



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 12 631 T2** 2004.01.29

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 994 926 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 12 631.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/14213**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 933 277.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/002611**

(86) PCT-Anmeldetag: **08.07.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **21.01.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.04.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **26.03.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.01.2004**

(51) Int Cl.7: **C09D 5/00**
C08K 13/06

(30) Unionspriorität:

891564 **11.07.1997** **US**

(73) Patentinhaber:

**Minnesota Mining and Manufacturing Company,
St. Paul, Minn., US**

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

BILKADI, Zayn, Saint Paul, US

(54) Bezeichnung: **ANTISTATISCHE HARTE CERAMERBESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNGEN MIT VERBES-
SERTEN ANTISTATIK-CHARAKTERISTIKA**

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

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine antistatische Schutzbeschichtung und ein Verfahren zu deren Herstellung. Insbesondere betrifft die Erfindung eine antistatische Schutzbeschichtung, in die negativ geladene anorganische Oxidteilchen, ein Salz eines perfluorierten Anions und ein grenzflächenaktives Mittel eingemischt sind.

[0002] Thermoplastische und wärmehärtende Polymere werden zum Bilden einer breiten Reihe von Gegenständen verwendet, für die optische Klarheit, d. h. gute Lichtdurchlässigkeit, eine erwünschte Eigenschaft ist. Beispiele solcher Gegenstände schließen Kameralinsen, Linsen von Brillen, Binokularlinsen, retroreflektierende Flächengebilde, Kraftfahrzeugfenster, Gebäudefenster, Zugfenster, Bootfenster, Flugzeugfenster, Lampen und Rückleuchten von Fahrrädern, Displaygehäuse, Brillen, Schiffshüllen, Markierungen auf Straßenbelag, Overhead-Projektoren, Türen von Schränken für Stereoanlagen, Abdeckungen von Stereoanlagen, Möbel, Kunststoff von Busstationen, Fernsehbildschirme, Computerbildschirme, Uhrenabdeckungen, Abdeckungen von Messinstrumenten, optische und magnet-optische Aufnahmedisketten ein. Beispiele der in Form dieser Gegenstände verwendeten Polymermaterialien schließen wärmehärtendes oder thermoplastisches Polycarbonat, Poly(meth)acrylat, Polyurethan, Polyester, Polyamid, Polyimid, Phenoxy, Phenolharz, Celluloseharz, Polystyrol, Styrolcopolymer und Epoxyharz ein.

[0003] Viele dieser thermoplastischen und wärmehärtenden Polymere weisen ausgezeichnete Steifigkeit, Formstabilität, Transparenz und Schlagfestigkeit, aber unvorteilhafterweise schlechte Abriebbeständigkeit auf. Folglich sind die aus diesen Materialien gebildeten Gegenstände anfällig für Kratzer, Abrieb und ähnliche Schädigung.

[0004] Um diese Gegenstände vor physikalischer Schädigung zu schützen, kann eine zähe, abriebbeständige "harte Beschichtungs"-Schicht auf den Gegenstand aufgetragen werden. Viele herkömmlich bekannte harte Beschichtungsschichten wurden aus strahlungshärtbaren Prepolymeren, wie funktionellen (Meth)acrylatmonomeren, gebildet. Solche Hartbeschichtungszusammensetzungen wurden zum Beispiel in der japanischen Patentveröffentlichung JP02-260145, den U.S.-Patenten Nr. 5,541,049 und 5,176,943 beschrieben. Eine besonders ausgezeichnete harte Beschichtungszusammensetzung ist in WO 96/36669 A1 beschrieben. Diese Veröffentlichung beschreibt eine harte Beschichtung, gebildet aus einem "Keramere", das in einer Anwendung zum Schützen der Oberflächen von retroreflektierendem Flächengebilden vor Abrieb verwendet wird. Wie in dieser Veröffentlichung definiert, ist ein Keramere ein Verbundstoff (vorzugsweise transparent) mit anorganischen Oxidteilchen, z. B. Siliciumdioxid, mit Nanometerabmessungen, die in einem vernetzbaren Gemisch dispergiert sind.

[0005] Thermoplastische Polymere und wärmehärtende Polymere, sowie aus solchen Polymeren gebildete harte Beschichtungen, sind schlechte elektrische Leiter. Als Folge kann sich statische Ladung auf solchen Gegenständen und aus diesen Materialien gebildeten Beschichtungen aufbauen. Statische Ladung zieht Staub an, was die optische Klarheit und das Aussehen beeinträchtigt. Auch die Keramere-Hartbeschichtungszusammensetzungen von WO 96/36669 A1 sind anfällig gegenüber dem Aufbau von statischer Ladung. Es war daher erwünscht, antistatische Mittel zu verwenden, um statische Ladungen zu verhindern und/oder abzubauen.

[0006] Es gibt zwei übliche Versuche zur Verwendung antistatischer Mittel mit einer harten Beschichtung. Ein Versuch bezieht die Beschichtung eines antistatischen Mittels direkt auf die harte Beschichtungsschicht ein. Dieser Versuch stellt jedoch im Allgemeinen keinen langdauernden antistatischen Schutz insofern dar, als solche Beschichtungen leicht zum Abwischen oder Verschleiß neigen. Ein anderer Versuch bezieht das Vormischen antistatischer Mittel mit der nicht gehärteten Hartbeschichtungszusammensetzung vor Auftragen der harten Beschichtung auf ihr Substrat und Härten ein. Im Allgemeinen weisen wirksame antistatische Mittel, die in Hartbeschichtungszusammensetzungen eingemischt sind, einen oder mehrere Bestandteile auf, wobei mindestens einer der Bestandteile ionisch ist. Zum Beispiel beschreibt das U.S.-Patent Nr. 5,176,943 ein antistatisches Mittel, das eine Kombination von ionischen und nicht ionischen perfluorierten Verbindungen einschließt.

[0007] Unvorteilhafterweise neigen Keramere dazu, mit vielen ionischen Verbindungen, einschließlich ionischen antistatischen Verbindungen, unverträglich zu sein. Die Unverträglichkeit entsteht aus der bevorzugten Weise, auf die die Keramere gebildet werden. Viele Keramere sind von wässrigen Solen von anorganischen Kolloiden abgeleitet, wobei die Kolloide extrem ladungsempfindlich sind. Die Zugabe ionischer Bestandteile zu solchen Solen neigt dazu Kolloide zu destabilisieren, was bewirkt, dass die Kolloide ausflocken und aus der Dispersion ausfallen. Das Ausflocken ist für die Bildung antistatischer Beschichtungen hoher Qualität nicht förderlich. Zuerst ergibt das Ausflocken lokale Ansammlungen von Teilchen und diese Ansammlungen sind groß genug, um Licht zu streuen. Das verschlechtert die optische Klarheit. Zusätzlich kann die Ansammlung von Teilchen Knoten und/oder andere Defekte in den erhaltenen Beschichtungen bewirken. Die Abriebbeständigkeit kann ebenfalls beeinträchtigt werden. Daher wäre die Bereitstellung eines Verfahrens erwünscht, in dem antistatische Mittel in die Keramere-Hartbeschichtungszusammensetzungen eingemischt werden können, ohne dass ein Ausflocken der anorganischen Kolloide bewirkt wird.

[0008] Die relative Luftfeuchtigkeit (RH) kann die Eigenschaften von antistatischen Beschichtungen beein-

trächtigen. Zum Beispiel können einige antistatische Systeme passend bei relativ hoher relativer Luftfeuchtigkeit, z. B. $RH \geq 40\%$, funktionieren, jedoch in schlechtem Maße bei relativ geringer relativer Luftfeuchtigkeit, z. B. $RH < 40\%$, funktionieren. Demgemäß besteht auch ein Bedarf an antistatischen Systemen, die die antistatischen Eigenschaften über breitere Bereiche relativer Luftfeuchtigkeit, insbesondere für Bedingungen unter 40% RH, beibehalten.

[0009] WO-A-95/16547 offenbart Schleifgegenstände, umfassend eine Mehrzahl von Schleifkörpern und ein gehärtetes Keramer, das aus einer flüssigen Dispersion gebildet wird, die nicht aggregierte kolloidale Metalloxidteilchen umfasst, die in einer Dispergierflüssigkeit dispergiert sind, die eine radikalisch polymerisierbare Masse umfasst.

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Versuch zur Verbesserung der Verträglichkeit von antistatischen Mitteln und Keramerhartbeschichtungen, so dass harte Beschichtungen mit ausgezeichneten antistatischen Eigenschaften bereitgestellt werden können. Insbesondere wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäßen antistatischen Mittel mit wässrigen Solen der oberflächenbehandelten kolloidalen anorganischen Oxidteilchen mit negativer Oberflächenladung ohne Destabilisieren der negativ geladenen Kolloide kombiniert werden können. Es wurde weiter festgestellt, dass die Kombination des antistatischen Mittels und der negativ geladenen oberflächenbehandelten Kolloide der Erfindung, die in einer gehärteten Keramermatrix eingefügt sind, unerwarteterweise drastische Verbesserungen im antistatischen Schutz bereitstellen. Diese antistatische Methode der Erfindung stellt auch ausgezeichneten antistatischen Schutz über einen breiten Bereich der relativen Luftfeuchtigkeit einschließlich Bedingungen bereit, in denen RH unter 40% ist, insbesondere bei 15% bis 40% RH, vorzugsweise 20% bis 40% RH.

[0011] In einem Gesichtspunkt betrifft die vorliegende Erfindung eine gehärtete antistatische Keramerbeschichtung, umfassend:

- (a) eine polymere Matrix;
- (b) eine Mehrzahl oberflächenbehandelter, kolloidaler, anorganischer Oxidteilchen, die in der Matrix verteilt sind, wobei die kolloidalen, anorganischen Oxidteilchen eine negative Oberflächenladung aufweisen, die durch ein geeignetes Gegenkation ausgeglichen ist;
- (c) eine antistatische Menge eines antistatischen Mittels, das in der polymeren Matrix dispergiert ist, wobei das antistatische Mittel ein Salz eines perfluorierten Anions umfasst, umfassend: mindestens eine perfluorierte Einheit, wobei jede perfluorierte Einheit des perfluorierten Anions nicht mehr als 1 bis 4 Kohlenstoffatome umfasst; und ein Gegenkation; und
- (d) ein nicht ionisches grenzflächenaktives Mittel in einer Menge, die wirksam ist, um die perfluorierte Einheit zu beeinflussen, an eine Oberfläche der polymeren Matrix zu wandern.

[0012] In einem anderen Gesichtspunkt betrifft die vorliegende Erfindung ein Substrat, das eine antistatische Keramerbeschichtung des vorstehend beschriebenen Typs aufweist.

[0013] In einem anderen Gesichtspunkt betrifft die vorliegende Erfindung eine auftragbare, strahlungshärtbare, antistatische Keramerzusammensetzung, umfassend:

- (a) einen härtbaren Bindemittelbestandteil, der vorzugsweise mehrere copolymerisierbare, radikalisch härtbare Monomere und/oder ein oder mehrere Silanmonomere umfasst;
- (b) eine Mehrzahl oberflächenbehandelter, kolloidaler, anorganischer Oxidteilchen mit negativer Oberflächenladung, die durch ein geeignetes Gegenkation ausgeglichen ist;
- (c) eine antistatische Menge eines antistatischen Mittels, das in der Polymermatrix dispergiert ist; wobei das antistatische Mittel ein Salz eines perfluorierten Anions umfasst, umfassend: mindestens eine perfluorierte Einheit, in der jede perfluorierte Einheit des perfluorierten Anions nicht mehr als 1 bis 4 Kohlenstoffatome umfasst; und ein Gegenkation; und
- (d) ein nicht ionisches grenzflächenaktives Mittel in einer Menge, die wirksam ist, um die perfluorierte Einheit zu beeinflussen, in Richtung einer Oberfläche der Zusammensetzung zu wandern.

[0014] In einem anderen Gesichtspunkt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Bereitstellen eines polymeren Substrats mit einer schützenden, gehärteten, antistatischen Keramerbeschichtung, umfassend die Schritte:

- (a) Auftragen eines Gemisches auf das polymere Substrat, wobei das Gemisch eine auftragbare Keramerzusammensetzung ist, umfassend
 - (i) eine Mehrzahl oberflächenbehandelter, kolloidaler, anorganischer Oxidteilchen mit einer negativen Oberflächenladung, die durch ein geeignetes Gegenkation ausgeglichen ist,
 - (ii) einen härtbaren Bindemittelbestandteil, der vorzugsweise aus einer Mehrzahl copolymerisierbarer, radikalisch härtbarer Monomere und/oder einem oder mehreren Silanmonomeren besteht,
 - (iii) eine antistatische Menge eines Salzes eines perfluorierten Anions, umfassend mindestens eine perfluorierte Einheit, wobei jede perfluorierte Einheit des perfluorierten Anions nicht mehr als 1 bis 4 Kohlenstoffatome umfasst; und ein Gegenkation und

- (iv) ein nicht ionisches grenzflächenaktives Mittel in einer Menge, die wirksam ist, um die perfluorierte Einheit zu beeinflussen, in Richtung einer Oberfläche des Gemisches zu wandern; und
 (b) Härten des härtbaren Bindemittelbestandteils.

[0015] Wie hier in Bezug auf die vorliegende Erfindung verwendet, soll Folgendes gelten:

"Sol" bezieht sich auf eine kolloidale Dispersion von im Wesentlichen nicht aggregierten anorganischen Oxidteilchen in einem flüssigen Medium; "Keramerzusammensetzung" bezieht sich auf eine auftragbare Dispersion, die im Wesentlichen nicht aggregierte, kolloidale anorganische Oxidteilchen umfasst, die in einer härtbaren Bindemittelzusammensetzung dispergiert sind, wobei Härten des Bindemittels so zu verstehen ist, dass es in breitem Sinn das Verfahren der Verfestigung (Härtung) des Bindemittels bedeutet, das durch ein geeignetes Verfahren, wie Abkühlen eines geschmolzenen thermoplastischen Materials, Trocknen einer Lösungsmittel enthaltenden Zusammensetzung, chemische Vernetzung einer wärmehärtenden Zusammensetzung oder Strahlungshärten einer strahlungshärtbaren Zusammensetzung bedeutet;

"Keramerbeschichtung" bezieht sich auf die Beschichtung mit einer Keramerzusammensetzung, wobei die härtbare Zusammensetzung gehärtet wird, wobei ein festes, im Wesentlichen nicht fließendes Material gebildet wird; und "härtbar" soll bedeuten, dass ein auftragbares Material in ein festes, im Wesentlichen nicht fließendes Material durch Abkühlen (zum Verfestigen von warmen Schmelzen), Erwärmen (zum Trocknen und Verfestigen von Materialien in einem Lösungsmittel), chemisches Vernetzen oder Strahlungsvernetzen umgewandelt werden kann.

[0016] Die nachstehend beschriebenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sollen nicht erschöpfend oder einschränkend für die Erfindung auf die genauen in der folgenden detaillierten Beschreibung offenbarten Formen sein. Vielmehr sind die Ausführungsformen so gewählt und beschrieben, dass der Fachmann die Prinzipien und praktischen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung erkennt und versteht.

