



(10) **DE 10 2019 115 521 A1** 2020.05.28

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2019 115 521.5**

(22) Anmeldetag: **07.06.2019**

(43) Offenlegungstag: **28.05.2020**

(51) Int Cl.: **C09D 7/61 (2018.01)**

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

10-2018-0136044 07.11.2018 KR

(71) Anmelder:

Hyundai Motor Company, Seoul, KR; Kia Motors Corporation, Seoul, KR; UNIST (Ulsan National Institute of Science and Technology), Ulsan, KR

(74) Vertreter:

Viering, Jentschura & Partner mbB Patent- und Rechtsanwälte, 01099 Dresden, DE

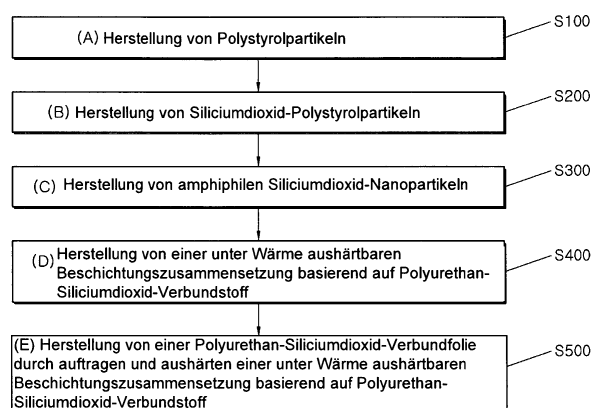
(72) Erfinder:

Jeon, Ho-Tak, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, KR; Lee, Choon-Soo, Seoul, KR; Kim, Min-Soo, Ulsan, KR; Ko, Hyun-Hyub, Ulsan, KR

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG BASIEREND AUF POLYURETHAN-SILICUMDIOXID-VERBUNDSTOFF, POLYURETHAN- SILICUMDIOXID -VERBUNDFOLIE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

(57) Zusammenfassung: Offenbart ist eine Beschichtungszusammensetzung aufweisend: Polyurethan und amphiphile Siliciumdioxid-Nanopartikel mit einer funktionellen Aminogruppe und einer funktionellen Fluorgruppe in ihrer Struktur. Ferner werden eine Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, enthaltend die Beschichtungszusammensetzung und ein Verfahren zu deren Herstellung bereitgestellt.



Beschreibung

QUERVERWEISE ZU BEZOGENEN ANMELDUNGEN

[0001] Diese Anmeldung beansprucht die Priorität der am 7. November 2018 eingereichten koreanischen Patentanmeldung Nr. 10-2018-0136044, deren gesamter Inhalt hiermit durch Bezugnahme in diese Anmeldung aufgenommen wird.

TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft eine unter Wärme aushärtbare Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff (die „Beschichtungszusammensetzung“), eine Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie und ein Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie mit verbesserten Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften. Die vorliegende Erfindung enthält beispielsweise die unter Wärme aushärtbare Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff und die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie mit verbesserten Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften, welche erhalten werden können durch vorsehen amphiphiler Siliciumdioxid-Nanopartikel in Polyurethan-Grundstoff (z.B. Polyurethan-Trägermaterial).

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0003] Eine Kontamination (z.B. Verschmutzung) mit Fingerabdrücken kann durch die Verringerung der Sichtbarkeit von Displays und Touchscreens zu Unannehmlichkeiten für Benutzer führen. Mit der Entwicklung der Kraftfahrzeugtechnik wurden nicht nur Kraftfahrzeug-Instrumentenpanels und zentrale Informationsanzeigen, sondern auch Bedienpanels wie Navigationspanels, Radiopaneln, Klimaanlagepanels und dergleichen durch Displays und Touchscreens ersetzt, und daher bestand ein zunehmendes Bedürfnis, verschiedenen Hochglanzbehandelten Oberflächen (z.B. Hochglanzoberflächen) Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften und Anti-Kontamination-Eigenschaften (z.B. Anti-Verschmutzung-Eigenschaften) zu verleihen. Daher wurden Bereiche mit einer hohen Wahrscheinlichkeit mit Fingerabdrücken kontaminiert (z.B. verschmutzt) werden ausgedehnt und die Notwendigkeit von Anti-Fingerabdruck-Oberflächenbehandlungstechnologien für Kraftfahrzeuge hat zugenommen.

[0004] Komponenten die Fingerabdrücke hinterlassen sind, unter anderem, Schweiß, Talg, Staub und dergleichen. Um Fingerabdrücke auf der Oberfläche von Displays oder dergleichen zu verhindern werden derzeit hauptsächlich Verfahren zur Verbesserung der Kontaktwinkleigenschaften gegenüber Verschmutzungen verwendet, bei denen anorganische Nanopartikel oder Beschichtungen mit Fluorverbindungen zu Einsatz kommen.

[0005] In der verwandten Technik wurde jedoch keine kontinuierliche Leistungsbewertung der Wirksamkeit der Anti-Fingerabdruck-Oberflächenbehandlung durchgeführt, und eine Kommerzialisierung kann aufgrund der Komplexität der Oberflächenbehandlungsprozesse nicht realisiert werden.

[0006] In der verwandten Technik wurden Untersuchungen durchgeführt zur Anwendung von Acrylharzen, Harzen basierend auf Fluor oder Oberflächenstrukturen zur Anti-Fingerabdruck-Oberflächenbehandlung von Stahlblech- oder Display Oberflächen. Beispielsweise wurde ein Verfahren zur Verbesserung der Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften durch Auftragen eines Polymers basierend auf Fluor auf eine Oberfläche vorgeschlagen. Dieses Verfahren kann jedoch nachteilig sein, da das Polymer nur auf die Oberfläche aufgetragen wird, wobei das Polymer als ein Anti-Verunreinigung-Mittel (z.B. Anti-Verschmutzung-Mittel) leicht verschwindet (z.B. leicht von der Oberfläche abgetragen wird) und die Anti-Verunreinigung-Beständigkeit (z.B. die Anti-Verschmutzung-Beständigkeit) verringert wird. Weiterhin wurden Verfahren vorgeschlagen zur Ausbildung einer unebenen Oberflächenstruktur, unter Verwendung einer Mischung aus einem unter UV aushärtendem Harz und anorganischen Oxid-Nanopartikeln oder zur Herstellung einer Anti-Fingerabdruck-Folie mit einer porösen Oberflächenstruktur, durch Ausbilden/Entfernen von Feinmetallpartikeln. Ebenso können die Verfahren in der verwandten Technik aufgrund der Komplexität des Prozesses zur Steuerung der Oberflächenstruktur viele Einschränkungen hinsichtlich einer effektiven (z.B. effizienten) Produktivität aufweisen.

[0007] Außerdem wurde von Patenten berichtet, welche eine Anti-Finger-Behandlung (z.B. Anti-Fingerabdruck-Behandlung) eines spezifischen Substrats, unter Verwendung eines Acrylharzes oder einer (bestimmten) Oberflächenstruktur betreffen. Beispielsweise wurde ein Verfahren zur galvanischen Oberflächenbehandlung einer Substratoberfläche mit Zink, Chrom oder dergleichen oder auf Materialien mit verbesserten Anti-

Fingerabdruck-Eigenschaften, einschließlich eines Harzes das Fluor enthält und eines Harzes das photopolymerisierbar ist vorgeschlagen. Studien zu Anti-Fingerabdruck-Oberflächen mit unebener Oberflächenstruktur sind jedoch noch unzureichend.

ERLÄUTERUNG DER ERFINDUNG

[0008] In bevorzugten Aspekten werden Verfahren bereitgestellt, die vereinfachte Prozesse enthalten. Beispielsweise kann durch die Verwendung von amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln eine Phasentrennung, die in einer Polyurethanfolie auftritt, verhindert werden, so dass Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften verliehen und verbessert werden können und eine unebene Struktur auf der Folienoberfläche bereitgestellt werden kann.

[0009] Der Begriff „amphiphil“ oder „Amphiphilität“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf eine Materialeigenschaft, die sowohl Hydrophobizität als auch Hydrophilizität besitzt. Beispielsweise können die amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel sowohl die hydrophoben als auch die hydrophilen Gruppen auf ihren Oberflächen oder in den Partikeln aufweisen oder so modifiziert sein. Beispielhafte hydrophobe Gruppen beinhalten beispielsweise gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Alkyl-, Alkenyl- oder Arylgruppen. Beispielhafte hydrophile Gruppen beinhalten beispielsweise Hydroxyl-, Amin-, Carboxyl-, Thiol-, Sulfonyl-, Carbonyl-, Acetyl- oder Phosphatgruppen.

[0010] Der Begriff „Nanopartikel“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf ein Partikel oder ein partikelförmiges Material mit einer Größe von etwa 1 nm bis 999 nm, etwa 1 nm bis 900 nm, etwa 1 nm bis 800 nm, etwa 1 nm bis 700 nm, etwa 1 nm bis 600 nm, etwa 1 nm bis 500 nm, etwa 1 nm bis 400 nm, etwa 1 nm bis 300 nm, etwa 1 nm bis 200 nm oder etwa 1 nm bis 100 nm. Die Größe kann an einem Durchmesser gemessen werden, welcher die längste Länge entlang der beiden distalen Punkte (z.B. distalen Enden) der Partikel sein kann.

[0011] In einem Aspekt wird eine unter Wärme aushärtbare Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff oder eine Beschichtungszusammensetzung mit verbesserten Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften bereitgestellt.

[0012] Der Begriff „Härten“ oder „Aushärten“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf ein Verfahren zum Aushärten oder Verfestigen eines polymeren Harzes, beispielsweise ausgehend von einer Mischung aus einem oder mehreren Monomeren und einem Härtungsmittel (z.B. Aushärtungsmittel, z.B. Initiator). Das Aushärten kann durch Anwenden von Wärme und/oder UV-Licht oder durch Verwendung chemischer Verbindungen durchgeführt werden. In bestimmten Ausführungsformen kann die Beschichtungszusammensetzung durch Anwenden von Wärme oder Erhöhen einer Temperatur ausgehärtet werden.

[0013] Die Beschichtungszusammensetzung kann Polyurethan mit teilweise fluorierten, oberflächenbehandelten Siliciumdioxid-Nanopartikeln enthalten, um Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften zu gewährleisten. Die Beschichtungszusammensetzung kann verwendet und auf Fahrzeuginnenanzeigen (z.B. Fahrzeug-Innenraum-Displays) und Innenraumbooberflächen aufgetragen werden, um Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften bereitzustellen. In einem weiteren Aspekt wird eine Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie mit verbesserten Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften bereitgestellt, die eine ungleichmäßige Oberflächenstruktur aufweist, welche unter Verwendung von oberflächenbehandelten, amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln erhalten wurde. Insbesondere kann die Phasentrennung eines Polyurethan-Siliciumdioxid-Nanopartikel-Verbundstoffs, die während des Aushärtens der Beschichtungszusammensetzung unter Wärme auftritt, gesteuert werden. In einem weiteren Aspekt wird ein Verfahren zur Herstellung der Verbundfolie bereitgestellt.

[0014] In einem Aspekt wird eine Beschichtungszusammensetzung bereitgestellt. Die Beschichtungszusammensetzung kann auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff basieren und unter Wärme aushärtbar sein, so dass ihre Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften verbessert werden können. Die Beschichtungszusammensetzung kann enthalten: Polyurethan; und amphiphile Siliciumdioxid-Nanopartikel mit einer funktionellen Amingruppe und einer funktionellen Fluorgruppe.

[0015] Die Beschichtungszusammensetzung kann die amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel in einer Menge von etwa 0,3 Gew.-% bis etwa 10,7 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung.

[0016] Die Beschichtungszusammensetzung kann ferner ein Härtungsmittel enthalten.

[0017] Vorzugsweise kann das Härtungsmittel in geeigneter Weise enthalten eine oder mehrere (Verbindungen) ausgewählt aus Toluoldiisocyanat, 4,4-Diphenylmethandiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und polyfunktionelle Isocyanate die von diesen Diisocyanaten abgeleitet sind.

[0018] Das Härtungsmittel kann geeigneter Weise in einer Menge von etwa 1 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung. Wenn der Gehalt des Härtungsmittels in der Beschichtungszusammensetzung weniger als etwa 1 Gew.-% beträgt, wird die Beschichtungszusammensetzung möglicherweise nicht ausgehärtet und die physikalischen Eigenschaften (z.B. die mechanischen Eigenschaften) der Beschichtungsschicht können nicht erhalten werden. Wenn der Gehalt des Härtungsmittels größer als etwa 30 Gew.-% ist, kann die Topfzeit aufgrund der übermäßig großen Menge des Härtungsmittels verkürzt sein, was Probleme bei der Handhabung verursacht. Aus diesem Grund ist es bevorzugt, den oben angegebenen Bereich zu erfüllen, aber die vorliegende Erfindung (z.B. der Umfang der vorliegenden Erfindung) ist nicht auf diesen Bereich beschränkt.

[0019] Außerdem kann die Beschichtungszusammensetzung mit verbesserten Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften ferner ein oder mehrere Additive enthalten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Härtungsbeschleunigern, Oberflächenveredlern (z.B. Oberflächenmodifikatoren), UV-Absorbern, Haftvermittlern und Entschäumern.

[0020] In einem Aspekt wird eine Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie mit verbesserten Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften bereitgestellt. Die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie kann enthalten: eine Polyurethanfolie; und eine Siliciumdioxidschicht, die auf der Polyurethanfolie gebildet ist. Die Siliciumdioxidschicht kann amphiphile Siliciumdioxid-Nanopartikel mit einer funktionellen Amingruppe und einer funktionellen Fluorgruppe aufweisen.

[0021] Die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie kann in geeigneter Weise die amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel in einer Menge von etwa 0,3 Gew.-% bis etwa 10,7 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie.

[0022] In einem weiteren Aspekt wird ferner ein Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie mit verbesserten Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften bereitgestellt. Das Verfahren kann die folgenden Schritte enthalten: (a) Herstellen von Polystyrolpartikeln; (b) Herstellen von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln durch Vermischen der Polystyrolpartikel mit Siliciumdioxid-Nanopartikeln; (c) Herstellen von amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln durch Unterwerfen (z.B. Unterziehen) der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel einer ersten Oberflächenbehandlung, Entfernen der Polystyrolpartikel, und dann Unterwerfen der verbleibenden Siliciumdioxid-Nanopartikel einer zweiten Oberflächenbehandlung, (d) Herstellen einer Beschichtungszusammensetzung durch Vermischen der amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel mit Polyurethan; und (e) Auftragen der Beschichtungszusammensetzung auf die Oberfläche eines Substrats, um eine Beschichtungsschicht auszubilden, und aushärten der Beschichtungsschicht, wodurch die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie hergestellt wird.

[0023] In Schritt (a) kann das Verfahren ferner die folgenden Schritte enthalten: Herstellen einer Styrol-Fluid-Mischung durch Einbringen eines Styrolmonomers und eines Lösungsmittels in einen Reaktor und Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre für eine vorbestimmte Zeit; und Erhitzen der Styrol-Fluid-Mischung auf eine vorbestimmte Temperatur und Zugabe eines Initiators zu dem Reaktor und Umsetzen der Styrol-Fluid-Mischung mit dem Initiator.

[0024] Vorzugsweise kann das Lösungsmittel in geeigneter Weise eines oder mehrere enthalten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Ethanol, Methanol, Ethylacetat, Chloroform und Hexan. Beispielsweise kann das Lösungsmittel Wasser oder Ethanol enthalten.

[0025] Die Styrol-Fluid-Mischung kann ferner ein Tensid oder einen Stabilisator enthalten. Vorzugsweise kann die Styrol-Fluid-Mischung durch Rühren hergestellt werden.

[0026] Die Styrol-Fluid-Mischung kann auf eine Temperatur von etwa 60 °C bis etwa 70 °C erhitzt werden.

[0027] Der Initiator kann in geeigneter Weise 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid enthalten. Vorzugsweise kann der Initiator 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid sein.

[0028] Das Verfahren kann ferner in Schritt (b) das Herstellen der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel enthalten, durch Vermischen und Rühren einer Polystyrol-Lösung, die Polystyrolpartikel enthält, und einer ersten Siliciumdioxid-Lösung, die Siliciumdioxid-Nanopartikel enthält, in einem Volumenverhältnis von 1:1, für eine vorbestimmte Zeit.

[0029] Das Verfahren kann ferner in Schritt (b) die Zugabe von Natriumchlorid mit einer Konzentration von etwa 0,1 mM bis etwa 10,0 mM zu der Mischung aus der Polystyrol-Lösung und der ersten Siliciumdioxid-Lösung enthalten. Das Verfahren kann in Schritt (b) das Rühren der Mischung und des Natriumchlorids einschließen.

[0030] Das Verfahren kann ferner in Schritt (c) die folgenden Schritte enthalten: Unterwerfen der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel einer ersten Oberflächenbehandlung, durch Zugeben der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel entweder zu i) einer ersten Verbindung mit einer Carboxylgruppe und einer Amingruppe oder zu ii) einer zweiten Verbindung mit einer Carboxylgruppe und einer Amingruppe und Rühren derselben; Zugeben der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel nach der ersten Oberflächenbehandlung zu Tetrahydrofuran und Entfernen der Polystyrolpartikel; und Unterwerfen der Siliciumdioxidpartikel, welche nach dem Entfernen der Polystyrolpartikel nach der ersten Oberflächenbehandlung verbleiben, einer zweiten Oberflächenbehandlung durch Zugeben der Siliciumdioxidpartikel zu einer Verbindung und Rühren der Siliciumdioxidpartikel und der Verbindung. Die Verbindung kann die erste Verbindung oder die zweite Verbindung, welche nicht in der ersten Oberflächenbehandlung verwendet wurde, enthalten.

[0031] Die erste Verbindung kann in geeigneter Weise N-(tert-Butoxycarbonyl)- β -alanin enthalten. Die erste Verbindung kann N-(tert-Butoxycarbonyl)- β -alanin sein.

[0032] Die zweite Verbindung kann in geeigneter Weise Perfluorooctansäure enthalten. Die zweite Verbindung kann Perfluorooctansäure sein.

[0033] Das Verfahren kann ferner in Schritt (d) die folgenden Schritte enthalten: Herstellen einer zweiten Siliciumdioxid-Lösung durch Dispergieren der amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel in Tetrahydrofuran; Herstellen einer Polyurethan-Lösung, enthaltend Polyurethan und ein Härtungsmittel; und Herstellen der Beschichtungszusammensetzung durch Vermischen der Polyurethan-Lösung mit der zweiten Siliciumdioxid-Lösung.

[0034] Vorzugsweise kann die Beschichtungszusammensetzung die Siliciumdioxid-Nanopartikel in einer Menge von etwa 0,3 Gew.-% bis etwa 10,7 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0035] In Schritt (e) kann die Beschichtungsschicht bei einer Temperatur von etwa 60 °C bis etwa 90 °C gehärtet werden.

[0036] Ferner wird ein Fahrzeug bereitgestellt, das die hierin beschriebene Beschichtungszusammensetzung oder Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie enthalten kann.

[0037] Andere Aspekte der Erfindung werden nachstehend offenbart.

Figurenliste

Fig. 1 zeigt ein beispielhaftes Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 2A-2D zeigen Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen von beispielhaften Polystyrolpartikeln, die gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden.

Fig. 3A-3D zeigen Rasterelektronenmikroskop-(REM)-Aufnahmen von beispielhaften Siliciumdioxid-Nanopartikeln, die gemäß einer beispielhaften Ausführungsform verwendet wurden.

Fig. 4A-4D zeigen beispielhafte Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 5A-5F zeigen Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen von beispielhaften Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln, hergestellt unter verschiedenen Rührbedingungen in einem Schritt der Herstellung von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 6A-6G zeigen Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen von beispielhaften Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln, hergestellt unter Verwendung verschiedener Größenverhältnisse von Polystyrolpartikeln

zu Siliciumdioxid-Nanopartikeln, in einem Schritt der Herstellung von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 7A-7H zeigen Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen von beispielhaften Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln, hergestellt unter Verwendung verschiedener Konzentrationen wässriger Natriumchlorid (NaCl)-Lösung, in einem Schritt der Herstellung von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 8 zeigt ein beispielhaftes Verfahren zur Herstellung von amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 9 zeigt ein beispielhaftes Verfahren zur Herstellung von amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 10 zeigt verschiedene Arten (z.B. Typen) von amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln, die gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden.

Fig. 11A-11D zeigen Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen von beispielhaften Partikeln, hergestellt durch die ersten und zweiten Oberflächenbehandlungsprozesse, in einem Schritt der Herstellung von amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 12A-12E zeigen die Testergebnisse beispielhafter Siliciumdioxid-Nanopartikel-Emulsionen vor und nach den Oberflächenbehandlungsprozessen, in einem Schritt der Herstellung amphiphiler Siliciumdioxid-Nanopartikel gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 13 zeigt ein beispielhaftes Verfahren einer beispielhaften Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie durch Stangenbeschichtung (z.B. Stabbeschichtung) gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 14A-14E und **Fig. 15A-15B** zeigen die Messergebnisse der Transmittanz von beispielhaften Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolien gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 16 zeigt die Messergebnisse von Kontaktwinkeln von beispielhaften Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolien gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 17A, Fig. 17B, Fig. 18A und **Fig. 18B** zeigen Rasterkraftmikroskop (AFM)-Aufnahmen von beispielhaften Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolien-Oberflächen gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 19 zeigt eine Phasentrennung von beispielhaften amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln, in einem Schritt der Herstellung einer Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 20A-20C zeigen Kontaktwinkleigenschaften verschiedener Arten (z.B. Typen) von beispielhaften amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln und verschiedener Härtungsverfahren gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 21A-21B zeigen Rasterkraftmikroskop (AFM)-Aufnahmen von beispielhaften Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolien gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 22A-22F zeigen Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen von Abschnitten (z.B. Schnitten, z.B. Bereichen) von beispielhaften Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolien gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 23A-23G zeigen Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Aufnahmen von den Abschnitten (z.B. Schnitten, z.B. Bereichen) von beispielhaften Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolien gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 24A-24E zeigen energiedispersive Röntgenstrahlenspektroskopie (EDS)-Aufnahmen von Abschnitten (z.B. Schnitten, z.B. Bereichen) beispielhafter Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolien gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0038] Die hierin verwendete Terminologie dient lediglich dem Zweck des Beschreibens von bestimmten Ausführungsformen und ist nicht dazu gedacht, die Erfindung zu beschränken. Die wie hierin verwendeten Sin-

gular-Formen „ein“, „eine“, „eines“ und „der“, „die“, „das“ sind dazu gedacht, auch die Mehrzahlformen einzuschließen, außer der Kontext weist eindeutig auf etwas anderes hin. Ferner ist zu verstehen, dass die Begriffe „aufweisen“ und/oder „aufweisend“, „enthalten“ und/oder „enthaltend“ und „haben“ bei Verwendung in dieser Beschreibung das Vorliegen von genannten Merkmalen, ganzen Zahlen, Schritten, Vorgängen, Elementen und/oder Komponenten (z.B. Bauteilen) davon spezifizieren, jedoch nicht die Anwesenheit oder das Hinzufügen von einem oder mehreren weiteren Merkmalen, ganzen Zahlen, Schritten, Vorgängen, Elementen, Komponenten (z.B. Bauteilen) und/oder Kombinationen dieser ausschließen.

[0039] Es ist zu verstehen, dass Begriffe wie „Fahrzeug“ oder „Fahrzeug-...“ oder irgendein ähnlicher Begriff, welcher hier verwendet wird, Kraftfahrzeuge im Allgemeinen einschließt wie z.B. Personenkraftfahrzeuge, einschließlich sogenannter Sportnutzfahrzeuge (SUV), Busse, Lastwagen, zahlreiche kommerzielle Fahrzeuge, sowie z.B. Wasserverfahrzeuge, einschließlich einer Vielzahl an Booten und Schiffen, sowie auch z.B. Flugzeuge und dergleichen, und ferner auch Hybridfahrzeuge, elektrische Fahrzeuge, Plug-in Hybridelektrofahrzeuge, wasserstoffbetriebene Fahrzeuge und andere Fahrzeuge für alternative Treibstoffe (z.B. Treibstoffe, welche aus anderen Ressourcen als Erdöl hergestellt werden). Ein sogenanntes Hybridfahrzeug, auf welches hier Bezug genommen wird, ist ein Fahrzeug, das zwei oder mehr Energiequellen hat, z.B. Fahrzeuge, welche sowie mit Benzin als auch elektrisch betrieben werden.

[0040] Wenn nicht besonders erwähnt oder aus dem Kontext naheliegend (z.B. nichts Gegenteiliges besonders erwähnt oder aus dem Kontext naheliegend ist), ist der hierin verwendete Begriff „etwa“ (z.B. „ungefähr“) als innerhalb einer normalen Toleranz in der Technik, z.B. innerhalb 2 Standardabweichungen vom Mittelwert, zu verstehen. „Etwa“ (z.B. „ungefähr“) kann als innerhalb von 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1%, 0, 5%, 0,1%, 0,05% oder 0,01% vom genannten Wert verstanden werden. Wenn nichts Gegenteiliges aus dem Kontext deutlich ist, sind alle hierin bereitgestellten Zahlenwerte durch den Begriff „etwa“ modifiziert.

[0041] Wenn nicht andersartig definiert haben die hierin verwendeten Begriffe (einschließlich technischer und wissenschaftlicher Begriffe) die gleiche Bedeutung, wie sie im Allgemeinen von einem Fachmann in der Technik verstanden werden, zu welcher diese Erfindung/Offenbarung gehört. Begriffe, wie z.B. Begriffe, welche allgemein verwendet werden und welche in Wörterbüchern vorhanden sind, sollten als die Bedeutungen aufweisend interpretiert werden, sodass sie mit den kontextabhängigen Bedeutungen in der Technik übereinstimmen. Wenn nicht spezifisch definiert, sind die Begriffe in dieser Beschreibung nicht als abschließend und exzessiv formal zu interpretieren.

[0042] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher beschrieben, in welchen beispielhafte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung gezeigt sind. Wie es dem Fachmann auf dem Gebiet jedoch klar wird, können die beschriebenen Ausführungsformen in zahlreichen verschiedenen Weisen modifiziert werden, ohne jeweilig vom Sinn oder vom Umfang der vorliegenden Erfindung abzuweichen. Demzufolge ist der Umfang der vorliegenden Erfindung nicht auf die hier offenbarten Ausführungsformen beschränkt.

[0043] Das Verfahren zur Herstellung der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie kann im Allgemeinen die folgenden Schritte umfassen: Herstellen von amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln; Herstellen einer unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff (die „Beschichtungszusammensetzung“) durch Vermischen der hergestellten amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel mit Polyurethan, in einem vorbestimmten Verhältnis; und Auftragen der hergestellten, unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff und anschließendes Aushärten der Zusammensetzung, wodurch die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie hergestellt wird.

[0044] **Fig. 1** ist ein Flussdiagramm, das schematisch ein beispielhaftes Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt. Wie in **Fig. 1** gezeigt, enthält das Verfahren die folgenden Schritte: (a) Herstellen von Polystyrolpartikeln (**S100**); (b) Herstellen von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln (**S200**); (c) Herstellen von amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln (**S300**); (d) Herstellen einer unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff (**S400**); und (e) Auftragen der unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff und dann Aushärten der aufgetragenen Zusammensetzung, wodurch die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie hergestellt wird (**S500**).

[0045] Vorzugsweise können in Schritt (a), Herstellen von Polystyrolpartikeln (**S100**), Polystyrolpartikel durch Emulsionspolymerisation oder Dispersionspolymerisation hergestellt werden. Beispielsweise können ein Styrolmonomer und ein Lösungsmittel in einem Reaktor in einen Reaktor gegeben und für eine vorbestimmte Zeit unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt werden, wodurch eine Styrol-Fluid-Mischung hergestellt wird. Dann kann die hergestellte Styrol-Fluid-Mischung auf eine vorbestimmte Temperatur erhitzt werden, und dann kann ein Initiator zugegeben und damit umgesetzt werden, wodurch positiv geladene Polystyrolpartikel hergestellt werden.

[0046] Das Verfahren zur Herstellung der Polystyrolpartikel durch Emulsionspolymerisation kann die folgenden Schritte enthalten: Einbringen von Styrolmonomer und Wasser in einen Reaktor, gefolgt von Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre für eine vorbestimmte Zeit, wodurch eine Styrol-Fluid-Mischung hergestellt wird; und Erhitzen der hergestellten Styrol-Fluid-Mischung auf eine vorbestimmte Temperatur und dann Zugabe eines Initiators und Umsetzen mit der erhitzten Styrol-Fluid-Mischung, wodurch Polystyrolpartikel hergestellt werden.

[0047] Das Verfahren kann das Herstellen der Polystyrolpartikel durch Dispersionspolymerisation und ferner die folgenden Schritte enthalten: Einbringen von einem Styrolmonomer, Ethanol und eines Stabilisators in einen Reaktor, gefolgt von Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre für eine vorbestimmte Zeit, wodurch eine Styrol-Fluid-Mischung hergestellt wird; und Erhitzen der hergestellten Styrol-Fluid-Mischung auf eine vorbestimmte Temperatur und dann Zugabe eines Initiators in den Reaktor und Umsetzen mit der erhitzten Styrol-Fluid-Mischung, wodurch Polystyrolpartikel hergestellt werden.

[0048] Gemäß verschiedener beispielhafter Ausführungsformen der Erfindung können Polystyrolpartikel wie nachstehend gezeigt hergestellt werden.

Beispiel 1

[0049] In einer beispielhaften Ausführungsform können Polystyrolpartikel durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Beispielsweise werden 20 mL eines Styrolmonomers und 200 mL destilliertes Wasser in einen 500 mL Reaktor gegeben und dann unter einer Stickstoffatmosphäre mit einer Geschwindigkeit von etwa 290 U/min gleichmäßig gerührt. Nach etwa 30 Minuten Rühren wird die Reaktionslösung auf eine Reaktionstemperatur von 70°C erhitzt und 0,2 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (AIBA) werden als Initiator in den Reaktor gegeben und 12 Stunden oder länger abreagiert. Nach Beendigung der Reaktion wird das verbleibende, nicht umgesetzte Material durch Zentrifugieren für etwa 1 Stunde bei etwa 3000 bis 4000 U/min entfernt, wodurch Polystyrolpartikel mit einer endgültigen Partikelgröße (z.B. Endkorngröße) von etwa 490 nm hergestellt werden.

Beispiel 2

[0050] In einer weiteren beispielhaften Ausführungsform können Polystyrolpartikel auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt werden, mit der Ausnahme dass die Rührgeschwindigkeit des Styrolmonomers und des destillierten Wassers auf etwa 600 U/min geändert wird, wodurch Styrolpartikel mit einer endgültigen Partikelgröße (z.B. Endkorngröße) von 200 nm hergestellt werden.

Beispiel 3

[0051] In einer weiteren beispielhaften Ausführungsform können Polystyrolpartikel auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt werden, mit der Ausnahme dass die Reaktionstemperatur auf 60 °C geändert wird, wodurch Polystyrolpartikel mit einer endgültigen Partikelgröße (z.B. Endkorngröße) von 580 nm hergestellt werden.

Beispiel 4

[0052] In einer beispielhaften Ausführungsform werden 24 mL eines Styrolmonomers, 100 mL destilliertes Wasser und 0,12 g Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als Tensid in einen 250 mL Reaktor gegeben und dann bei einer Geschwindigkeit von 600 U/min in einer Stickstoffatmosphäre gleichmäßig gerührt. Nach etwa 30 Minuten Rühren wird die Reaktionslösung auf eine Reaktionstemperatur von 70°C erhitzt und 0,2 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (AIBA) werden als Initiator in den Reaktor gegeben und 12 Stunden oder länger abreagiert. Nach Beendigung der Reaktion wird das verbleibende, nicht umgesetzte

Material durch Zentrifugieren für etwa 1 Stunde bei 3000 bis 4000 U/min entfernt, wodurch Polystyrolpartikel mit einer endgültigen Partikelgröße (z.B. Endkorngröße) von etwa 90 nm hergestellt werden.

Beispiel 5

[0053] In einer beispielhaften Ausführungsform werden 20 mL eines Styrolmonomers, 200 mL Ethanol und 2,0 g Polyvinylpyrrolidon (PVP; Molekulargewicht: 10000 g/mol) als Stabilisator in einen 500 mL Reaktor gegeben und dann unter einer Stickstoffatmosphäre mit einer Geschwindigkeit von 160 U/min gleichmäßig gerührt. Nach etwa 30 Minuten Rühren wird die Reaktionslösung auf eine Reaktionstemperatur von 70°C erhitzt und 0,2 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (AIBA) wird als Initiator in den Reaktor gegeben und 12 Stunden oder länger abreagiert. Nach Beendigung der Reaktion wird das verbleibende, nicht umgesetzte Material durch Zentrifugieren für etwa 1 Stunde bei 2000 U/min entfernt, wodurch Polystyrolpartikel mit einer endgültigen Partikelgröße (z.B. Endkorngröße) von etwa 1300 nm hergestellt werden.

[0054] Fig. 2A-2D zeigen Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der beispielhaften Polystyrolpartikel, die gemäß den Beispielen der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden. Wie in Fig. 2A gezeigt betrug die Partikelgröße der Polystyrolpartikel, die unter Verwendung des Tensids CTAB gemäß Beispiel 4 hergestellt wurden, ungefähr 90 nm und, wie in Fig. 2B gezeigt, betrug die Partikelgröße der gemäß Beispiel 2 hergestellten Polystyrolpartikel etwa 200 nm. Wie in Fig. 2C gezeigt, betrug die Partikelgröße der gemäß Beispiel 3 hergestellten Polystyrolpartikel etwa 580 nm und wie in Fig. 2D gezeigt, betrug die Partikelgröße der gemäß Beispiel 5 hergestellten Polystyrolpartikel etwa 1300 nm.

[0055] Außerdem wurde die Oberflächenladung von jeder Art (z.B. Typ) der in Fig. 2A-2D gezeigten Polystyrolpartikel durch Zeta-Potential-Messung (Zetasizer, Malvern Instruments) gemessen, und die Ergebnisse der Messung sind in der nachfolgenden Tabelle 1 gezeigt. Wie in Tabelle 1 gezeigt, wurde bei allen in den Beispielen der vorliegenden Erfindung hergestellten Polystyrolpartikeln positive Oberflächenladungen gemessen.

