen, jedoch nicht auf den Oberflächen abgelagert; und wobei die gehärtete Beschichtungszusammensetzung und die Oberflächen des gerillten Substrats gleichzeitig einer Korona- oder einer Plasmabehandlung unterzogen werden.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche derart behandelt wird, daß die behandelten Bereiche in dem Muster Breiten von weniger als 20 µm aufweisen.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

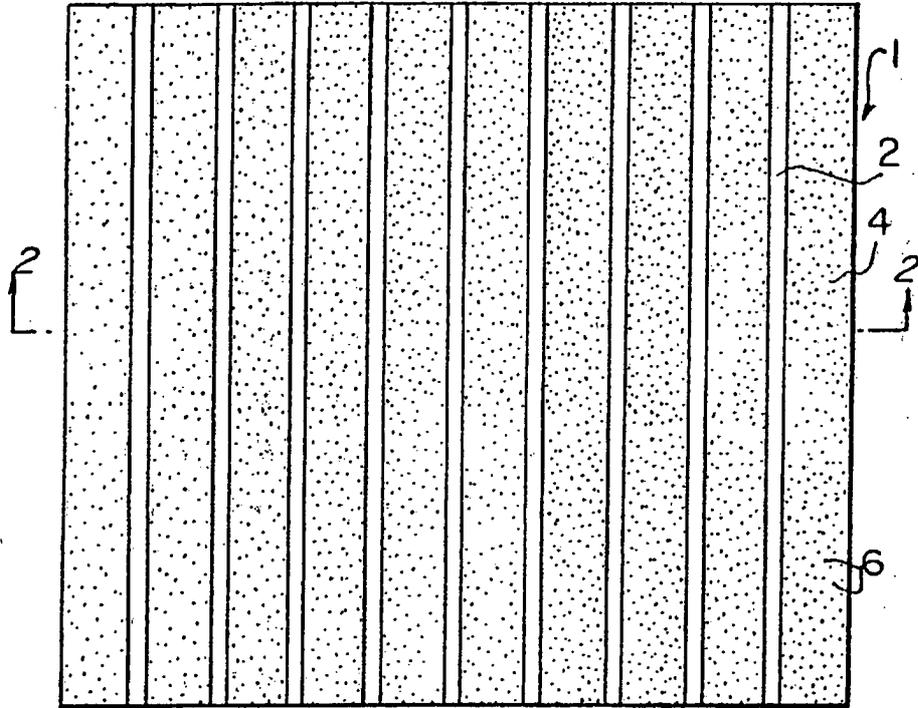


FIG. 1

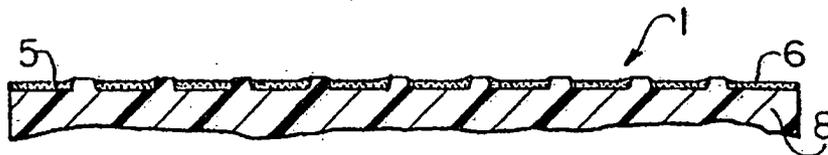


FIG. 2

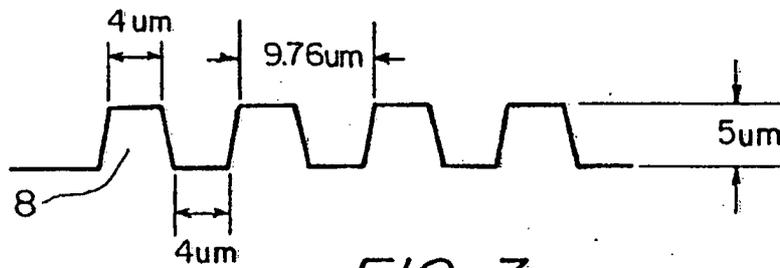


FIG. 3

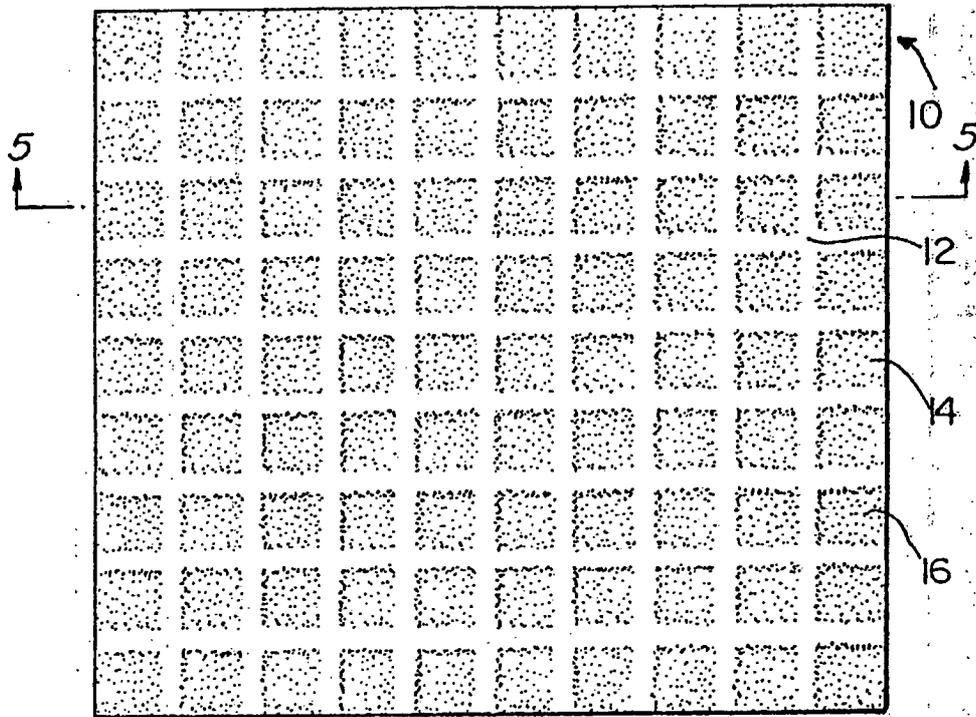


FIG. 4

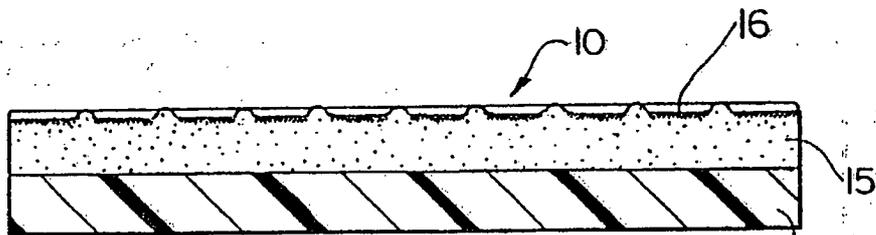


FIG. 5