[0017] Eine bevorzugte Ausführungsform einer antistatischen Keramerbeschichtung der vorliegenden Erfindung wird aus einer Keramerzusammensetzung hergestellt, die einen härtbaren Bindemittelbestandteil; eine Mehrzahl anorganischer Oxidteilchen; ein antistatisches Mittel, das ein Salz eines perfluorierten Anions ist; und ein nicht ionisches grenzflächenaktives Mittel umfasst, wobei jeder Bestandteil nachstehend im Einzelnen beschrieben wird. Ein breiter Bereich von Mengen dieser Substanzen kann in die Zusammensetzung mit vorteilhaften Ergebnissen eingemischt werden. Als ein Beispiel einer Formulierung, die zum Bilden zäher, abriebbeständiger, schlagfester, optisch klarer, antistatischer, schützender Keramerbeschichtungen geeignet ist, enthält die Keramerzusammensetzung 100 Gew.-Teile eines härtbaren Bindemittelbestandteils, 10 bis 50 Gew.-Teile der oberflächenbehandelten anorganischen Oxidteilchen, 0,1 bis 10 Gew.-Teile des antistatischen Mittels und 0,1 bis 10 Gew.-Teile des nicht ionischen grenzflächenaktiven Mittels. Stärker bevorzugt enthält die Zusammensetzung 100 Gew.-Teile des härtbaren Bindemittelbestandteils, 25 bis 40 Gew.-Teile der oberflächenbehandelten anorganischen Oxidteilchen, 0,5 bis 5 Gew.-Teile des antistatischen Mittels und 0,5 bis 5 Gew.-Teile des nicht ionischen grenzflächenaktiven Mittels.

[0018] Als eine Option kann der härtbare Bindemittelbestandteil aus jedem härtbaren thermoplastischen oder wärmehärtenden Polymer, wie Polyurethan, Polycarbonat, Polyester, Polyamid, Polyimid, Phenoxy-, Phenolharz, Celluloseharz, Polystyrol, Styrolcopolymer, Poly(meth)acrylat, Epoxy-, Siliconharz und Kombinationen davon ausgewählt werden. Als andere Option kann der härtbare Bindemittelbestandteil in Form von prepolymeren Materialien sein, die in situ nach Auftragen der Zusammensetzung auf ein Substrat copolymerisiert oder homopolymerisiert werden können.

[0019] Ein Beispiel eines Verfahrens der Verwendung von prepolymeren Materialien kann der härtbare Bindemittelbestandteil ein oder mehrere teilweise hydrolysierte organofunktionelle Silanmonomere umfassen. Solche teilweise hydrolysierte organofunktionelle Silanmonomere sind im Allgemeinen zur Vernetzung nach Trocknen und Erwärmen unter Bildung einer polymeren Matrix des Siloxantyps in der Lage.

[0020] Eine breite Reihe von organofunktionellen Silanmonomeren kann bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Veranschaulichende Beispiele schließen Methyltrimethoxysilan, Methytriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, ein Silyl(meth)acrylat, (Meth)acryloxyalkyltrimethoxysilan, (Meth)acryloxyalkyltrichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Glycidoxyalkyltrimethoxysilan, Glycidoxyalkyltriethoxysilan, Glycidoxyalkyltrichlorsilan, Perfluoralkyltrialkoxysilan, Perfluormethylalkyltrialkoxysilan, Perfluoralkyltrichlorsilan und Kombinationen von diesen ein. In den Ausführungsformen der Erfindung, in der die anorganischen Oxidteilchen mit einem Silankupplungsmittel (wie nachstehend beschrieben) oberflächenbehandelt sind, kann ein solches Kupplungsmittel das gleiche oder verschieden zu den zur Bildung der polymeren Matrix verwendeten Silanmonomeren sein.

[0021] Als anderes Beispiel eines Verfahrens der Verwendung von prepolymeren Materialien umfasst der härtbare Bindemittelbestandteil ein oder mehrere radikalisch härtbare Monomere, Oligomere, Polymere oder Kombinationen von diesen mit radikalisch härtbaren funktionellen Seitengruppen, was ein Polymerisieren und/oder Vernetzen der Materialien unter Verwendung von thermischer Energie oder einer anderen Quelle von

Härtungsstrahlung, wie Elektronenstrahlen, ultraviolette Strahlung und sichtbares Licht, ermöglicht. Bevorzugte radikalisch härtbare Monomere, Oligomere und/oder Polymere schließen jeweils ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ein, so dass die mittlere Funktionalität solcher Materialien größer ist als eine radikalische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung pro Molekül. Materialien mit solchen Einheiten sind zur Copolymerisation und/oder Vernetzung miteinander über eine solche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsfunktionalität in der Lage.

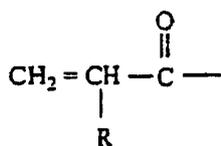
[0022] Im Allgemeinen bezieht sich der Begriff "Monomer", wie hier verwendet, auf ein einzelnes Molekül mit einer Einheit, das zur Kombination mit sich selbst oder anderen Monomeren unter Bildung von Oligomeren oder Polymeren in der Lage ist. Der Begriff "Oligomer" bezieht sich auf eine Verbindung, die eine Kombination von 2 bis 20 Monomeren ist. Der Begriff "Polymer" bezieht sich auf eine Verbindung, die eine Kombination von 21 oder mehr Monomeren ist.

[0023] Im Allgemeinen neigen Zusammensetzungen, die oligomere und/oder polymere radikalisch härtbare Materialien enthalten, dazu, höhere Viskositäten aufzuweisen als Zusammensetzungen, die nur radikalisch härtbare Monomere enthalten. Demgemäß ist bei Verwendungen, die Verfahren, wie Schleuderbeschichten, einbeziehen, in denen erwünscht ist, dass die Zusammensetzung geringe Viskosität aufweist, z. B. eine Viskosität von weniger als 200 Centipoise, gemessen bei 25°C unter Verwendung eines Brookfield-Viskosimeters mit einer geeigneten Spindel, die bei einer Spindelgeschwindigkeit im Bereich von 20 bis 50 Upm betrieben wird, bevorzugt, dass mindestens 50 Gew.-%, stärker bevorzugt im Wesentlichen die gesamten Prepolymere, radikalisch härtbare Monomere sind.

[0024] Radikalisch härtbare Monomere, die in der praktischen Ausführung der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind vorzugsweise ausgewählt aus Kombinationen von mono-, di-, tri-, tetra-, penta- und hexafunktionellen radikalisch härtbaren Monomeren. Verschiedene Mengen der mono-, di-, tri-, tetra-, penta- und hexafunktionellen radikalisch härtbaren Monomere können in die vorliegende Erfindung gemischt werden, abhängig von den gewünschten Eigenschaften der endgültigen Zusammensetzung. Zum Beispiel ist zum Bereitstellen von Beschichtungen mit höheren Graden an Abriebbeständigkeit und Schlagfestigkeit erwünscht, dass die Zusammensetzung ein oder mehrere multifunktionelle radikalisch härtbare Monomere enthält, vorzugsweise mindestens sowohl di- als auch trifunktionelle radikalisch härtbare Monomere, so dass die radikalisch härtbaren Monomere, die in die Zusammensetzung gemischt sind, eine mittlere radikalisch härtbare Funktionalität pro Molekül von größer als 1 aufweisen. Bevorzugte Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können 1 bis 35 Gew.-Teile der monofunktionellen radikalisch härtbaren Monomere, 0 bis 75 Gew.-Teile der difunktionellen radikalisch härtbaren Monomere, 1 bis 75 Gew.-Teile der trifunktionellen radikalisch härtbaren Monomere, 0 bis 75 Gew.-Teile der tetrafunktionellen radikalisch härtbaren Monomere, 0 bis 75 Gew.-Teile der pentafunktionellen radikalisch härtbaren Monomere und 0 bis 75 Gew.-Teile der hexafunktionellen radikalisch härtbaren Monomere enthalten, mit der Maßgabe, dass die radikalisch härtbaren Monomere eine mittlere Funktionalität von größer als 1, vorzugsweise 1,1 bis 4, stärker bevorzugt 1,5 bis 3, aufweisen.

[0025] Eine veranschaulichende Gruppe von monofunktionell radikalisch härtbaren Monomeren, die bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung geeignet ist, schließt Verbindungen ein, in denen eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung direkt oder indirekt an einen aromatischen Ring gebunden ist. Beispiele solcher Verbindungen schließen Styrol, alkyliertes Styrol, Alkoxystryrol, radikalisch härtbares Naphthalin, alkyliertes Vinylnaphthalin, Alkoxyvinylnaphthalin und Kombinationen von diesen ein. Eine andere veranschaulichende Gruppe von monofunktionellen, radikalisch härtbaren Monomeren schließt Verbindungen ein, in denen eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung an eine cycloaliphatische, heterocyclische und/oder aliphatische Einheit gebunden ist, wie 5-Vinyl-2-norbornen, 4-Vinylpyridin, 2-Vinylpyridin, 1-Vinyl-2-pyrrolidon, 1-Vinylcaprolactam, 1-Vinylimidazol und N-Vinylformamid.

[0026] Eine andere veranschaulichende Gruppe solcher monofunktioneller radikalisch härtbarer Monomere schließt funktionelle (Meth)acrylatmonomere ein, die Einheiten der Formel:



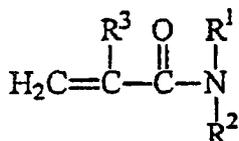
enthalten, in der R eine einwertige Einheit, wie ein Wasserstoff-, Halogenatom, eine Methylgruppe oder dgl. ist. Veranschaulichende Beispiele solcher Monomere schließen (Meth)acrylamide, Chlor(meth)acrylamid, lineare, verzweigte oder cycloaliphatische Ester von (Meth)acrylsäure, die 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 8, Kohlenstoffatome enthalten, wie Methyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; Vinylester von Alkansäuren, in denen die Alkyleinheit der Alkansäuren 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 4, Kohlenstoffatome enthält und linear, verzweigt oder cyclisch sein kann; Isobornyl(meth)acrylat; Vinylacetat und Allyl(meth)acrylat ein.

[0027] Solche funktionellen (Meth)acrylatmonomere können auch andere Arten von Funktionalitäten, wie Hydroxyfunktionalität, Nitrilfunktionalität, Epoxyfunktionalität, Carbonsäurefunktionalität, Thiofunktionalität, Aminfunktionalität, Sulfonylfunktionalität und Kombinationen davon enthalten. Veranschaulichende Beispiele solcher radikalisch härtbarer Verbindungen schließen Glycidyl(meth)acrylat, (Meth)acrylnitril, β -Cyanoeethyl(meth)acrylat, 2-Cyanoethoxyethyl(meth)acrylat, p-Cyanostyrol, p-(Cyanomethyl)styrol, einen Ester einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit einem Diol, z. B. 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat oder 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat; 1,3-Dihydroxypropyl-2-(meth)acrylat; 2,3-Dihydroxypropyl-1-(meth)acrylat; ein Addukt einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit Caprolacton; ein Alkanolvinylether, wie 2-Hydroxyethylvinylether; 4-Vinylbenzylalkohol; Allylalkohol; p-Methylolstyrol, (Meth)acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, (Meth)acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid, 2-Hydroxy-3-allyloxypropyltrimethylammoniumchlorid, (Meth)acryloyloxypropyldimethylbenzylammoniumchlorid, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid, N-(3-Sulfopropyl)-N-(meth)acryloyloxyethyl-N,N-dimethylammoniumbetain, 2-[(Meth)acryloyloxy]ethyltrimethylammoniummethosulfat, N-(3-Sulfopropyl)-N(meth)acrylamidopropyl-N,N-dimethylammoniumbetain, N,N-Dimethylamino(meth)acrylat, (Meth)acryloyloxyethylsäurephosphat, (Meth)acrylamidopropylnatriumsulfonat, Natriumstyrolsulfonat, Styrolsulfonsäure, (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Vinylsulfonsäure, 2-(Meth)acrylamid-2-methylpropansulfonsäure, Maleinsäureanhydrid und Gemische davon ein.

[0028] Eine besonders bevorzugte Gruppe von monofunktionell radikalisch härtbaren Monomeren, die bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließt ein oder mehrere N,N-disubstituierte (Meth)acrylamide ein. Die Verwendung eines N,N-disubstituierten (Meth)acrylamid stellt zahlreiche Vorteile bereit.

[0029] Zum Beispiel stellt die Verwendung dieser Art von Monomer antistatische Beschichtungen bereit, die verbesserte Haftung auf Polycarbonatsubstraten zeigen. Weiter stellt die Verwendung dieser Art von Monomer auch Beschichtungen mit verbesserter Witterungsbeständigkeit und Zähigkeit bereit. Vorzugsweise weist das N,N-disubstituierte (Meth)acrylamid ein Molekulargewicht im Bereich von 99 bis 500, vorzugsweise 99 bis 200, auf, um die Neigung, falls vorhanden, von anorganischen Oxidteilchen, auszuflocken und aus der Keramermatzensammensetzung auszufallen, zu minimieren.

[0030] Die N,N-disubstituierten (Meth)acrylamidmonomere weisen im Allgemeinen die Formel:

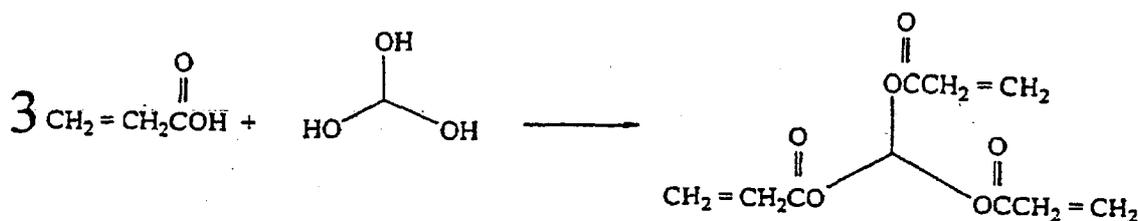


auf, in der R und R jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, einen (C_1 - C_8)-Alkylrest (linear, verzweigt oder cyclisch), der gegebenenfalls Hydroxy-, Halogen-, Carbonyl- und Amidofunktionalitäten aufweist, einen (C_1 - C_8)-Alkylrest, der gegebenenfalls Carbonyl und Amidofunktionalitäten aufweist, einen (C_1 - C_4)-Alkoxy-methylrest, einen (C_4 - C_{18})-Arylrest, einen (C_1 - C_3)-Alkyl-(C_4 - C_{18})-arylrest oder einen (C_4 - C_{18})-Heteroarylrest darstellt; mit der Maßgabe, dass nur einer der Reste R^1 und R^2 ein Wasserstoffatom ist; und in der R^3 ein Wasserstoff-, Halogenatom oder eine Methylgruppe ist. Vorzugsweise ist R^1 ein (C_1 - C_4)-Alkylrest; R^2 ist ein (C_1 - C_4)-Alkylrest; und R^3 ist ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe. R^1 und R^2 können gleich oder verschieden sein. Stärker bevorzugt ist jeder der Reste R^1 und R^2 CH_3 und ist R^3 ein Wasserstoffatom.