Tabelle 1

Art des Polystyrolpartikels	Partikel durchmesser (nm)	Wert der Oberflächenladung (mV)
Beispiel 4	90	+38.5
Beispiel2	200	+43.4
Beispiel3	580	+51.4
Beispiel5	1300	+45.0

[0056] Danach können in Schritt (b), Herstellen von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln (**S200**), die in Schritt (a), Herstellen von Polystyrolpartikeln (**S100**), hergestellten, positiv geladenen Polystyrolpartikel und negativ geladene Siliciumdioxid-Nanopartikel durch elektrostatische Anziehung aneinander gebunden werden und so Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel herzustellen.

[0057] Die in den Beispielen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Siliciumdioxid-Nanopartikel waren YGS-30, YGS-40, YGS-4040 und YGS-4080, bezogen von Young Chemical Industry Co. Ltd.

[0058] Fig. 3A-3D zeigen Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der in den Beispielen der vorliegenden Erfindung verwendeten Siliciumdioxid-Nanopartikel. Insbesondere ist Fig. 3A eine REM-Aufnahme von YGS-30; Fig. 3B eine REM-Aufnahme von YGS-40; Fig. 3C eine REM-Aufnahme von YGS-4040; und Fig. 3D eine REM-Aufnahme von YGS-4080.

[0059] Außerdem wurde die Größe von jeder Art (z.B. Typ) Siliciumdioxid-Nanopartikel durch dynamische Lichtstreuung (DLS) gemessen und die Oberflächenladungen der Siliciumdioxid-Nanopartikel wurden durch Zeta-Potentialmessung (Zetasizer, Malvern Instruments) gemessen. Die Ergebnisse der Messung sind in der nachfolgenden Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Art des Siliciumdioxid-Nanopartikels	Partikel durchmesser (nm)	Wert der Oberflächenladung (mV)
YGS-30	20.62	-44.8
YGS-40	20.26	-44.3
YGS-4040	56.72	-46.3
YGS-4080	93.61	-48.9

[0060] Bei dem Verfahren zur Herstellung der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel gemäß der vorliegenden Erfindung können die Siliciumdioxid-Nanopartikel und die Polystyrolpartikel bei einem Volumenverhältnis von etwa 1:1 gerührt werden, und dann kann ein Überschuss an Siliciumdioxid-Nanopartikeln, der verbleibt ohne zu binden, durch Zentrifugieren entfernt werden, wodurch Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel hergestellt werden. Ein beispielhaftes Verfahren zur Herstellung der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel ist im nachfolgenden Beispiel 6 gezeigt.

Beispiel 6

[0061] 1 mL einer Lösung mit 0,4 Gew.-% Siliciumdioxid-Nanopartikeln, erhalten durch Dispergieren von Siliciumdioxid-Nanopartikeln (YGS-40 oder YGS-4040) in destilliertem Wasser, und 1 mL einer Lösung aus 0,04 Gew.-% Polystyrolpartikeln, hergestellt durch Dispergieren der Polystyrolpartikel (hergestellt in Beispiel 2) in destilliertem Wasser, werden für 1 Minute bei einer Temperatur von 25 °C Vortex-Gerührt und dann dreimal für jeweils 20 Minuten bei 6000 U/min zentrifugiert, um einen Überschuss der Siliciumdioxid-Nanopartikel zu entfernen, wodurch Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel hergestellt werden.

[0062] Hierbei kann das Volumen von der Lösung aus Siliciumdioxid-Nanopartikeln bzw. der Lösung aus Polystyrol-Partikeln, wenn erforderlich, auf 3 mL oder 6 mL geändert werden, so dass das Volumenverhältnis der beiden Lösungen 1:1 beträgt.

[0063] **Fig. 4A-4D** zeigen Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel gemäß der vorliegenden Erfindung. **Fig. 4A** ist eine schematische Ansicht, die ein Verfahren zur Herstellung von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln zeigt, und **Fig. 4B** bis **Fig. 4D** zeigen aufeinanderfolgend Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen von Polystyrolpartikeln, Siliciumdioxidpartikeln und Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln, die in Beispiel 6 hergestellt wurden.

[0064] Wie in **Fig. 4A** gezeigt, können in Schritt (b), Herstellen von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln (**S200**), wenn negativ geladene Siliciumdioxid-Nanopartikel mit positiv geladenen Polystyrolpartikeln gemischt und für 1 Minute Vortex-Gerührt werden, durch elektrostatische Anziehung zwischen den beiden Arten von Partikeln, Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel erhalten werden.

[0065] Wie aus **Fig. 4D** ersichtlich, werden himbeerförmige Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel ausgebildet, wobei Siliciumdioxid-Nanopartikel an jedes Polystyrolpartikel gebunden sind

[0066] Außerdem wurde die Oberflächenladung von jeder Art (z.B. Typ) von Partikel vor und nach dem Rühren in Schritt (b), Herstellen von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln (**S200**), gemessen. Als ein Ergebnis konnte, wie in **Fig. 3A-3D** gezeigt, festgestellt werden, dass Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel durch die positiv geladenen Polystyrolpartikel und die negativ geladenen Siliciumdioxid-Nanopartikel ausgebildet wurden. Dieses Ergebnis legt nahe, dass die Polystyrolpartikel mit den daran gebundenen Siliciumdioxid-Nanopartikeln erfolgreich hergestellt wurden.

Tabelle 3

	PS-Partikel	Siliciumdioxid-Nanopartikel	Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel
Wert der Oberflächenladung (mV)	+43.4	-44.3	-43.1

[0067] Ferner wurden Faktoren untersucht, die sich auf das Verfahren zur Herstellung der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel auswirken, und die Ergebnisse sind in den **Fig. 5** bis **Fig. 7** gezeigt.

[0068] **Fig. 5A-5F** zeigen Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der Formen (z.B. äußeren Gestalten) von beispielhaften Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln, die unter Verwendung verschiedener Rührverfahren und Reaktionstemperaturen in dem Schritt der Herstellung der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden.

[0069] Insbesondere zeigen die **Fig. 5A** und **Fig. 5B** die Form (z.B. äußere Gestalt) von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln, die hergestellt wurden durch Vortex-Rühren für 1 Minute bei einer Temperatur von 25 °C, nach dem oben beschriebenen Verfahren des Rührens von Siliciumdioxid-Nanopartikeln und Polystyrolpartikeln gemäß Beispiel 6.

[0070] **Fig. 5C** und **Fig. 5D** zeigen die Form (z.B. äußere Gestalt) von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln, die hergestellt wurden durch Ultraschall-Rühren für 1 Minute bei einer Temperatur von 25 °C, nach dem Verfahren des Rührens von Siliciumdioxid-Nanopartikeln (YGS-40) und Polystyrolpartikeln, auf die gleiche Weise wie in Beispiel 6. Durch einen Vergleich mit den **Fig. 5A** und **Fig. 5B** ist ersichtlich, dass Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel mit Siliciumdioxid-Nanopartikeln ausgebildet werden, wobei die Siliciumdioxid-Nanopartikel, (nur) teilweise an jedes Polystyrolpartikel anhaften, was darauf hindeutet dass die gewünschten Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel nicht richtig ausgebildet werden.

[0071] Wenn Ultraschall angewendet wird, kann die elektrostatische Anziehungskraft zwischen Siliciumdioxid-Nanopartikeln und Polystyrolpartikeln verringert werden und daher werden die gewünschten Siliciumdioxid-Polystyrol-Nanopartikel nicht ausgebildet.

[0072] **Fig. 5E** und **Fig. 5F** zeigen die Form (z.B. äußere Gestalt) beispielhafter Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel, die hergestellt wurden durch Vortex-Rühren für 1 Minute bei einer Temperatur von 100 °C, auf die gleiche Weise wie in dem Schritt des Rührens von Siliciumdioxid-Nanopartikeln und Polystyrolpartikeln gemäß Beispiel 6. Insbesondere können Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel mit Siliciumdioxid-Nanopartikeln, die teilweise an jedem Polystyrolpartikel anhaften ausgebildet werden, was darauf hindeutet, dass die gewünschten Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel nicht richtig ausgebildet werden.

[0073] Daher kann bestätigt werden, dass das Verfahren zur Herstellung der Siliciumdioxid-Nanopartikel und der Polystyrolpartikel in Schritt (b), Herstellen von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel (**S200**), gemäß der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Vortex-Rühren bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C ist.

[0074] **Fig. 6A-6G** zeigen Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der Form (z.B. äußeren Gestalt) von beispielhaften Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln, hergestellt unter Verwendung verschiedener Größenverhältnisse von Polystyrolpartikeln zu Siliciumdioxid-Nanopartikeln, in dem Schritt der Herstellung der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel gemäß verschiedener beispielhafter Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

[0075] Beispielsweise zeigen die **Fig. 6A** bis **Fig. 6D** Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel, hergestellt unter Verwendung von Siliciumdioxid-Nanopartikeln mit einer Partikelgröße von 20 nm zusammen mit Polystyrolpartikeln mit Partikelgrößen von 90 nm (6A), 200 nm (6B), 580 nm (6C) bzw. 1300 nm (6D).

[0076] **Fig. 6E** bis **Fig. 6G** zeigen Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel, hergestellt unter Verwendung von Siliciumdioxid-Nanopartikeln mit einer Partikelgröße von 50 nm zusammen mit Polystyrolpartikeln mit Partikelgrößen von 200 nm (6E), 580 nm (6F) bzw. 1300 nm (6G).

[0077] Wie in den **Fig. 6A-6G** gezeigt, war zu erkennen dass, für den Fall dass Polystyrolpartikel mit einer Größe von 90 nm verwendet wurden, außer wenn das Größenverhältnis der Polystyrolpartikel zu Siliciumdioxid-Nanopartikeln 4,5 betrug (6A), himbeerförmige Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel ausgebildet wurden, wenn das Größenverhältnis der Polystyrolpartikel zu Siliciumdioxid-Nanopartikeln 10 oder mehr betrug (**Fig. 6B** bis **Fig. 6D**). Außerdem war zu erkennen dass, für den Fall dass Siliciumdioxid-Nanopartikel mit einer Partikelgröße von 50 nm verwendet wurden, außer wenn die Polystyrolpartikel eine Partikelgröße von 200 nm hatten und das Größenverhältnis der Polystyrolpartikel zu Siliciumdioxid-Nanopartikeln 4 betrug (6E), himbeerförmige Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel ausgebildet wurden, wenn das Größenverhältnis der Polystyrolpartikel zu Siliciumdioxid-Nanopartikeln 10 oder 26 betrug (**Fig. 6F** und **Fig. 6G**).

[0078] Daher konnte bestätigt werden, dass, wenn das Größenverhältnis der Polystyrolpartikel zu Siliciumdioxid-Nanopartikeln 10 oder mehr betrug, Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel erfolgreich gebildet wurden.

[0079] **Fig. 7A-7H** zeigen Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der Formen (z.B. äußeren Gestalten) von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln, hergestellt unter Verwendung verschiedener Konzentrationen wässrigen Natriumchlorid (NaCl)-Lösung, in dem Schritt der Herstellung der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0080] Um die Auswirkung der Ionenstärke zwischen Polystyrolpartikeln und Siliciumdioxidpartikeln auf die Herstellung von himbeerförmigen Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln zu untersuchen, wurden verschiedene Konzentrationen einer wässrigen Natriumchlorid (NaCl)-Lösung zu einem Lösungsgemisch von Siliciumdioxid-Nanopartikeln (YGS-4040) mit einer Größe von 50 nm und Polystyrolpartikeln mit einer Größe von 200 nm (Beispiel 2) gegeben, wodurch Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel hergestellt werden. **Fig. 7A** und **Fig. 7B** zeigen Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel, hergestellt durch Zugabe von 0,1 mM wässriger Natriumchlorid-Lösung; **Fig. 7C** und **Fig. 7D** zeigen Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel, hergestellt durch Zugabe von 1,0 mM wässriger Natriumchlorid-Lösung; **Fig. 7E** und **Fig. 7F** zeigen Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel, hergestellt durch Zugabe von 10,0 mM wässriger Natriumchlorid-Lösung; und **Fig. 7G** und **Fig. 7H** zeigen Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel, hergestellt durch Zugabe von 100,0 mM wässriger Natriumchlorid-Lösung.

[0081] Wie aus **Fig. 6E** ersichtlich, waren bei Zugabe von wässriger Natriumchlorid-Lösung die Siliciumdioxidpartikel nicht an Polystyrolpartikel gebunden, wohingegen, wie aus **Fig. 7A-7H** ersichtlich, bei Zugabe von wässriger Natriumchlorid-Lösung himbeerförmige Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln gebildet wurden.

[0082] Insbesondere war ersichtlich, dass mit zunehmender Konzentration der wässrigen Natriumchlorid-Lösung, von 0,1 mM (7A und 7B) zu 10,0 mM (7E und 7F), die Anzahl der an Polystyrolpartikel gebundenen Siliciumdioxid-Nanopartikel zunahm. Allerdings trat, wie aus **Fig. 7G** und **Fig. 7H** ersichtlich, bei Zugabe von 100,0 mM wässriger Natriumchlorid-Lösung die Agglomeration der Partikel auf.

[0083] Daher konnte bestätigt werden, dass die Zugabe einer geeigneten Konzentration an wässriger Natriumchlorid-Lösung die Ausbildung von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln beeinflussen kann. Es ist bevorzugt, weniger als etwa 100,0 mM Natriumchlorid-Lösung zuzusetzen.

[0084] Wie in **Fig. 8** gezeigt, können in Schritt (c), Herstellen von amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln (**S300**), amphiphile Siliciumdioxid-Nanopartikel hergestellt werden, indem die Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel (hergestellt in Schritt (b), Herstellen von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln (**S200**)) einer ersten Oberflächenbehandlung unterworfen werden, gefolgt von einer zweiten Oberflächenbehandlung, während die Polystyrolpartikel entfernt werden.

[0085] Aus den in der obigen Tabelle 2 gezeigten Messergebnissen geht hervor, dass Siliciumdioxid-Nanopartikel, aufgrund der Anwesenheit einer Hydroxylgruppe (-OH) auf der Partikeloberfläche, einen negativen Oberflächenladungswert aufweisen können.

[0086] Demzufolge können amphiphile Siliciumdioxid-Nanopartikel hergestellt werden, indem die Kupplungsreaktion zwischen einem organischen Material mit einer Carboxylgruppe (-COOH) und N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) verwendet wird, um funktionelle Liganden chemisch an die Siliciumdioxid-Nanopartikel-Oberfläche zu binden.

[0087] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel werden beispielsweise N-(tert-Butoxycarbonyl)- β -alanin (NBA), welches, für eine Wechselwirkung mit Polyurethan, eine Carboxylgruppe zusammen mit einer Amingruppe aufweist, und Perfluorooctansäure (PFOA), welche, für eine Verbesserung der Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften, eine funktionelle Fluorgruppe aufweist, als funktioneller Ligand für das organische Material verwendet.

[0088] Gemäß einer beispielhaften Ausführungsform können, wie in **Fig. 10** gezeigt, drei Arten (z.B. Typen) von amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln als oberflächenbehandelte amphiphile Siliciumdioxid-Nanopartikel hergestellt werden, abhängig von den Arten (z.B. Typen) der funktionellen Gruppen, die in den ersten und zweiten Oberflächenbehandlungsprozessen substituiert werden.

[0089] In einer beispielhaften Ausführungsform werden amphiphile Amin-Fluor-Siliciumdioxidpartikel mit einer funktionellen Amingruppe, die bei der ersten Oberflächenbehandlung eingeführt wurde und einer funktio-

nellen Fluorgruppe, die bei der zweiten Oberflächenbehandlung eingeführt wurde, wie folgt hergestellt. Beispielsweise können bei der ersten Oberflächenbehandlung N-(tert-Butoxycarbonyl)- β -alanin (NBA), 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDAC) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) zu den Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln gegeben werden und die Mischung kann für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt werden. Ein Überschuss der verbleibenden Reagenzien kann durch Zentrifugieren entfernt werden.

[0090] Danach können die Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel die der ersten Oberflächenbehandlung unterworfen wurden zu einem Tetrahydrofuran (THF)-Lösungsmittel gegeben werden, und dann werden Perfluorooctansäure (PFOA), N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) zugesetzt. Die Mischung kann für 24 Stunden bei Raumtemperatur (etwa 20 °C bis 30 °C) gerührt werden, wodurch die Siliciumdioxid-Nanopartikel einer zweiten Oberflächenbehandlung unterworfen werden, während die Polystyrolpartikel entfernt werden. Ein Überschuss der nach der zweiten Oberflächenbehandlung verbleibenden Reagenzien kann durch Zentrifugieren entfernt werden.

[0091] Beispielhafte Verfahren zur Herstellung der amphiphilen Amin-Fluor-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel werden nachstehend gezeigt.

Beispiel 7

[0092] Für die erste Oberflächenbehandlung werden 18,9 mg NBA, 19,17 mg EDAC und 12,22 mg DMAP zu 1 mL einer Lösung aus Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln gegeben, und die Mischung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur (etwa 20 °C bis 30 °C) gerührt. Nach Beendigung des Rührens wird ein Überschuss des Reagenz durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 6000 U/min entfernt. Für die zweite Oberflächenbehandlung werden die der ersten Oberflächenbehandlung unterworfenen Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel zu 1 mL eines THF-Lösungsmittels gegeben und 41,4 mg PFOA, 20,6 mg DCC und 12,22 mg DMAP werden zugesetzt, gefolgt von Rühren bei Raumtemperatur für 24 Stunden. Nach Beendigung des Rührens wird ein Überschuss der Reagenzien durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 6000 U/min entfernt.

Beispiel 8

[0093] Die amphiphilen Amin-Fluor-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel können auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 hergestellt werden, mit der Ausnahme dass die Mengen der Materialien (z.B. Reagenzien) die in den jeweiligen Schritten zugesetzt werden geändert werden, wodurch amphiphile Amin-Fluor-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel hergestellt werden. Beispielsweise werden für die erste Oberflächenbehandlung 56,7 mg NBA, 57,51 mg EDAC und 36,33 mg DMAP zu 3 mL einer Lösung aus Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln gegeben, und die Mischung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung des Rührens wird ein Überschuss der Reagenzien durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 6000 U/min entfernt. Für die zweite Oberflächenbehandlung werden die der ersten Oberflächenbehandlung unterworfenen Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel zu 3 mL eines THF-Lösungsmittels gegeben und 124,2 mg PFOA, 61,8 mg DCC und 36,66 mg DMAP werden zugesetzt, gefolgt von Rühren bei Raumtemperatur für 24 Stunden. Nach Beendigung des Rührens wird ein Überschuss der Reagenzien durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 6000 U/min entfernt.

Beispiel 9

[0094] Die amphiphilen Amin-Fluor-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel können auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 hergestellt werden, mit der Ausnahme dass die Mengen der Materialien (z.B. Reagenzien), die in den jeweiligen Schritten zugesetzt werden, geändert werden, wodurch amphiphile Amin-Fluor-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel hergestellt werden. Beispielsweise werden für die erste Oberflächenbehandlung 113,4 mg NBA, 115,02 mg EDAC und 72,66 mg DMAP zu 6 mL einer Lösung aus Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln gegeben, und die Mischung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung des Rührens wird ein Überschuss der Reagenzien durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 6000 U/min entfernt. Für die zweite Oberflächenbehandlung werden die der ersten Oberflächenbehandlung unterworfenen Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel zu 3 mL eines THF-Lösungsmittels gegeben und 248,4 mg PFOA, 123,6 mg DCC und 73,32 mg DMAP werden zugesetzt, gefolgt von Rühren bei Raumtemperatur für 24 Stunden. Nach Beendigung des Rührens wird ein Überschuss der Reagenzien durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 6000 U/min entfernt.

[0095] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung von amphiphilen Siliciumdioxidpartikeln der vorliegenden Erfindung können amphiphile Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel mit einer funktionellen Fluorgruppe, die bei einer ersten Oberflächenbehandlung eingeführt wurde und einer funktionellen Amingruppe, die bei einer zweiten Oberflächenbehandlung eingeführt wurde wie folgt hergestellt werden. Beispielsweise können für die erste Oberflächenbehandlung PFOA-, DCC- und DMAP-Reagenzien zu den Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln gegeben werden, welche in einem Ethanol-Lösungsmittel dispergiert sind, und die Mischung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur (etwa 20 °C bis 30 °C) gerührt. Ein Überschuss der Reagenzien kann durch Zentrifugieren entfernt werden. Anschließend können für die zweite Oberflächenbehandlung die Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln, die der ersten Oberflächenbehandlung unterworfen wurden, zu einem Tetrahydrofuran (THF)-Lösungsmittel gegeben werden, und NBA-, DCC- und DMAP-Reagenzien können zugesetzt werden, gefolgt von Rühren bei Raumtemperatur (etwa 20 °C bis 30 °C) für 24 Stunden. Ein Überschuss der Reagenzien kann durch Zentrifugieren entfernt werden.

[0096] Beispielhafte Verfahren zur Herstellung der amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel werden nachstehend gezeigt.

Beispiel 10

[0097] Für die erste Oberflächenbehandlung werden 41,4 mg PFOA, 20,6 mg DCC und 12,22 mg DMAP zu 1 mL einer Lösung aus Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln, welche in einem Ethanol-Lösungsmittel dispergiert sind, gegeben, und die Mischung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung des Rührens wird ein Überschuss der Reagenzien durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 6000 U/min entfernt. Für die zweite Oberflächenbehandlung werden die der ersten Oberflächenbehandlung unterworfenen Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel zu 1 mL eines THF-Lösungsmittels gegeben und 18,9 mg NBA, 20,6 mg DCC und 12,22 mg DMAP werden zugesetzt, gefolgt von Rühren bei Raumtemperatur für 24 Stunden. Nach Beendigung des Rührens wird ein Überschuss der Reagenzien durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 6000 U/min entfernt.

Beispiel 11

[0098] Die amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel können auf die gleiche Weise wie in Beispiel 10 hergestellt werden, mit der Ausnahme dass die Mengen der Materialien (z.B. Reagenzien), die in den jeweiligen Schritten zugesetzt werden, geändert werden, wodurch amphiphile Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel hergestellt werden. Beispielsweise werden für die erste Oberflächenbehandlung 124,2 mg PFOA, 61,8 mg DCC und 36,66 mg DMAP zu 3 mL einer Lösung aus Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln, welche in einem Ethanol-Lösungsmittel dispergiert sind, gegeben, und die Mischung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung des Rührens wird ein Überschuss der Reagenzien durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 6000 U/min entfernt. Für die zweite Oberflächenbehandlung werden die der ersten Oberflächenbehandlung unterworfenen Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel zu 3 mL eines THF-Lösungsmittels gegeben und 56,7 mg NBA, 61,8 mg DCC und 36,66 mg DMAP werden zugesetzt, gefolgt von Rühren bei Raumtemperatur für 24 Stunden. Nach Beendigung des Rührens wird ein Überschuss der Reagenzien durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 6000 U/min entfernt.

Beispiel 12

[0099] Die amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel können auf die gleiche Weise wie in Beispiel 10 hergestellt werden, mit der Ausnahme dass die Mengen der Materialien (z.B. Reagenzien), die in den jeweiligen Schritten zugesetzt werden, geändert werden, wodurch amphiphile Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel hergestellt werden. Beispielsweise werden für die erste Oberflächenbehandlung 248,4 mg PFOA, 123,6 mg DCC und 72,66 mg DMAP zu 6 mL einer Lösung aus Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln, welche in einem Ethanol-Lösungsmittel dispergiert sind, gegeben, und die Mischung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung des Rührens wird ein Überschuss der Reagenzien durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 6000 U/min entfernt. Für die zweite Oberflächenbehandlung werden die der ersten Oberflächenbehandlung unterworfenen Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln zu 3 mL eines THF-Lösungsmittels gegeben und 113,4 mg NBA, 123,6 mg DCC und 73,32 mg DMAP werden zugegeben, gefolgt von Rühren bei Raumtemperatur für 24 Stunden. Nach Beendigung des Rührens wird ein Überschuss der Reagenzien durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 6000 U/min entfernt.

[0100] In weiteren Ausführungsformen des Verfahrens zur Herstellung von amphiphilen Siliciumdioxidpartikeln werden amphiphile Fluor-Hydroxy-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel mit einer funktionellen Fluorgruppe, die bei einer ersten Oberflächenbehandlung eingeführt wurde wie folgt hergestellt. Beispielsweise werden für die erste Oberflächenbehandlung PFOA-, DCC- und DMAP-Reagenzien zu Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln gegeben, welche in einem Ethanol-Lösungsmittel dispergiert sind, und die Mischung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur (etwa 20 °C bis 30 °C) gerührt. Ein Überschuss der Reagenzien wird durch Zentrifugieren entfernt. Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel, die der ersten Oberflächenbehandlung unterworfen wurden, werden zu einem Tetrahydrofuran (THF)-Lösungsmittel gegeben und dann für 24 Stunden bei Raumtemperatur (etwa 20 °C bis 30 °C) gerührt um die Polystyrolpartikel zu entfernen. Siliciumdioxid-Nanopartikel, welche mit einer funktionellen Fluor-Hydroxy-Gruppe oberflächenbehandelt wurden, werden durch Zentrifugieren gesammelt

[0101] Beispielhafte Verfahren zur Herstellung von amphiphilen Fluor-Hydroxy-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel werden nachstehend gezeigt.

Beispiel 13

[0102] Für die erste Oberflächenbehandlung werden 41,4 mg PFOA, 20,6 mg DCC und 12,22 mg DMAP zu 1 mL einer Lösung aus Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln gegeben, welche in einem Ethanol-Lösungsmittel dispergiert sind, und die Mischung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung des Rührens wird ein Überschuss der Reagenzien durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 6000 U/min entfernt. Die Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel, die der ersten Oberflächenbehandlung unterworfen wurden, werden zu einem Tetrahydrofuran-Lösungsmittel gegeben und dann für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, um die Polystyrolpartikel zu entfernen. Amphiphile Fluor-Hydroxy-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel werden durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 13000 U/min gesammelt.

Beispiel 14

[0103] Die amphiphilen Fluor-Hydroxy-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel können auf die gleiche Weise wie in Beispiel 13 hergestellt werden, mit der Ausnahme dass die Mengen der Materialien (z.B. Reagenzien), die in den jeweiligen Schritten zugesetzt werden, geändert werden, wodurch amphiphile Fluor-Hydroxy-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel hergestellt werden. Beispielsweise werden für die erste Oberflächenbehandlung 124,2 mg PFOA, 61,8 mg DCC und 36,66 mg DMAP zu 3 mL einer Lösung aus Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln gegeben, welche in einem Ethanol-Lösungsmittel dispergiert sind, und die Mischung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung des Rührens wird ein Überschuss der Reagenzien durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 6000 U/min entfernt. Die Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel die der ersten Oberflächenbehandlung unterworfen wurden werden zu einem Tetrahydrofuran-(THF)-Lösungsmittel gegeben und dann für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, um die Polystyrolpartikel zu entfernen. Amphiphile Fluor-Hydroxy-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel werden durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 13000 U/min gesammelt.

Beispiel 15

[0104] Die amphiphilen Fluor-Hydroxy-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel können auf die gleiche Weise wie in Beispiel 13 hergestellt werden, mit der Ausnahme dass die Mengen der Materialien (z.B. Reagenzien), die in den jeweiligen Schritten zugesetzt werden, geändert werden, wodurch amphiphile Fluor-Hydroxy-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel hergestellt werden. Beispielsweise werden für die erste Oberflächenbehandlung 248,4 mg PFOA, 123,6 mg DCC und 72,66 mg DMAP zu 6 mL einer Lösung aus Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln gegeben, welche in einem Ethanol-Lösungsmittel dispergiert sind, und die Mischung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung des Rührens wird ein Überschuss der Reagenzien durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 6000 U/min entfernt. Die Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel, die der ersten Oberflächenbehandlung unterworfen wurden, werden zu einem Tetrahydrofuran-(THF)-Lösungsmittel gegeben und dann für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, um die Polystyrolpartikel zu entfernen. Amphiphile Fluor-Hydroxy-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxidpartikel werden durch dreimaliges Zentrifugieren für jeweils 20 Minuten bei 13000 U/min gesammelt.

[0105] Fig. 11A-11D zeigen Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen von beispielhaften Partikeln, hergestellt durch die ersten und zweiten Oberflächenbehandlungsprozesse in dem Schritt der Herstellung von amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln der vorliegenden Erfindung.

[0106] Fig. 11A und Fig. 11B zeigen die Ergebnisse der Beobachtung der Form (z.B. äußeren Gestalt) der Partikel die nach dem unterwerfen der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel einer ersten Oberflächenbehandlung verbleiben. Wie darin zu sehen ist wurden die himbeerförmigen Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel mit Siliciumdioxidpartikeln, welche an Polystyrolpartikel gebunden sind, beibehalten. Fig. 11C und Fig. 11D zeigen die Form (z.B. äußeren Gestalt) der Partikel die nach dem Entfernen der Polystyrolpartikel und der Durchführung der zweiten Oberflächenbehandlung verbleiben und, wie darin zu sehen ist, wurden die Polystyrolpartikel entfernt und nur die Siliciumdioxid-Nanopartikel blieben zurück.

[0107] Um zu untersuchen, ob die Siliciumdioxid-Nanopartikel, die durch die oben beschriebene Oberflächenbehandlung hergestellt wurden, Amphiphilität (Hydrophobizität und Hydrophilizität) aufweisen, wurde ein Test mit einer Polar-Unpolar-Emulsion durchgeführt, und die Ergebnisse des Tests sind in den Fig. 12A-12E gezeigt.

[0108] Wenn die hergestellten Siliciumdioxid-Nanopartikel Amphiphilität aufweisen wirken sie als Tensid, und daher kann die Amphiphilität indirekt durch die Bildung einer Emulsion an der polaren (Wasser) / unpolaren (Öl) Grenzfläche bestätigt werden. Für diesen Emulsionstest wurden Wasser als polare Lösung und Chloroform als unpolare Lösung verwendet.

[0109] Fig. 12A zeigt Siliciumdioxid-Nanopartikel vor der Oberflächenbehandlung; Fig. 12B zeigt Siliciumdioxid-Nanopartikel die nur mit einer funktionellen Amingruppe oberflächenbehandelt sind; Fig. 12C zeigt Siliciumdioxid-Nanopartikel die nur mit einer funktionellen Fluorgruppe oberflächenbehandelt sind; Fig. 12D zeigt amphiphile Amin-Fluor-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel; und 12E ist eine schematische Ansicht, die eine Emulsion zeigt, die durch amphiphile, oberflächenbehandelte Siliciumdioxid-Nanopartikel gebildet wird.

[0110] Als ein Ergebnis ist, wie in Fig. 12D gezeigt, zu sehen, dass nur amphiphile, oberflächenbehandelte Siliciumdioxid-Nanopartikel eine Emulsion gebildet haben. Dieses Ergebnis legt nahe, dass in den Beispielen der vorliegenden Erfindung amphiphile Siliciumdioxid-Nanopartikel erfolgreich ausgebildet wurden.

[0111] In Schritt (d), Herstellen von einer unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff (**S400**), können die in Schritt (c), Herstellen von amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln (**S300**), hergestellten amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel mit Polyurethan gemischt werden, wodurch eine unter Wärme aushärtbare Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff hergestellt wird.

[0112] In einer beispielhaften Ausführungsform kann die unter Wärme aushärtbare Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff hergestellt werden indem Polyurethan (bereitgestellt von Noroo Bee Chemical Co., Ltd.) mit einem Härtungsmittel in einem vorbestimmten Verhältnis gemischt wird und oberflächenbehandelte Siliciumdioxid-Nanopartikel, dispergiert in 0,5 mL Tetrahydrofuran (THF), dem Lösungsgemisch zugesetzt und damit gemischt werden.

[0113] Insbesondere die Komponenten und ihre Gehalte von jeder der unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff sind in der folgenden Tabelle 4 gezeigt.

[0114] Als nächstes kann in Schritt (e), Herstellen von einer Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie (**S500**), die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie ausgebildet werden durch Auftragen der hergestellten, unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff auf die Oberfläche eines spezifischen Substrats und Aushärten der aufgetragenen Zusammensetzung.

[0115] In einer beispielhaften Ausführungsform kann, wie in Fig. 13 gezeigt, jede der unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzungen basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff, die hergestellt wurden die in der nachstehenden Tabelle 4 gezeigten Komponenten und Gehalte aufzuweisen, mit einem Glasstab auf ein AcrylnitrilButadien-Styrol (ABS)-Substrat Stangenbeschichtet (z.B. Stabbeschichtet) und bei einer Temperatur von etwa 60 bis 90°C ausgehärtet werden, wodurch eine Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie erhalten wird.

[0116] Hierbei variiert die Dicke der erhaltenen Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie in Abhängigkeit von den verwendeten Mengen an Polyurethan und Härtungsmittel und dem Gewichtsanteil der Siliciumdioxid-Na-

nopartikel in der unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff.

Tabelle 4

	Verbundstoff 1	Verbundstoff 2	Verbundstoff 3	Verbundstoff 4
Polyurethan	1.5 g	0.3 g	0.3 g	0.15 g
Härtungsmittel	0.5 g	0.1 g	0.1 g	0.05 g
Siliciumdioxid-Nanopartikel	0.006 g	0.006 g	0.024 g	0.024 g
Foliendicke	40 µm	20 µm	20 µm	10 µm
Gewichtanteil Siliciumdioxid-Nanopartikel	0.3 wt%	1.5 wt%	5.7 wt%	10.7wt%

[0117] **Fig. 14A-14E** zeigen die Änderung des Glanzes der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie bei einer Änderung des Gewichtsanteils von amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln. Beispielsweise zeigt **Fig. 14A** die Transmittanz einer herkömmlichen Polyurethanfolie; **Fig. 14B** zeigt die Transmittanz der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, die unter Verwendung der unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff gemäß Verbundstoff 1 hergestellt wurde; **Fig. 14C** zeigt die Transmittanz der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, die unter Verwendung der unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff gemäß Verbundstoff 2 hergestellt wurde; **Fig. 14D** zeigt die Transmittanz der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, die unter Verwendung der unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff gemäß Verbundstoff 3 hergestellt wurde; **Fig. 14E** zeigt die Transmittanz der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, die unter Verwendung der unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff gemäß Verbundstoff 4 hergestellt wurde. Hierbei wurde die Transmittanz durch UV-Vis-Spektroskopie gemessen.