[0031] Beispiele solcher geeigneter (Meth)acrylamide sind N-(3-Brompropionamidomethyl)acrylamid, N-tert-Butylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-(5,5-Dimethylhexyl)acrylamid, N-(1,1-Dimethyl-3-oxobutyl)acrylamid, N-(Hydroxymethyl)acrylamid, N-(Isobutoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Methyl-N-ethylacrylamid, N-(Fluoren-2-yl)acrylamid, N-(2-Fluorenyl)-2-methylacrylamid, 2,3-Bis(2-furyl)acrylamid, N,N'-Methylenbisacrylamid. Ein besonders bevorzugtes (Meth)acrylamid ist N,N-Dimethyl(meth)acrylamid.

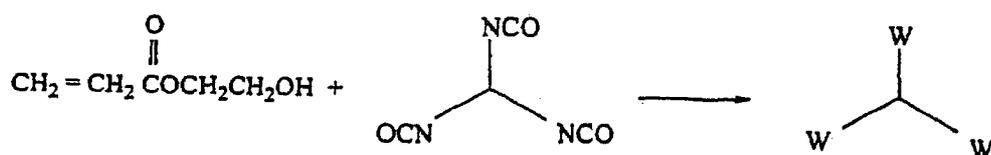
[0032] Andere Beispiele der radikalisch härtbaren Monomere schließen Alkene, wie Ethen, 1-Propen, 1-Buten und 2-Buten (cis- oder trans-)-Verbindungen ein, die eine Allyloxyeinheit einschließen.

[0033] Zusätzlich zum monofunktionellen radikalisch härtbaren Monomer kann jede Art von multifunktionellen radikalisch härtbaren Monomeren, die vorzugsweise di-, tri-, tetra-, penta- und/oder hexa-radikalisch härtbare Funktionalitäten aufweisen, ebenfalls in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Solche multifunktionellen (Meth)acrylatverbindungen sind im Handel von einer Reihe unterschiedlicher Hersteller erhältlich. In einer anderen Ausführungsform können solche Verbindungen unter Verwendung einer Reihe allgemein bekannter Reaktionsschemata hergestellt werden. Zum Beispiel wird gemäß einem Verfahren eine (Meth)acrylsäure oder ein Acylhalogenid mit einem Polyol mit mindestens zwei, vorzugsweise 2 bis 6, Hydroxylgruppen umgesetzt. Das Verfahren kann durch folgendes Reaktionsschema dargestellt werden, das zur Veranschaulichung die Umsetzung zwischen Acrylsäure und einem Triol zeigt:

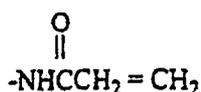


Das Reaktionsschema, wie veranschaulicht, ergibt ein trifunktionelles Acrylat. Zum Erhalt von di-, tetra-, penta- oder hexafunktionellen Verbindungen können die entsprechenden Diole, Tetrole, Pentole bzw. Hexole statt des Triols verwendet werden.

[0034] Gemäß einem anderen Verfahren wird eine Hydroxy- oder Amin-funktionelle (Meth)acrylatverbindung mit einem Polyisocyanat oder Isocyanurat oder dgl. mit 2 bis 6 NCO-Gruppen oder dem Äquivalent umgesetzt. Das Verfahren kann durch folgendes Reaktionsschema dargestellt werden, das zur Veranschaulichung die Umsetzung zwischen Hydroxyethylacrylat und einem Triisocyanat zeigt.

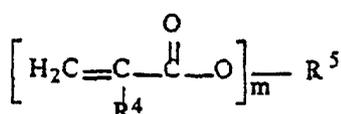


wobei jedes W



ist. Das Reaktionsschema, wie veranschaulicht, ergibt ein trifunktionelles (Meth)acrylat. Zum Erhalt von di-, tetra-, penta- oder hexafunktionellen Verbindungen können die entsprechenden multifunktionellen Isocyanate statt des Triisocyanats verwendet werden.

[0035] Eine bevorzugte Gruppe der multifunktionellen (Meth)acryl-funktionellen Verbindungen schließt einen oder mehrere multifunktionelle, ethylenisch ungesättigte Ester von (Meth)acrylsäure ein und kann durch die folgende Formel wieder gegeben werden:



in der R^4 ein Wasserstoff-, Halogenatom oder ein (C_1 - C_4)-Alkylrest ist; R^5 ist ein mehrwertiger organischer Rest mit m Valenzen und kann cyclisch, verzweigt oder linear, aliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch, mit Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-, nicht peroxidischem Sauerstoff-, Schwefel- oder Phosphoratomen sein; und m ist eine ganze Zahl, die die Zahl der acrylischen oder methacrylischen Gruppen im Ester bezeichnet und einen Wert von 2 bis 7 aufweist. Vorzugsweise ist R^4 ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Ethylgruppe, R^5 weist ein Molekulargewicht von 14–100 auf und m weist einen Wert von 2–6 auf. Stärker bevorzugt weist m einen Wert von 2–5, am stärksten bevorzugt 3–4, auf. Wenn ein Gemisch von multifunktionellen Acrylaten und/oder Methacrylaten verwendet wird, weist m vorzugsweise einen Mittelwert von 1,05 bis 3 auf.

[0036] Spezielle Beispiele geeigneter multifunktionaler ethylenisch ungesättigter Ester von (Meth)acrylsäure sind die Polyacrylsäure- oder Polymethacrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen, einschließlich zum Beispiel der Diacrylsäure- und Dimethacrylsäureester von aliphatischen Diolen, wie Ethylenglycol, Triethylenglycol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,3-Cyclopentandiol, 1-Ethoxy-2,3-propandiol, 2-Methyl-2,4-pentandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,6-Hexamethyldiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,6-Cyclohexandimethanol; die Triacrylsäure- und Trimethacrylsäureester von aliphatischen Triolen, wie Glycerin, 1,2,3-Propantrimethanol, 1,2,4-Butantriol, 1,2,5-Pentantriol, 1,3,6-Hexantriol und 1,5,10-Decantriol; die Triacrylsäure- und Trimethacrylsäureester von Tris(hydroxyethyl)isocyanurat; die Tetraacryl- und Tetramethacrylsäureester von aliphatischen Triolen, wie 1,2,3,4-Butantetrol, 1,1,2,2-Tetramethyloethan, 1,1,3,3-Tetramethylolpropan und Pentaerythritetraacrylat; die Pentaacrylsäure- und Pentamethacrylsäureester von aliphatischen Pentolen, wie Adonitol; die Hexaacrylsäure- und Hexamethacrylsäureester von Hexanolen, wie Sorbit und Dipentaerythrit; die Diacrylsäure- und Dimethacrylsäureester von aromatischen Diolen, wie Resorcin, Pyrokatechin, Bisphenol A und Bis(2-hydroxye-

thyl)phthalat; die Trimethacrylsäureester von aromatischen Triolen, wie Pyrogallol, Phloroglucin und 2-Phenyl-2,2-methylolethanol; und die Hexaacrylsäure- und Hexamethacrylsäureester von Dihydroxyethylhydantoin; und Gemische davon.

[0037] Eine Kombination von radikalisch härtbaren Monomeren, von der festgestellt wurde, dass sie in der praktischen Ausführung der vorliegenden Erfindung zur Herstellung von zähen, abriebbeständigen, schlagfesten, optisch klaren, antistatischen Beschichtungen besonders geeignet ist, ist eine Formulierung, die etwa 1 Gew.-Teil eines monofunktionellen N,N-disubstituierten (Meth)acrylamids (wie N,N-Dimethyl(meth)acrylamid) und etwa 6 Gew.-Teile eines oder mehrerer multifunktionaler, radikalisch härtbarer Monomere (wie ein Gemisch von di-, tri- und tetrafunktionellen, radikalisch härtbaren Monomeren, die von Pentaerythrit abgeleitet und im Handel unter der Handelsbezeichnung "SR 444" von Sartomer Co., West Chester, Pennsylvania erhältlich sind) enthält.

[0038] Kolloidale anorganische Oxidteilchen der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise nicht aggregierte Teilchen, die vorzugsweise im Wesentlichen kugelförmig in der Form sind, gekennzeichnet durch einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 nm bis 1000 nm, stärker bevorzugt 10 nm bis 50 nm. Dieser Größenbereich erleichtert die leichte Dispersion der Teilchen in auftragbare Zusammensetzungen und Bereitstellung von Beschichtungen, die glatt auf die Oberfläche aufgetragen werden und optisch klar sind. Die mittlere Teilchengröße der Kolloide kann unter Verwendung von Transmissionselektronenmikroskopie zum Zählen der Zahl der Teilchen mit einem festgelegten Durchmesser gemessen werden.

[0039] Ein breiter Bereich von kolloidalen anorganischen Oxidteilchen kann in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Veranschaulichende Beispiele schließen Siliciumdioxid und Metalloxide, wie Aluminiumoxid, Zinnoxid, Eisenoxid, Zirkoniumdioxid, Vanadiumoxid, Titandioxid und dgl., ein, wobei Siliciumdioxid am stärksten bevorzugt ist.

[0040] Die kolloidalen anorganischen Oxidteilchen, die zur Herstellung von Keramern zur Verwendung in der Erfindung geeignet sind, werden am stärksten bevorzugt als Sol und nicht als Pulver oder Gel bereitgestellt. Im Solzustand sind die kolloidalen anorganischen Oxidteilchen in einem flüssigen Medium dispergiert. Veranschaulichende Beispiele der als Dispergiermittel für die kolloidalen Teilchen geeigneten flüssigen Medien schließen Wasser, wässrige Alkohollösungen, niedrige aliphatische Alkohole, Toluol, Ethylenglycol, Dimethylacetamid, Formamid und Kombinationen davon ein. Das bevorzugte flüssige Medium ist Wasser. Wenn die kolloidalen Teilchen in Wasser dispergiert werden, werden die Teilchen durch die gemeinsamen elektrischen Ladungen auf der Oberfläche jedes Teilchens stabilisiert. Die gemeinsamen elektrischen Ladungen neigen dazu, eine Dispersion eher zu fördern, als eine Agglomeration, da ähnlich geladene Teilchen einander abstoßen, wobei eine Aggregation verhindert wird. Im Gegensatz dazu agglomerieren im Pulverzustand, wie in Quarzruß oder Kieselgel, nicht geladene kolloidale Teilchen, wobei Netzwerke gebildet werden, und stellen so keine gleichförmige Dispersion von Teilchen bereit, wenn sie mit den organischen Bestandteilen der Keramerszusammensetzungen kombiniert werden. Bevorzugte Keramere sind leicht von sonst ähnlichen Zusammensetzungen zu unterscheiden, die agglomerierte kolloidale anorganische Oxidteilchen umfassen. Wenn die von einem Sol abgeleiteten kolloidalen anorganischen Oxidteilchen in einem Keramer durch den gleichen Gewichtsanteil agglomerierte kolloidale anorganische Oxidteilchen ersetzt werden, ergibt sich ein benetztes Pulver.

[0041] In der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung geeignete Sole können mit auf dem Fachgebiet allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete Sole sind auch im Handel erhältlich. Zum Beispiel sind kolloidale Siliciumdioxide, die in wässrigen Lösungen als Sole dispergiert sind, unter dem Handelsnamen "NALCO" (Nalco Chemical Co., Oak Brook, Ill.) erhältlich. Beispiele schließen NALCO 2327, NALCO 1040, NALCO 1060, NALCO 1030, NALCO 1115 und dgl. ein.

[0042] Die erfindungsgemäßen kolloidalen anorganischen Oxidteilchen der vorliegenden Erfindung sind dadurch gekennzeichnet, dass sie negative Oberflächenladung aufweisen, die durch ein geeignetes Gegenkation ausgeglichen wird. Vorteilhafterweise sind die negativ geladenen Kolloide und das antistatische Mittel, das hier beschrieben ist, eine synergistische Kombination, die Keramerbeschichtungen mit ausgezeichneten antistatischen Fähigkeiten bereitstellt. Ohne Festlegen auf eine Theorie kann ein mögliches Grundprinzip zum Erklären der Synergie zwischen den negativ oberflächengeladenen Kolloiden und den Salzen von perfluorierten Anionen vorgeschlagen werden. In vielen vorher bekannten antistatischen Beschichtungen befinden sich Kanäle zum Ableiten von statischer Ladung hauptsächlich auf den Oberflächen solcher Beschichtungen. Im Gegensatz dazu wird angenommen, dass die negativ geladenen Kolloide und Salze von perfluorierten Anionen der vorliegenden Erfindung, die im Innenvolumen der Beschichtung verteilt sind, nicht nur Oberflächenkanäle, sondern auch innere Kanäle zum Ableiten von statischen Ladungen bereitstellen.

[0043] Im Allgemeinen wird eine negative Oberflächenladung bei Verwendung eines Sols mit geeignetem pH-Wert bereitgestellt. Zum Beispiel wird in jenen Ausführungsformen der Erfindung, in denen die kolloidalen anorganischen Oxidteilchen Siliciumdioxid oder Zinnoxid sind, abgeleitet von einem wässrigen Sol, eine negative Oberflächenladung sichergestellt, wenn das Sol einen größeren pH-Wert als 7, vorzugsweise größer als 8 und stärker bevorzugt größer als 9, aufweist.

[0044] Eine Reihe von Kationen kann im Sol verwendet werden, um die negativ oberflächengeladenen Kol-

loide auszugleichen. Beispiele solcher Kationen schließen Na^+ , K^+ , Li^+ , ein quaternäres Ammoniumkation, wie NR_4^+ , wobei jeder Rest R eine einwertige Einheit sein kann, aber vorzugsweise H oder CH_3 ist, Kombinationen davon und dgl. ein. Vorzugsweise ist jedoch das Kation quaternäres Ammonium, wie NH_4^+ , weil quaternäres Ammonium ein viel besserer elektrischer Leiter als die anderen aufgeführten Kationen ist. Die erhaltenen wasserfreien Keramierzusammensetzungen, die quaternäres Ammonium enthalten, neigen auch dazu, mit der Zeit stabiler als die andere Kationen enthaltenden Zusammensetzungen zu sein. Weiter stellen aus Zusammensetzungen, die ein quaternäres Ammonium als Gegenion für die Siliciumdioxidteilchen enthalten, hergestellte Beschichtungen im Wesentlichen besseren antistatischen Schutz bereit, verglichen mit Beschichtungen, die andere Kationen enthalten. In bevorzugten Ausführungsformen ist die Verbesserung in der Größenordnung eines Vielfachen. Weiter neigen Keramierzusammensetzungen, die quaternäres Ammonium und ein nicht wässriges Lösungsmittel enthalten, (die Herstellung solcher Zusammensetzungen wird nachstehend beschrieben) dazu, bessere optische Klarheit, d. h. höhere Lichtdurchlässigkeit, verglichen mit anderen Kationen, aufzuweisen. Um solche Vorteile zu erreichen, kann zum Beispiel NH_4^+ leicht durch bloße Zugabe von NH_4OH zum Sol bereitgestellt werden. Vorteilhafterweise dient NH_4OH nicht nur als Quelle von NH_4^+ , sondern auch dazu, ein Sol mit einem basischen pH-Wert bereitzustellen.