[0118] Wie in den **Fig. 14A** bis **Fig. 14E** gezeigt, wurden offensichtlich transparente Folien hergestellt, unabhängig von der Art (z.B. Typ) der amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel.

[0119] Wie in den **Fig. 15A-15B** gezeigt, zeigten die Folien eine ähnliche (z.B. gleiche) Tendenz. Dies legt nahe, dass die amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel keinen Einfluss auf die Transparenz der Polyurethanfolie haben.

[0120] Allerdings zeigte die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie gemäß Verbundstoff 4, welche 10,7 Gew.-% der Siliciumdioxid-Nanopartikel enthielt, offensichtlich einen geringen Glanz. Hierbei wurde eine Foliendicke von 10 µm gemessen.

[0121] Demzufolge, da die in der vorliegenden Erfindung hergestellte Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie den Glanz einer herkömmlichen Polyurethanfolie beibehalten sollte, wurden die Oberflächeneigenschaften von Folien, die unter Verwendung der Beschichtungszusammensetzungen der Verbundstoffe 1 bis 3 gebildet wurden, und die Phasentrennung der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolien, die unter Verwendung verschiedener Arten (z.B. Typen) von Siliciumdioxid-Nanopartikeln gebildet wurden, untersucht.

[0122] **Fig. 16** zeigt die Ergebnisse der Messung der Wasserkontaktwinkel von Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolien. Insbesondere zeigt **Fig. 16** die Kontaktwinkелеigenschaften von Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolien, die unter Verwendung von nicht oberflächenbehandelten Siliciumdioxid-Nanopartikeln (im Folgenden auch als „OH“ bezeichnet), die unter Verwendung von amphiphilen Amin-Fluor-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikeln (im Folgenden auch als „NH₂-F“ bezeichnet) oder die unter Verwendung von amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikeln (im Folgenden auch als „F-NH₂“ bezeichnet) hergestellt und bei 80 °C ausgehärtet wurden.

[0123] Wie in **Fig. 16** gezeigt, war der gemessene Kontaktwinkel der Oberfläche der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, die unter Verwendung der amphiphilen Amin-Fluor-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (NH₂-F) oder der Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH₂) hergestellt wurde größer als der der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, die unter Verwendung der nicht oberflächenbehandelten Siliciumdioxid-Nanopartikel (OH) hergestellt wurde. Unter diesen Folien wurde ein relativ

hoher Kontaktwinkel für die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie gemessen, die hergestellt wurde unter Verwendung der Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH_2), welche mit einer relativ großen Menge an funktionellen Fluorgruppen oberflächenbehandelt wurde. Außerdem zeigte der Kontaktwinkel der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie eine Tendenz zur Zunahme, wenn die Menge der oberflächenbehandelten, amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel zunahm.

[0124] Diese Ergebnisse der Messung der Kontaktwinkleigenschaften legen indirekt nahe, dass die Phasentrennung der amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel in der beispielhaften Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie auftreten kann.

[0125] Um die Oberflächeneigenschaften der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie zu untersuchen wurde das Erscheinungsbild der Oberfläche der Folie durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht, und die Ergebnisse sind in den **Fig. 17** und **Fig. 18** gezeigt.

[0126] **Fig. 17A** zeigt die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, welche hergestellt wurde durch Aushärten der unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzungen basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff, enthaltend 0,3 Gew.-% der amphiphilen Amin-Fluor-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel ($\text{NH}_2\text{-F}$), bei einer Temperatur von 80 °C und **Fig. 17B** zeigt die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, welche hergestellt wurde durch Aushärten der unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzungen basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff, enthaltend 0,3 Gew.-% der amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH_2), bei einer Temperatur von 80 °C.

[0127] Wie in den **Fig. 17A-17B** gezeigt, konnten auf der Oberfläche der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, die unter Verwendung der amphiphilen Amin-Fluor-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel ($\text{NH}_2\text{-F}$) hergestellt wurde, keine Siliciumdioxid-Nanopartikel beobachtet werden, während auf der Oberfläche der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, die unter Verwendung der amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH_2) hergestellt wurde Siliciumdioxid-Nanopartikel beobachtet wurden. Die Höhe der Siliciumdioxid-Nanopartikel auf der Folienoberfläche wurde gemessen, welche von 4 bis 10 nm betrug.

[0128] **Fig. 18A** zeigt die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, welche hergestellt wurde durch Aushärten der unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzungen basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff, enthaltend 5,7 Gew.-% der amphiphilen Amin-Fluor-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel ($\text{NH}_2\text{-F}$), bei einer Temperatur von 80 °C und **Fig. 18B** zeigt die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, welche hergestellt wurde durch Aushärten der unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzungen basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff, enthaltend 5,7 Gew.-% der amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH_2), bei einer Temperatur von 80 °C.

[0129] Wie in den **Fig. 18A-18B** gezeigt, konnten, wenn die Menge der amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel erhöht wurde, Siliciumdioxid-Nanopartikel sowohl auf der Oberfläche der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, welche unter Verwendung der amphiphilen Amin-Fluor-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel ($\text{NH}_2\text{-F}$) hergestellt wurde als auch auf der Oberfläche der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, welche unter Verwendung der amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH_2) hergestellt wurde, beobachtet werden.

[0130] In diesem Fall betrug die Höhe der Siliciumdioxid-Nanopartikel auf der Folienoberfläche etwa 4 bis 6 nm für die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, welche unter Verwendung der amphiphilen Amin-Fluor-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel ($\text{NH}_2\text{-F}$) hergestellt wurde und etwa 4 bis 10 nm für die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, welche unter Verwendung der amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH_2) hergestellt wurde.

[0131] Diese Ergebnisse legen nahe, dass die Phasentrennung von amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln in der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, die unter Verwendung der oberflächenbehandelten amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel hergestellt wurde, auftreten kann. Insbesondere kann die Phasentrennung von Siliciumdioxid-Nanopartikeln in der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, die unter Verwendung der Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel hergestellt wird, leicht auftreten. Diese Phasentrennung in der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie ist in **Fig. 19** dargestellt.

[0132] Außerdem, um die effektive (z.B. tatsächliche) Phasentrennung zwischen verschiedenen Härtungsverfahren in Schritt (e), Herstellen von einer Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie (**S500**), zu vergleichen,

wurden, wie in **Fig. 20A** gezeigt, Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolien unter Verwendung von 5,7 Gew.-% der amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH₂) und verschiedenen Härtungsverfahren hergestellt. Als Härtungsverfahren (1-3) wurden ein geschlossenes System auf einer Heizplatte, ein offenes System auf einer Heizplatte und ein Konvektionsofen für die Messung verwendet.

[0133] Obwohl in den Figuren nicht gezeigt, wurde, beim Vergleich der Kontaktwinkleigenschaften der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolien, die durch die verschiedenen Herstellungsverfahren hergestellt wurden, gemessen, dass die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, die durch das offene System auf der Heizplatte ausgehärtet wurde, einen relativ hohen Kontaktwinkelaufweist.

[0134] Außerdem wurden, um die Kontaktwinkleigenschaften bei verschiedenen Größen von Siliciumdioxid-Nanopartikeln zu untersuchen, Siliciumdioxid-Nanopartikel mit Größen von etwa 20 nm und 50 nm einer amphiphilen Oberflächenbehandlung unterworfen, und diese Partikel wurden gemäß der Zusammensetzung von Verbundstoff 3 gemischt, wodurch Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolien hergestellt wurden. Die Kontaktwinkleigenschaften der hergestellten Folien wurden gemessen.

[0135] Als ein Ergebnis hatte die Größe der Siliciumdioxid-Nanopartikel keinen großen Einfluss auf den Kontaktwinkel, da aufgrund der Agglomeration der phasengetrenten Siliciumdioxid-Nanopartikel keine ungleichmäßige Oberflächenstruktur gebildet werden kann, wie durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) in **Fig. 18A-18B** gezeigt.

[0136] Weiterhin, um den Effekt (z.B. Einfluss) der Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel oder der Fluor-Hydroxy-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel auf die Phasentrennung zu untersuchen, können Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolien unter Verwendung der amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH₂) bzw. der amphiphilen Fluor-Hydroxy-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-OH) hergestellt werden. Die Kontaktwinkleigenschaften der hergestellten Folien wurden verglichen und die Ergebnisse sind in **Fig. 20B** bzw. **Fig. 20C** gezeigt.

[0137] Wie in den **Fig. 20B** und **Fig. 20C** gezeigt, wurde gemessen dass die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, die unter Verwendung der amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel hergestellt wurde, einen relativ hohen Kontaktwinkel aufweist.

[0138] **Fig. 21A-21B** zeigen die Rasterkraftmikroskop (AFM)-Aufnahmen der Oberflächen der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolien, die unter Verwendung der amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH₂) bzw. der amphiphilen Fluor-Hydroxy-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-OH) hergestellt wurden.

[0139] Wie in **Fig. 21A** gezeigt, konnten Siliciumdioxid-Nanopartikel sowohl auf der Oberfläche der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, welche unter Verwendung der amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH₂) hergestellt wurde als auch auf der Oberfläche der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, welche unter Verwendung der amphiphilen Fluor-Hydroxy-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-OH) hergestellt wurde, beobachtet werden. Beim Vergleich der Menge der auf der Folienoberfläche beobachteten Siliciumdioxid-Nanopartikel wurde eine relativ große Menge der Siliciumdioxid-Nanopartikel auf der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie beobachtet, die unter Verwendung der amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH₂) hergestellt wurde. Außerdem betrug die gemessene Höhe der Siliciumdioxid-Nanopartikel auf der Folienoberfläche etwa 4 bis 10 nm für die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, welche unter Verwendung der amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH₂) hergestellt wurde, aber etwa 6 bis 19 nm für die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, welche unter Verwendung der amphiphilen Fluor-Hydroxy-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-OH) hergestellt wurde.

[0140] Dies legt nahe, dass die Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH₂), unter Ausnutzung der Phasentrennung einer Polyurethanfolie, effektiv bei der Herstellung einer Anti-Fingerabdruck-Folie eingesetzt werden können.

[0141] Zusätzlich wurde der Abschnitt (z.B. Schnitt, z.B. Bereich) einer Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, hergestellt unter Verwendung der Zusammensetzung von Verbundstoff 3, aufweisend die amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH₂) oder die amphiphilen Fluor-Hydroxy-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-OH), mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) un-

tersucht, um die Phasentrennung der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie zu bestätigen. Die Ergebnisse sind in den **Fig. 22A-22F** gezeigt.

[0142] Als ein Ergebnis wurden, wie in **Fig. 22A** gezeigt, viele Siliciumdioxid-Nanopartikel auf der Oberfläche der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie beobachtet, die unter Verwendung der amphiphilen Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH_2) hergestellt wurde. Wie jedoch in **Fig. 22F** gezeigt, konnten, im Fall der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, welche die amphiphilen Fluor-Hydroxy-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH_2) aufweist, Siliciumdioxid-Nanopartikel auf der Unterseite der Folie beobachtet werden aber nicht auf der Folienoberseite.

[0143] Außerdem wurde der Abschnitt (z.B. Schnitt, z.B. Bereich) der Verbundfolie, der unter Verwendung der Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel (F-NH_2) hergestellt wurde, mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht, um zu bestätigen ob die Phasentrennung der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie auftritt. Die Ergebnisse sind in den **Fig. 22A-22F** gezeigt. Zu diesem Zweck wurde Pt-Sputtern durchgeführt, die Folie wurde auf eine Dicke von etwa 50 nm mikrotomiert und der Abschnitt (z.B. Schnitt, z.B. Bereich) wurde durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht.

[0144] Als ein Ergebnis wurden, wie in **Fig. 23A-23G** gezeigt, Siliciumdioxid-Nanopartikel nahe der Oberfläche der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie beobachtet. Bei Betrachtung der vergrößerten Aufnahmen verschiedener Bereiche (**Fig. 23B**, **Fig. 23C**, **Fig. 23E**, **Fig. 23F** und **Fig. 23G**), gab es außerdem Bereiche mit Siliciumdioxid-Nanopartikeln und Bereiche ohne Siliciumdioxid-Nanopartikel. Diese Ergebnisse stimmen mit den Aufnahmen der Rasterkraftmikroskopie (AFM) und des Rasterelektronenmikroskops (REM) überein, die zeigen dass Siliciumdioxid-Nanopartikel teilweise auf der Folienoberfläche beobachtet wurden.

[0145] Demzufolge trat bei dem Verfahren zur Herstellung der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie durch Aushärten der unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff der vorliegenden Erfindung die Phasentrennung der oberflächenbehandelten, amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel auf.

[0146] Ferner, um Element-Komponenten in der Transmissionselektronenmikroskopie- (TEM)-Aufnahme des Abschnitts (z.B. Schnitts, z.B. Bereichs) der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie zu untersuchen, wurde eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) durchgeführt, und die Ergebnisse sind in den **Fig. 24A-24E** gezeigt.

[0147] Wie in **Fig. 24A-24E** gezeigt, konnten Si-, O- und Pt-Komponenten nachgewiesen werden, was darauf hindeutet, dass Siliciumdioxid-Nanopartikel auf der Folienoberfläche anwesend waren.

[0148] Die unter Wärme aushärtbare Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff gemäß verschiedener beispielhafter Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann verbesserte Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften aufweisen und die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie kann mit verbesserten Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften erhalten werden. Außerdem können die Zusammensetzung und die Folie, als Ergebnis des Vermischen der amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel mit Polyurethan, eine Phasentrennung eingehen und somit, durch Ausbilden einer unebenen Oberflächenstruktur, verbesserte Kontaktwinkелеigenschaften bereitstellen. Insbesondere können, unter verschiedenen Arten (z.B. Typen) von amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln, die Fluor-Amin-Oberflächenbehandelt-Siliciumdioxid-Nanopartikel geeignet sein eine Phasentrennung in der Verbundfolie zu induzieren.

[0149] Wie oben beschrieben, können, zur Herstellung der unter Wärme aushärtbaren Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff der vorliegenden Erfindung, amphiphile Siliciumdioxid-Nanopartikel durch selektive Oberflächenbehandlung von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln hergestellt werden, welche Verbundpartikel (z.B. Verbundstoffteilchen) aus Siliciumdioxid-Nanopartikeln und Polystyrol (PS) sind. In einer beispielhaften Ausführungsform können die hergestellten amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel mit Polyurethan vermischt werden, wodurch die unter Wärme aushärtbare Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff hergestellt wird. Als solches können die Stabilität einer aus der Zusammensetzung gebildeten Beschichtungsschicht und die Phasentrennung der Siliciumdioxid-Nanopartikel in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis zwischen den Siliciumdioxid-Nanopartikeln und dem Polyurethan und den Härtingsbedingungen unter Wärme optimiert werden.

[0150] Wenn die unter Wärme aushärtbare Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff mit verbesserten Anti-Fingerabdruck-Eigenschaften gemäß beispielhafter Ausführungs-

rungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann eine Phasentrennung in einer aus der Zusammensetzung gebildeten Beschichtungsschicht auftreten und somit können zwei Beschichtungsschichten durch nur einen einzigen Beschichtungsvorgang hergestellt werden. Insbesondere kann eine Delaminierung zwischen den durch Phasentrennung gebildeten Schichten minimiert werden, da diese an ihrer Grenzfläche im Wesentlichen chemisch gebunden sind. Außerdem kann, wenn die unter Wärme aushärtbare Beschichtungszusammensetzung basierend auf Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundstoff gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, eine Polyurethanfolie mit hervorragenden Anti-Fingerabdruck- und Transparenz-Eigenschaften durch ein einfacheres Verfahren hergestellt werden.

[0151] Ferner werden in verschiedene Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung Polyurethan- und Siliciumdioxid-Nanopartikel verwendet, die auf verschiedenen industriellen Gebieten weit verbreitet sind und bei geringen Kosten leicht in Massenproduktion hergestellt werden können.

[0152] Obwohl die beispielhaften Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ihre Überlegenheit durch die oben beschriebenen Beispiele gezeigt haben, ist die vorliegende Erfindung nicht notwendigerweise nur auf diese Ausführungsformen beschränkt, und verschiedene Ersetzungen, Modifikationen und Änderungen sind möglich, ohne vom technischen Gedanken der vorliegenden Erfindung abzuweichen. Daher soll die vorstehende Beschreibung den Umfang der vorliegenden Erfindung, wie er in den beigefügten Ansprüchen definiert ist, nicht einschränken.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- KR 1020180136044 [0001]

Patentansprüche**1. Beschichtungszusammensetzung, aufweisend:**

Polyurethan;

amphiphile Siliciumdioxid-Nanopartikel mit einer funktionellen Amingruppe und einer funktionellen Fluorgruppe;

Härtungsmittel; und

ein oder mehrere Additive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Härtungsbeschleunigern, Oberflächenveredlern, UV-Absorptionsmitteln, Haftvermittlern und Entschäumern.

2. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die Beschichtungszusammensetzung die amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel in einer Menge von 0,3 Gew.-% bis 10,7 Gew.-% enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung.

3. Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, aufweisend:

eine Polyurethanfolie; und

eine auf der Polyurethanfolie gebildete Siliciumdioxidschicht, wobei die Siliciumdioxidschicht amphiphile Siliciumdioxid-Nanopartikel mit einer funktionellen Amingruppe und einer funktionellen Fluorgruppe aufweist, wobei die Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie die amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel in einer Menge von 0,3 Gew.-% bis 10,7 Gew.-% aufweist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie.

4. Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Siliciumdioxid-Verbundfolie, aufweisend die Schritte:

(a) Herstellen von Polystyrolpartikeln;

(b) Herstellen von Siliciumdioxid-Polystyrolpartikeln durch Vermischen der Polystyrolpartikel mit Siliciumdioxid-Nanopartikeln;

(c) Herstellen von amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikeln durch Unterwerfen der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel einer ersten Oberflächenbehandlung, Entfernen der Polystyrolpartikel und dann Unterwerfen der verbleibenden Siliciumdioxid-Nanopartikel einer zweiten Oberflächenbehandlung,

(d) Herstellen einer Beschichtungszusammensetzung durch Vermischen der amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel mit Polyurethan; und

(e) Auftragen der Beschichtungszusammensetzung auf eine Oberfläche eines Substrats, um eine Beschichtungsschicht zu bilden, und Härten der Beschichtungsschicht.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, ferner aufweisend in Schritt (a):

Herstellen einer Styrol-Fluid-Mischung durch Einbringen eines Styrolmonomers und eines Lösungsmittels in einen Reaktor und Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre für eine vorbestimmte Zeit; und

Erhitzen der Styrol-Fluid-Mischung auf eine Temperatur von 60 °C bis 70 °C und

Zugabe eines Initiators zu dem Reaktor und Umsetzen der Styrol-Fluid-Mischung mit dem Initiator, wobei der Initiator 2,2'-Azobis (2-methylpropionamidin)dihydrochlorid aufweist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, ferner aufweisend in Schritt (b):

Herstellen der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel durch Vermischen und Rühren einer Polystyrol-Lösung, die Polystyrolpartikel aufweist, mit einer ersten Siliciumdioxid-Lösung, die Siliciumdioxid-Nanopartikel aufweist, in einem Volumenverhältnis von 1:1, für eine vorbestimmte Zeit.

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 4 bis 6, ferner aufweisend in Schritt (b):

Zugabe einer Natriumchlorid-Lösung mit einer Konzentration von 0,1 mM bis 10,0 mM zu der Mischung aus der Polystyrol-Lösung und der ersten Siliciumdioxid-Lösung.

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 4 bis 7, ferner aufweisend in Schritt (c):

Unterwerfen der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel einer ersten Oberflächenbehandlung durch Zugabe der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel entweder zu i) einer ersten Verbindung, die N-(tert-Butoxycarbonyl)- β -alanin mit einer Carboxylgruppe und einer Amingruppe enthält oder zu ii) einer zweiten Verbindung, die Perfluorooctansäure mit einer Carboxylgruppe und einer Amingruppe enthält oder zu iii) einer zweiten Verbindung mit einer funktionellen Carboxylgruppe und einer funktionellen Fluorgruppe, und Rühren derselben;

nach der ersten Oberflächenbehandlung Zugabe der Siliciumdioxid-Polystyrolpartikel zu Tetrahydrofuran und Entfernen der Polystyrolpartikel; und

Unterwerfen der Siliciumdioxidpartikel, welche nach der ersten Oberflächenbehandlung nach dem Entfernen der Polystyrolpartikel verbleiben, einer zweiten Oberflächenbehandlung durch Zugabe der Siliciumdioxidpar-

tikel zu einer Verbindung, wobei die Verbindung die erste Verbindung oder die zweite Verbindung umfasst, welche nicht in der ersten Oberflächenbehandlung verwendet wurde und Rühren der Siliciumdioxidpartikel und der Verbindung.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 4 bis 8, ferner aufweisend in Schritt (d):
Herstellen einer zweiten Siliciumdioxid-Lösung durch Dispergieren der amphiphilen Siliciumdioxid-Nanopartikel in Tetrahydrofuran;
Herstellen einer Polyurethanlösung, enthaltend Polyurethan und ein Härtungsmittel; und
Herstellen der Beschichtungszusammensetzung durch Vermischen der Polyurethanlösung mit der zweiten Siliciumdioxid-Lösung,
wobei die Beschichtungszusammensetzung die Siliciumdioxid-Nanopartikel in einer Menge von 0,3 Gew.-% bis 10,7 Gew.-% enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung.

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 4 bis 9, wobei in Schritt (e) die Beschichtungsschicht bei einer Temperatur von 60 °C bis 90 °C ausgehärtet wird.