[0045] Die negativ geladenen, kolloidalen, anorganischen Oxidteilchen neigen dazu, sehr empfindlich gegenüber anderen Ladungen in der Keramierzusammensetzung zu sein. Wegen dieser Empfindlichkeit war es schwierig, irgendeine Art von ionischen antistatischen Mitteln zu identifizieren, die in Kombination mit den geladenen Kolloiden verwendet werden können, ohne dass ein Ausflocken der Kolloide bewirkt wird. Es wurde jedoch jetzt festgestellt, dass eine Oberflächenbehandlung der Kolloide und Verwendung eines antistatischen Mittels, das ein Salz von perfluorierten Anionen ist, in Kombination ein System bereitstellt, in dem das anionische antistatische Mittel unerwartet extrem verträglich mit den oberflächenbehandelten geladenen Kolloiden ist. Salze von perfluorierten Anionen können mit oberflächenbehandelten geladenen Kolloiden ohne Bewirken von Ausflocken verwendet werden, insbesondere wenn die perfluorierten Einheiten der Salze ausreichend kompakt sind, so dass die perfluorierten Einheiten der Salze im härtbaren Bindemittelbestandteil löslich sind. Im Gegensatz dazu kann, wenn die Perfluoreinheiten zu groß sind, dann ein Ausflocken auftreten und die Keramierzusammensetzung könnte als Ergebnis ihre gewünschten optischen und rheologischen Eigenschaften verlieren. Insbesondere könnten Eigenschaften optischer Klarheit und geringer Viskosität nachteilig beeinträchtigt werden. Ebenfalls kann sich ein öliger Film auf der Oberfläche der erhaltenen Beschichtung bilden.

[0046] Ohne Festlegen auf eine Theorie wird angenommen, dass eine Oberflächenbehandlung der kolloidalen anorganischen Oxidteilchen die Dispergierbarkeit der Teilchen in Keramierzusammensetzungen erhöht, da in der praktischen Wirkung die Oberflächenbehandlung die Teilchenoberflächen beschichtet, wobei die Oberflächen geschützt und sterische Masse (d. h. eine Abstandsschicht) um die Teilchen hinzugefügt wird. Die Oberflächenbehandlung macht es so schwieriger, dass das antistatische Mittel negativ mit den Teilchen wechselwirkt. Eine Oberflächenbehandlung bezieht im Allgemeinen die Umsetzung eines Sols, das kolloidale Teilchen enthält, mit einem Oberflächenbehandlungsmittel ein, so dass das Oberflächenbehandlungsmittel mit den Oberflächen der Teilchen wechselwirkt und an sie bindet. Das Verfahren wird insbesondere in den Beispielen nachstehend beschrieben und veranschaulicht.

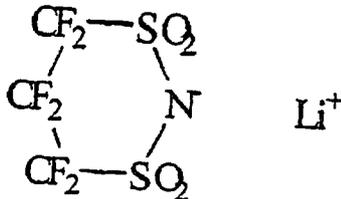
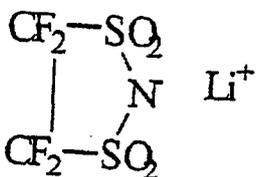
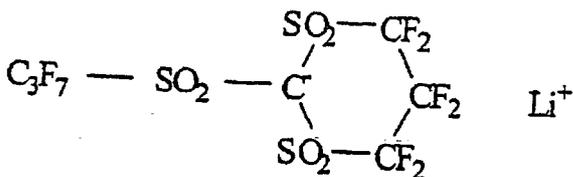
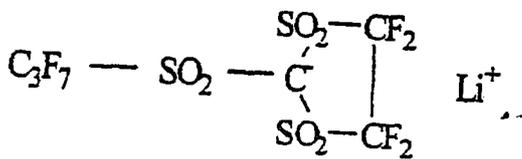
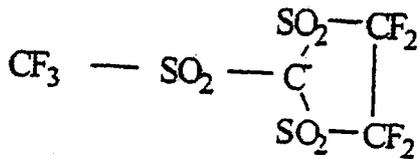
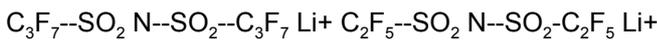
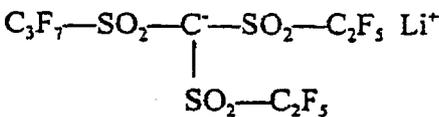
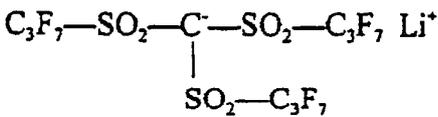
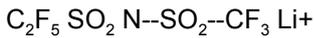
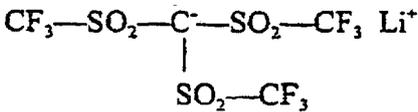
[0047] Jedes Oberflächenbehandlungsmittel, das zur Wechselwirkung mit den Oberflächen der kolloidalen anorganischen Oxidteilchen in der Lage ist, kann mit vorteilhaften Ergebnissen verwendet werden. Bevorzugte Oberflächenbehandlungsmittel sind hydrolysierbare organofunktionelle Silanverbindungen. Solche Verbindungen werden auch als "Silankupplungsmittel" bezeichnet. Beispiele der für diese Erfindung geeigneten Silankupplungsmittel schließen Acryloxyalkyltrimethoxysilan, Methacryloxyalkyltrimethoxysilan, (Meth)acryloxyalkyltriethoxysilan, (Meth)acryloxyalkyltrichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltrichlorsilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Glycidoxyalkyltrimethoxysilan, Glycidoxyalkyltriethoxysilan, Glycidoxyalkyltrichlorsilan, Perfluoralkyltrialkoxysilan, Perfluormethylalkyltrialkoxysilan, Perfluoralkyltrichlorsilan und Gemische davon ein.

[0048] Obwohl jedes Oberflächenbehandlungsmittel verwendet werden kann, ist bevorzugt dass die kolloidalen anorganischen Oxidteilchen mit einem Kupplungsmittel so oberflächenbehandelt werden, dass die Kolloide in den Ausführungsformen (meth)acrylatfunktionalisiert sind, in denen der härtbare Bindemittelbestandteil strahlungshärtbar ist. Vorteilhafterweise können die funktionalisierten Teilchen mit dem strahlungshärtbaren Bindemittelbestandteil copolymerisieren, wenn die Keramierzusammensetzung einer Härtungsdosierung von Strahlung, wie Wärme, sichtbares Licht, ultraviolettes Licht oder Elektronenstrahlung, ausgesetzt wird. Typischerweise sind im Fall von kolloidalen Siliciumdioxidteilchen die Siliciumdioxidteilchen durch Zugabe eines Silyl(meth)acrylats zu einem wässrigen Sol von kolloidalem Siliciumdioxid funktionalisiert. Beispiele der Herstellung von acrylatfunktionalisiertem kolloidalem Siliciumdioxid sind in den U.S.-Patenten Nr. 4,491,508, 4,455,205, 4,478,876, 4,486,504 und 5,258,225 beschrieben.

[0049] Im Allgemeinen umfasst das antistatische Mittel ein Salz eines perfluorierten Anions, das mindestens eine perfluorierte Einheit, wie eine Perfluoralkyl-, Perfluoralkoxy- und/oder Perfluoralkyleneinheit umfasst. Die

dungsgruppe, wie ein Sauerstoffatom oder eine Einfachbindung, ist; und jedes M⁺ unabhängig ausgewählt ist aus Na⁺, K⁺, Li⁺, quaternärem Ammonium, wie NH₄⁺, und Kombinationen davon. Vorzugsweise ist jeder Rest R_f CF₃- und jeder Rest R'_f -CF₂CF₂- oder -CF₂CF₂CF₂- und jedes M Li⁺. Eine Beschreibung der perfluorierten Sulfonyl enthaltenden Salze und ihrer Synthese ist in den U.S.-Patenten Nr. 4,505,997, 5,021,308, 5,072,040, 5,162,177 und 5,273,840 zu finden.

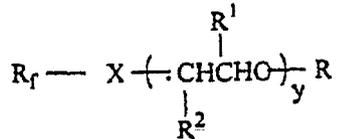
[0052] Spezielle Beispiele der Perfluoralkylsulfonate, Perfluoralkylsulfonylimide oder Perfluoralkylsulfonylmetheide, die Li⁺-Kationen enthalten, sind nachstehend veranschaulicht. Jedoch ist die vorliegende Erfindung nicht auf die folgenden Beispiele beschränkt: LiOSO₂CF₃ LiOSO₂CF₂CF₃ LiOSO₂CF₂CF₂CF₃ CF₃--SO₂ N--SO₂--CF₃ Li⁺



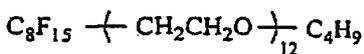
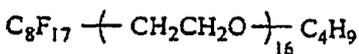
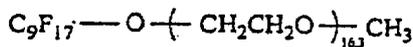
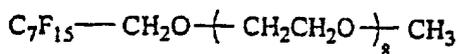
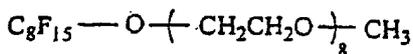
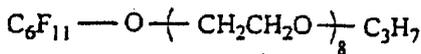
[0053] Die erfindungsgemäßen Keramierzusammensetzungen enthalten weiter ein nicht ionisches grenzflächenaktives Mittel. Bevorzugte nicht ionische grenzflächenaktive Mittel umfassen sowohl eine oberflächenaktive Einheit, die in dem härtbaren Bindemittelbestandteil unlöslich ist, als auch eine Polyalkylenoxideinheit. Im Allgemeinen enthält die Polyalkylenoxideinheit mehrere sich wiederholende Einheiten der Formel -(R⁵O)-, in der jedes -R⁵O- unabhängig eine zweiwertige Alkylenoxideinheit mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3, Kohlenstoffatomen ist. Beispiele solcher Einheiten schließen Methylenoxid, Ethylenoxid, Propylenoxid und Kombinationen davon ein. Vorzugsweise umfassen solche sich wiederholende Einheiten Ethylenoxid, -CH₂CH₂O-, als sich wiederholende Einheit, in sofern als eine Polyalkylenoxideinheit, einschließlich Ethyleneinheiten, ein extrem ef-

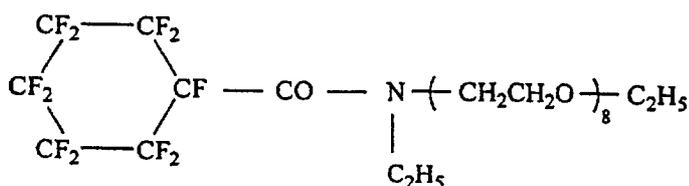
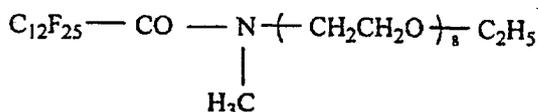
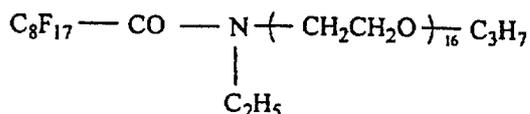
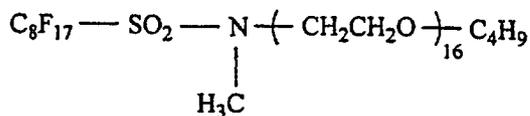
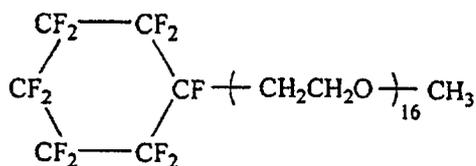
fektives Lösungsmittel für die Gegenkationen, insbesondere Li^+ , des perfluorierten Anions ist. Vorzugsweise schließt das nicht ionische grenzflächenaktive Mittel 6 bis 60 solche sich wiederholende Einheiten ein.

[0054] Die unlösliche Einheit des nicht ionischen grenzflächenaktiven Mittels kann jede Einheit sein, die ausreichend unlöslich im härtbaren Bindemittelbestandteil ist, so dass die Einheit dazu neigt, die Oberfläche des härtbaren Bindemittelbestandteils ausfindig zu machen. Veranschaulichende Beispiele solcher Einheiten schließen perfluorierte Einheiten mit einer ausreichenden Zahl an Kohlenstoffatomen, z. B. 5 oder mehr, so dass sie unlöslich im härtbaren Bindemittelbestandteil sind, eine Polysiloxaneinheit, eine Kohlenwasserstoffeinheit mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und Kombinationen davon ein. Beispiele der nicht ionischen grenzflächenaktiven Mittel, die ein Polyalkylenoxid und eine unlösliche perfluorierte Einheit (nicht ionisches grenzflächenaktives Mittel des Perfluortyps) enthalten, können durch folgende Formel wiedergegeben werden:

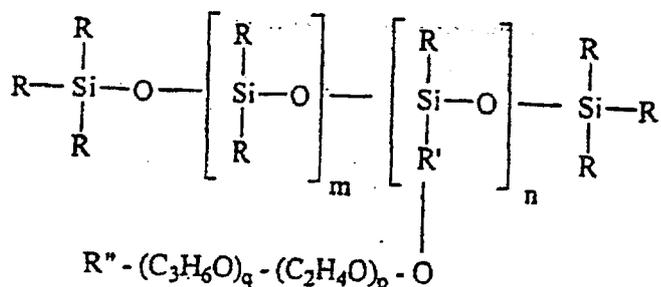


in der R_f eine perfluorierte Einheit, wie einen Perfluoralkylrest, einen Perfluoralkylenrest, einen Perfluorocycloalkylrest, einen Perfluoralkoxyrest und einen Perfluorocycloalkylenrest mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen einschließt, X kann jede zweiwertige Bindungsgruppe, wie -O-, $-\text{SO}_2\text{NR}^3-$, $-\text{CONR}^4-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ oder eine Einfachbindung sein; R, R^1 , R^2 , R^3 und R^4 sind unabhängig ein Wasserstoffatom oder ein Niederalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; und y ist eine Zahl von 6 bis 60, vorzugsweise 6 bis 30. Eine besonders bevorzugte Gruppe von nicht ionischen grenzflächenaktiven Mitteln des Perfluortyps ist die ZONYL-Gruppe der grenzflächenaktiven Mittel, erhältlich von E.I. duPont de Nemours and Company unter den Bezeichnungen "FSN", "FSO", "FSP" und "VR". Andere geeignete nicht ionische grenzflächenaktive Mittel des Perfluortyps sind





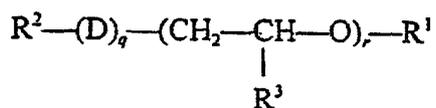
Geeignete nicht ionische grenzflächenaktive Mittel, die eine Polyalkylenoxideinheit und eine unlösliche Polysiloxaneinheit (nicht ionisches grenzflächenaktives Mittel des Polysiloxantyps) enthalten, können Verbindungen umfassen, in denen die Polysiloxaneinheit ein lineares Polysiloxangerüst mit Polyalkylenoxideinheiten (wie die vorstehend definierten Einheiten $\text{-R}^5\text{O-}$) umfassen, die am Polysiloxangerüst anhängend sind. Die Polyalkylenoxideinheiten sind vorzugsweise an das Polysiloxan durch Etherbindungen gebunden. Die Polyalkylenoxideinheit des nicht ionischen grenzflächenaktiven Mittels des Polysiloxantyps kann auch die Struktur $\text{-R}^5\text{O-}$, wie vorstehend definiert, aufweisen. Beispiele solcher nicht ionischer grenzflächenaktiver Mittel des Polysiloxantyps können durch die folgende Formel wiedergegeben werden:



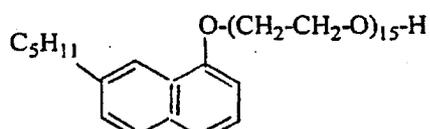
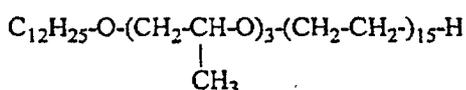
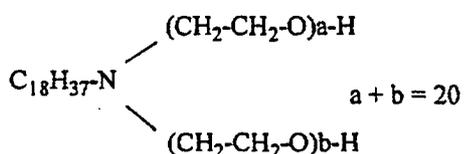
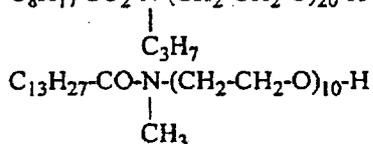
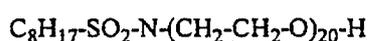
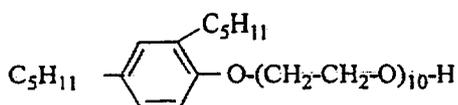
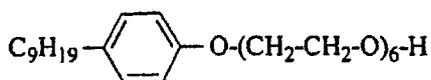
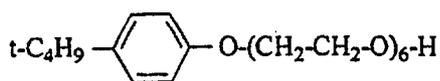
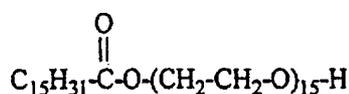
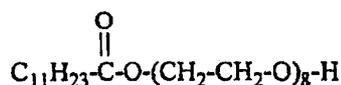
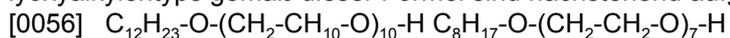
in der jeder Rest R unabhängig ein Niederalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R' eine Niederalkyleinheit mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R'' ein Wasserstoffatom oder eine Niederalkyleinheit mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, m eine ganze Zahl von 5 bis 100 ist, n eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, p eine ganze Zahl von 5 bis 50 ist und q eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist. Verbindungen dieser Art werden von Union Carbide Co. unter der Handelsbezeichnung SILWET vertrieben und schließen SILWET L-7605, SILWET L77 und SILWET L-7001 ein.

[0055] Eine andere Gruppe geeigneter nicht ionischer grenzflächenaktiver Mittel des Polyoxyethylentyps der

vorliegenden Erfindung kann durch die folgende Formel wiedergegeben werden:



in der R^2 einen Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest mit 6 bis 30 Ringatomen (wie eine Phenyl- oder Naphthylgruppe) oder eine Kombination davon darstellt, R^1 und R^3 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, D einen zweiwertigen Rest, wie $-O-$, $-S-$, $-COO-$, NR_4- , $-CO NR_4-$ oder $-SO_2-NR_4-$ darstellt, wobei jeder Rest R_4 unabhängig ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellen kann, q 0 oder 1 darstellt und r eine ganze Zahl von 2 bis 50 darstellt. Beispiele der nicht ionischen grenzflächenaktiven Mittel des Polyoxyalkylentyps gemäß dieser Formel sind nachstehend aufgeführt.



Zusätzlich zum härtbaren Bindemittelbestandteil, den oberflächenbehandelten anorganischen Oxidteilchen,

dem antistatischen Mittel und dem nicht ionischen grenzflächenaktiven Mittel kann die Keramierzusammensetzung weiter ein Lösungsmittel und andere gegebenenfalls vorhandene Zusätze enthalten. Zum Beispiel kann, falls gewünscht, die Zusammensetzung ein Lösungsmittel enthalten, um die Viskosität der Zusammensetzung zu verringern, um die Beschichtungseigenschaften zu verbessern. Der geeignete Viskositätsgrad hängt von verschiedenen Faktoren, wie der Beschichtungsdicke, dem Aufbringungsverfahren und der Art des Substratmaterials, auf das die Zusammensetzung aufgetragen wird, ab. Im Allgemeinen beträgt die Viskosität der Beschichtungsvorstufenzusammensetzung bei 25°C 1–200 Centipoise, vorzugsweise 3–75 Centipoise, stärker bevorzugt 4–50 Centipoise und am stärksten bevorzugt 5–20 Centipoise, gemessen unter Verwendung eines Brookfield-Viskosimeters mit einer Nr. 2 cv-Spindel bei einer Spindelgeschwindigkeit von 20 Upm. Im Allgemeinen wird ausreichend Lösungsmittel verwendet, so dass der Feststoffgehalt der Zusammensetzung 5–99%, vorzugsweise 10–70%, stärker bevorzugt 15–50% und am stärksten bevorzugt etwa 30 Gew.-% Feststoffe beträgt.

[0057] Das Lösungsmittel wird so gewählt, dass es mit den anderen Bestandteilen, die in der Zusammensetzung enthalten sind, verträglich ist. Wie in diesem Zusammenhang verwendet, bedeutet "verträglich", dass eine minimale Phasentrennung zwischen dem Lösungsmittel und den anderen Bestandteilen besteht. Zusätzlich sollte das Lösungsmittel so gewählt werden, dass das Lösungsmittel die Härtungseigenschaften der Zusammensetzung nicht nachteilig beeinträchtigt oder das Material des Substrats nicht angreift. Außerdem sollte das Lösungsmittel so gewählt werden, dass es geeignete Trocknungsgeschwindigkeit aufweist. Das heißt, das Lösungsmittel sollte nicht zu langsam trocknen, was das Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Substrats verlangsamen würde. Es sollte auch nicht zu schnell trocknen, was nachteilige Wirkungen, wie Pin holes oder Krater in der erhaltenen Beschichtung bewirken könnte. Das Lösungsmittel kann ein organisches Lösungsmittel, Wasser oder Kombinationen davon sein. Veranschaulichende Beispiele geeigneter Lösungsmittel schließen niedrige Alkohole, wie Ethanol, Methanol, Isopropylalkohol und n-Butanol; Ketone, wie Methylethylketon und Methylisobutylketon; Glycole; Glycolether und Kombinationen davon ein. Am stärksten bevorzugt ist das Lösungsmittel Isopropanol. Unter Verwendung des nachstehend beschriebenen Verfahrens zur Herstellung einer Keramierzusammensetzung kann das Lösungsmittel auch eine kleine Menge, z. B. etwa 2 Gew.-%, Wasser enthalten.

[0058] Die erfindungsgemäßen Keramierzusammensetzungen können auch ein Egalisiermittel enthalten, um das Fließen oder Benetzen der Zusammensetzung auf dem Substrat zu verbessern. Wenn die Zusammensetzung das Substrat nicht geeignet benetzt, kann das zu sichtbaren Mängeln (z. B. Pin holes und/oder Grate) in der Beschichtung führen. Beispiele der Egalisiermittel schließen Polysiloxane mit endständiger Alkylenoxidgruppe, wie die unter der Handelsbezeichnung "DOW 57" (ein Gemisch von Dimethyl-, Methyl- und (Polyethylenoxidacetat-endständigem) Siloxan) von Dow Corning, Midland, MI und grenzflächenaktive Mittel des Fluorchemikalientyps, wie die unter den Handelsbezeichnungen FC430, FC431 und FX313 von 3M, St. Paul, MN erhältlichen, ein, sind aber nicht darauf beschränkt. Die Beschichtungsvorstufenzusammensetzung kann eine Menge eines Egalisiermittels enthalten, die wirksam ist, das gewünschte Ergebnis zu verleihen. Vorzugsweise ist das Egalisiermittel in einer Menge von bis zu etwa 3 Gew.-% und stärker bevorzugt 0,5–1%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzungsfeststoffe, vorhanden. Es ist zu erkennen, dass Kombinationen der gewünschten Egalisiermittel falls gewünscht verwendet werden können.

[0059] Während der Herstellung einer abriebbeständigen Beschichtung des Typs, der einen radikalisch härtbaren Bindemittelbestandteil enthält, wird die beschichtete Zusammensetzung vorzugsweise einer Energiequelle, z. B. Wärme oder Strahlung, ausgesetzt, die das Härtungsverfahren der Keramerschichtung startet. Das Härtungsverfahren tritt typischerweise über einen Radikalmechanismus auf, der die Verwendung eines Radikalinitiators (hier einfach als Initiator bezeichnet, z. B. ein Photoinitiator oder ein thermischer Initiator) abhängig von der verwendeten Energiequelle, erfordern kann. Wenn die Energiequelle ein Elektronenstrahl ist, erzeugt der Elektronenstrahl Radikale, und es ist typischerweise kein Initiator erforderlich. Wenn die Energiequelle Wärme, ultraviolettes Licht oder sichtbares Licht ist, ist häufig ein Initiator erforderlich. Wenn der Initiator einer dieser Energiequellen ausgesetzt wird, erzeugt der Initiator freie Radikale, die dann die Polymerisation und Vernetzung starten.

[0060] Beispiele geeigneter thermischer Radikalinitiatoren schließen Peroxide, wie Benzoylperoxid, Azoverbindungen, Benzophenone und Chinone ein, sind aber nicht darauf beschränkt. Beispiele der Photoinitiatoren, die eine Radikalquelle bei Belichten mit sichtbarer Strahlung erzeugen, schließen Campherchinon/Alkylaminobenzoat-Gemische ein, sind aber nicht darauf beschränkt. Beispiele der Photoinitiatoren, die eine Radikalquelle bei Belichten mit ultraviolettem Licht erzeugen, schließen organische Peroxide, Azoverbindungen, Chinone, Benzophenone, Nitroverbindungen, Acrylhalogenide, Hydrazone, Mercaptoverbindungen, Pyryliumverbindungen, Triacrylimidazole, Bisimidazole, Chloralkyltriazine, Benzoin, Benzoinmethylether, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzoinisobutylether und Methylbenzoin, Diketone, wie Benzil und Diacetyl, Phenone, wie Acetophenon, 2,2,2-Tribrom-l-phenylethanon, 2,2-Diethoxyacetophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 2,2,2-Tribrom-l-(2-nitrophenyl)ethanon, Benzophenon, 4,4-Bis(dimethylamino)benzophenon und Acylphosphate ein, sind aber nicht darauf beschränkt. Beispiele der im Handel erhältlichen UV-Photoinitiatoren

schließen die unter den Handelsbezeichnungen "IRGACURE 184" (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), "IRGACURE 361" und "DAROCUR 1173" (2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on) von Ciba-Geigy erhältlichen ein. Typischerweise ist, falls verwendet, eine Menge des Initiators in der Keramierzusammensetzung enthalten, um den gewünschten Grad und die gewünschte Geschwindigkeit der Härtung zu bewirken. Vorzugsweise wird der Initiator in einer Menge von 0,1–10% und stärker bevorzugt 2–4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Keramierzusammensetzung ohne Lösungsmittel, verwendet. Es ist selbstverständlich, dass Kombinationen von unterschiedlichen Initiatoren falls gewünscht verwendet werden können.

[0061] Zusätzlich zum Initiator kann die erfindungsgemäße Keramierzusammensetzung einen Photosensibilisator enthalten. Der Photosensibilisator unterstützt die Bildung der Radikale, die die Härtung der Prepolymere starten, insbesondere in einer Luftatmosphäre. Geeignete Photosensibilisatoren schließen aromatische Ketone und tertiäre Amine ein, sind aber nicht darauf beschränkt. Geeignete aromatische Ketone schließen Benzophenon, Acetophenon, Benzil, Benzaldehyd und o-Chlorbenzaldehyd, Xanthon, Thioxanthon, 9,10-Anthraquinon und viele andere aromatische Ketone ein, sind aber nicht darauf beschränkt. Geeignete tertiäre Amine schließen Methyldiethanolamin, Ethyldiethanolamin, Triethanolamin, Phenylmethylethanolamin und Dimethylaminoethylbenzoat ein, sind aber nicht darauf beschränkt. Typischerweise ist, falls verwendet, eine Menge des Initiators in den Vorstufenzusammensetzungen enthalten, um den gewünschten Grad und die Geschwindigkeit der Härtung zu bewirken. Vorzugsweise beträgt die Menge des in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendeten Photosensibilisators 0,01–10%, stärker bevorzugt 0,05–5% und am stärksten bevorzugt 0,25–3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Keramierzusammensetzung ohne Lösungsmittel. Es ist selbstverständlich, dass Kombinationen von unterschiedlichen Photosensibilisatoren falls gewünscht verwendet werden können.

[0062] Von polymeren Materialien ist bekannt, dass sie sich durch eine Reihe von Mechanismen zersetzen. Übliche Zusätze, die das verhindern können, sind als Stabilisatoren, Absorptionsmittel und Antioxidationsmittel bekannt. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können einen oder mehrere der folgenden enthalten: UV-Stabilisator, UV-Absorptionsmittel, Ozonstabilisator und thermischer Stabilisator/Antioxidationsmittel.

[0063] Ein UV-Stabilisator und/oder UV-Absorptionsmittel verbessert die Witterungsbeständigkeit und verringert das "Vergilben" der abriebbeständigen Beschichtung mit der Zeit. Ein Beispiel eines UV-Stabilisators schließt den unter der Handelsbezeichnung "TINUVIN 292" (Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)sebacat) erhältlichen ein, und ein Beispiel eines UV-Absorptionsmittels schließt das unter der Handelsbezeichnung "TINUVIN 1130" (Hydroxyphenylbenzotriazol) erhältliche ein, die beide von Ciba-Geigy erhältlich sind. Die Zusammensetzung kann eine Menge eines von UV-Stabilisator und/oder UV-Absorptionsmittel enthalten, um das gewünschte Ergebnis zu verleihen. Vorzugsweise ist der UV-Stabilisator oder das -Absorptionsmittel in einer Menge von bis zu etwa 10 Gew.-% und stärker bevorzugt 1–5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Keramierzusammensetzung ohne Lösungsmittel, vorhanden. Es ist selbstverständlich, dass Kombinationen von unterschiedlichen UV-Stabilisatoren und Absorptionsmitteln falls gewünscht verwendet werden können.

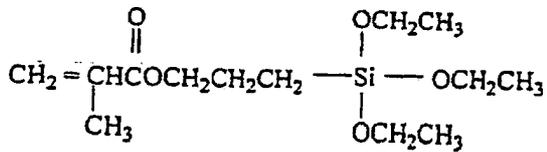
[0064] Ein Ozonstabilisator schützt vor Zersetzung, die sich aus der Reaktion mit Ozon ergibt. Beispiele der Ozonstabilisatoren schließen gehinderte Amine, wie die unter der Handelsbezeichnung "IRGANOX 1010" erhältlichen, erhältlich von Ciba-Geigy, und Phenoltriazin, im Handel von Aldrich erhältlich, ein. Die Keramierzusammensetzung kann eine Menge eines Ozonstabilisators enthalten, um das gewünschte Ergebnis zu verleihen. Vorzugsweise ist der Ozonstabilisator in einer Menge von bis zu etwa 1 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,1–1,0% und am stärksten bevorzugt 0,3–0,5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Keramierzusammensetzung ohne Lösungsmittel, vorhanden. Selbstverständlich können Kombinationen der verschiedenen Ozonstabilisatoren falls gewünscht verwendet werden.