Es folgen 82 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG.1

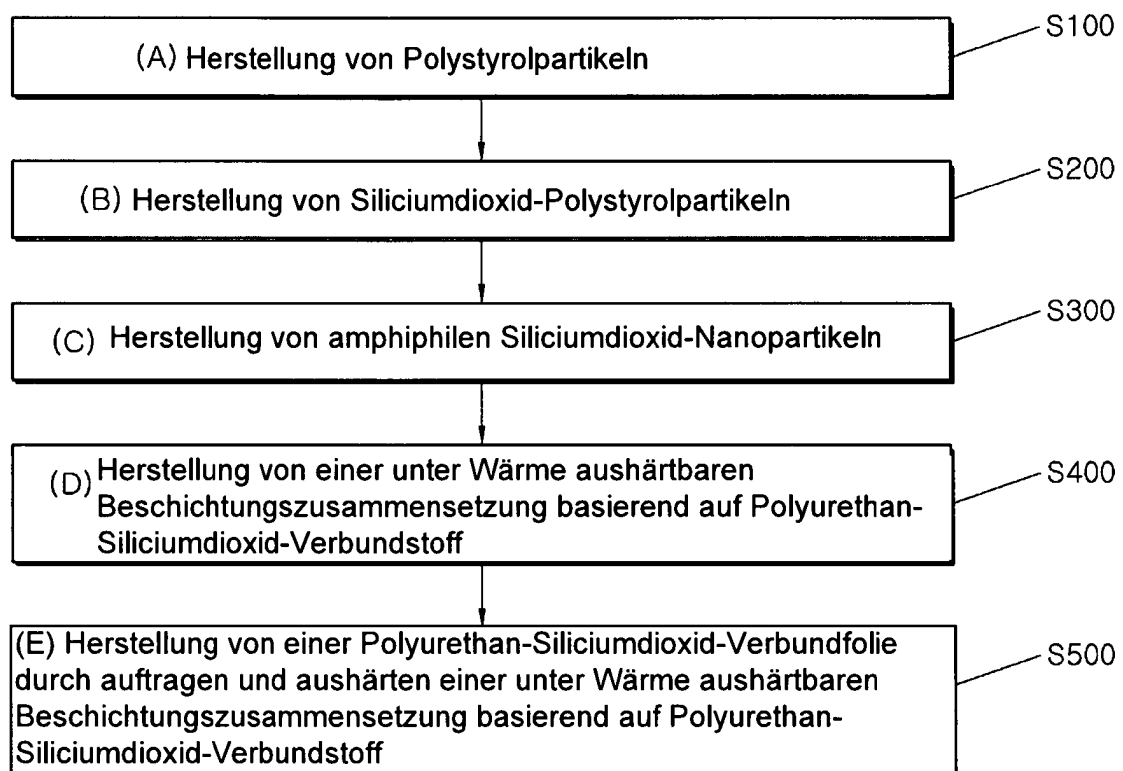


FIG.2A

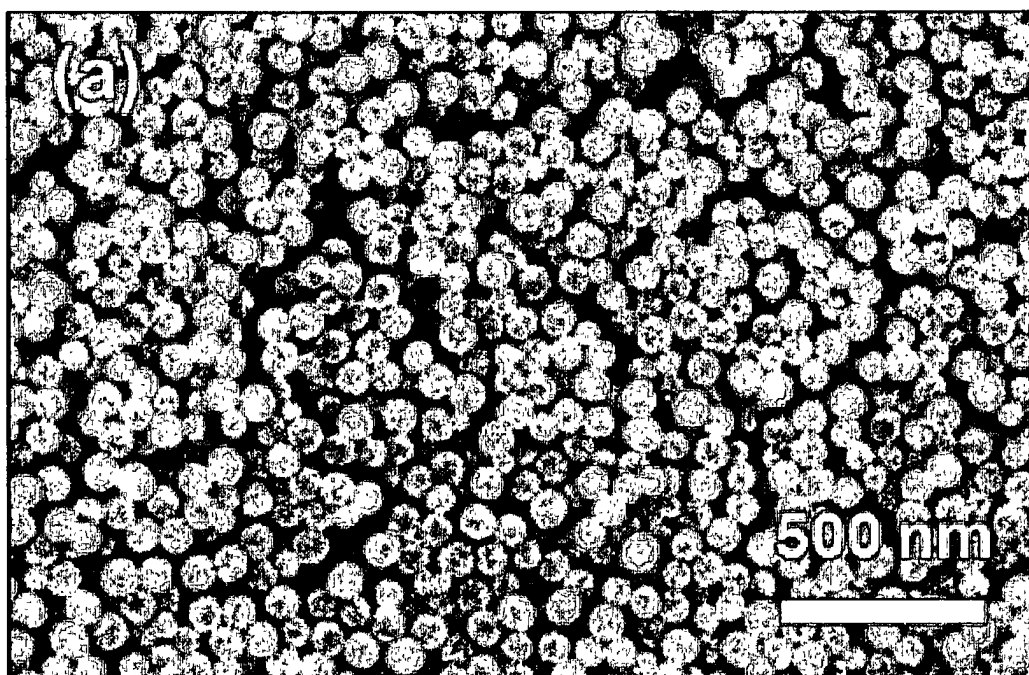


FIG.2B

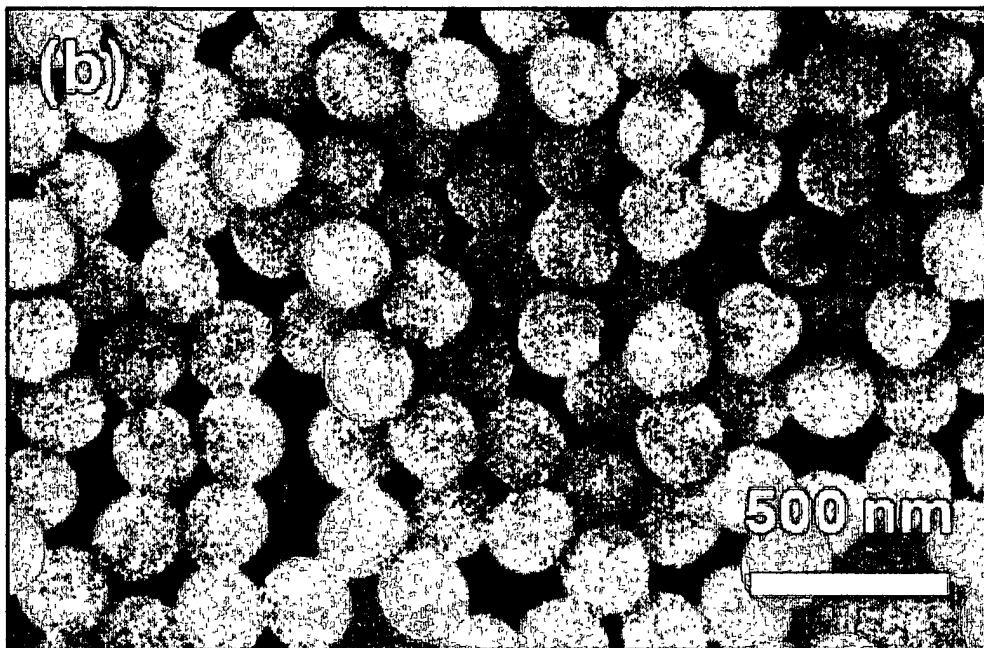


FIG.2C

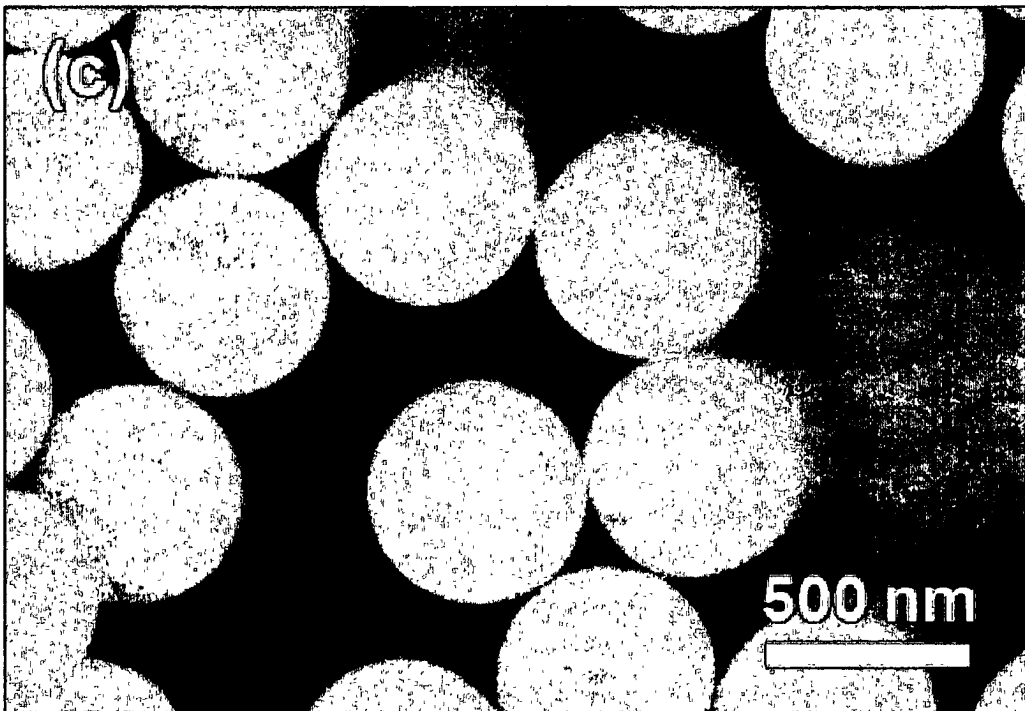


FIG.2D

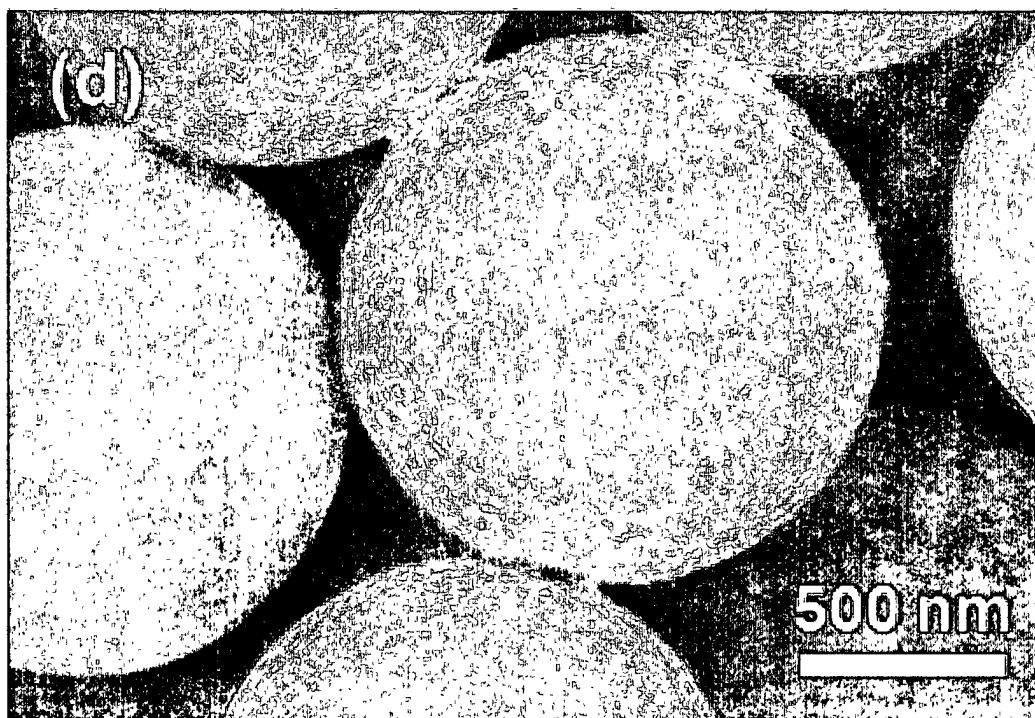


FIG.3A

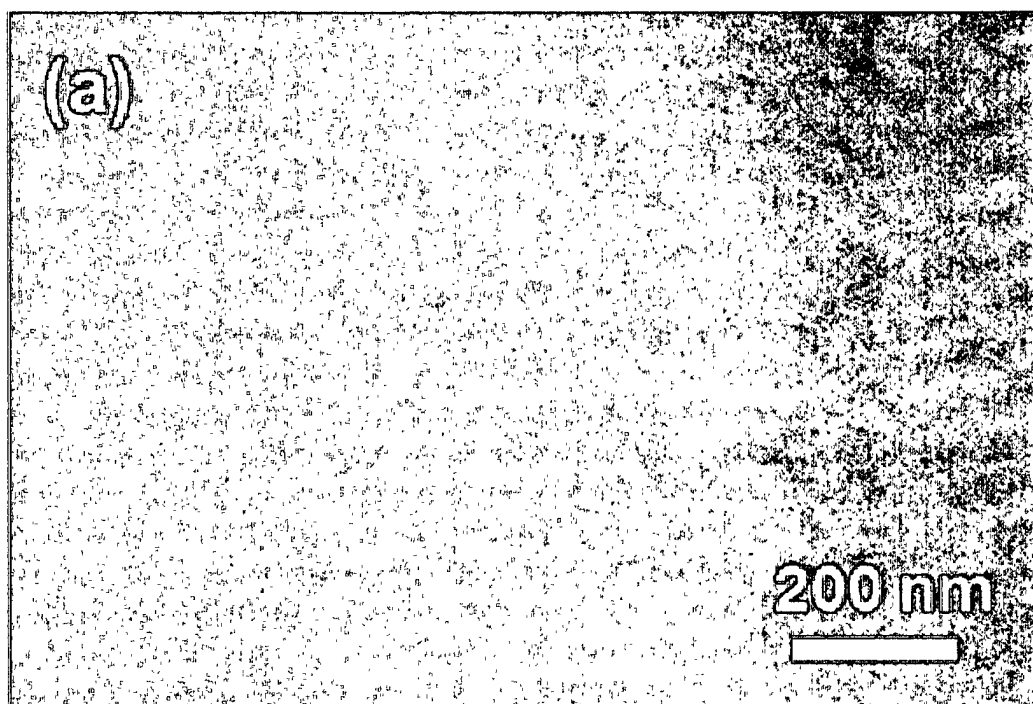


FIG.3B

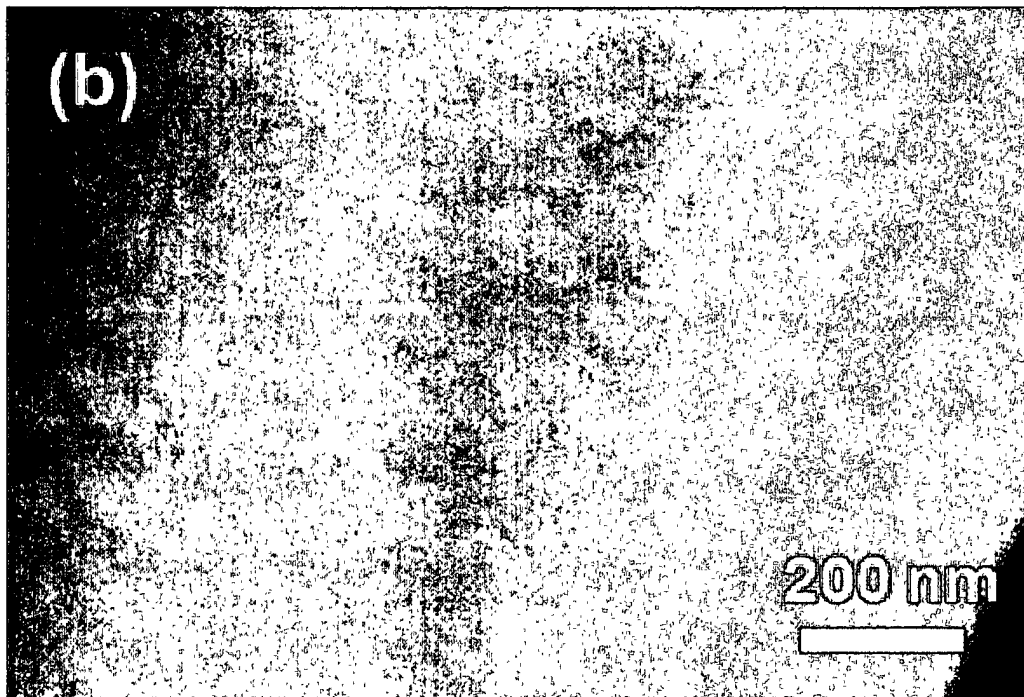


FIG.3C

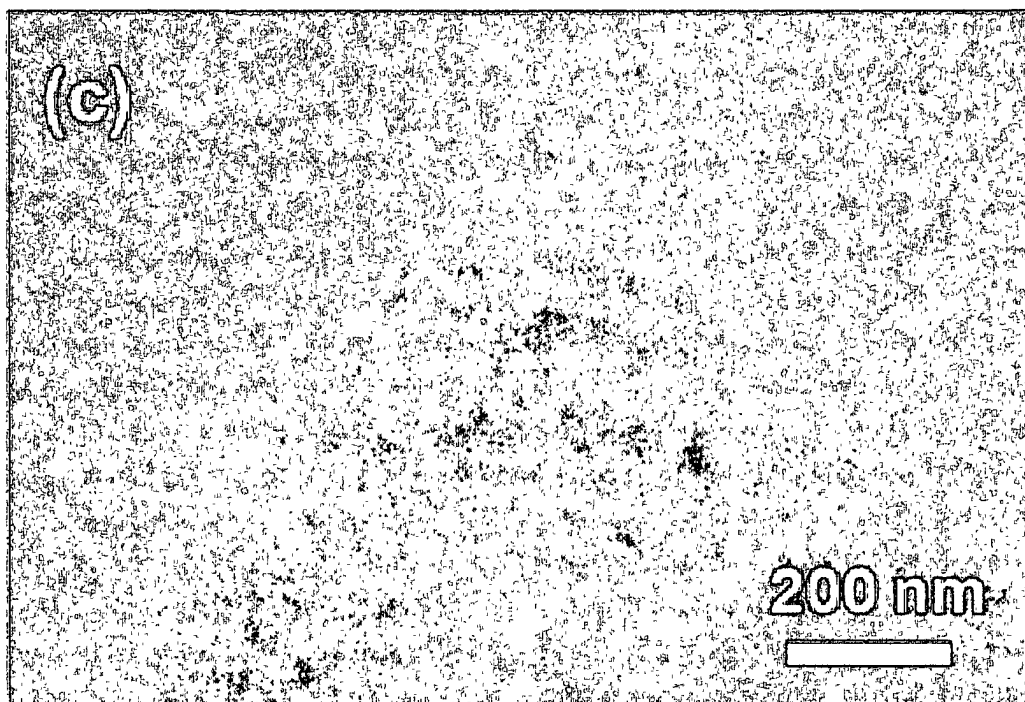


FIG.3D

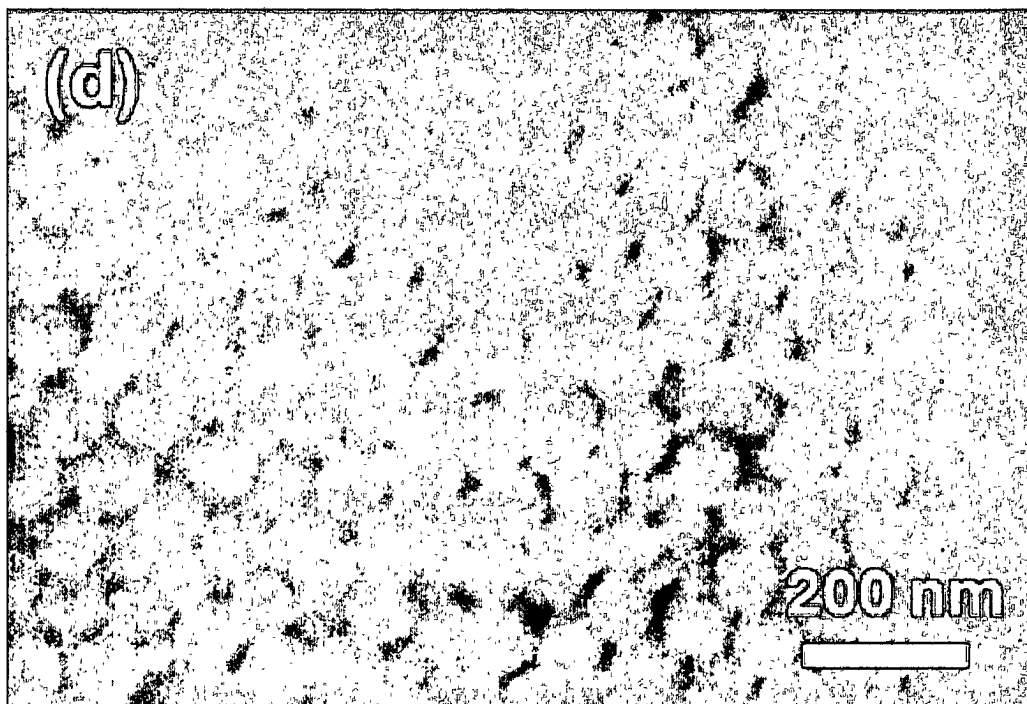


FIG.4A

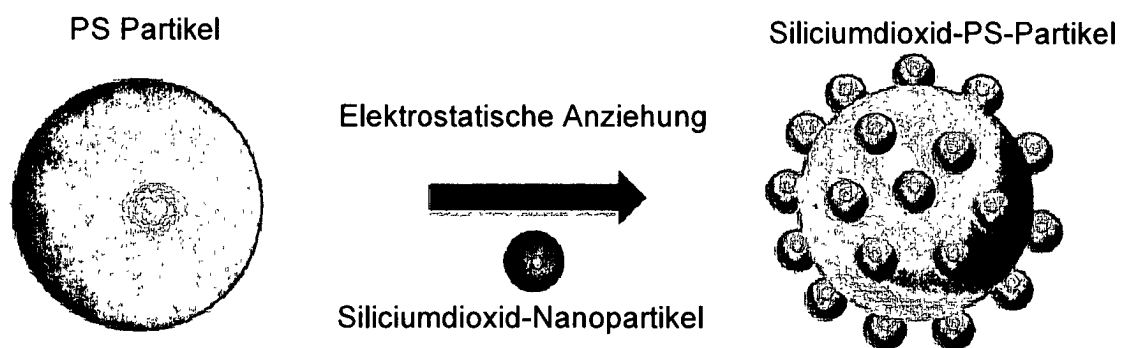


FIG.4B

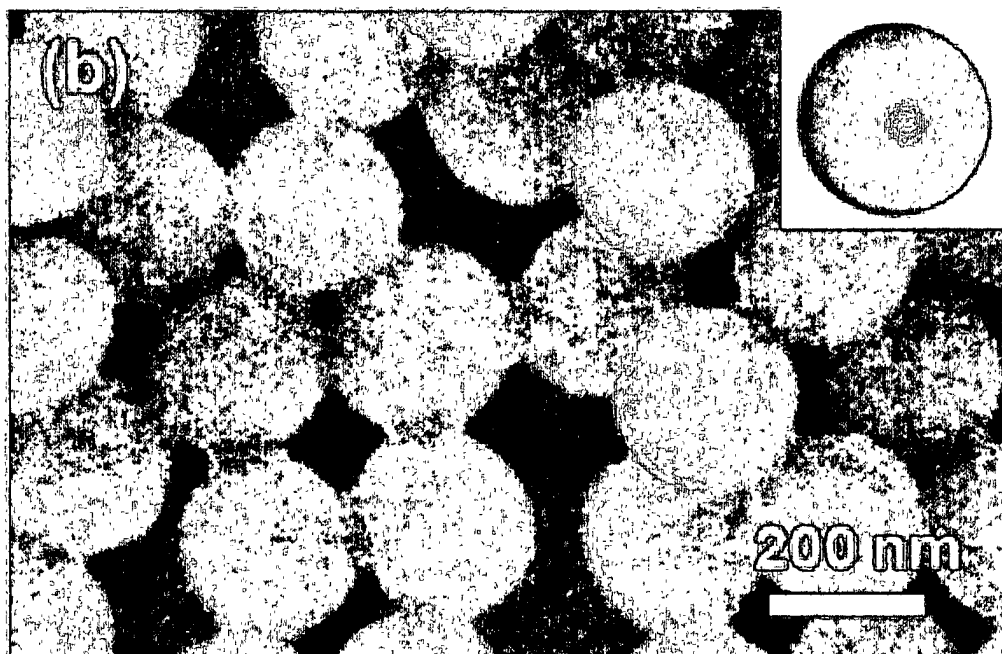


FIG.4C

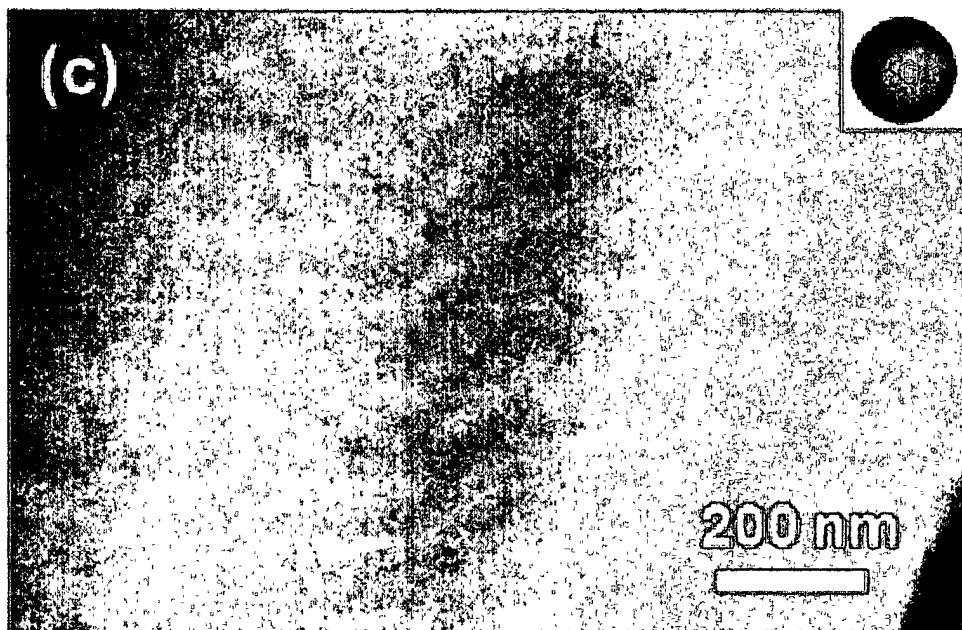


FIG.4D

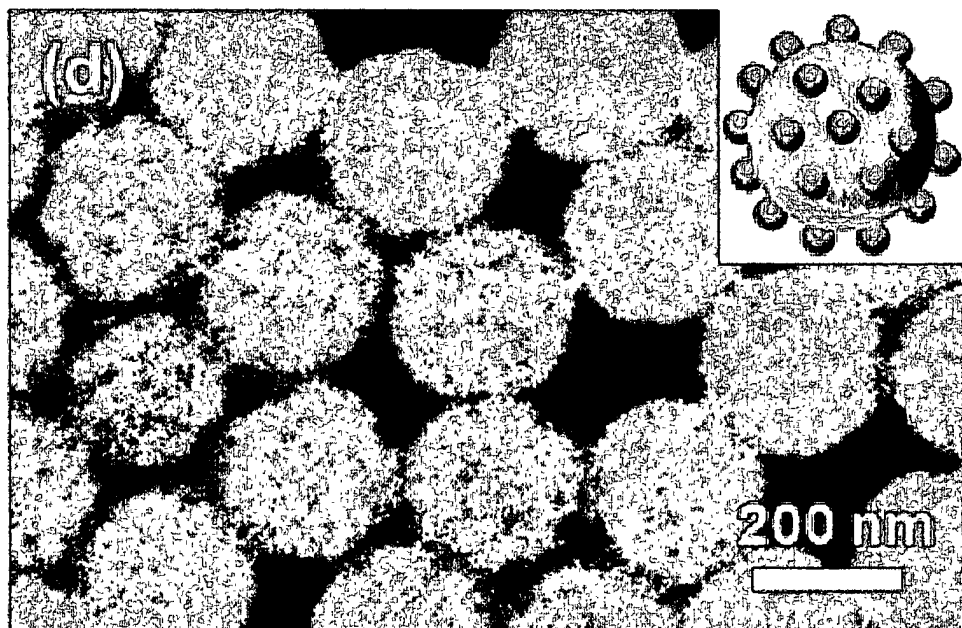


FIG.5A

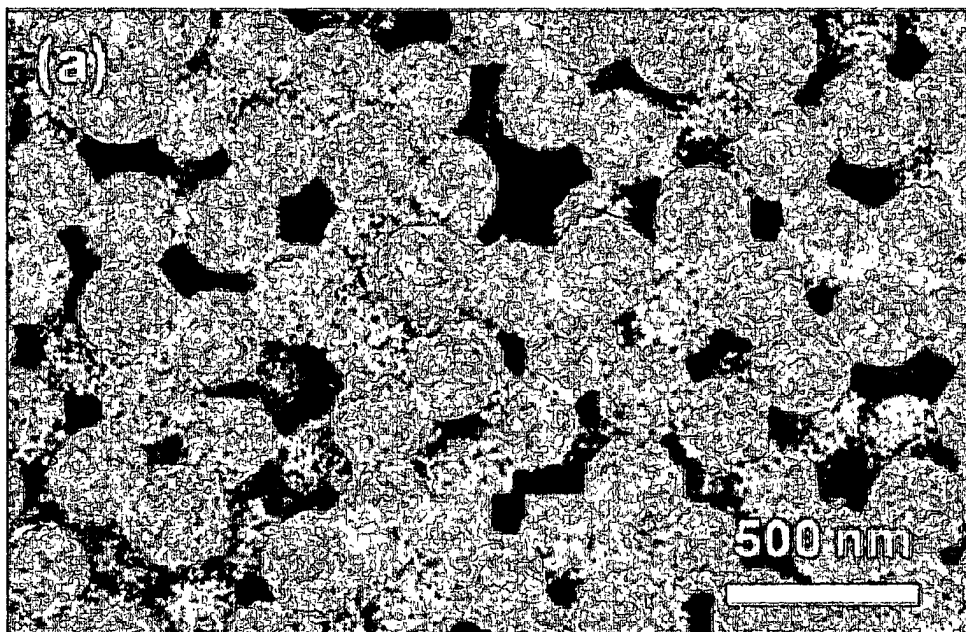


FIG.5B

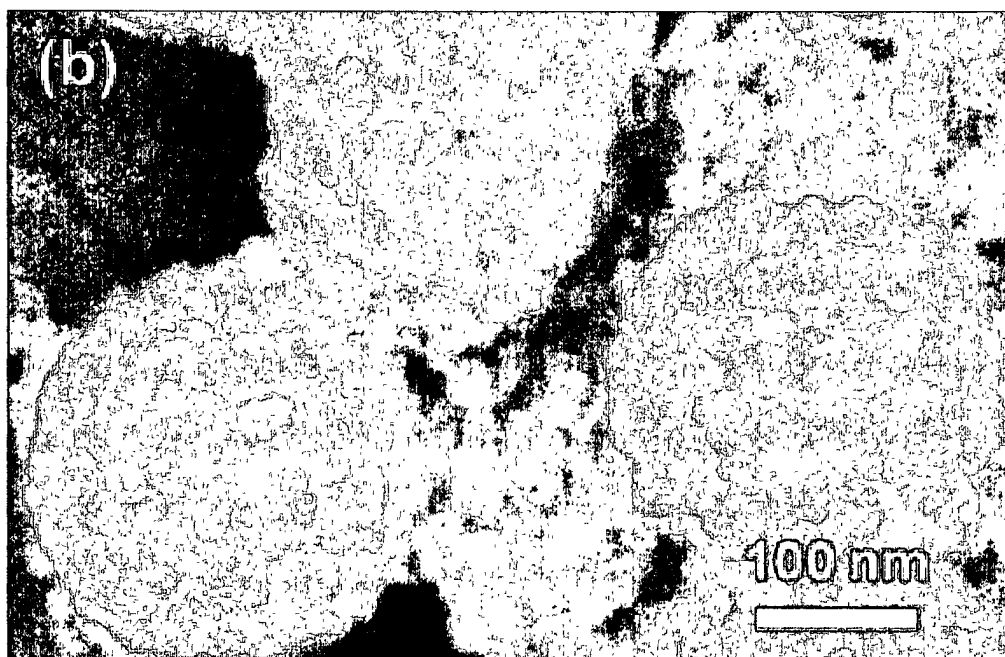


FIG.5C

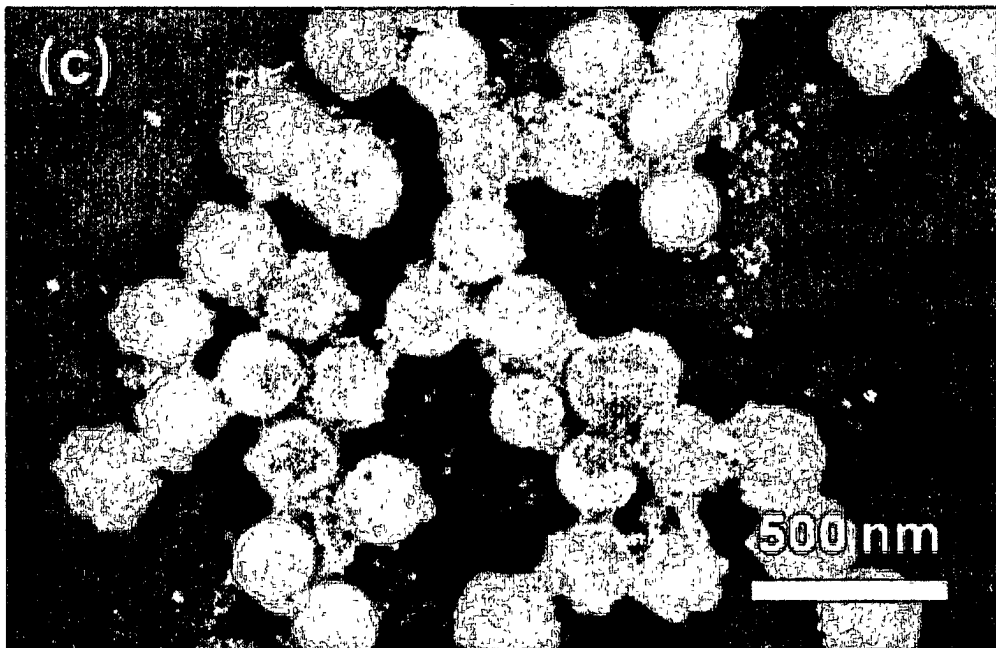


FIG.5D

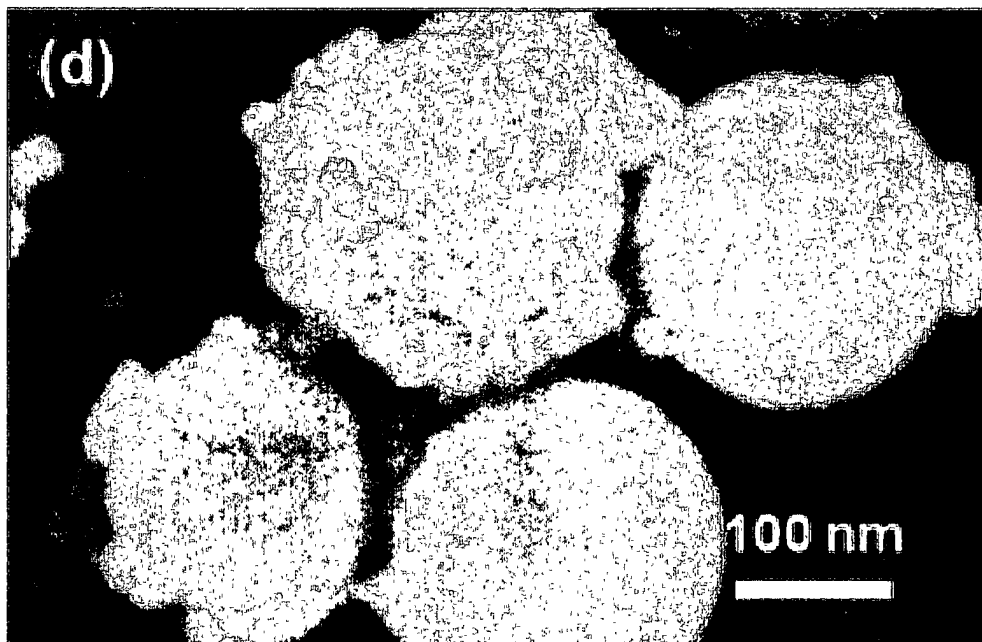


FIG.5E

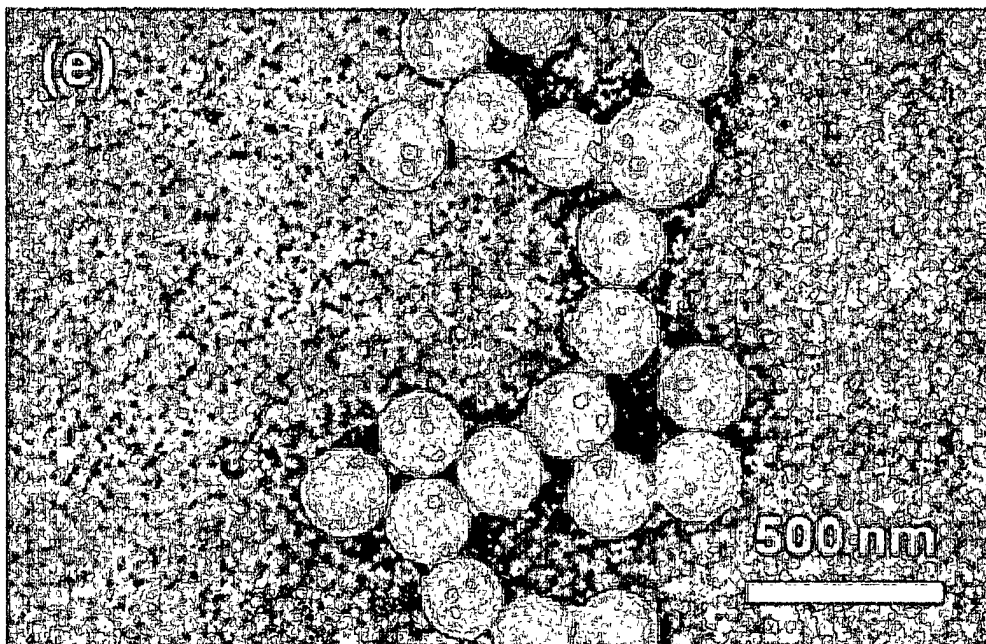


FIG.5F

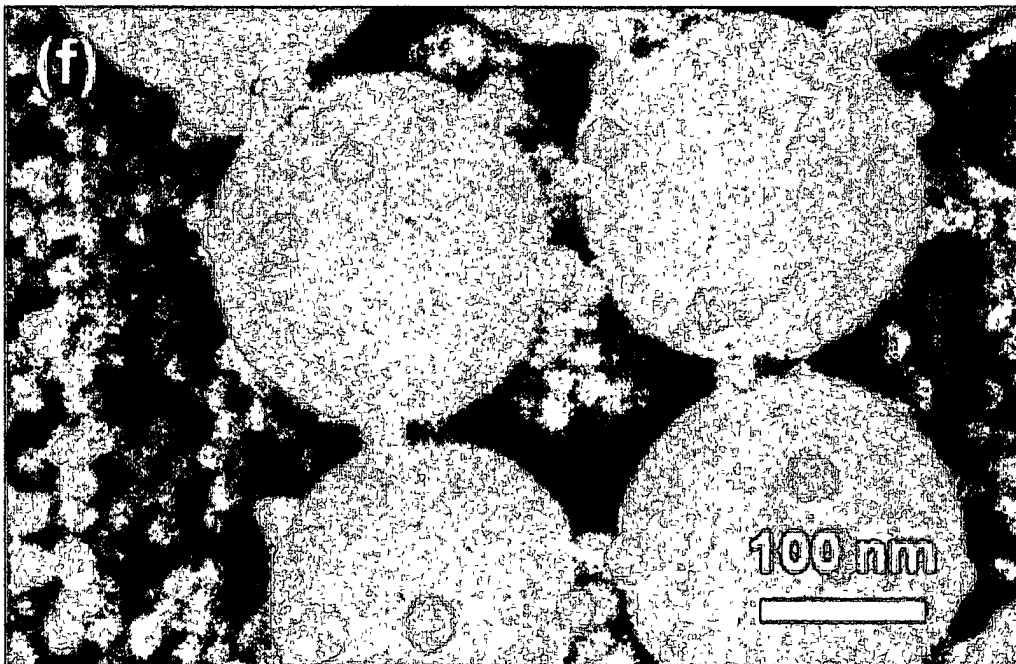


FIG.6A

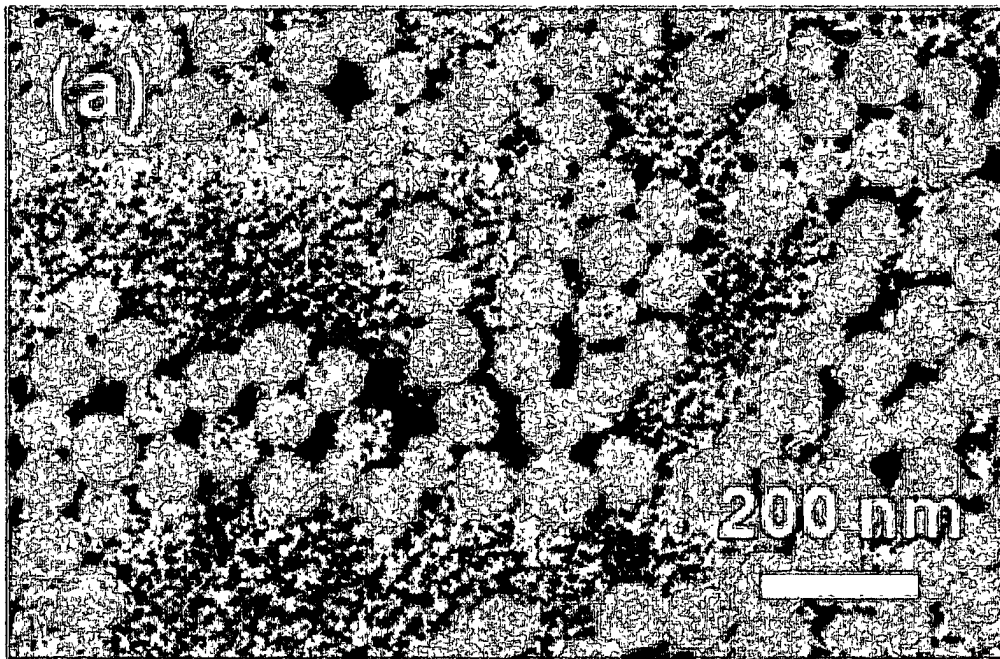


FIG.6B

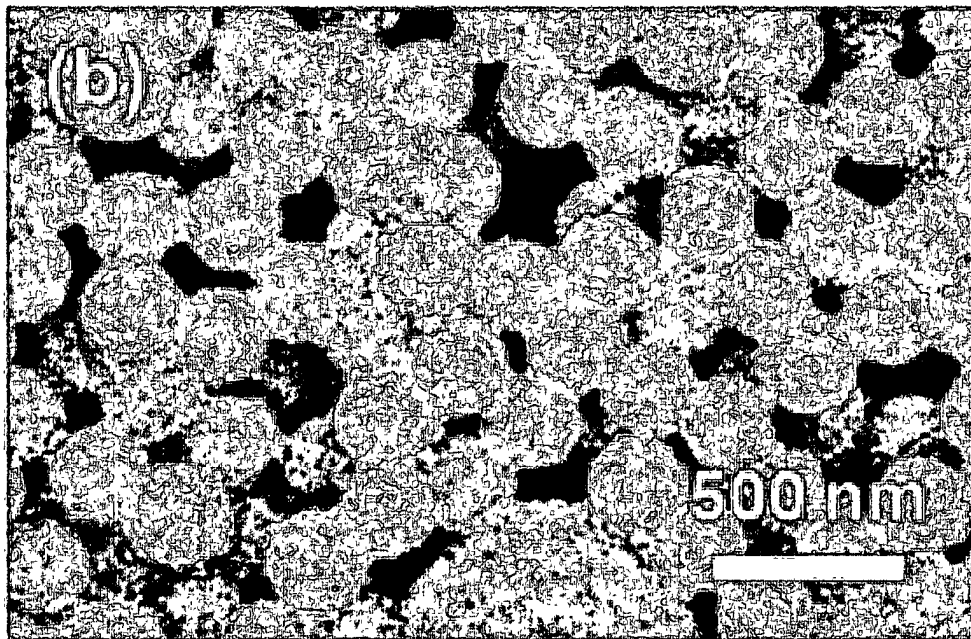


FIG.6C

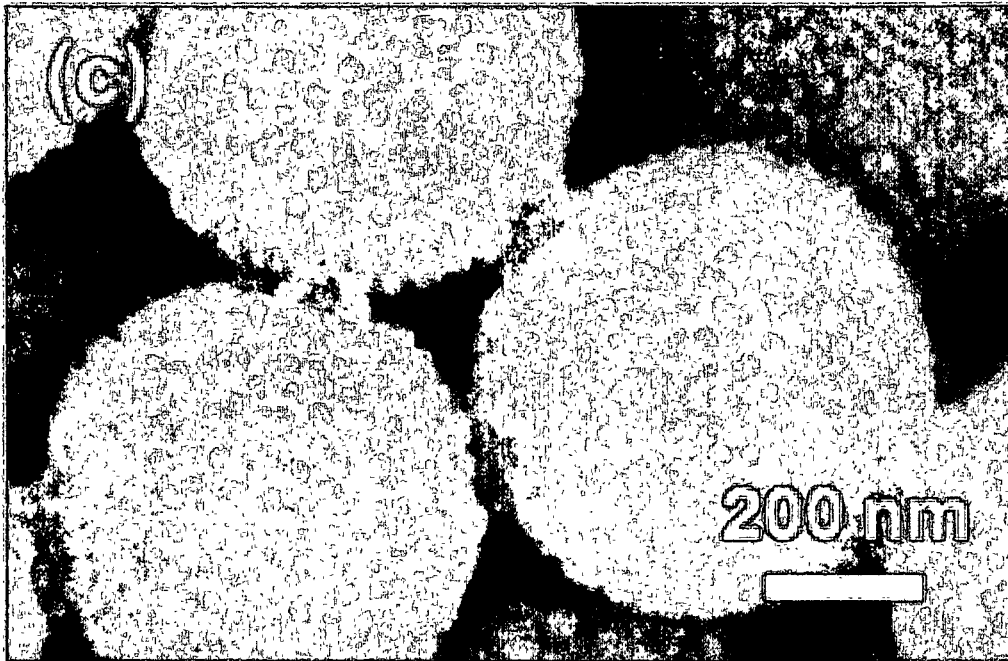


FIG.6D

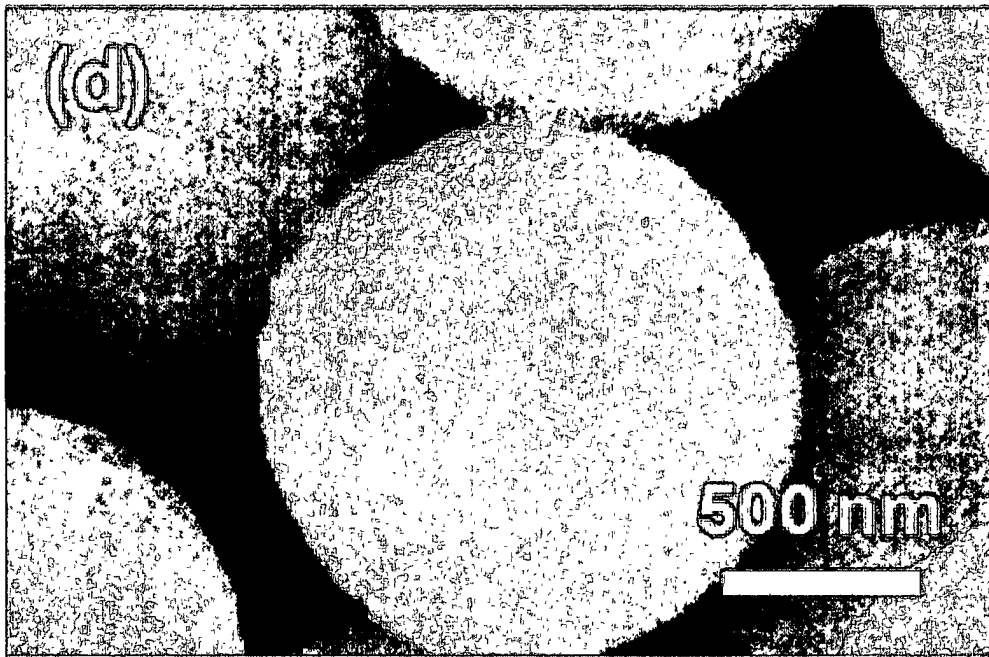


FIG.6E

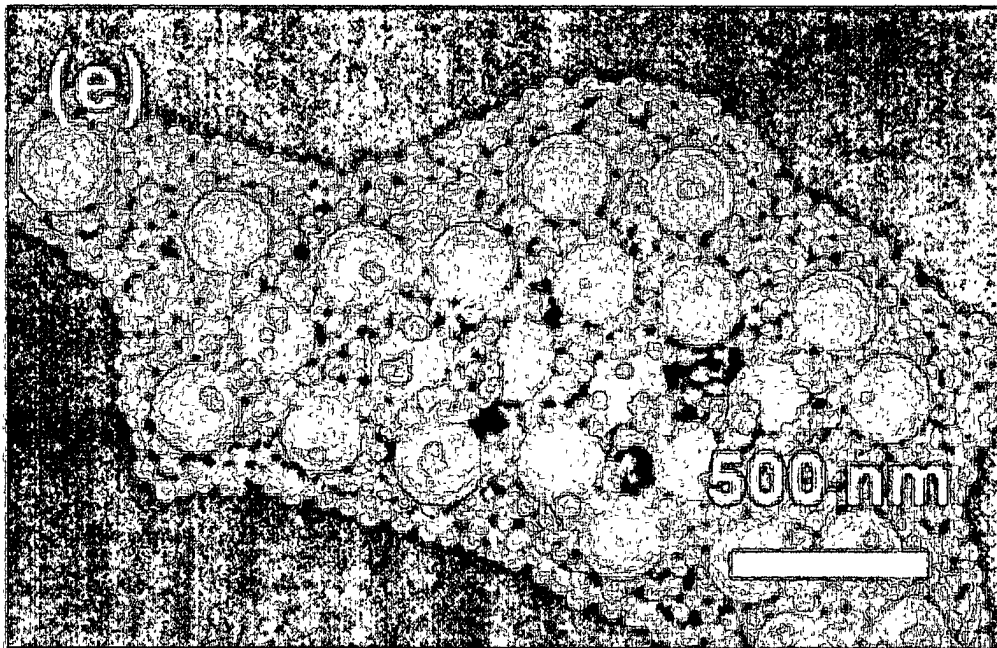


FIG.6F

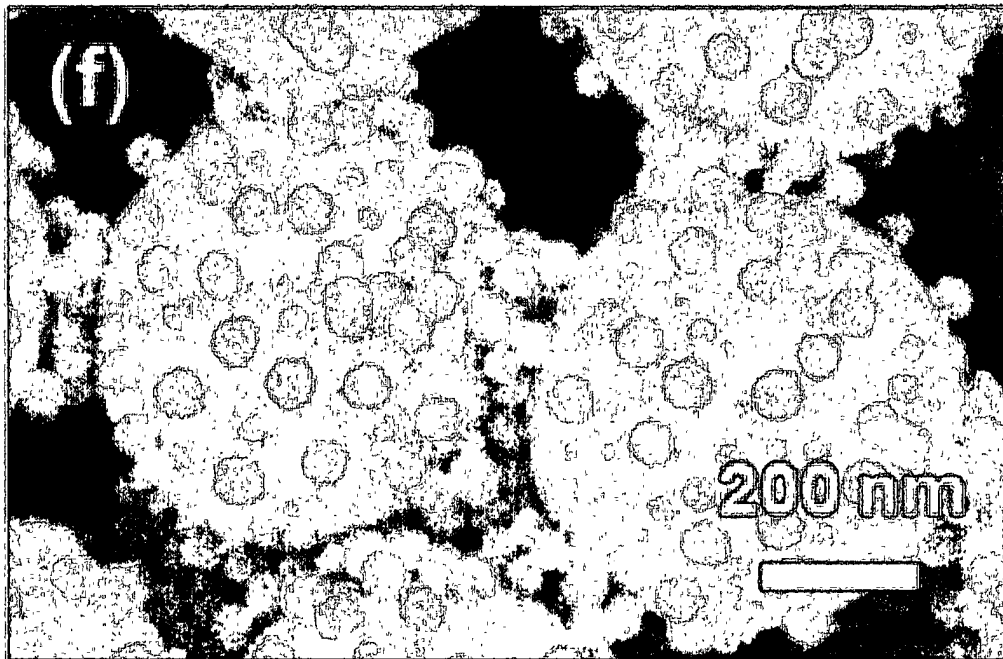


FIG.6G

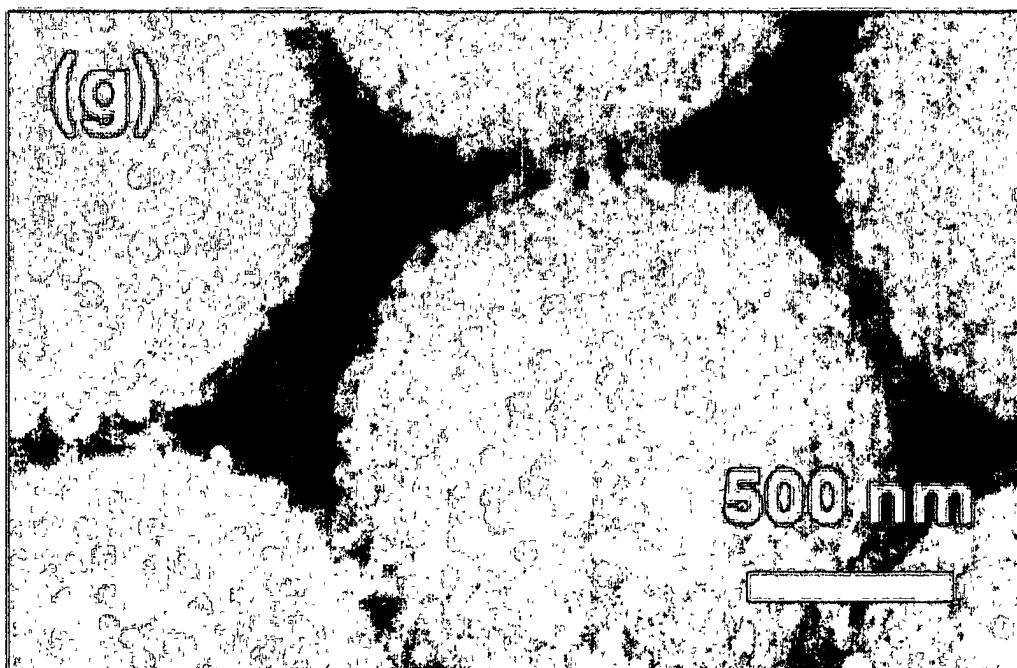


FIG.7A

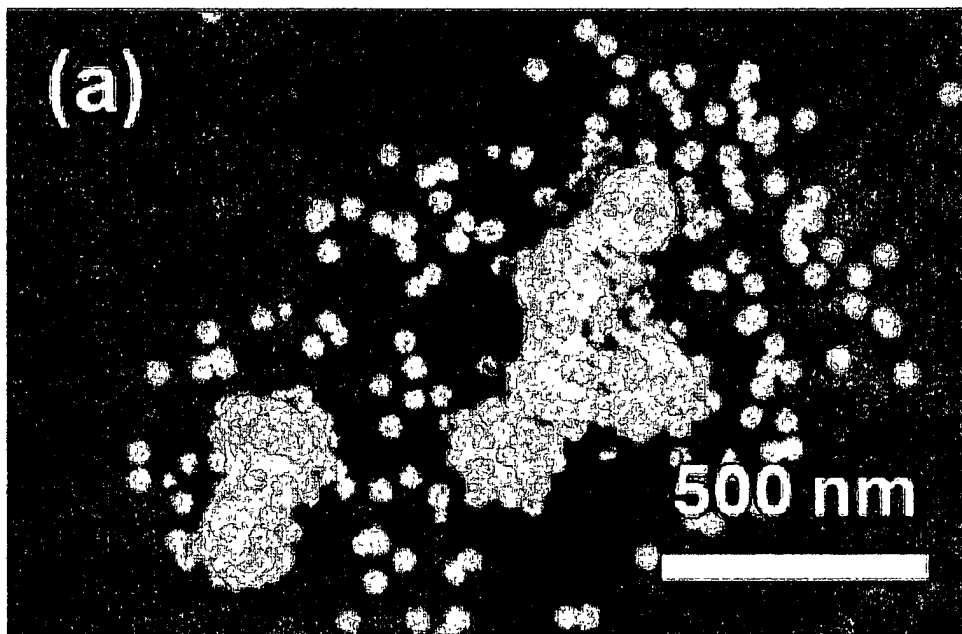


FIG.7B

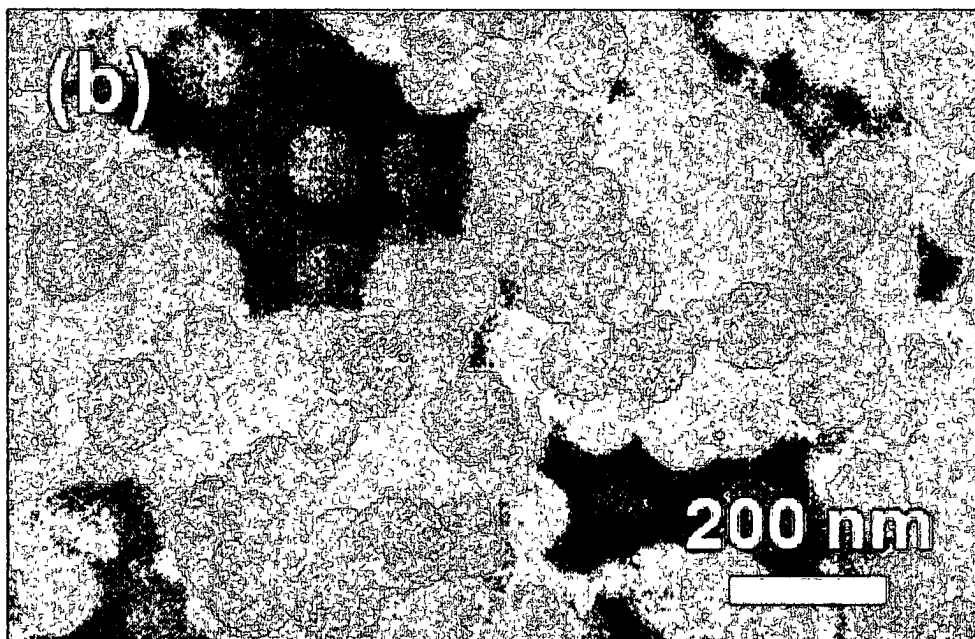


FIG.7C

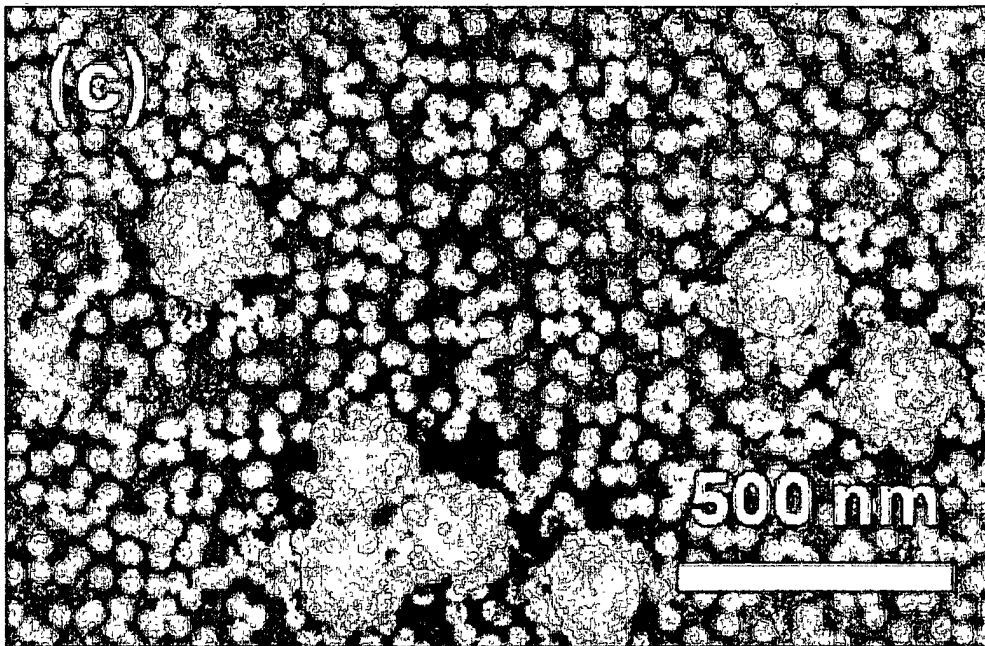


FIG.7D

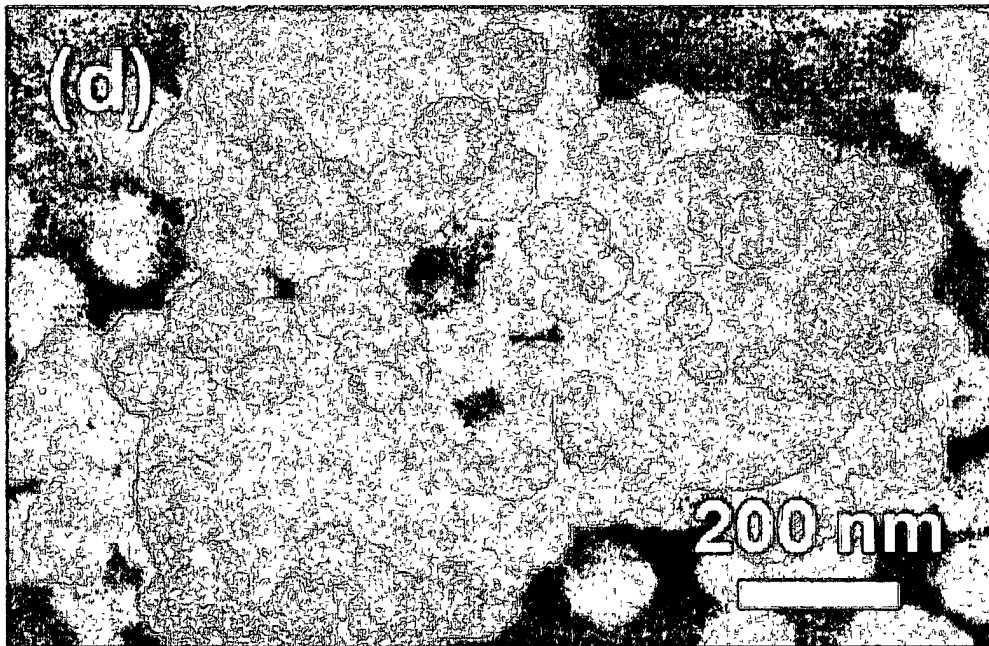


FIG.7E

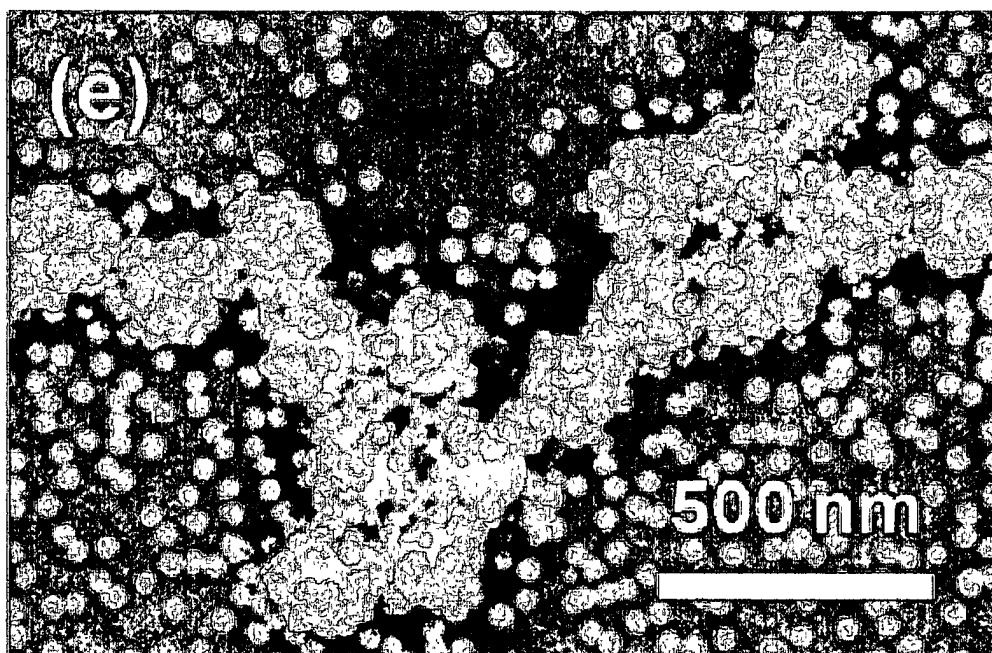


FIG.7F

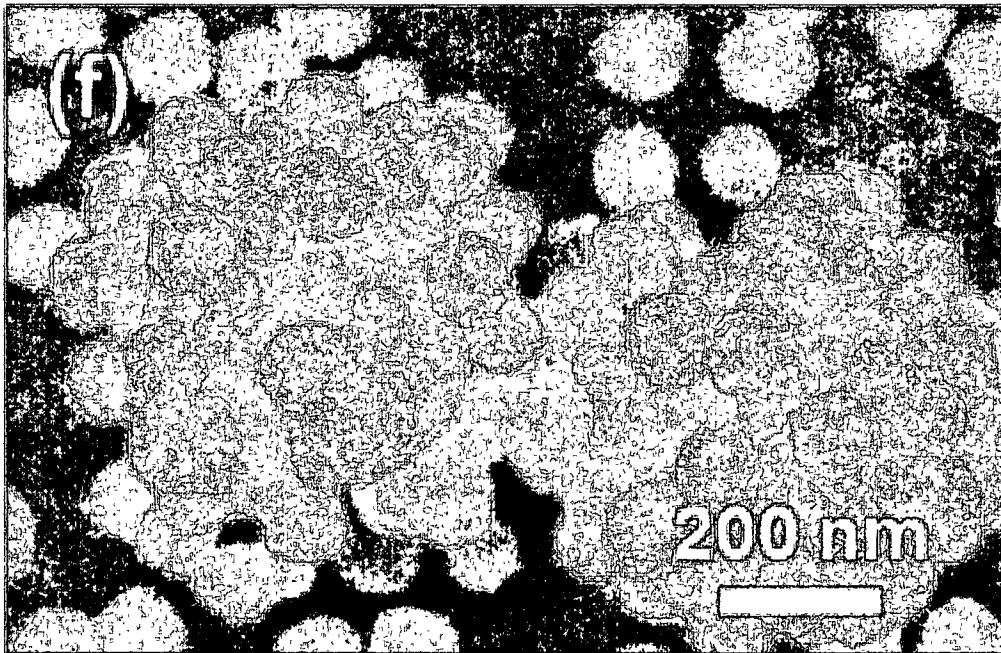


FIG. 7G

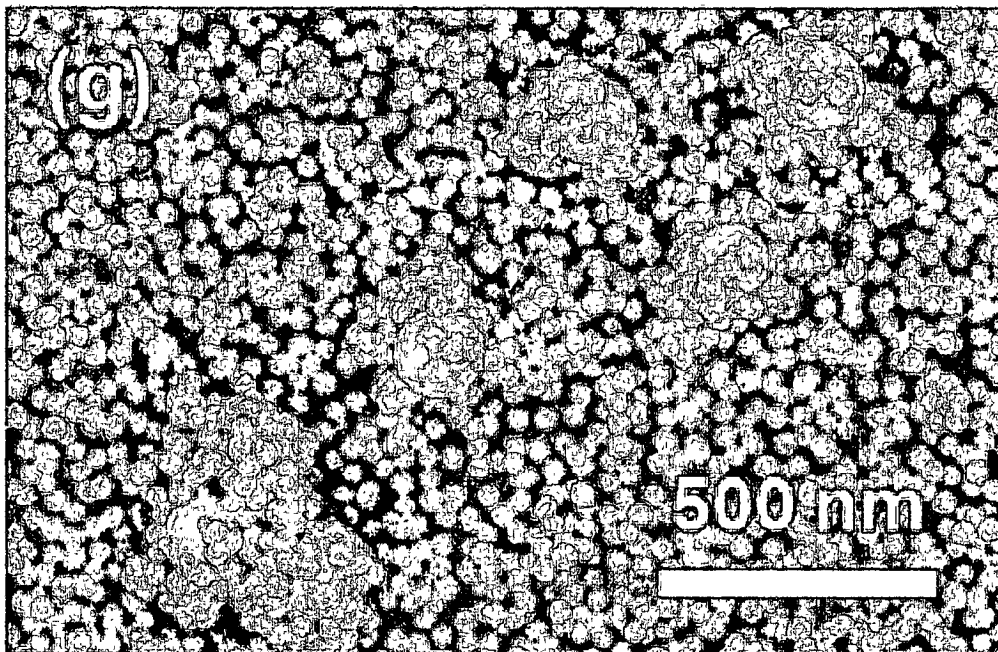


FIG. 7H

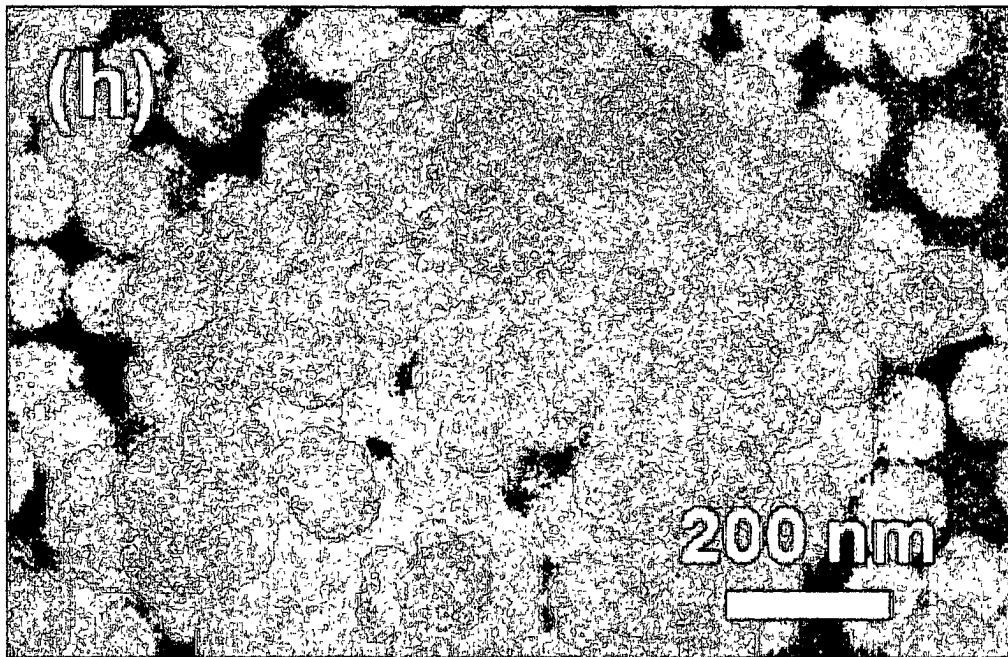


FIG.8

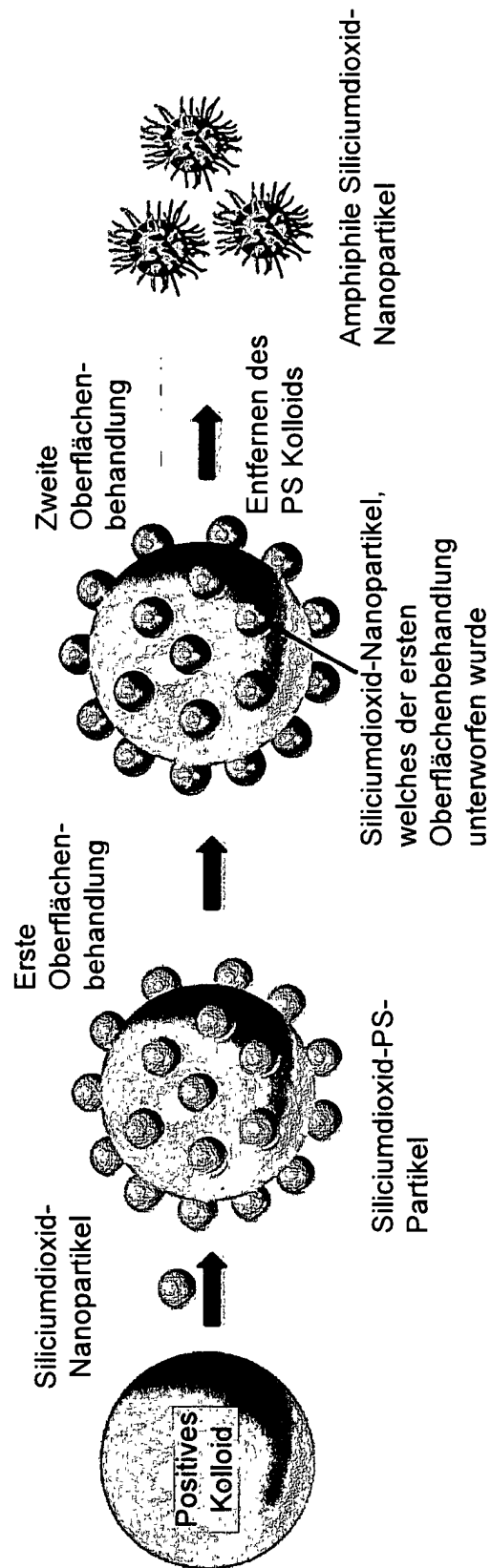


FIG.9

Verfahren zur Oberflächenbehandlung
von Siliciumdioxid-Nanopartikeln

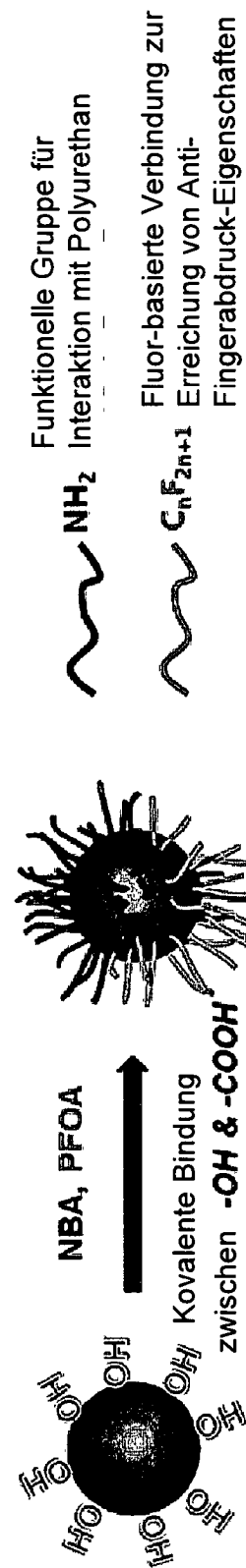
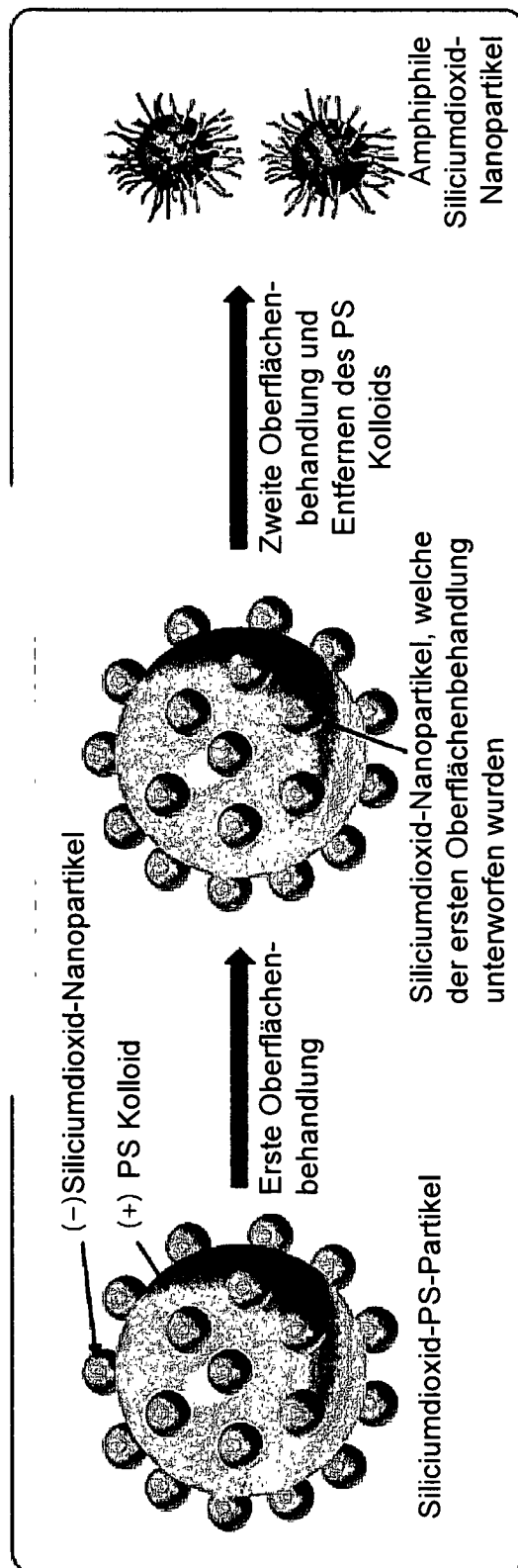
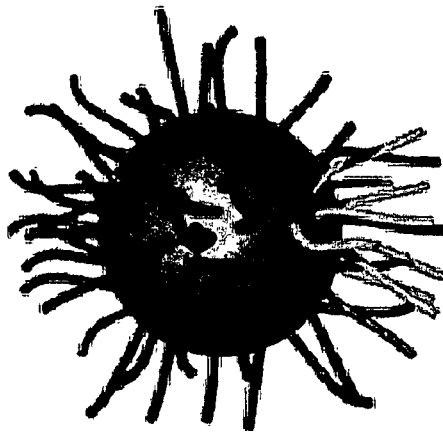
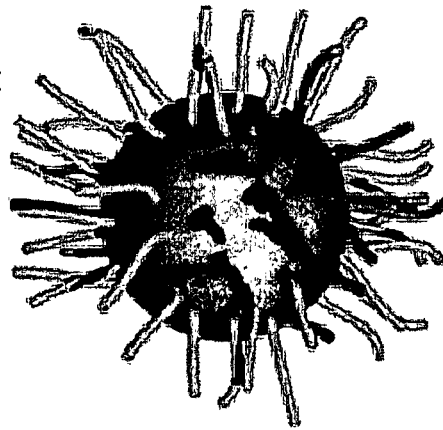


FIG.10

Erste Substitution:
Funktionelle Amin-Gruppe
Zweite Substitution:
Funktionelle Fluor-Gruppe



Erste Substitution:
Funktionelle Fluor-Gruppe
Zweite Substitution:
Funktionelle Amin-Gruppe



Substitution mit
funktioneller Fluor-Gruppe

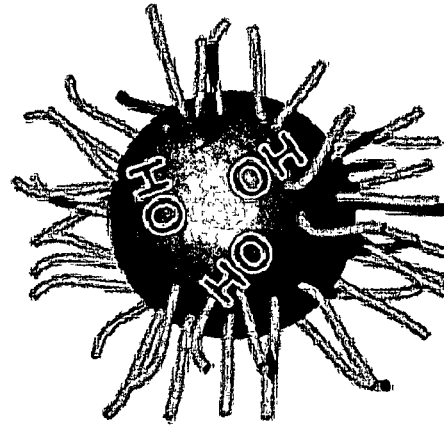
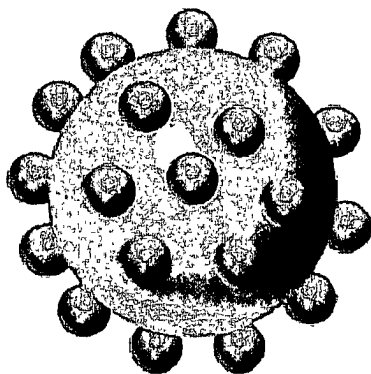