[0065] Ein thermischer Stabilisator/Antioxidationsmittel verringert den Grad der Vergilbung als Ergebnis der Witterung. Beispiele solcher Materialien schließen niedrig schmelzende gehinderte Phenole und Triester ein, sind aber nicht darauf beschränkt. Spezielle Beispiele schließen 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, im Handel unter der Handelsbezeichnung "ULTRANOX 226" erhältlich, Antioxidationsmittel von Borg Warner Chemicals, Inc., Parkersburg, NY; Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydroxycinnamat, im Handel erhältlich unter der Handelsbezeichnung "ISONOX 132" Antioxidationsmittel (Schenectady Chemicals, Inc., Schenectady, NY) oder "Vanox 1320" Antioxidationsmittel (Vanderbild Co., Inc., Norwalk, CT) ein. Die Beschichtungsvorstufenzusammensetzung kann eine Menge des thermischen Stabilisators/Antioxidationsmittels enthalten, um das gewünschte Ergebnis zu verleihen. Vorzugsweise ist der thermische Stabilisator/das Antioxidationsmittel in einer Menge bis zu etwa 3 Gew.-% und stärker bevorzugt 0,5–1%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsvorstufenzusammensetzung ohne Lösungsmittel, vorhanden. Es ist selbstverständlich, dass Kombinationen unterschiedlicher thermischer Stabilisatoren/Antioxidationsmittel falls gewünscht verwendet werden können.

[0066] Gemäß einem Versuch zur Herstellung einer erfindungsgemäßen, antistatischen, auftragbaren Keramierzusammensetzung wird ein wässriges Sol von kolloidalen anorganischen Oxidteilchen, z. B. Siliciumdioxid, bereitgestellt. Das Sol sollte einen solchen pH-Wert aufweisen, dass die Teilchen eine negative Oberflächenladung aufweisen. Zum Beispiel, wenn die Teilchen Siliciumdioxid sind, sollte das Sol alkalisch mit einem

pH-Wert größer als 7, vorzugsweise größer als 8, stärker bevorzugt größer als 9, sein. Vorzugsweise enthält das Sol Ammoniumhydroxid oder dgl., so dass NH_4^+ als Gegenkation für Teilchen mit negativer Oberflächenladung zur Verfügung steht.

[0067] Ein geeignetes Oberflächenbehandlungsmittel wird dann in das Sol gemischt. Eine bevorzugte Gruppe von Kupplungsmitteln sind die Silyl(meth)acrylate, von denen folgendes Silankupplungsmittel ein veranschaulichendes Beispiel ist:



[0068] Diese Art von Kupplungsmittel reagiert mit den kolloidalen Teilchen, so dass die Einheit SiO_x an die Teilchen bindet, während eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung für die Copolymerisation mit dem härtbaren Bindemittelbestandteil in dem Ausmaß verfügbar bleibt, in dem der härtbare Bindemittelbestandteil strahlungshärtbare Materialien enthält. Typischerweise werden etwa 10 Gew.-Teile des Oberflächenbehandlungsmittels pro 100 Gew.-Teile der kolloidalen Teilchen verwendet.

[0069] Nachdem man das Oberflächenbehandlungsmittel mit den Teilchen reagieren lässt, wird der härtbare Bindemittelbestandteil, wie die radikalisch härtbaren Monomere, zur Zusammensetzung gegeben. Die Zusammensetzung wird dann erwärmt, um im Wesentlichen das gesamte Wasser zu entfernen. Zum Beispiel wurde festgestellt, dass Entfernen von etwa 98% des Wassers, wobei so etwa 2% Wasser in der Zusammensetzung verbleiben, geeignet ist. Wenn der härtbare Bindemittelbestandteil radikalisch härtbare Prepolymere umfasst, ist die erhaltene getrocknete Zusammensetzung eine klare Flüssigkeit. Sobald im Wesentlichen das gesamte Wasser entfernt ist, wird ein organisches Lösungsmittel des vorstehend beschriebenen Typs falls gewünscht in einer solchen Menge zugegeben, dass die Zusammensetzung etwa 50 Gew.-% bis etwa 90 Gew.-% Feststoffe enthält. Nach Zugabe des Lösungsmittel können das antistatische Mittel und das nicht ionische grenzflächenaktive Mittel zugegeben werden. Die vorstehend beschriebenen bevorzugten antistatischen Mittel und nicht ionischen grenzflächenaktiven Mittel sind in hohem Maße in der Zusammensetzung löslich und lösen sich sehr schnell. Nachdem diese Bestandteile gelöst sind, können Katalysator, Initiator, Farbstoffe und irgendwelche anderen gewünschten, gegebenenfalls vorhandenen Zusätze zugegeben werden.

[0070] Die erhaltene Zusammensetzung wird dann auf irgendein Substrat aufgetragen, bei dem die Verbesserung der Abriebbeständigkeit, Schlagfestigkeit, antistatischen Eigenschaften und Kombinationen davon erwünscht sind, während ebenfalls falls gewünscht optische Klarheit beibehalten wird. Beispiele solcher Substrate schließen jeden und alle wärmehärtenden oder thermoplastischen Artikel, wie Kameralinsen, Linsen von Brillen, Binokularlinsen, retroreflektierendes Flächengebilde, Kraftfahrzeugfenster, Gebäudefenster, Zugfenster, Bootfenster, Flugzeugfenster, Lampen und Rückleuchten von Fahrrädern, Displaygehäuse, Brillen, Schifshüllen, Markierungen auf Straßenbelag, Overhead-Projektoren, Türen von Schränken für Stereoanlagen, Abdeckungen von Stereoanlagen, Möbel, Kunststoff von Busstationen, Fernsehbildschirme, Computerbildschirme, Uhrenabdeckungen, Abdeckungen von Messinstrumenten, optische und magnet-optische Aufnahmedisken ein.

[0071] Jedes geeignete Beschichtungsverfahren kann zum Aufbringen der Zusammensetzung auf das Substrat, abhängig von der Art des Substrats, der Viskosität der Zusammensetzung und dgl., verwendet werden. Beispiele geeigneter Beschichtungsverfahren schließen Schleuderbeschichten, Gravurbeschichten, Fließbeschichten, Sprühbeschichten, Beschichten mit einer Bürste oder einer Walze, Siebdruck, Raketbeschichten, Gießlackieren, Gleitgießlackieren, Extrusion und Beschichten mit Quetschwalze ein. Typische Schutzbeschichtungen der vorliegenden Erfindung weisen eine Dicke im Bereich von 1 μm bis 100 μm , vorzugsweise 2 bis 50 μm , stärker bevorzugt 4 bis 9 μm , auf. Im Allgemeinen können Beschichtungen, die zu dünn sind, nicht ausreichende Abriebbeständigkeit und/oder Schlagfestigkeit aufweisen, und Filme, die zu dick sind, können dazu neigen, abhängig von der Art des Substrats, zu schwer zu sein. Ebenfalls können dickere Filme eine größere Neigung zum Brechen aufweisen.

[0072] Nach dem Beschichten wird das Lösungsmittel mit Wärme abgedampft. Wenn sie strahlungshärtbar ist, wird die aufgebrachte Zusammensetzung dann durch Strahlung mit einer geeigneten Form von Energie gehärtet, wie Wärmeenergie, sichtbares Licht, ultraviolettes Licht oder Elektronenstrahlung. Bestrahlung mit ultraviolettem Licht unter Umgebungsbedingungen ist gegenwärtig durch die relativ geringen Kosten und Geschwindigkeit dieses Härtingsverfahrens bevorzugt. Bestrahlen bewirkt, dass die strahlungshärtbaren Prepolymere und die funktionalisierten Siliciumdioxidteilchen miteinander vernetzen, wobei eine Beschichtung gebildet wird, die eine Polymermatrix mit Teilchen, das antistatische Mittel, das nicht ionische grenzflächenaktive Mittel und die gegebenenfalls vorhandenen Zusätze umfasst, die falls vorhanden in der Polymermatrix verteilt sind. Das erhaltene beschichtete Substrat wird dabei mit Abriebbeständigkeit, Schlagfestigkeit versehen und gegen statischen Ladungsaufbau geschützt.

[0073] Gemäß einem alternativen Verfahren zur Herstellung einer Keramerbeschichtung der vorliegenden Erfindung, in der die polymere Matrix ein teilweise hydrolysiertes organofunktionelles Silanharz ist, wird ein Überschöß der organofunktionellen Silanmonomere zu einem wässrigen Sol des vorstehend beschriebenen Typs gegeben. "Überschoß" bedeutet, dass ausreichend Silanmonomere zugegeben werden, um sowohl die Kolloide oberflächenzubehandeln, sowie die polymere Matrix zu bilden. Im Allgemeinen ist die Zugabe von 70 Gew.-Teilen Silanmonomeren pro 30 Gew.-Teilen Kolloiden geeignet. Das antistatische Mittel und das grenzflächenaktive Mittel werden ebenfalls wie vorstehend beschrieben zugegeben.

[0074] Im Allgemeinen beginnen die organofunktionellen Silanmonomere nach Zugabe zum wässrigen Sol zu vernetzen. Wenn das Sol nicht unmittelbar verwendet werden soll, kann die Lagerdauer bis zu etwa einem Monat durch Zugabe von Isopropylalkohol zur Zusammensetzung und dann Aufbewahrung der Zusammensetzung, gekühlt in Trockeneis, ausgedehnt werden. Im Allgemeinen ist die Zugabe von ausreichend Isopropylalkohol, so dass die erhaltene Zusammensetzung etwa 50 Gew.-% Isopropylalkohol enthält, geeignet. Wenn sie fertig zum Auftragen ist, kann die Zusammensetzung wie vorstehend beschrieben auf das gewünschte Substrat aufgetragen werden. Die Beschichtung wird dann erwärmt, um das Lösungsmittel abzdampfen und die Silanmonomere thermisch zu härten.

[0075] Die vorliegende Erfindung wird weiter in Bezug auf die folgenden Beispiele beschrieben. Die in den Beispielen verwendeten Testverfahren waren folgende:

Testverfahren I:

[0076] Test des spezifischen Oberflächenwiderstands

[0077] Dieser Test wurde gemäß dem Verfahren des ASTM Standards D-257 "D.C. Resistance or Conductance of Insulating Materials" durchgeführt. Die Folienproben wurden zu Proben mit 45 × 54 mm geschnitten und mindestens 3 Stunden bei 21 ± 1%, 30 ± 1% und 38 ± 1% RH (relativer Luftfeuchtigkeit) konditioniert, wobei die Umgebungstemperatur konstant auf 23 ± 1°C gehalten wurde. Der spezifische Oberflächenwiderstand (ρ_s) wurde unter diesen Bedingungen unter Verwendung eines ETS Modell 872 Wide Range Resistance Meter, versehen mit einer Sonde Modell 803B (Electro-Tech Systems, Inc., Glenside, Pa) gemessen. Diese Vorrichtung legt eine externe Spannung von 100 V entlang zwei konzentrischer Ringelektroden an und stellt ablesbare Werte des spezifischen Oberflächenwiderstands im empfohlenen Bereich von 10^3 bis 10^{12} Ohm/Quadrat bereit, wobei 6×10^{13} Ohm/Quadrat die durch die Vorrichtung nachweisbare oberste Grenze ist. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung werden Proben, die spezifische Oberflächenwiderstände gleich oder höher als 6×10^{13} Ohm/Quadrat zeigen, als nicht antistatisch betrachtet.

Testverfahren II:

[0078] Bestimmung der Zeit der Ableitung der statischen Ladung (CDT).

[0079] In diesem Test wurden die Ableitungseigenschaften von statischer Ladung von beschichteten und unbeschichteten Polyesterfolienproben gemessen. Die Folien wurden zu Proben mit 45 × 54 mm geschnitten und mindestens 3 Stunden bei 21 ± 1%, 30 ± 1% und 38 ± 1% relativer Luftfeuchtigkeit (RH) bei T = 23 ± 1°C konditioniert. Die CDT wurde gemäß Federal Test Method Standard 101B, Verfahren 4046, "Antistatic Properties of Materials" unter Verwendung einer ETS Modell 406 Testeinheit des statischen Abklingens (hergestellt von Electro-Tech Systems, Inc., Glenside, PA) gemessen. Diese Vorrichtung scheidet Ladung auf der Oberfläche des Films durch Koronaentladung mit hoher Spannung (5000 Volt) ab, und ein Feldmessgerät ermöglicht die Beobachtung der Abklingzeit der Oberflächenspannung von 5000 Volt bis 0 Volt. Je geringer die statischen Entladungszeiten sind, desto besser sind die antistatischen Eigenschaften des Films. Alle aufgeführten Werte der CDT (siehe Tabelle I) in dieser Erfindung sind Mittelwerte von mindestens 4 getrennten Bestimmungen. Die in Tabelle I als "unendlich" bezeichneten Werte geben an, dass das untersuchte Material nicht antistatisch ist, d. h. die untersuchte Probe weist eine anfängliche statische Ladung auf, die durch die Oberflächenleitung nicht entfernt werden kann. Diese anfängliche statische Ladung wird durch das Feldmessgerät der Testeinheit des statischen Abklingens nachgewiesen, sobald die Probe auf die Testelektroden gelegt wird, auch in Abwesenheit einer angelegten externen Spannung.

Testverfahren III:

[0080] Bestimmung der optischen Klarheit

[0081] Die relative optische Klarheit aller Proben in den folgenden Beispielen wurde durch Messen ihrer Trübung gemäß dem Verfahren von ASTM Standard D-1003-95 "Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics" bestimmt, wobei das im Abschnitt X2 "Alternative Haze (Short-cut) Procedure" empfohlene Verfahren durchgeführt wurde. In diesem abgekürzten Verfahren wurde die beobachtete Trübung einer Probe (d. h. der Prozentsatz an durchgelassenem Licht, das so gestreut wird, dass seine Rich-

tung mehr als ein festgelegter Winkel von der Richtung des einfallenden Strahls abweicht) bei 23°C unter Verwendung eines Trübungsmessgeräts Pacific Instruments Modell XL211 (Gardner Neotec Instrument Division, Silver Springs, MD), ausgestattet mit einer Integrationskugel, bestimmt. Je geringer der prozentuale Trübungswert ist, desto größer ist die optische Klarheit der betrachteten Probe. Im Zusammenhang mit der Erfindung werden Proben, die einen Prozentsatz der Trübung gleich oder geringer als 10 zeigen, als akzeptable optische Klarheit eingestuft.

Beispiel 1:

[0082] Das Beispiel bestimmt die typischen antistatischen Eigenschaften der reinen Polyesterfolie, die in den Beispielen der Erfindung als Beschichtungssubstrat verwendet wird.