FIG.11A



Siliciumdioxid-PS-Partikel nach
erster Oberflächenbehandlung

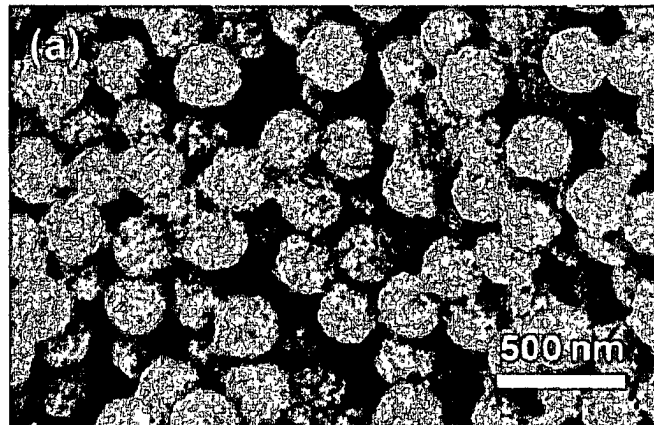


FIG.11B

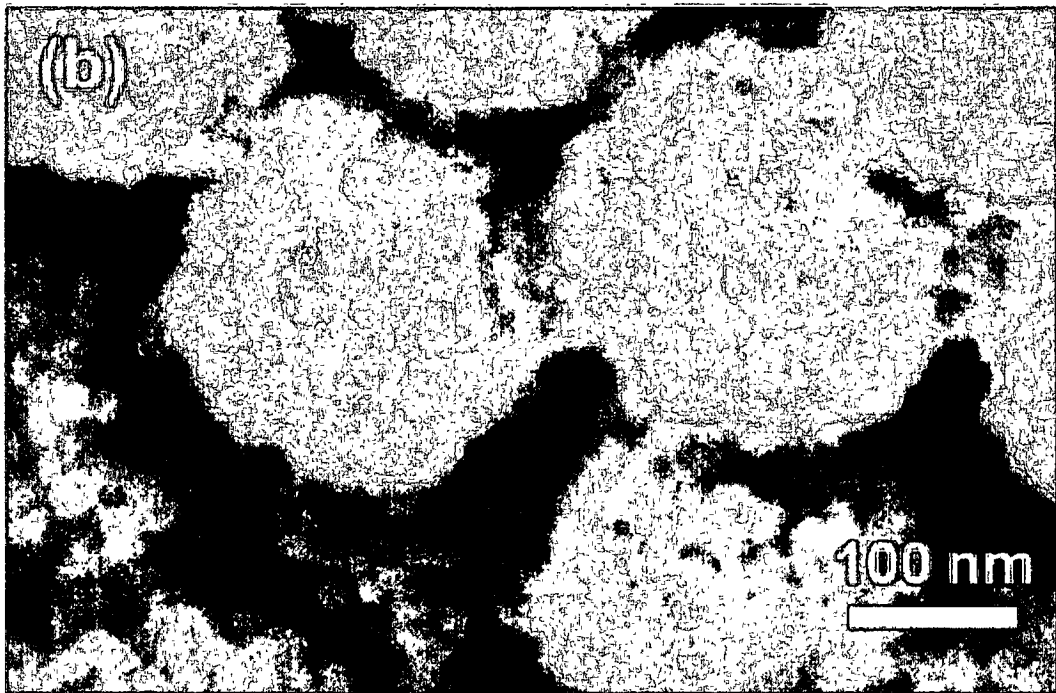


FIG.11C

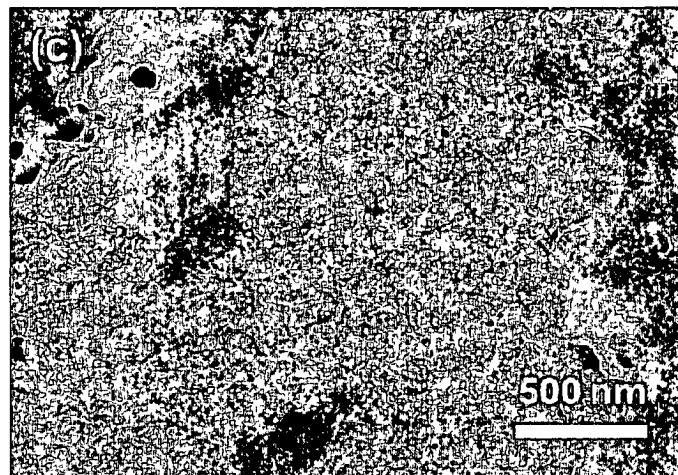


FIG.11D

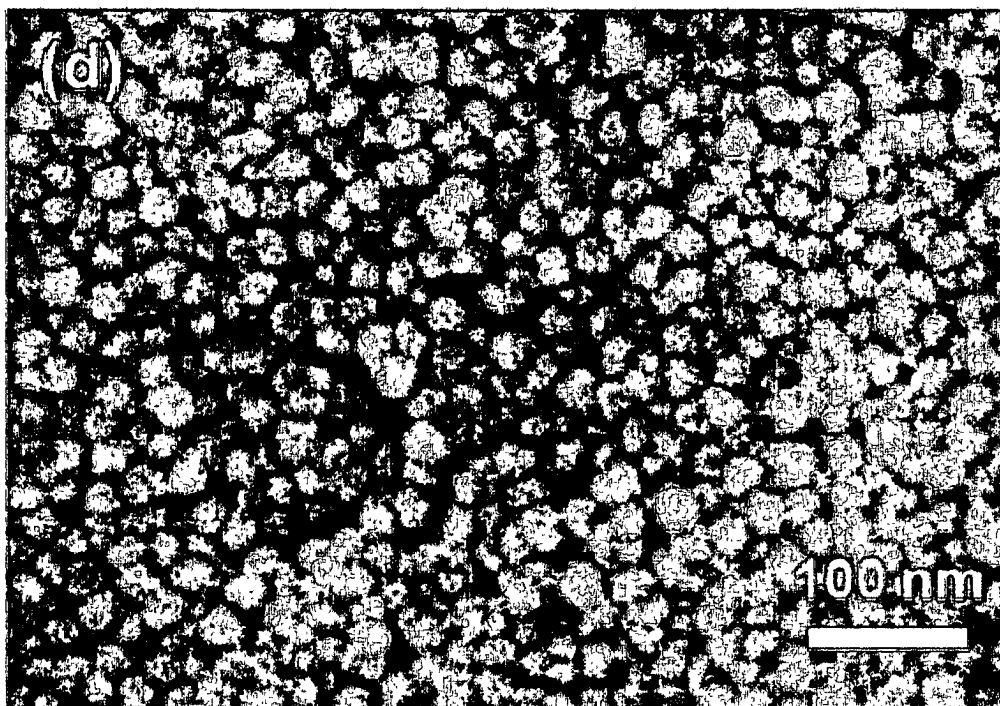


FIG.12A

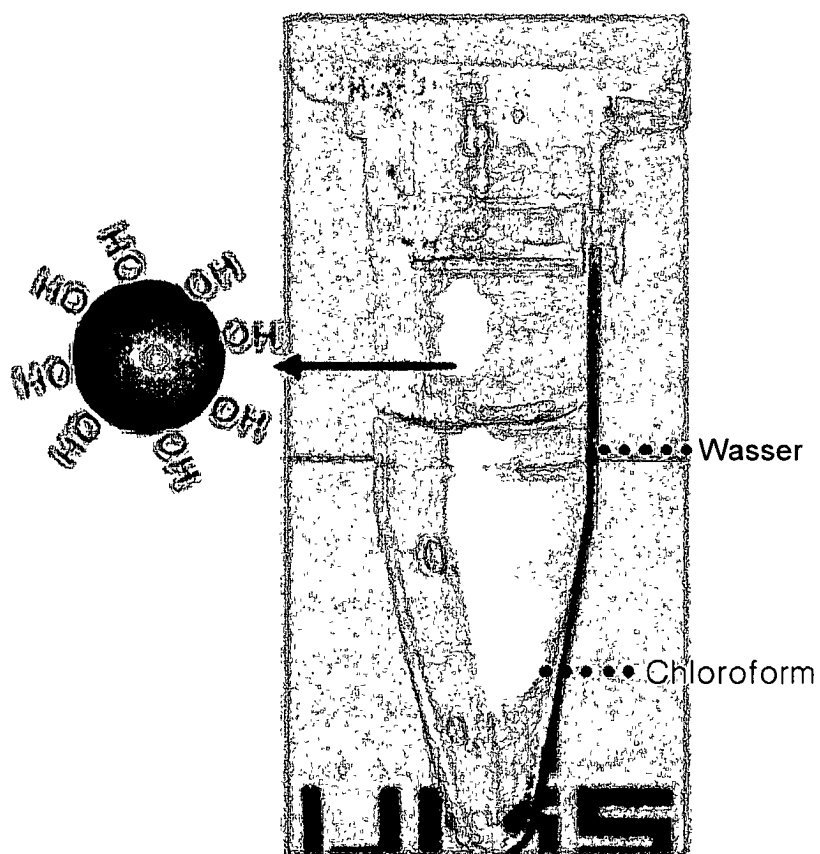


FIG.12B

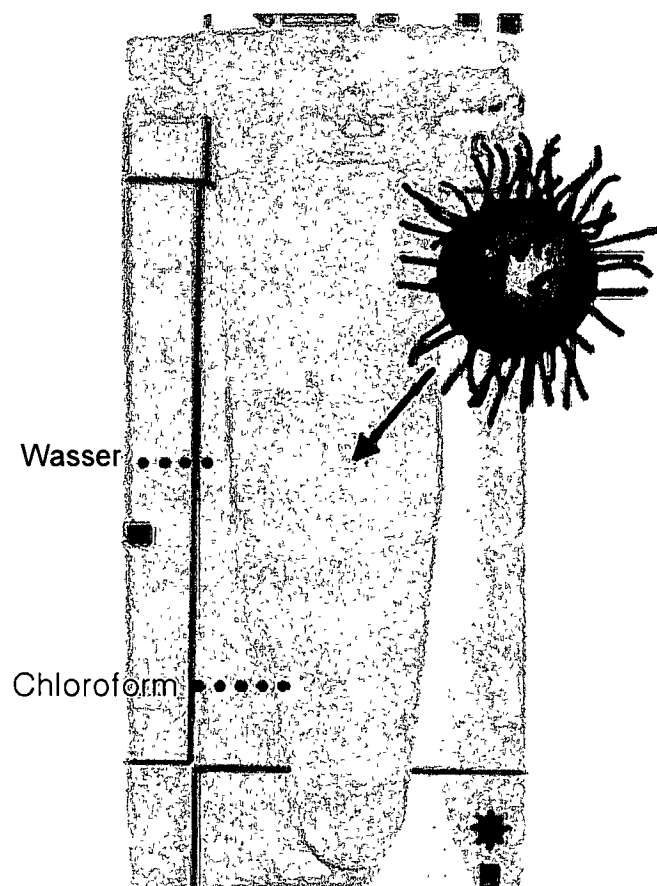


FIG.12C

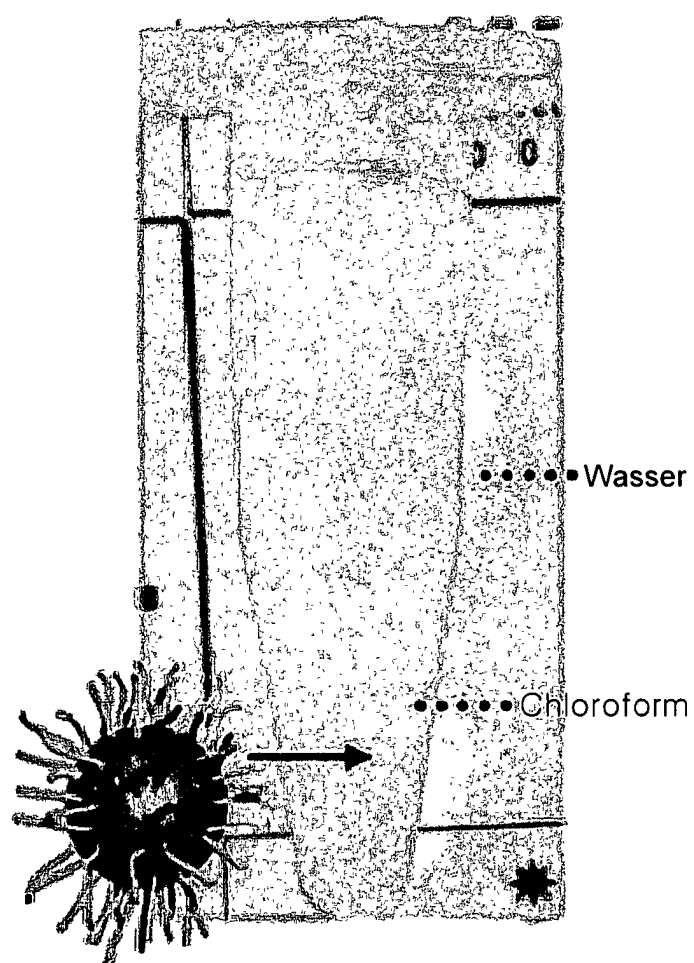


FIG.12D

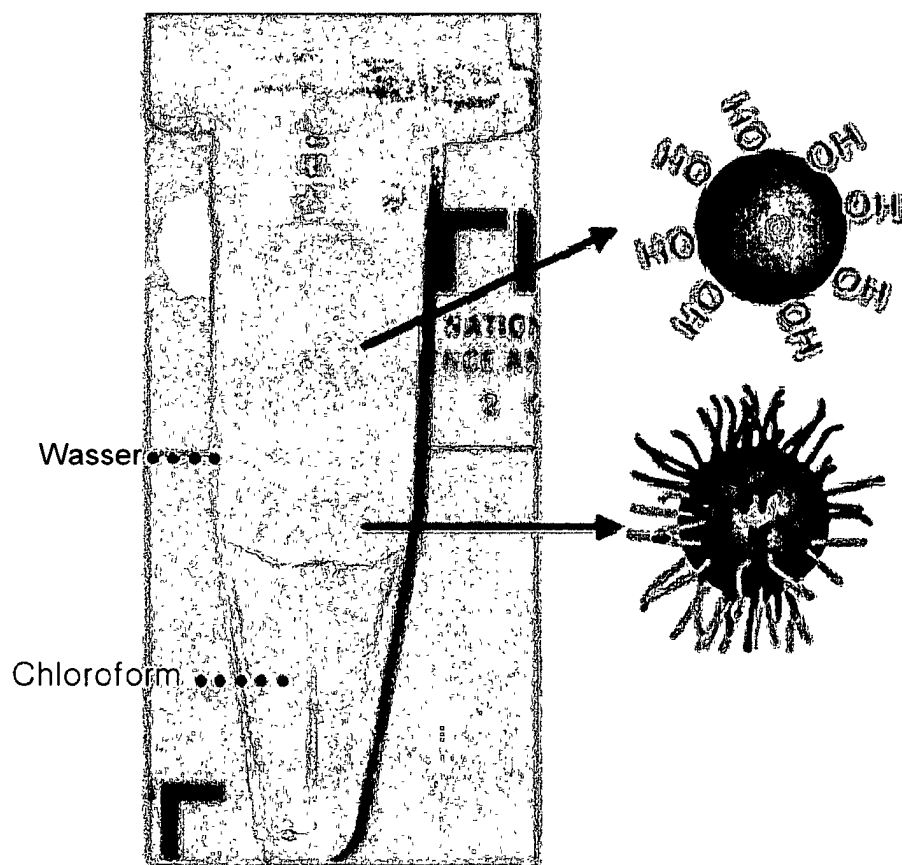


FIG. 12E

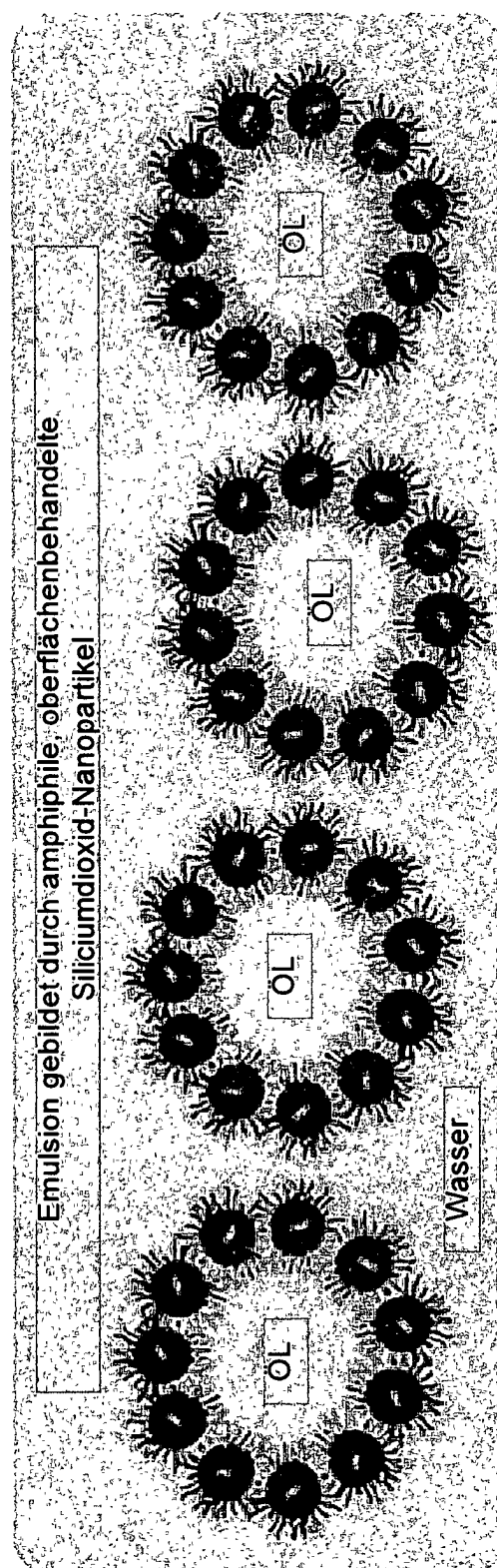


FIG.13

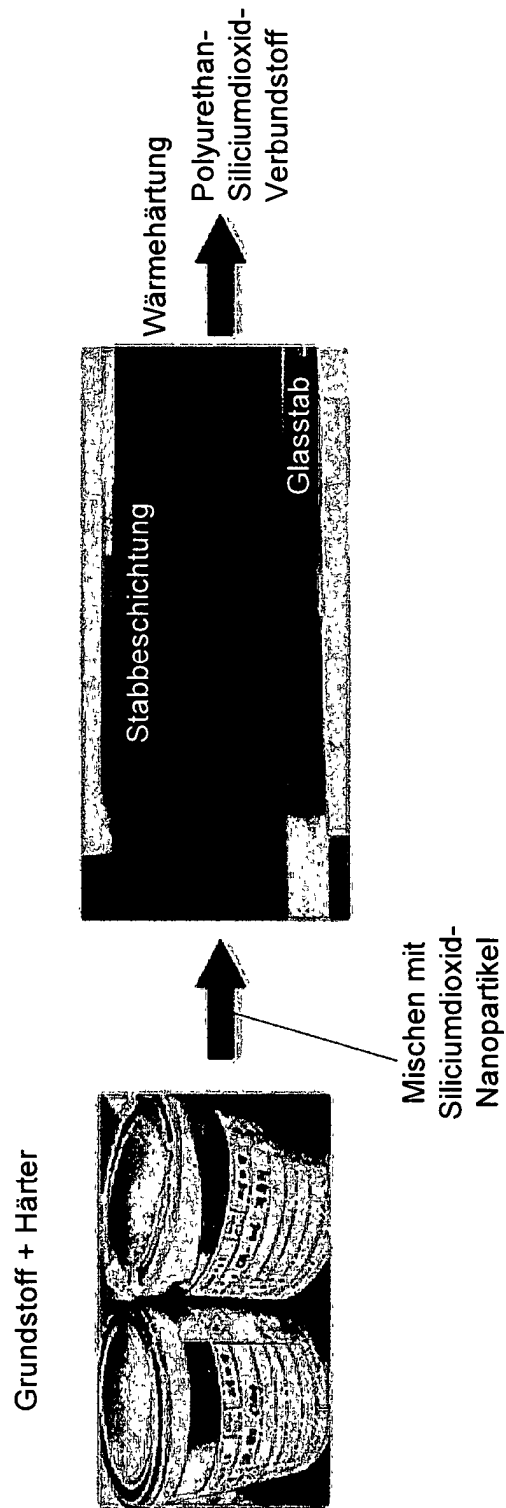


FIG.14A

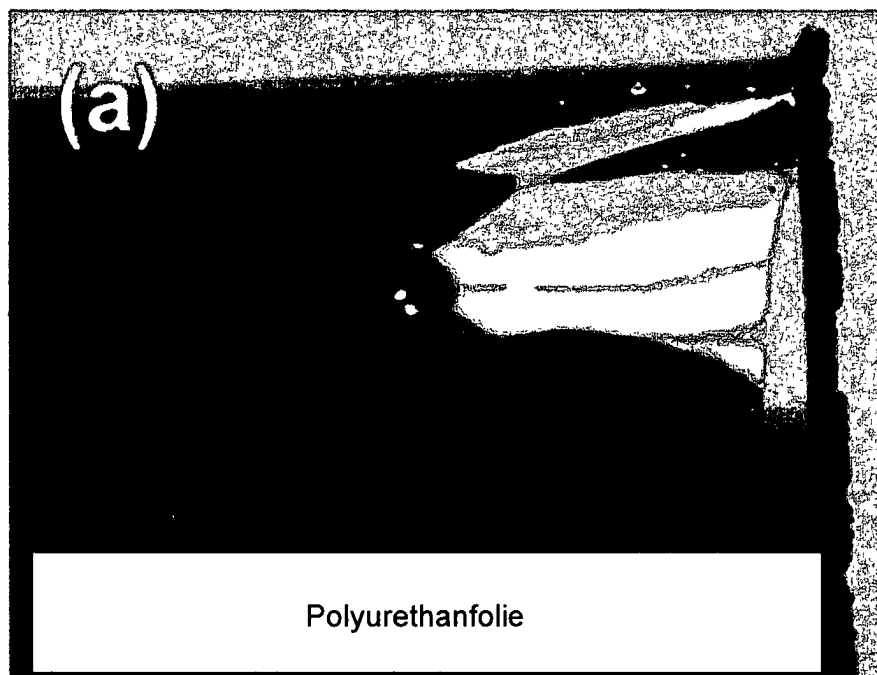


FIG.14B

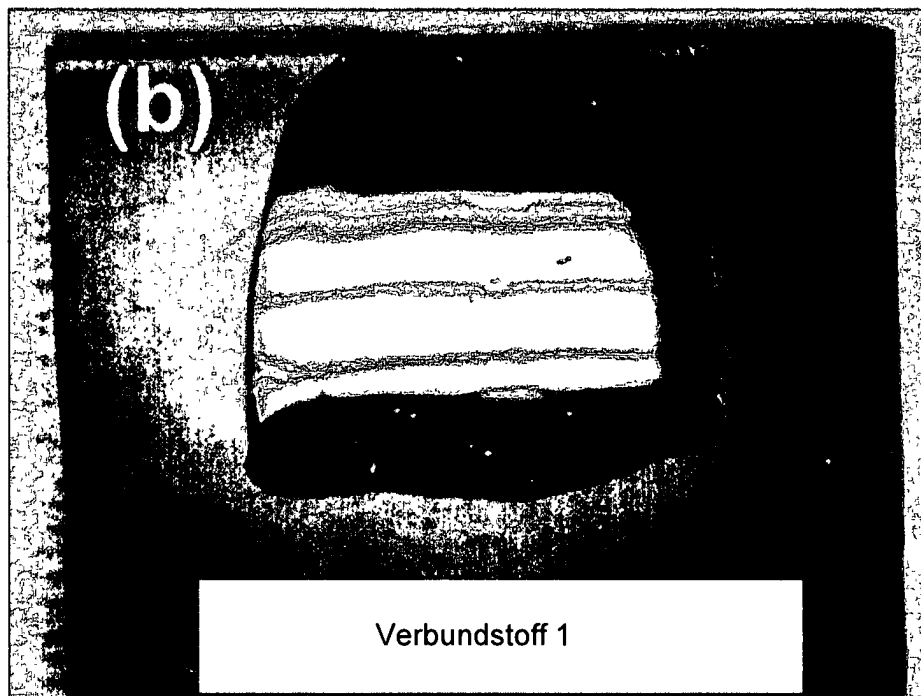


FIG.14C

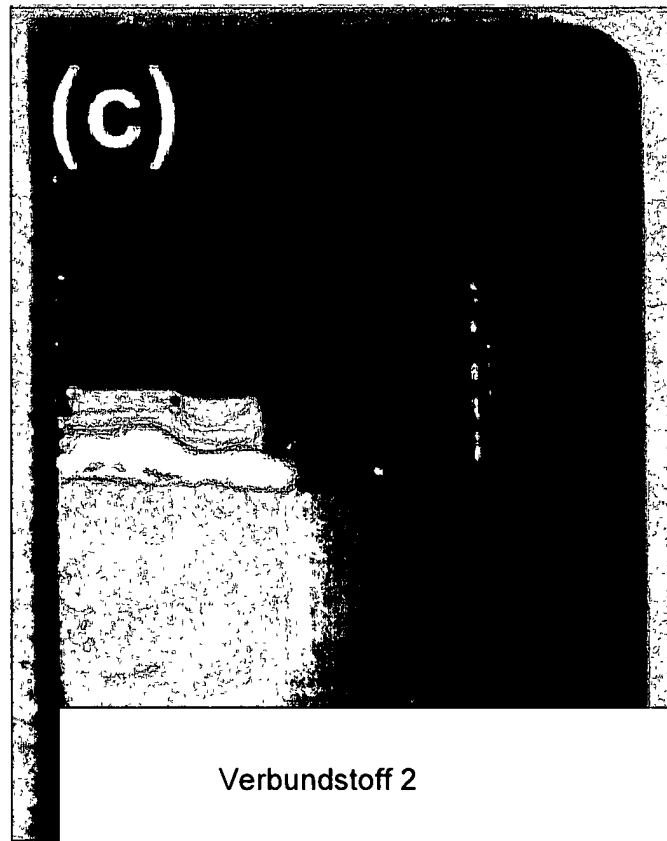


FIG.14D

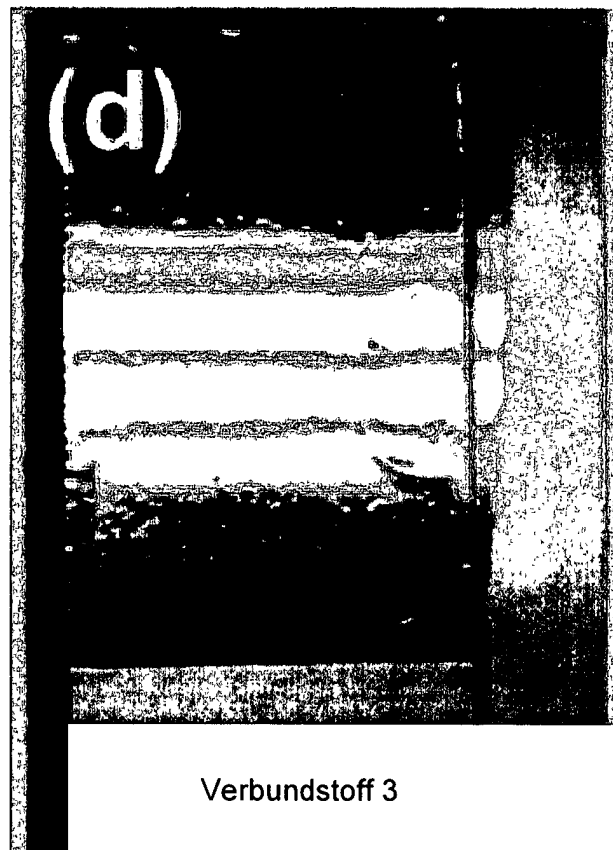


FIG.14E

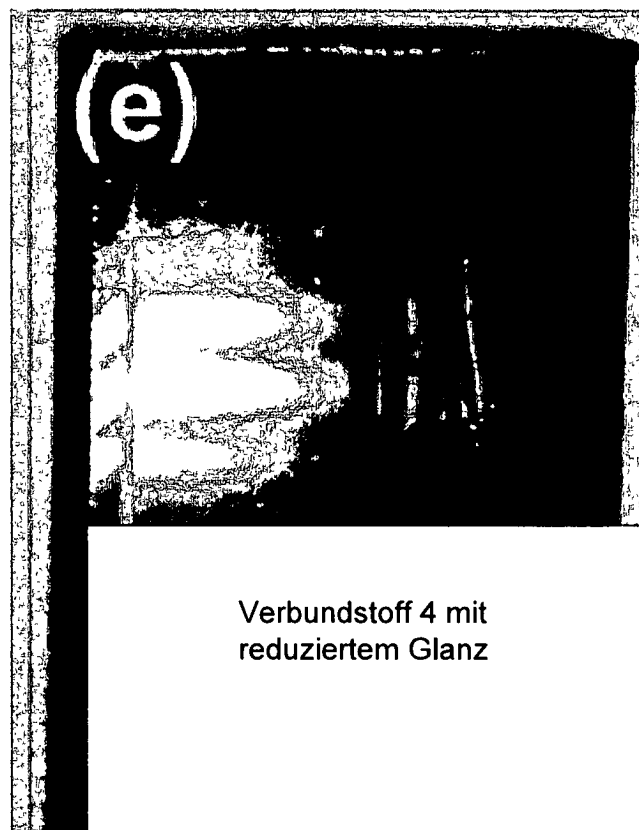
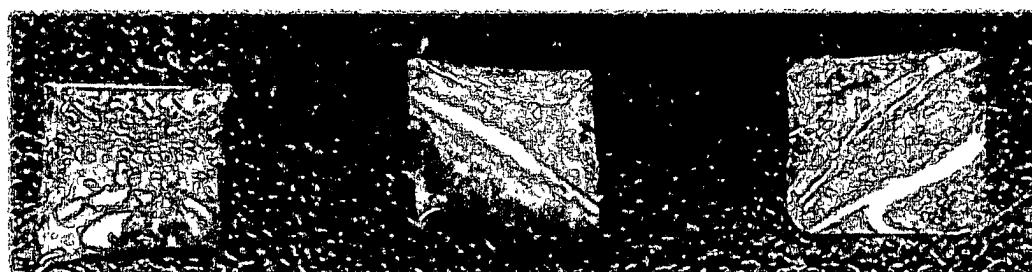


FIG.15A



Polyurethanfolie

Verbundfolie
(F-NH₂)

Verbundfolie
(F-OH)



FIG.15B

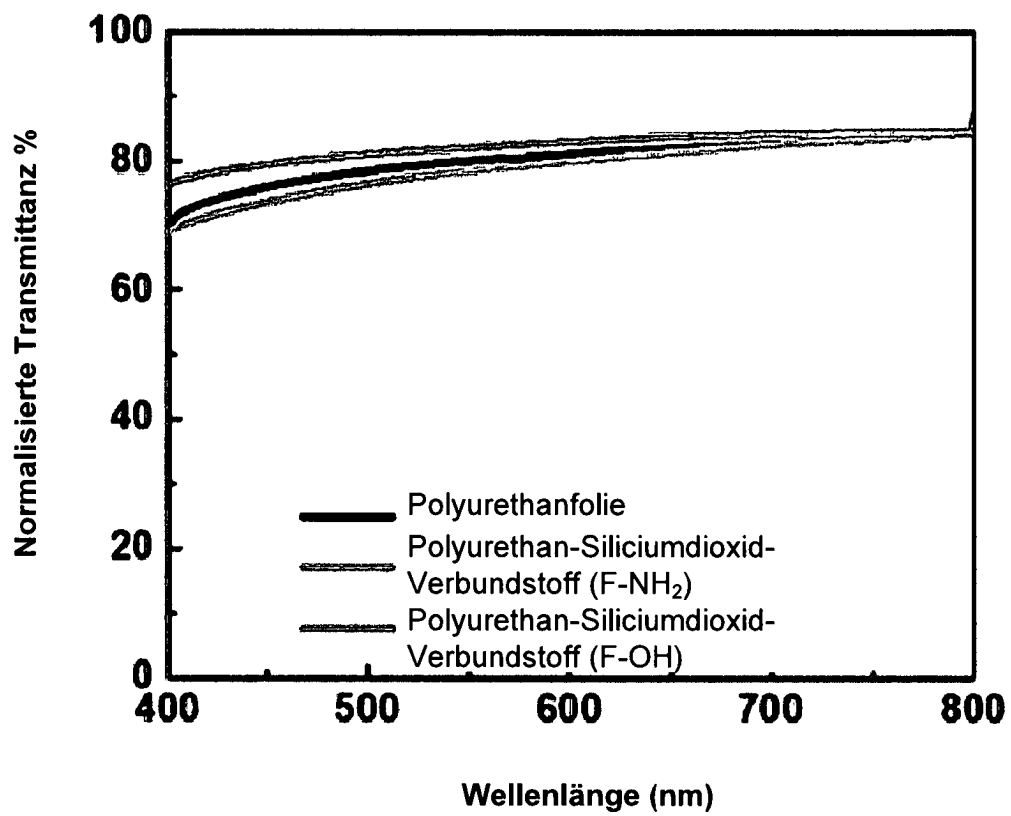


FIG.16

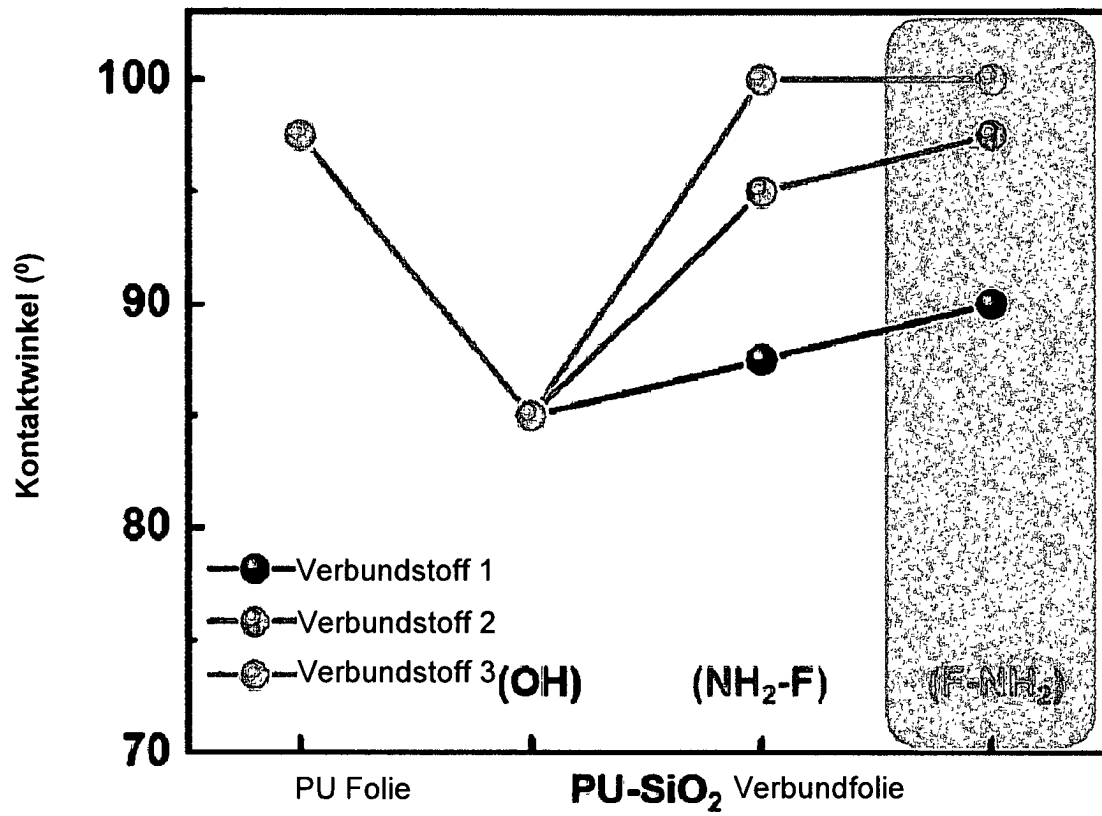


FIG.17A

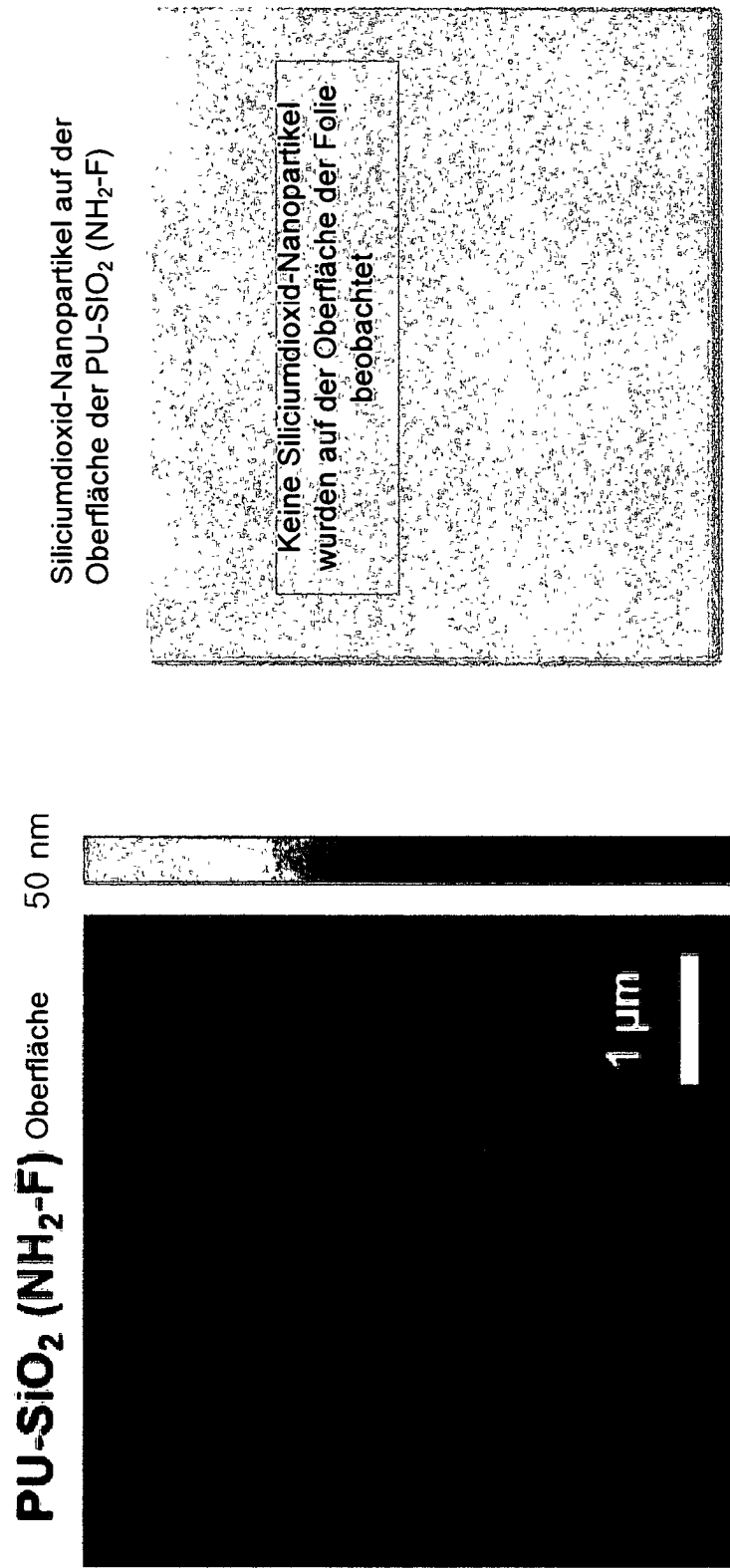


FIG. 17B

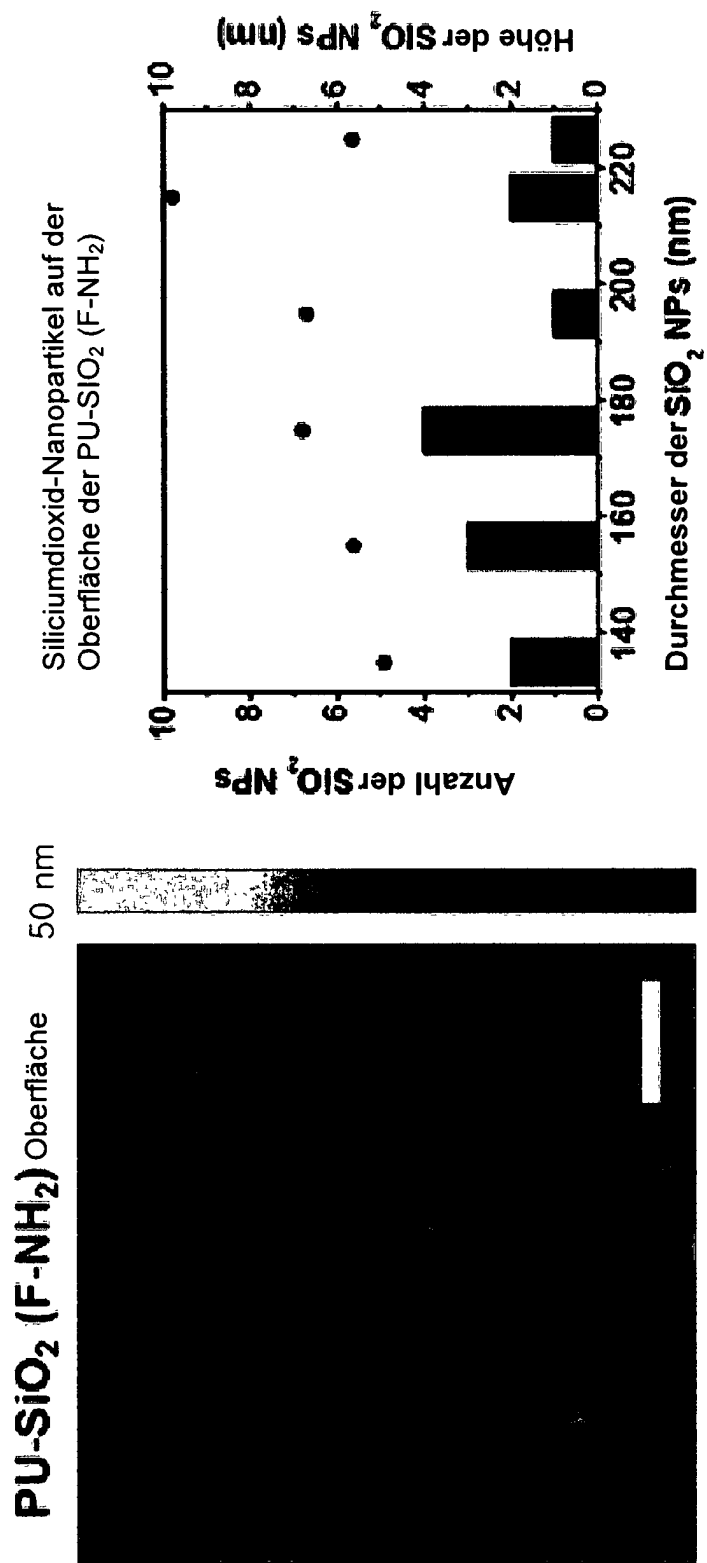


FIG.18A

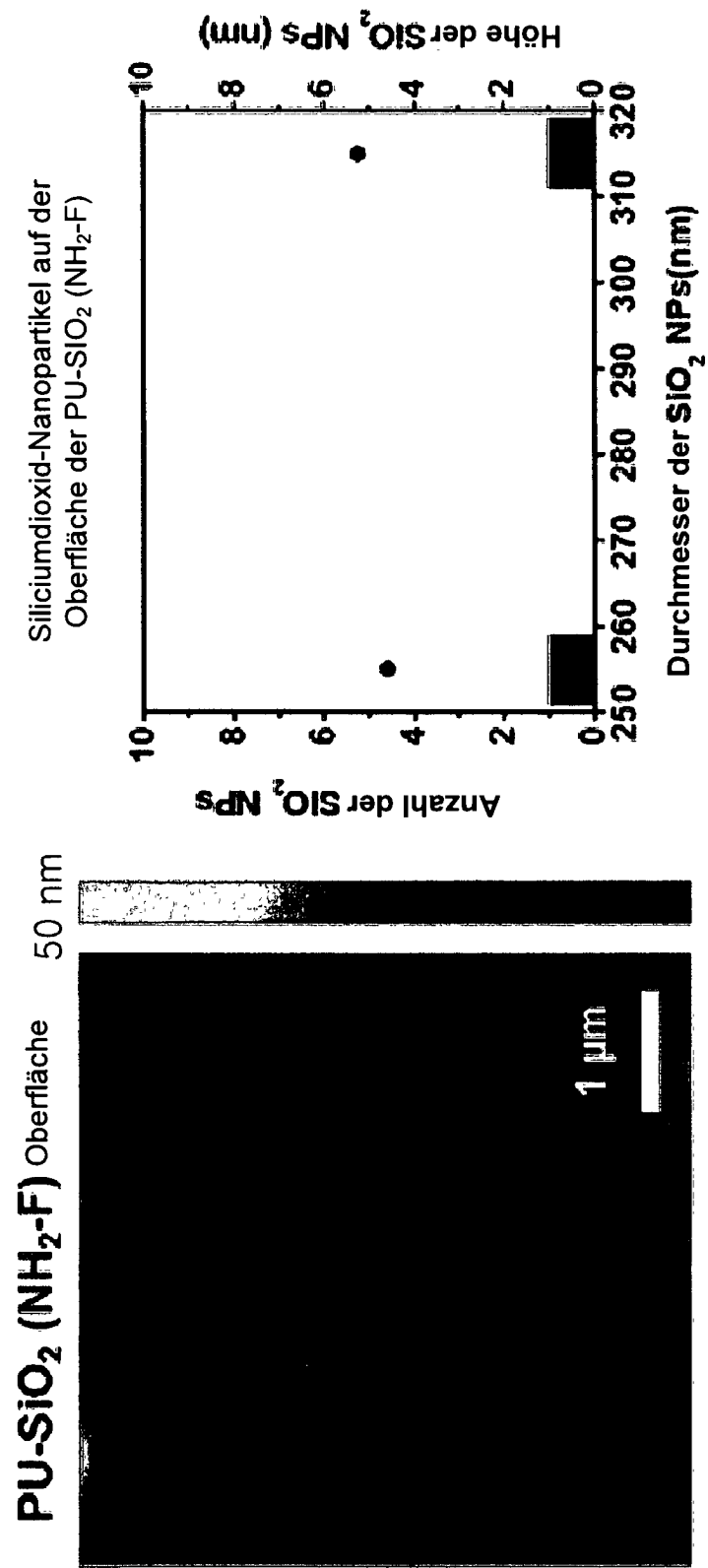


FIG.18B

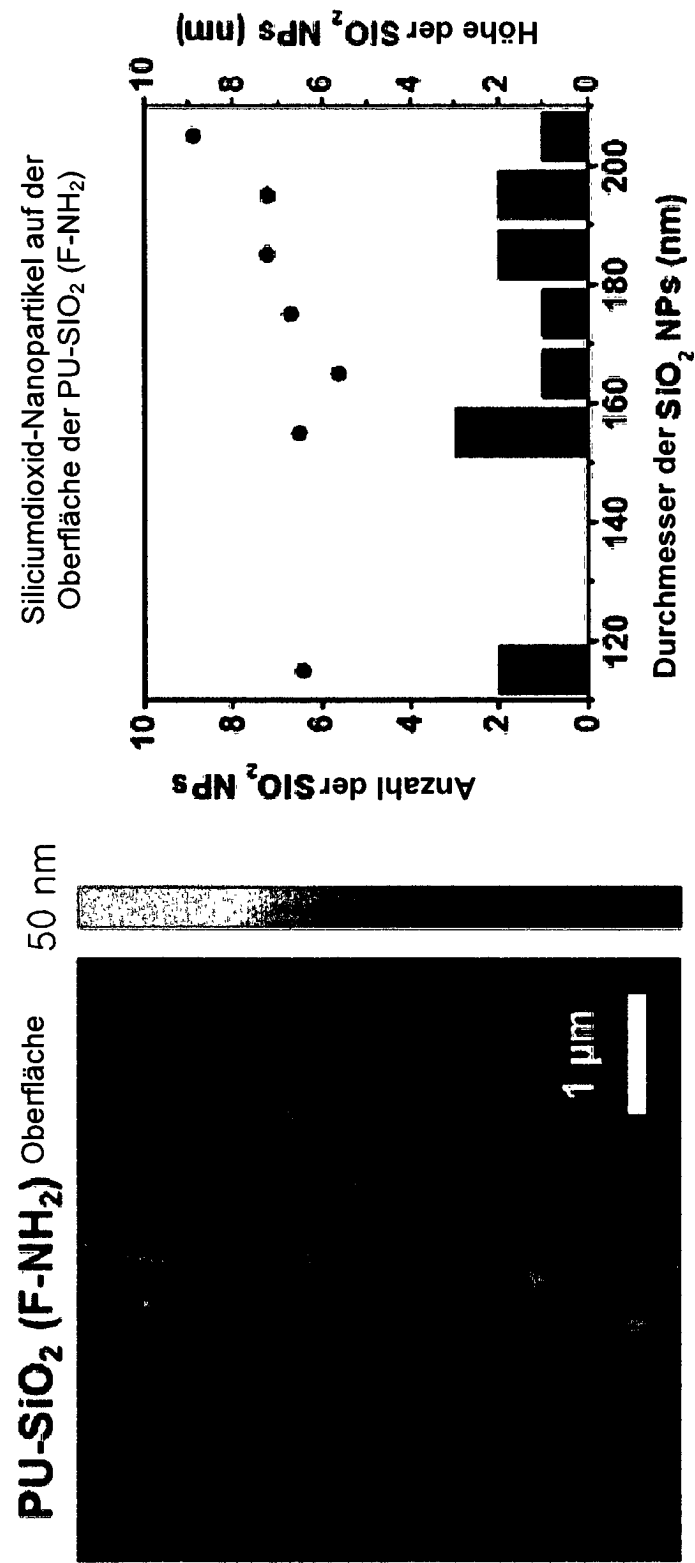


FIG.19

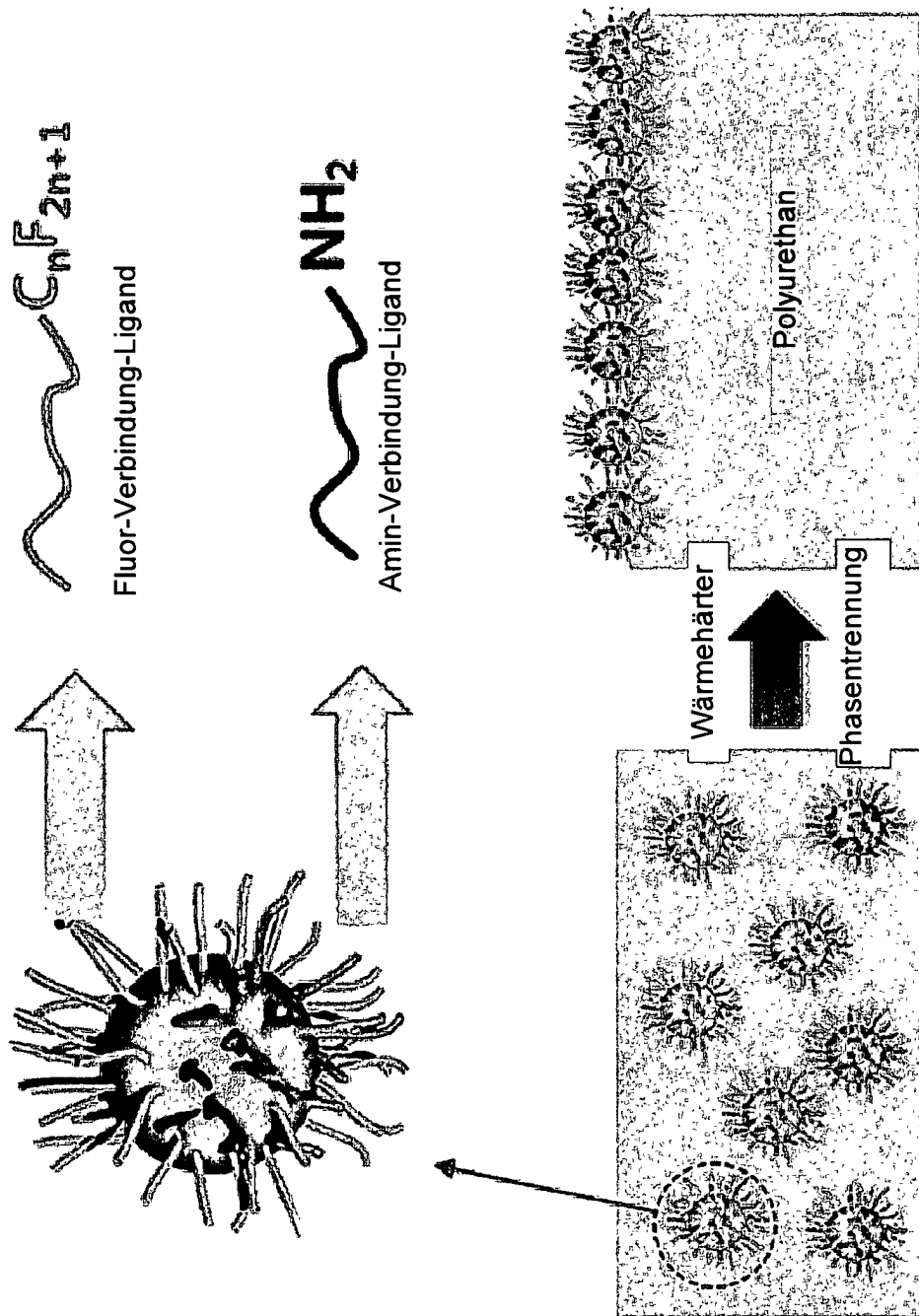
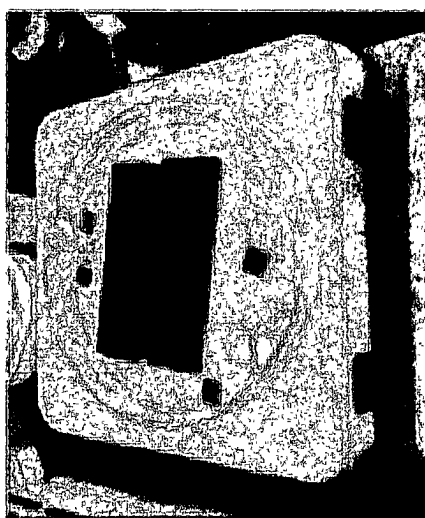
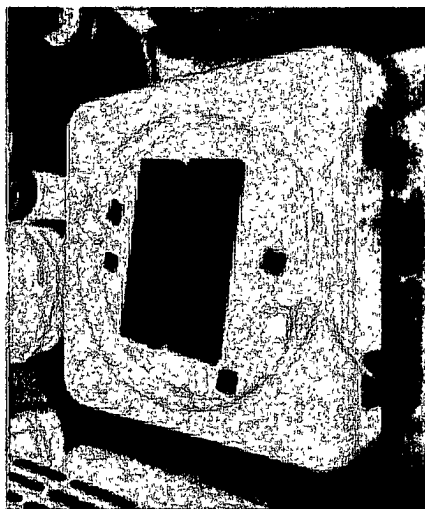


FIG.20A

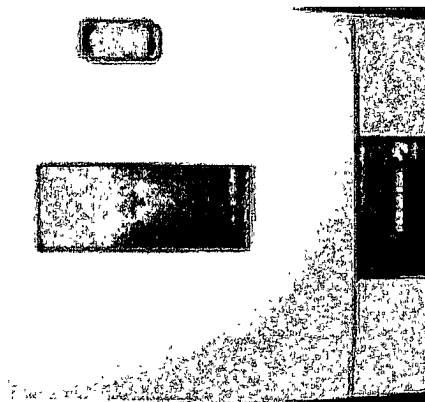
Verfahren zur
Folienhärtung



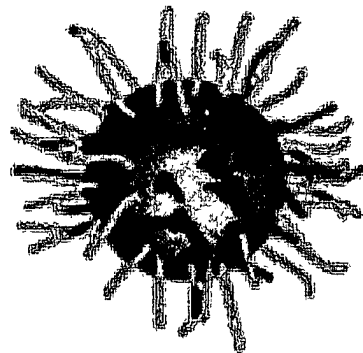
1. Geschlossenes System
auf Heizplatte



2. Offenes System auf
Heizplatte



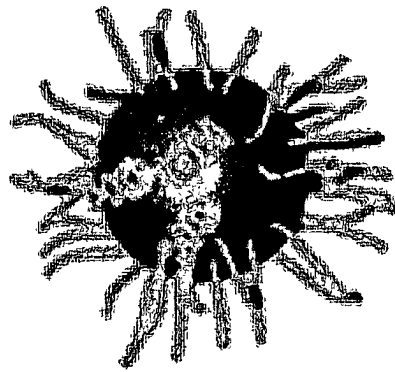
3. Konvektionsofen



Siliciumdioxid-Partikel nach
Oberflächenbehandlung mit
Fluor-Amin
(F-NH₂)

FIG.20B

Siliciumdioxid- Nanopartikel- Größe	Temperatur	Härtungsverfahren		
		1	2	3
20 nm	80 °C	100°	100°	100°
	90 °C	95°	100°	95°
50 nm	80 °C	90°	100°	95°
	90 °C	90°	90°	90°



Siliciumdioxid-Partikel nach
Oberflächenbehandlung mit
Fluor-Hydroxid
(F-OH)

FIG.20C

Siliciumdioxid- Nanopartikel- Größe	Temperatur	Härtungsverfahren		
		1	2	3
20 nm	80 °C	90°	90°	90°
	90 °C	85°	90°	90°
50 nm	80 °C	85°	90°	90°
	90 °C	90°	90°	90°

FIG.21A

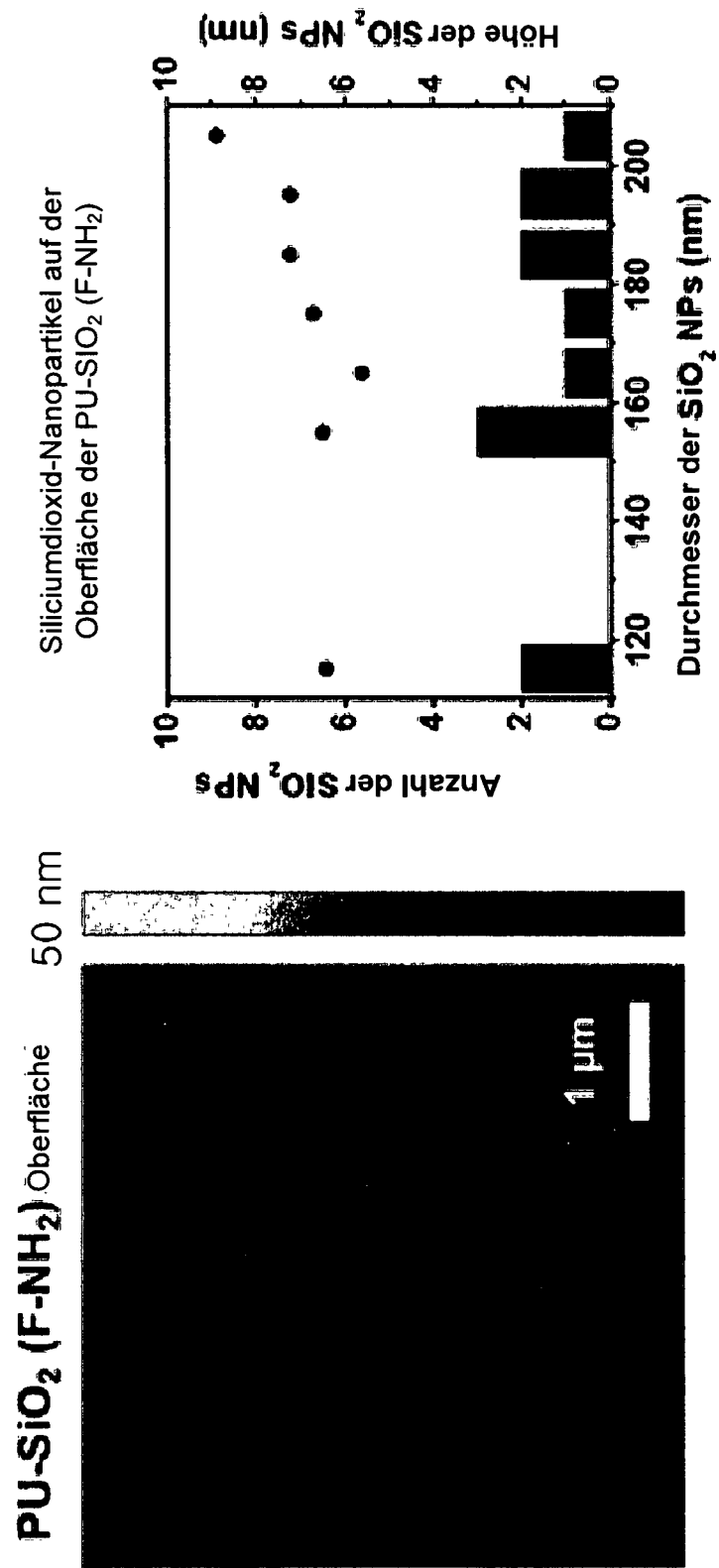


FIG.21B

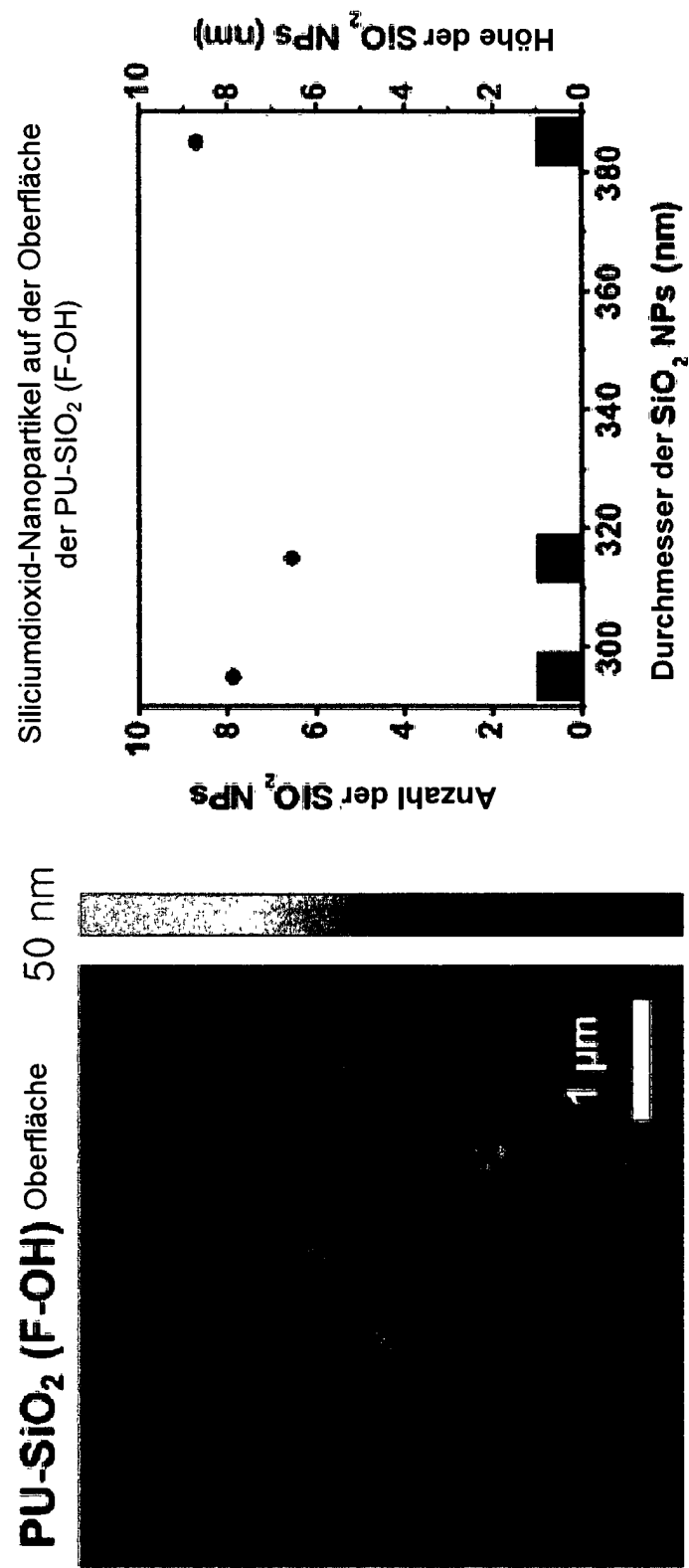
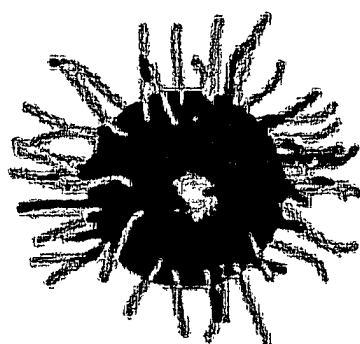
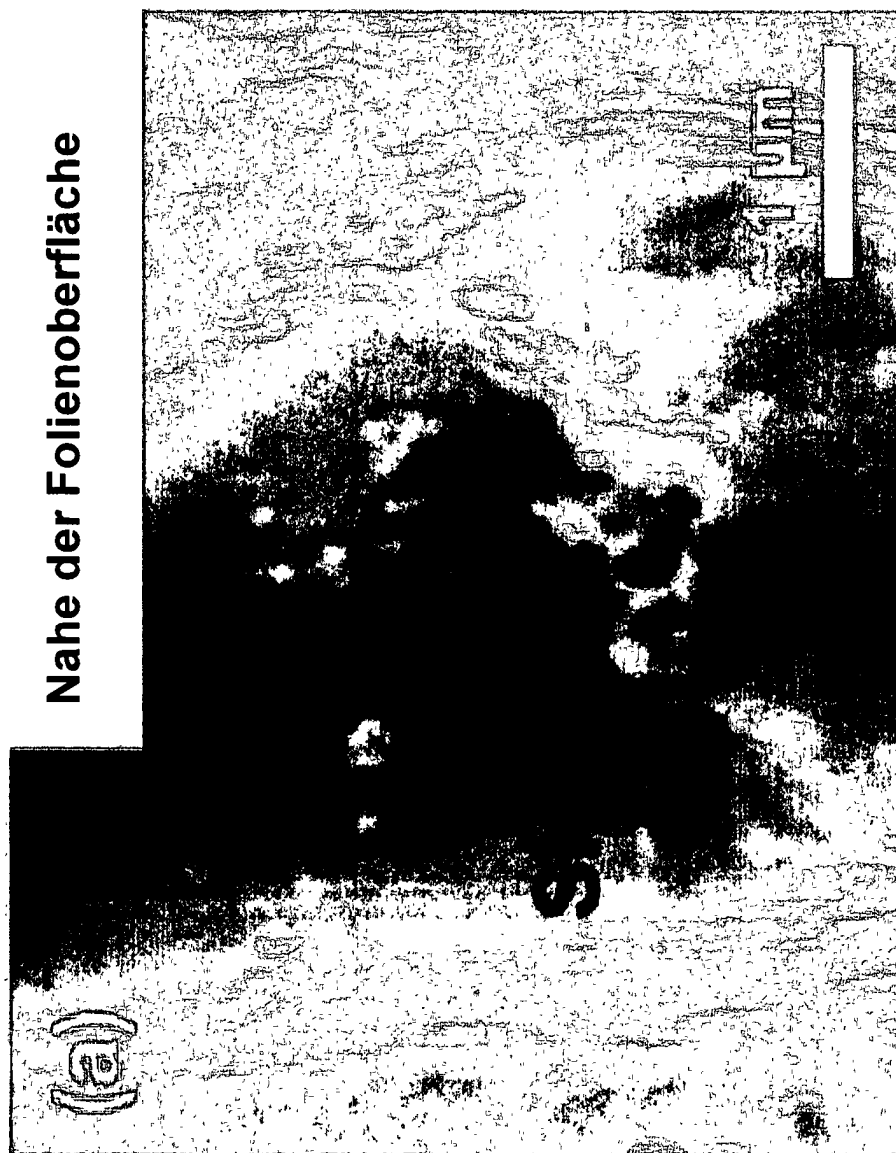