[0083] Platten der reinen Polyesterfolie mit einer Dicke von 175 Mikrometer (erhalten von ICI America unter der Bezeichnung 505P) wurden unter Feuchtigkeit konditioniert und den vorstehenden Testverfahren I und II unterzogen. Wie in Tabelle I zu erkennen, überstieg der spezifische Oberflächenwiderstand dieser Proben 6×10^{13} Ohm/Quadrat (was die oberste Grenze des Instruments ist) bei allen Graden an Luftfeuchtigkeit; ihre Ableitungszeiten der Ladung waren unendlich, was zeigt, dass die reinen (nicht beschichteten) Platten der Polyesterfolie, die in den Beispielen der Erfindung verwendet wurden, nicht antistatisch sind. Wie in Tabelle I gezeigt, wurde der Prozentsatz der Trübung in den Plattenproben, bestimmt gemäß Verfahren III, mit 0,6 bestimmt, was ausgezeichnete optische Klarheit zeigt.

Beispiel 2:

[0084] Das Beispiel veranschaulicht die typische chemische Herstellung, Beschichtung und Härtung einer harten Keramerschichtung, die von einem alkalischen Siliciumdioxidsol abgeleitet ist.

[0085] In einem Rundkolben wurden 1195 g Nalco 2327 Siliciumdioxidsol (eine mit Ammoniumionen stabilisierte Dispersion) mit einem pH-Wert von 9,3 von kolloidalen Siliciumdioxidteilchen (40% Feststoffe) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 20 nm, erhältlich von Nalco Chemical Co., Chicago, IL, 118 g N,N-Dimethylacrylamid (Aldrich Chemical Co.), 120 g 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat-Kupplungsmittel (Aldrich) und 761 g Pentaerythritacrylat (Aldrich) gemischt. Der Rundkolben wurde dann an der Vakuumleitung eines Buchi R152 Rotationsverdampfers (Buchi Laboratory AG, Flanil, Schweiz) befestigt, wobei die Badtemperatur auf 55°C eingestellt wurde. Ein gekühltes Gemisch von 50% entionisiertem Wasser/50% Antifrieremittel (Texaco) wurde durch die Kühlschlangen zirkuliert. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei einem verringerten Druck von 25 Torr entfernt, bis die Destillationsgeschwindigkeit auf weniger als 5 Tropfen pro Minute verringert war (etwa 2 Stunden). Die erhaltene Substanz (1464 g) war eine klare flüssige Dispersion von acylierten Siliciumdioxidteilchen in einem Gemisch von N,N-Dimethylacrylamid und Pentaerythritacrylat-Monomeren (ein Keramer).

[0086] 4 Teile des vorstehenden Keramers wurden zu 21 Teilen Isopropanol und 0,14 Teilen Irgacure 184 Photoinitiator gegeben, wobei eine 16%ige klare, vernetzbare Keramerdispersion in Isopropanol gebildet wurde. Diese 16%ige Dispersion wurde auf Polyesterplatten aufgetragen. Unmittelbar nach dem Beschichten wurden die beschichteten Platten in einen Druckluftkonvektionsofen für 2,5 Minuten bei 67°C gelegt, um das Isopropanol abzdampfen. Als nächstes wurden die beschichteten Platten auf einen Förderriemen einer UV-Härtungsstation (Modell MC-6RQN, Fusion UV Curing Inc., Rockville, MD), ausgestattet mit einer Schmelz-"H"-Lampe, gelegt. Die erhaltenen gehärteten Beschichtungen auf den Polyesterplatten waren für das Auge perfekt klar. Der mittlere Prozentsatz der Trübung der beschichteten Platten, gemessen gemäß Testverfahren III, betrug 0,7%.

[0087] Proben der gehärteten Beschichtung wurden auf 21%, 30% und 38% relative Luftfeuchtigkeit konditioniert und ihr spezifischer Oberflächenwiderstand gemäß den Testverfahren I und II gemessen. Aus Tabelle I ist zu erkennen, dass die spezifischen Oberflächenwiderstände für dieses Beispiel 6×10^{13} Ohm/Quadrat bei allen drei Werten der Luftfeuchtigkeit überstiegen, während die Zeiten der Ladungsableitung in allen Fällen unendlich waren, was zeigt, dass die gehärtete Keramerschichtung nicht antistatisch ist.

Beispiel 3:

[0088] Das Beispiel veranschaulicht die Wirkung der Zugabe sowohl eines Polyalkylenoxids mit einer endständigen Siloxangruppe, eines nicht ionischen grenzflächenaktiven Mittels als auch eines perfluorierten Lithiumsalzes LiSO_3CF_3 auf die antistatischen Eigenschaften des gehärteten Keramers von Beispiel 2.

[0089] Zu 22,5 g der 16%igen Keramerdispersion von Beispiel 2 wurden unter kräftigem Rühren 0,6 g einer 16%igen Lösung von Lithiumtrifluormethansulfonat LiSO_3CF_3 (Aldrich) in Isopropanol und 0,3 g einer 16%igen Lösung von DOW CORNING 57 grenzflächenaktivem Mittel in Isopropanol gegeben (DOW CORNING 57 ist ein grenzflächenaktives Zusatzgemisch, das Polyethylenglycoldiacetat, Polyethylenglycolmonoallyletherace-

tat und Dimethyl-, (Methyl(polyethylenoxidacetatendständiges) Siloxan enthält). Die erhaltene Dispersion war etwas trüb, aber die Zugabe von 1,0 g entionisiertem Wasser machte die Dispersion kristallklar. Die geklärte Dispersion wurde auf Polyesterplatten genauso wie in Beispiel 2 aufgetragen und gehärtet. Der mittlere Prozentsatz der Trübung der beschichteten Platten betrug 1,4%. Wie in Tabelle I zu erkennen, nahm die mittlere Ladungsabklingzeit der Beschichtung nach dem erforderlichen Konditionieren an Luftfeuchtigkeit dramatisch auf 1,54 Sekunden bei 21% RH, 0,8 Sekunden bei 30% RH und 0,6 Sekunden bei 38% RH ab. Ähnlich nahmen die beobachteten spezifischen Oberflächenwiderstände signifikant auf 4×10^{11} Ohm/Quadrat bei 21% RH, $1,9 \times 10^{11}$ Ohm/Quadrat bei 30% RH und 6×10^{10} Ohm/Quadrat bei 38% RH ab.

Beispiel 4:

[0090] Das Beispiel veranschaulicht die Wirkung der Zugabe sowohl eines grenzflächenaktiven Mittels des Polyoxyalkylenoxidtyps mit endständiger Perfluorgruppe als auch eines perfluorierten Lithiumsalzes LiSO_3CF_3 auf die antistatischen Eigenschaften des gehärteten Keramers von Beispiel 2.

[0091] Zu 22,5 g der 16%igen Keramerdispersion von Beispiel 2 wurden unter kräftigem Rühren 0,6 g einer 16%igen Lösung von Lithiumtrifluormethansulfonat (LiSO_3CF_3) und 0,6 g einer 16%igen Lösung von ZONYL FSN grenzflächenaktivem Mittel des Fluortyps in Isopropanol (ZONYL FSN ist ein grenzflächenaktives Mittel des Polyethylenoxidtyps mit endständiger Fluorkohlenstoffgruppe, erhältlich von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin) gegeben. Die erhaltene Dispersion war etwas trüb, aber die Zugabe von 0,5 g entionisiertem Wasser machte die Dispersion kristallklar. Die geklärte Dispersion wurde auf Polyesterplatten genauso wie in Beispiel 2 aufgetragen und gehärtet. Der mittlere Prozentsatz der Trübung der beschichteten Platten betrug 1,3%. Wie in Tabelle I zu sehen, nahm die beobachtete Ladungsabklingzeit der Beschichtung nach dem erforderlichen Konditionieren an Luftfeuchtigkeit dramatisch auf 2,3 Sekunden bei 21% RH, 0,9 Sekunden bei 30% RH und 0,6 Sekunden bei 38% RH ab. Ähnlich nahmen die beobachteten spezifischen Oberflächenwiderstände wesentlich auf 7×10^{11} Ohm/Quadrat bei 21% RH, $2,0 \times 10^{11}$ Ohm/Quadrat bei 30% RH und 2×10^{10} Ohm/Quadrat bei 38% RH ab.

Beispiel 5:

[0092] Das Beispiel veranschaulicht die Wirkung der Zugabe sowohl eines grenzflächenaktiven Mittels des Polyalkylenoxidtyps mit endständiger Perfluorgruppe als auch eines perfluorierten Lithiumsalzes $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ auf die antistatischen Eigenschaften des gehärteten Keramers von Beispiel 2.

[0093] Zu 45 g der 16%igen Keramerdispersion von Beispiel 2 wurden unter kräftigem Rühren 2,5 g einer 16%igen Lösung von Lithiumdi(trifluormethansulfon)imid ($\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) und 2,5 g einer 16%igen Lösung von ZONYL FSN grenzflächenaktivem Mittel des Fluortyps in Isopropanol gegeben. Die erhaltene Dispersion war etwas trüb, aber die Zugabe von 1,0 g entionisiertem Wasser machte die Dispersion kristallklar. Die geklärte Dispersion wurde auf Polyesterplatten genauso wie in Beispiel 2 aufgetragen und gehärtet. Der mittlere Prozentsatz der Trübung der beschichteten Platten betrug 1,3%. Die beschichteten Platten wurden mindestens 3 Stunden bei 30% RH konditioniert und ihre Ladungsableitungszeit und spezifischer Oberflächenwiderstand wie in den Testverfahren I und II gemessen. Wie aus Tabelle I zu erkennen, nahm die mittlere Ladungsabklingzeit der Beschichtung dramatisch auf 0,36 Sekunden bei 30% RH ab, während der spezifische Oberflächenwiderstand wesentlich auf 3×10^{11} Ohm/Quadrat abnahm.

Beispiel 6:

[0094] Das Beispiel veranschaulicht die antistatischen Eigenschaften einer Keramerzusammensetzung, die etwa die halbe Menge an acyliertem Siliciumdioxid, bezogen auf die Zusammensetzung in Beispiel 3, enthält.

[0095] Im ersten Schritt wurde ein Gemisch, bestehend aus 10 Gew.-Teilen N,N-Dimethylacrylamid (NND-MA), 37 Teilen Pentaerythrittriacrylat und 2 Teilen Irgacure 184, hergestellt. 4 g dieses Gemisches wurden zu 21 g Isopropanol gegeben, wobei eine 16%ige vernetzbare Lösung (Verbindung A) erhalten wurde. Im zweiten Schritt wurden 22,5 g dieser 16%igen Lösung zu 0,3 g einer 16%igen Lösung von DOW CORNING 57 grenzflächenaktivem Mittel in Isopropanol und 0,7 g einer 16%igen Lösung von FC-122 in Isopropanol (Verbindung B) gegeben. In einem dritten Schritt wurden 11,25 g der Verbindung B zu 11,25 g der in Beispiel 3 hergestellten 16%igen Keramerdispersion gegeben. Die erhaltene 16%ige Keramerdispersion (Verbindung C) enthält etwa die Hälfte der relativen Menge an acyliertem Siliciumdioxid von der in Beispiel 3 hergestellten 16%ige Keramerdispersion.

[0096] Verbindung C wurde auf Polyesterplatten genauso wie in Beispiel 2 aufgetragen und gehärtet. Der mittlere Prozentsatz der Trübung der beschichteten Platten betrug 0,9%. Wie in Tabelle I zu erkennen, nahm die beobachtete Ladungsabklingzeit der Beschichtung nach dem erforderlichen Konditionieren an Luftfeuchtigkeit dramatisch auf 4,24 Sekunden bei 21% RH, 2,55 Sekunden bei 30% RH und 1,6 Sekunden bei 38% RH

ab. Ähnlich nahmen die beobachteten spezifischen Oberflächenwiderstände wesentlich auf 4×10^{11} Ohm/Quadrat bei 21% RH, 7×10^{11} Ohm/Quadrat bei 30% RH und 3×10^{11} Ohm/Quadrat bei 38% RH ab.

Beispiel 7:

[0097] Das Beispiel veranschaulicht die antistatischen Eigenschaften einer Keramerzusammensetzung, die etwa ein Drittel der relativen Menge an acryliertem Siliciumdioxid enthält von der in Beispiel 3.

[0098] Zu 9,2 Teilen der Verbindung B von Beispiel 5 wurden 5,6 Teile der 16%igen Keramerdispersion von Beispiel 3 gegeben. Die 16%ige Keramerdispersion (Verbindung D) enthält etwa ein Drittel der relativen Menge an acryliertem Siliciumdioxid in der in Beispiel 3 hergestellten 16%igen Keramerdispersion.

[0099] Verbindung D wurde auf Polyesterplatten genauso wie in Beispiel 2 aufgetragen und gehärtet. Der mittlere Prozentsatz der Trübung der beschichteten Polyesterplatten betrug 0,9%. Wie in Tabelle I zu sehen, nahmen mit beobachteten Ladungsabklingzeiten der Beschichtung nach dem erforderlichen Konditionieren an Luftfeuchtigkeit dramatisch auf 4,62 Sekunden bei 21% RH, 2,90 Sekunden bei 30% RH und 1,9 Sekunden bei 38% RH ab. Ähnlich nahmen die beobachteten spezifischen Oberflächenwiderstände signifikant auf 2×10^{12} Ohm/Quadrat bei 21% RH, 7×10^{11} Ohm/Quadrat bei 30% RH und 5×10^{11} Ohm/Quadrat bei 38% RH ab.

Beispiel 8:

[0100] Das Beispiel veranschaulicht die Wirkung der Zugabe eines grenzflächenaktiven Mittels des Polyalkylenoxidtyps allein auf die Antistatizität des gehärteten Keramers von Beispiel 2.

[0101] Zu 22,5 g der 16%igen Keramerdispersion von Beispiel 2 wurden unter kräftigem Rühren 0,6 g einer 16%igen Lösung von ZONYL FSN grenzflächenaktivem Mittel des Fluortyps in Isopropanol gegeben. Die erhaltene klare Dispersion wurde auf Polyesterplatten genauso wie in Beispiel 2 aufgetragen und gehärtet. Der mittlere Prozentsatz der Trübung der beschichteten Platten betrug 1,2. Wie in Tabelle I zu erkennen, war der beobachtete spezifische Oberflächenwiderstand der Beschichtung mit 6×10^{13} Ohm/Quadrat noch sehr hoch, während die Werte der statischen Abklingzeit bei allen drei Luftfeuchtigkeitswerten des Konditionierens, die bei dieser Untersuchung betrachtet wurden, unendlich blieben, was zeigt, dass, wenn das grenzflächenaktive Mittel allein zur Keramerzusammensetzung gegeben wird, keine beobachtbare Wirkung auf die statischen Eigenschaften des Keramers innerhalb des in der Untersuchung betrachteten Bereichs der relativen Luftfeuchtigkeit auftrat.

Beispiel 9:

[0102] Das Beispiel veranschaulicht die Wirkung des zugegebenen perfluorierten Lithiumsalzes LiSO_3CF_3 allein auf die antistatischen Eigenschaften des gehärteten Keramers von Beispiel 2.