FIG.22A



Siliciumdioxid-Partikel nach
Oberflächenbehandlung mit
Fluor-Amin



FIG.22B

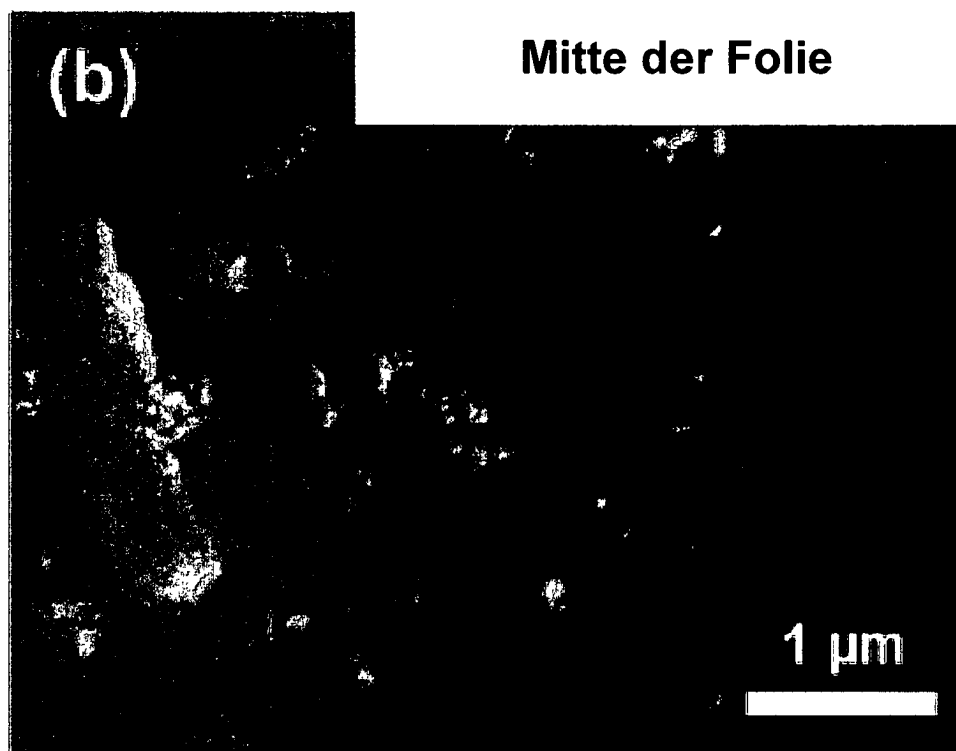


FIG.22C

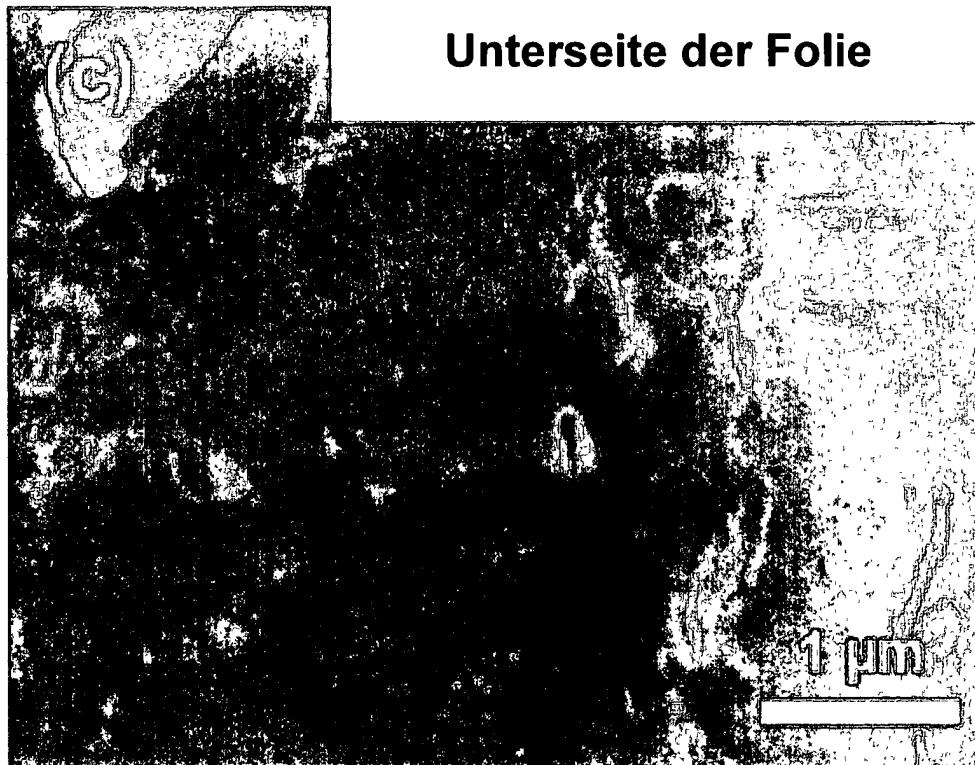
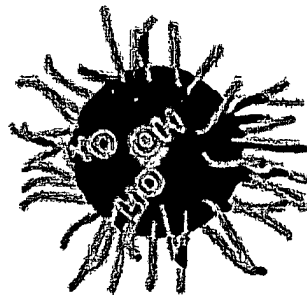


FIG.22D



Es gab wenige Siliciumdioxid-Partikel.



Siliciumdioxid-Partikel nach
Oberflächenbehandlung mit
Fluor-Hydroxid

(F-OH)

FIG.22E

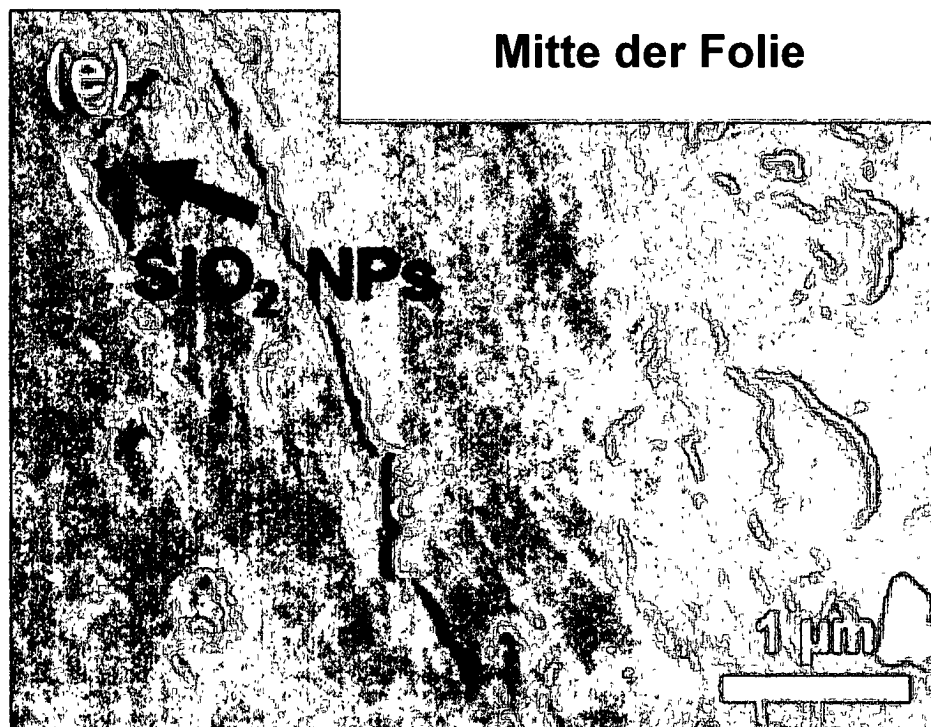


FIG.22F



FIG.23A

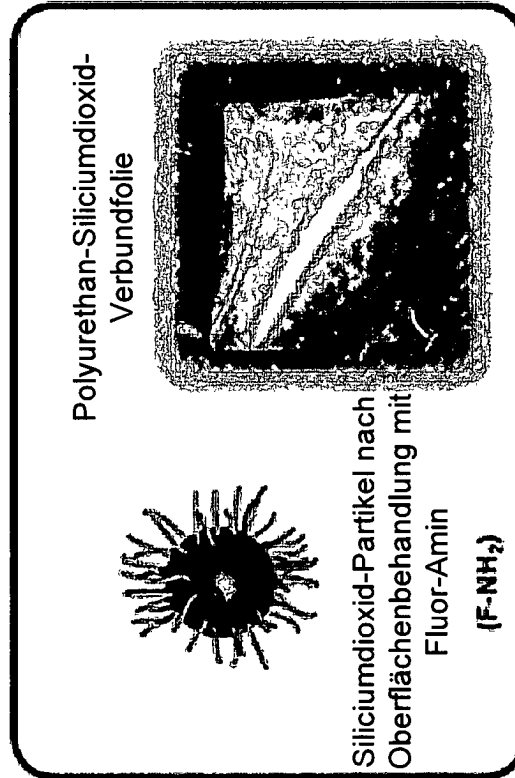
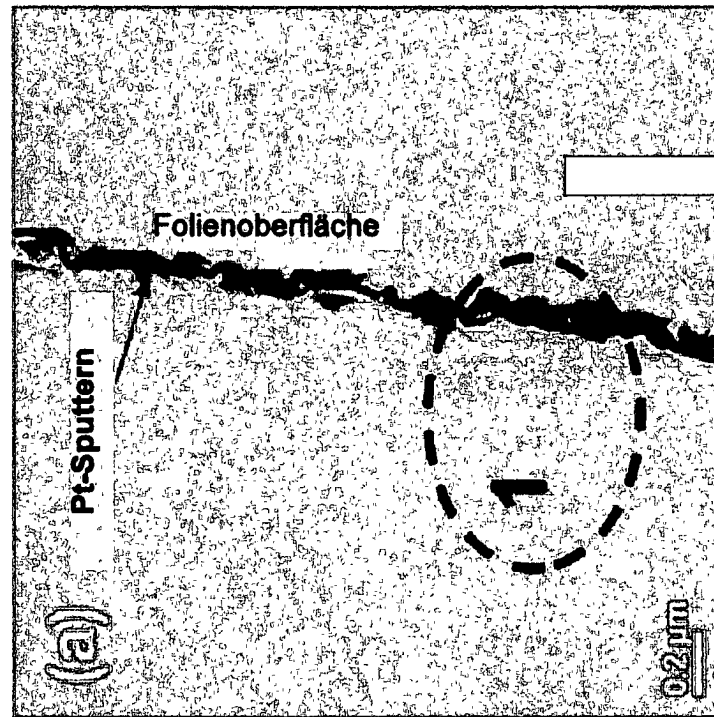


FIG.23B

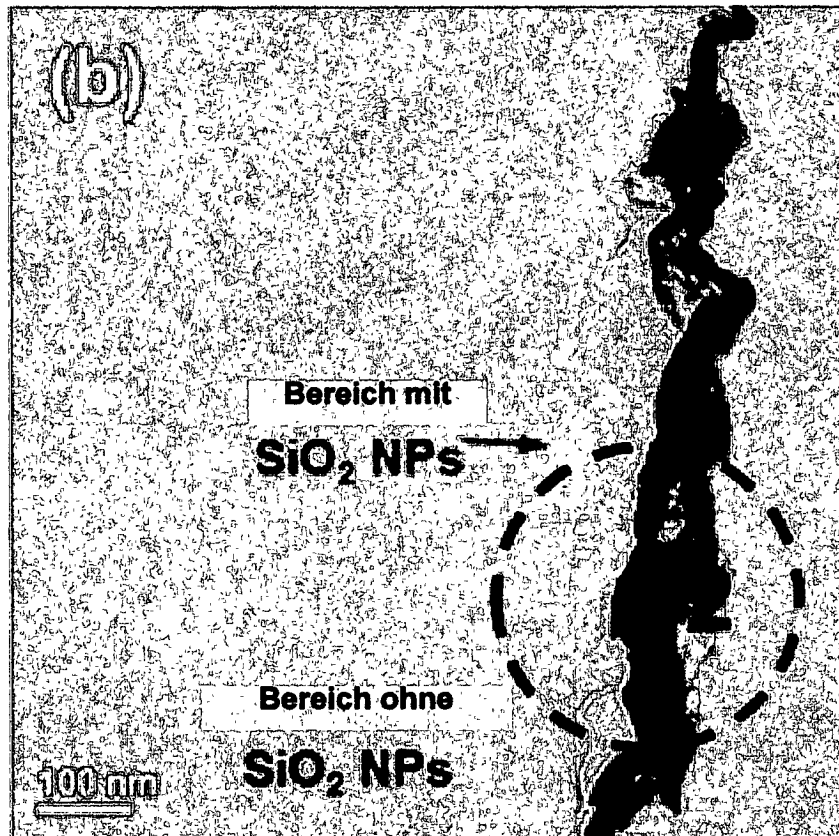


FIG.23C

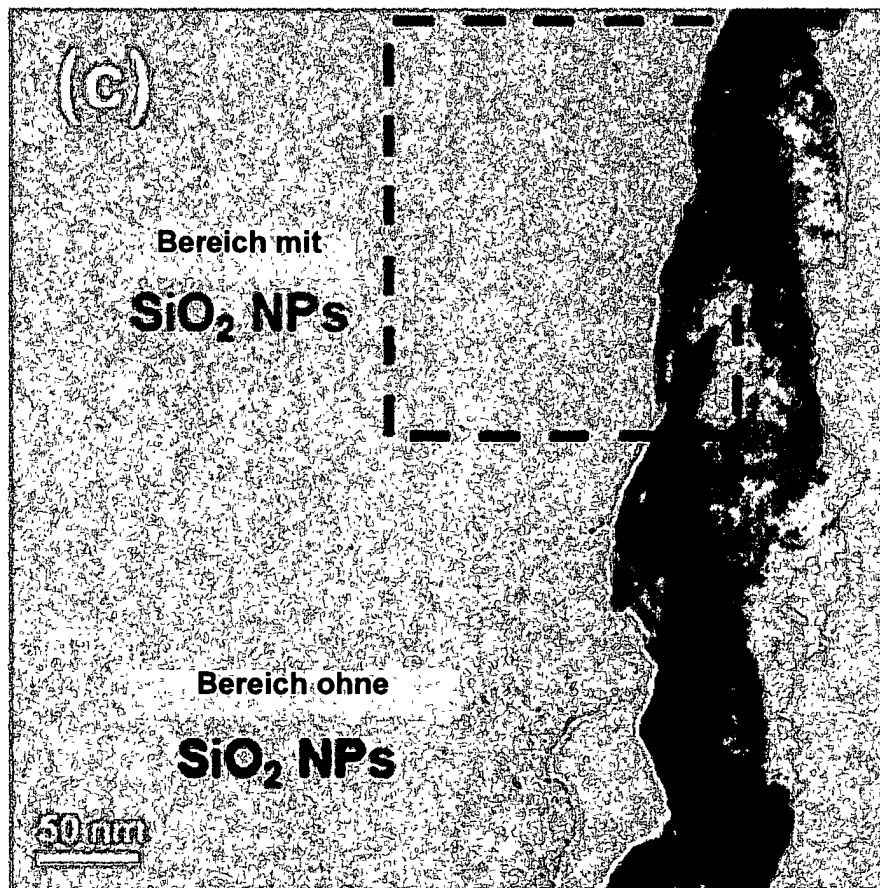


FIG.23D

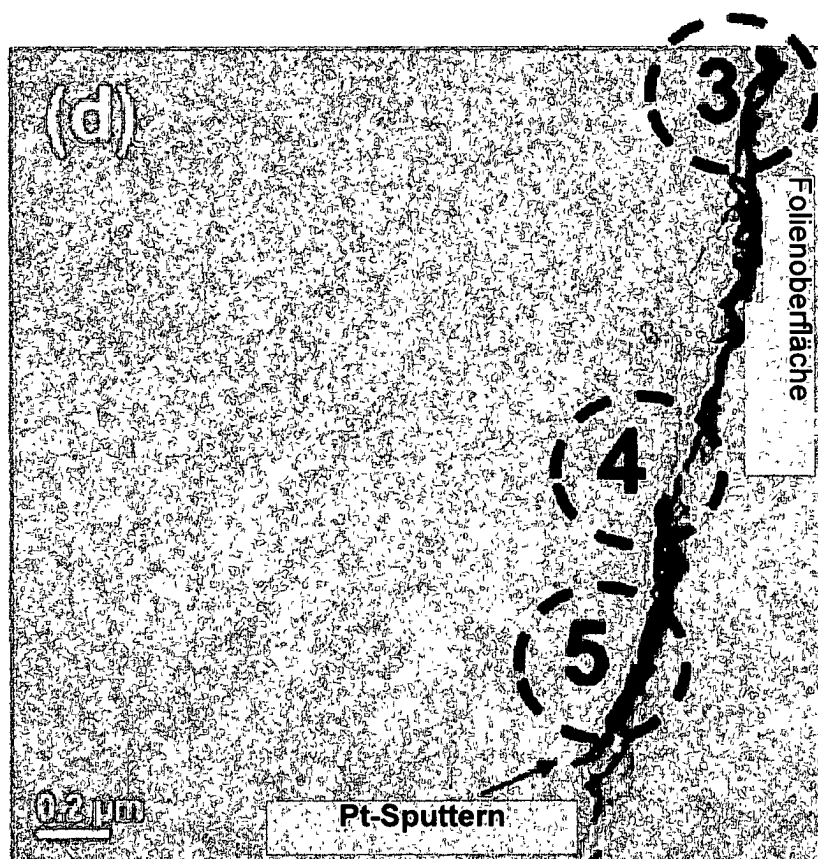


FIG.23E

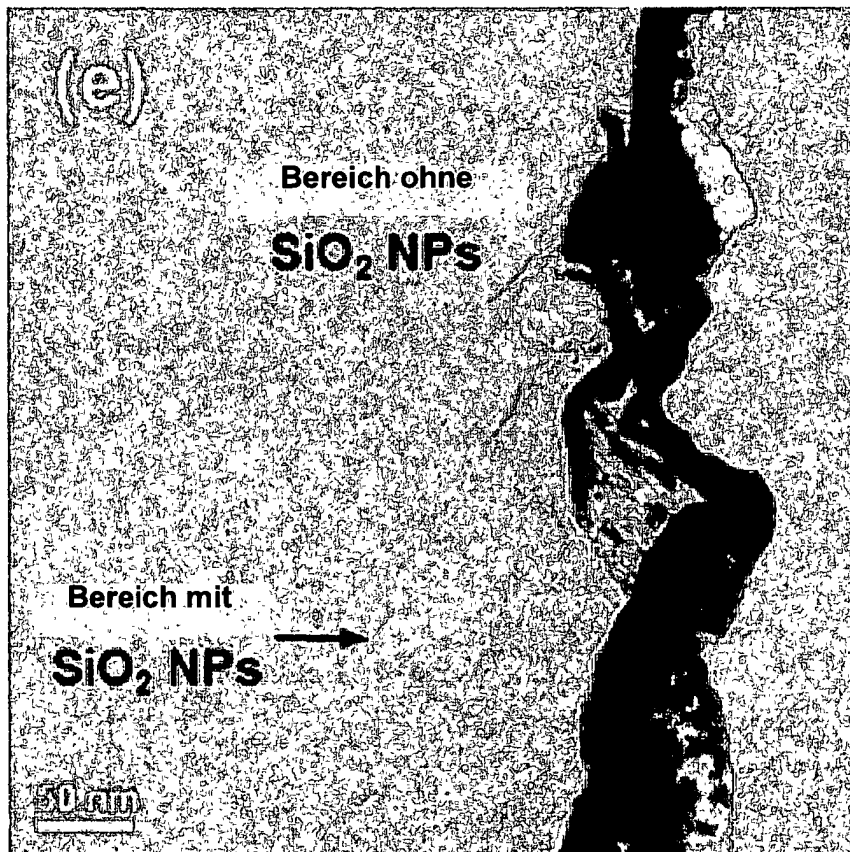


FIG.23F

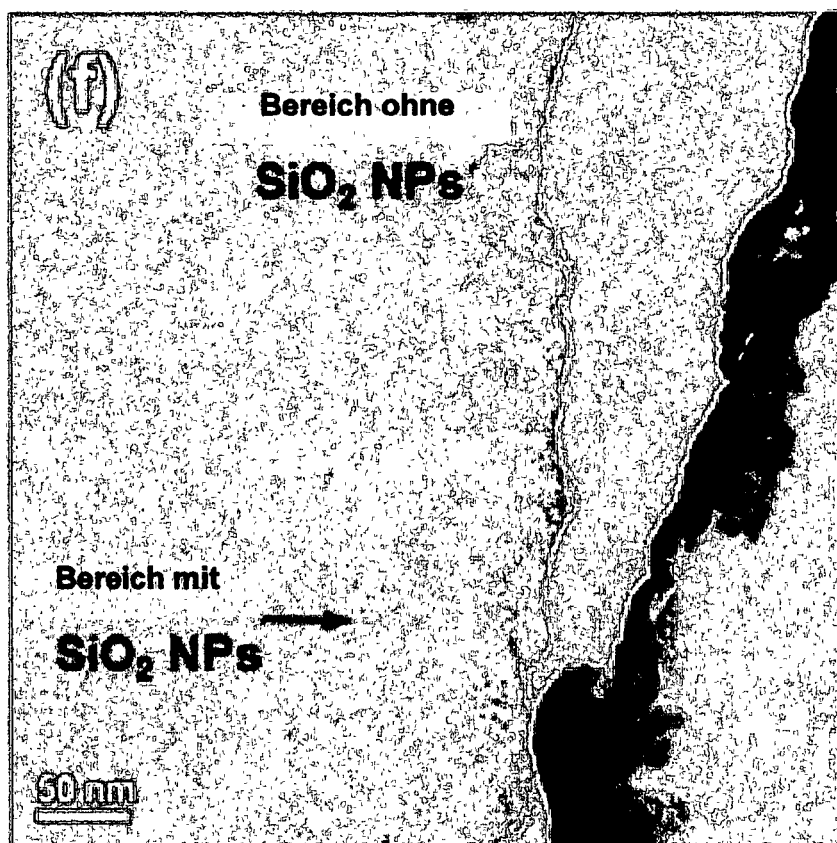


FIG.23G

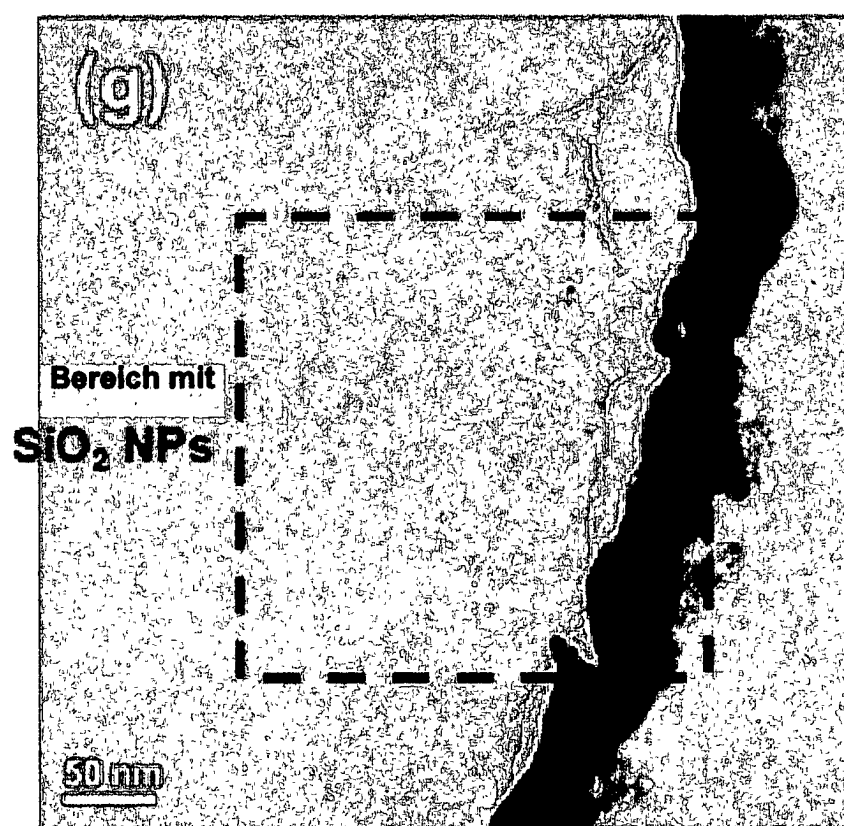


FIG.24A

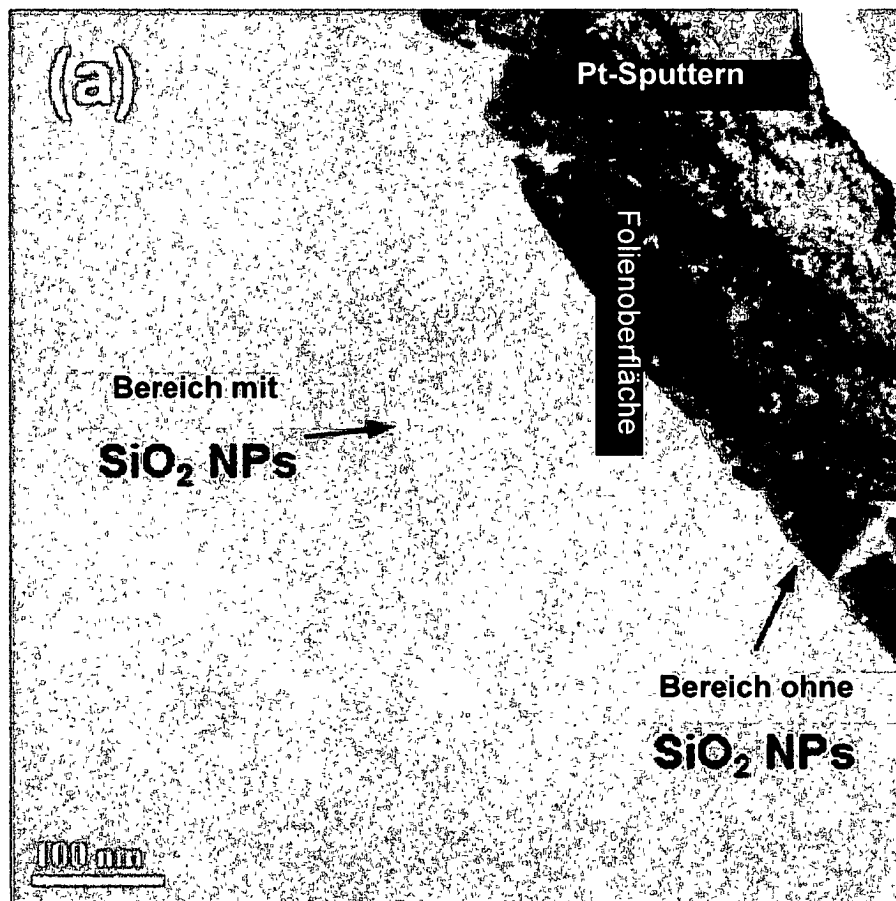


FIG.24B

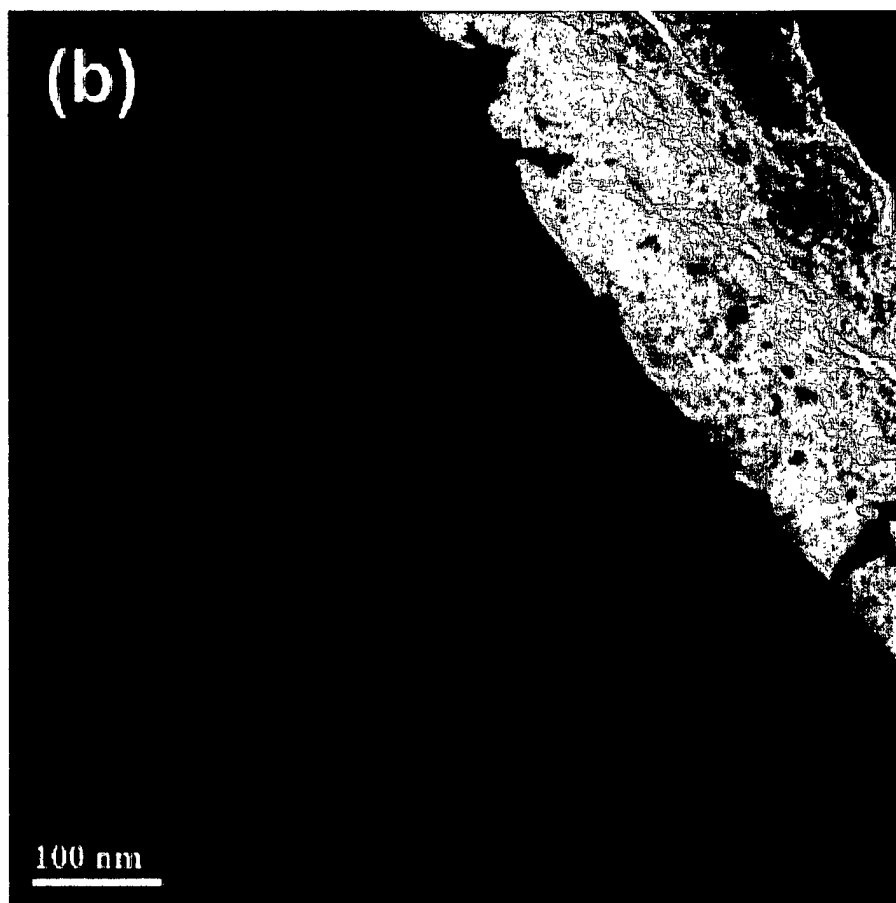


FIG.24C

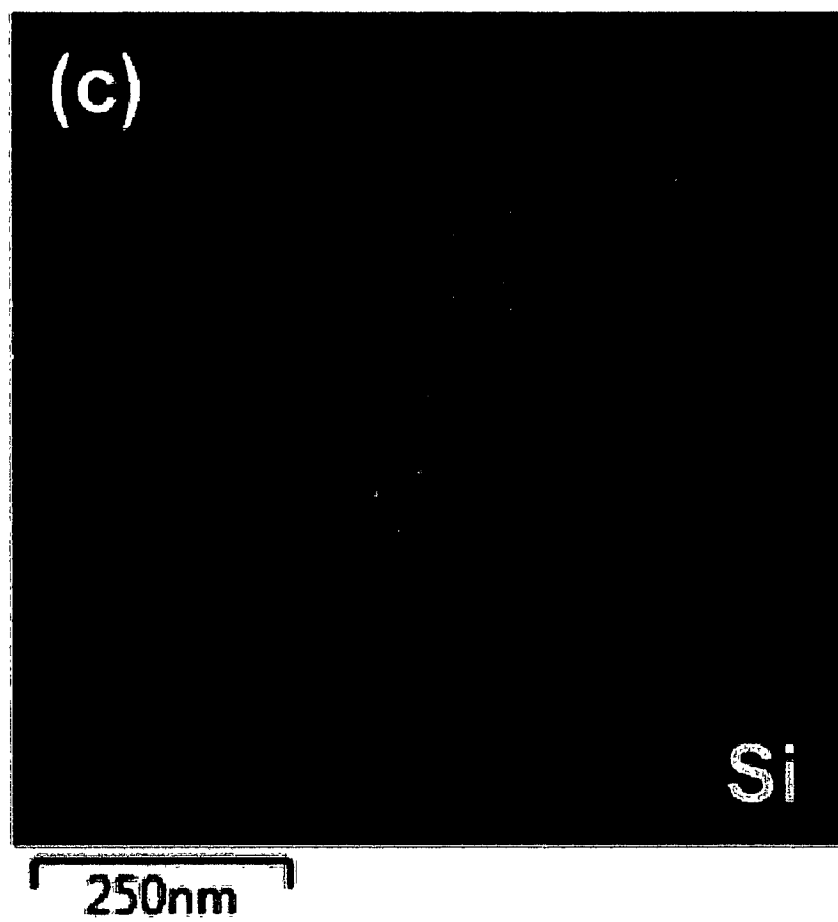


FIG.24D

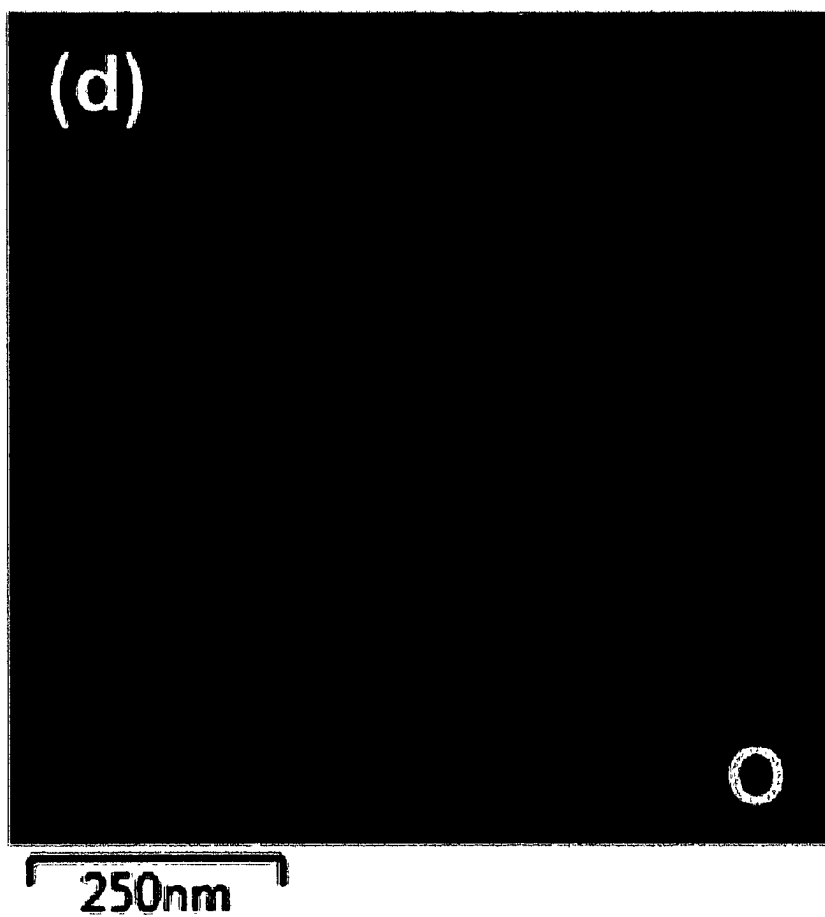


FIG.24E