[0103] Zu 22,5 g der 16%igen Keramerdispersion von Beispiel 2 wurden unter kräftigem Rühren 0,6 g einer 16%igen Lösung von Lithiumtrifluormethansulfonat in Isopropanol gegeben. Die erhaltene klare Dispersion wurde genauso wie in Beispiel 2 auf Polyesterplatten aufgetragen, gehärtet und an Luftfeuchtigkeit konditioniert. Der mittlere Prozentsatz der Trübung der beschichteten Polyesterplatten betrug 1,0%. Wie in Tabelle I zu erkennen, war der beobachtete spezifische Oberflächenwiderstand dieser gehärteten Zusammensetzung noch größer als 6×10^{13} Ohm/Quadrat, während die statischen Abklingzeiten unendlich blieben, was zeigt, dass das zugegebene perfluorierte Lithiumsalz allein vernachlässigbare Wirkung auf die statischen Eigenschaften des Keramers von Beispiel 2 hat.

Beispiel 10:

[0104] Das Beispiel veranschaulicht die typische chemische Herstellung, Beschichtung und Härtung einer zweiten harten Keramerbeschichtung, die von einem alkalischen Siliciumdioxidsol abgeleitet ist.

[0105] In einen Rundkolben wurden unter kräftigem Rühren 119 g Nalco 2327 Siliciumdioxidsol, 12 g 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat-Kupplungsmittel (DOW CORNING Z6030), 48 g 2-Hydroxyethylacrylat (Aldrich) und 48 g Pentaerythrittriäcrylat (Aldrich) gemischt. Wasser wurde unter Verwendung eines Buchi 121 Rotationsverdampfers (Buchi Laboratory AG, Flanil, Schweiz) bei einem Vakuumdruck von etwa 90 Torr und unter Einstellen der Temperatur des Wasserbads auf 55°C extrahiert. Die erhaltene wasserfreie Dispersion war kristallklar und fast wasserdünn. Als nächstes wurden 4 g dieser wasserfreien Dispersion zu 21 g Isopropylalkohol und 0,16 g Irgacure 184 Photoinitiator gegeben, wobei eine 16%ige Dispersion im Lösungsmittel erhalten wurde. Diese 16%ige Dispersion wurde genauso wie in Beispiel 2 auf Polyesterplatten aufgetragen und anschließend gehärtet. Die erhaltene gehärtete Beschichtung auf den Polyesterplatten war für das bloße Auge perfekt klar. Der beobachtete Prozentsatz der Trübung der beschichteten Platten betrug 1,2.

[0106] Proben der gehärteten Beschichtung wurden auf 21%, 30% und 38% relative Luftfeuchtigkeit konditi-

oniert und ihr spezifischer Oberflächenwiderstand gemäß den Testverfahren I und II gemessen. Aus Tabelle I ist zu erkennen, dass der spezifische Oberflächenwiderstand für dieses Beispiel höher als 6×10^{12} Ohm/Quadrat für alle drei Luftfeuchtigkeitswerte war, während die Ladungsableitungszeiten in allen Fällen unendlich waren, was zeigt, dass die gehärtete Keramerschicht nicht antistatisch ist.

Beispiel 11:

[0107] Das Beispiel veranschaulicht die Wirkung der Zugabe sowohl eines grenzflächenaktiven Mittels des Polyalkylenoxidtyps als auch eines perfluorierten Lithiumsalzes LiSO_3CF_3 auf die antistatischen Eigenschaften des gehärteten Keramers von Beispiel 10.

[0108] Zu 22,5 g der 16%igen Keramerdispersion von Beispiel 10 wurden unter kräftigem Rühren 0,6 g einer 16%igen Lösung von Lithiumtrifluormethansulfonat (LiSO_3CF_3) und 0,3 g einer 16%igen Lösung von OW CORNING 57 grenzflächenaktivem Zusatz gegeben. Die erhaltene Dispersion war kristallklar und wurde genauso wie in Beispiel 2 auf Polyesterplatten aufgetragen und gehärtet. Der mittlere Prozentsatz der Trübung des beschichteten Aufbaus betrug 1,4. Wie in Tabelle I zu erkennen, nahmen die beobachteten Ladungsabklingzeiten der Beschichtung nach dem erforderlichen Konditionieren bei Luftfeuchtigkeit auf 1,6 Sekunden bei 21% RH, 0,6 Sekunden bei 30% RH und 0,5 Sekunden bei 38% RH dramatisch ab. Ähnlich nahmen die beobachteten spezifischen Oberflächenwiderstände wesentlich auf 4×10^{11} Ohm/Quadrat bei 21% RH, $7,3 \times 10^{10}$ Ohm/Quadrat bei 30% RH und 5×10^{10} Ohm/Quadrat bei 38% RH ab.

Beispiel 12:

[0109] Das Beispiel veranschaulicht die antistatischen Eigenschaften eines von einem sauren Siliciumdioxid-sol abgeleiteten Keramers mit der gleichen organischen Phase wie in Beispiel 10.

[0110] In einem Glasrundkolben wurden 67,15 g NALCO 1042 Siliciumdioxidsol (ein saures Siliciumdioxidsol (34% Feststoffe) mit einem pH-Wert von 2,8 und einem mittleren Teilchendurchmesser von 20 nm, erhältlich von Nalco Chemical Co., Chicago, IL), 11,2 g 2-Hydroxyethylacrylat, 5,6 g 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat-Kupplungsmittel und 7,9 g Pentaerythrit gemischt. Wasser wurde unter Verwendung eines Buchi 121 Rotationsverdampfers wie in Beispiel 10 extrahiert. Die erhaltene wasserfreie Dispersion war kristallklar und fast wasserdünn. Als nächstes wurden 4 g dieser wasserfreien Dispersion zu 21 g Isopropylalkohol und 0,14 g Irgacure 184 Photoinitiator gegeben, wobei eine 16%ige Dispersion im Lösungsmittel erhalten wurde. Diese 16%ige Dispersion wurde genauso wie in Beispiel 2 auf Polyesterplatten aufgetragen und anschließend gehärtet. Die erhaltene gehärtete Beschichtung auf den Polyesterplatten war für das bloße Auge optisch klar. Der mittlere Prozentsatz der Trübung der beschichteten Platten betrug 1,2.

[0111] Proben der gehärteten Beschichtung wurden auf 21%, 30% und 38% relative Luftfeuchtigkeit konditioniert und ihr spezifischer Oberflächenwiderstand gemäß den Testverfahren I und II gemessen. Aus Tabelle I ist zu erkennen, dass die spezifischen Oberflächenwiderstände für dieses Beispiel höher als 6×10^{13} Ohm/Quadrat bei allen drei Luftfeuchtigkeitswerten waren, während die Ladungsableitungszeiten unendlich waren, was zeigt, dass die gehärtete Keramerschicht nicht antistatisch ist.

Beispiel 13:

[0112] Das Beispiel veranschaulicht die Wirkung der Zugabe sowohl eines grenzflächenaktiven Mittels des Polyalkylenoxidtyps als auch eines perfluorierten Lithiumsalzes LiSO_3CF_3 auf die antistatischen Eigenschaften des gehärteten Keramers von Beispiel 12.

[0113] Zu 22,5 g der 16%igen Keramerdispersion von Beispiel 12 wurden unter kräftigem Rühren 0,6 g einer 16%igen Lösung von Lithiumtrifluormethansulfonat (LiSO_3CF_3) und 0,3 g einer 16%igen Lösung von DOW CORNING 57 grenzflächenaktivem Zusatz gegeben. Die erhaltene Dispersion war etwas trüb, aber die Zugabe von 1 g entionisiertem Wasser machte die Dispersion kristallklar. Diese kristallklare Dispersion wurde genauso wie in Beispiel 2 auf Polyesterplatten aufgetragen und gehärtet. Der mittlere Prozentsatz des Trübungswerts der beschichteten Platten betrug 1,5.

[0114] Proben der gehärteten Beschichtung wurden bei 21%, 30% und 38% relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert und ihr spezifischer Oberflächenwiderstand gemäß den Testverfahren I und II gemessen. Überraschenderweise ist aus Tabelle I zu erkennen, dass trotz des Vorhandenseins von sowohl grenzflächenaktivem Mittel als auch Lithiumsalz in dieser Zusammensetzung in der gleichen Menge wie in Beispiel 10 sowohl die spezifischen Oberflächenwiderstände als auch die Ladungsableitungszeiten zu hoch waren, um das Keramer als antistatisch einzustufen. Bei 21% und 30% RH waren die Beschichtungen nicht antistatisch, während bei 38% RH der spezifische Oberflächenwiderstand 2×10^{13} Ohm/Quadrat (verglichen mit 5×10^{10} Ohm/Quadrat bei 38% RH für Beispiel 11) betrug. Zusätzlich waren die Ladungsableitungszeiten bei 21% und 30% RH für diese Beschichtung unendlich, während bei 38% RH die beobachtete Ladungsableitungszeit 14,6 Sekunden betrug

(verglichen mit 0,5 Sekunden für Beispiel 11).

Beispiel 14:

[0115] Das Beispiel veranschaulicht die typische chemische Herstellung, Beschichtung und Härtung einer harten Keramersbeschichtung, die von einem alkalischen Siliciumdioxidsol abgeleitet ist, der aber ein Oberflächenbehandlungsmittel fehlt.

[0116] In einem Rundkolben wurden 60 g Nalco 2327 alkalisches Siliciumdioxidsol und 47,6 g N,N-Dimethylacrylamid gemischt. Wasser wurde unter Verwendung eines Buchi Modell 121 Rotationsverdampfers, eingestellt auf eine Wasserbadtemperatur von 60°C und einen Vakuumgrad von 90 Torr, extrahiert. Wenn das gesamte Wasser extrahiert war, wurden 20,3 g Pentaerythrittriacyrylat in den Kolben gegeben, wobei eine kristallklare Dispersion erhalten wurde. Als nächstes wurden 4 g dieser Dispersion zu 21 g Isopropylalkohol und 0,16 g Irgacure Photoinitiator gegeben, wobei eine 16%ige Dispersion in Isopropanol erhalten wurde. Diese 16%ige Dispersion wurde genauso wie in Beispiel 2 auf Polyesterplatten aufgetragen und anschließend gehärtet. Die gehärteten Beschichtungen waren für das bloße Auge optisch klar. Der mittlere Prozentsatz der Trübung der beschichteten Platten betrug 1,2%.

[0117] Proben der gehärteten Beschichtung wurden auf 21%, 30% und 38% relativer Luftfeuchtigkeit 3 Stunden konditioniert. In allen drei Fällen waren die Ladungsableitungszeiten für die Beschichtungen unendlich und überstiegen die spezifischen Oberflächenwiderstände 6×10^{13} Ohm/Quadrat.

Beispiel 15:

[0118] Das Beispiel veranschaulicht die Wirkung der Zugabe sowohl eines grenzflächenaktiven Mittels des Polyalkylenoxidtyps als auch eines perfluorierten Lithiumsalzes LiSO_3CF_3 auf die Eigenschaften des gehärteten Keramers von Beispiel 14.

[0119] Zu 22,5 g der 16%igen Dispersion von Beispiel 14 wurden unter kräftigem Rühren 0,3 g einer 16%igen Lösung von DOW CORNING 57 grenzflächenaktivem Zusatz gegeben, als nächstes 0,6 g einer 16%igen Lösung von Lithiumtrifluormethansulfonat (LiSO_3CF_3) zugetropft. Die erhaltene Dispersion färbte sich milchig weiß und die Siliciumdioxidteilchen fielen aus der Dispersion in Form einer weißen Paste auf den Boden des Kolbens aus. Keine zugegebene Menge an entionisiertem Wasser bewirkte, dass das ausgefallene Siliciumdioxid wieder in der flüssigen Phase dispergiert. Beschichtungen dieser milchig weißen Dispersion auf der Polyesterfolie gemäß dem Verfahren von Beispiel 2 ergaben eine optisch nicht akzeptable trübe Beschichtung mit nicht hinnehmbarer rauher Textur. Der mittlere Prozentsatz der Trübung der beschichteten Platten betrug 16,2.

Beispiel 16:

[0120] Das Beispiel veranschaulicht die antistatischen Eigenschaften einer harten Keramersbeschichtung, die von einem alkalischen Siliciumdioxidsol abgeleitet ist und ein Kopplungsmittel mit endständiger Glycidoxygruppe umfasst.

[0121] In einem Glasrundkolben wurden 119 g Nalco 2327 Siliciumdioxidsol, 12 g 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Aldrich), 12 g N,N-Dimethylacrylamid und 76,1 g Pentaerythrittriacyrylat gemischt. Wasser wurde von diesem weißlichen Gemisch unter Verwendung eines Buchi Rotationsverdampfers bei einer Wasserbadtemperatur von 55°C extrahiert. Die Dispersion (restliche Flüssigkeit) wurde kristallklar, als das gesamte Wasser extrahiert war. Diese restliche Flüssigkeit wog 146 g. Eine 16 %ige Dispersion dieses Keramers in Isopropanol wurde durch Zugabe von 4 g dieser Dispersion zu 24 g Isopropanol und 0,14 g Irgacure 184 Photoinitiator hergestellt. Diese 16 %ige Dispersion wurde genauso wie in Beispiel 2 auf Polyesterplatten aufgetragen und anschließend gehärtet. Die erhaltene gehärtete Beschichtung auf den Polyesterplatten war für das bloße Auge optisch klar. Der mittlere Prozentsatz der Trübung der beschichteten Platten betrug 1,1.

[0122] Proben der gehärteten Beschichtung wurden auf 21%, 30% und 38% relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert und ihr spezifischer Oberflächenwiderstand gemäß den Testverfahren I und II gemessen. Es wurde festgestellt, dass alle drei Luftfeuchtigkeitswerte des spezifischen Oberflächenwiderstands 6×10^{13} Ohm/Quadrat überstiegen, was die Obergrenze der Messung des in dieser Untersuchung verwendeten Instruments war. Außerdem waren die beobachteten Ladungsableitungszeiten bei allen drei Luftfeuchtigkeitswerten unendlich. Die Beschichtung dieses Beispiels wurde daher als nicht antistatisch eingestuft.

Beispiel 17:

[0123] Das Beispiel veranschaulicht die antistatischen Eigenschaften der Beschichtung von Beispiel 16, wenn sowohl ein grenzflächenaktives Mittel des Polyalkylenoxidtyps als auch ein perfluoriertes Lithiumsalz

LiSO_3CF_3 zur Zusammensetzung gegeben werden.

[0124] Zu 22,5 g der 16%igen Keramerdispersion von Beispiel 15 wurden unter kräftigem Rühren 0,6 g einer 16%igen Lösung von Lithiumtrifluormethansulfonat (LiSO_3CF_3) und 0,3 g einer 16%igen Lösung von DOW CORNING 57 grenzflächenaktivem Zusatz gegeben. Die erhaltene kristallklare Dispersion wurde genauso wie in Beispiel 2 auf Polyesterplatten aufgetragen und beschichtet. Die erhaltene gehärtete Beschichtung auf den Polyesterplatten war für das bloße Auge optisch klar. Der mittlere Prozentsatz der Trübung der beschichteten Platten betrug 1,1.

[0125] Proben der gehärteten Beschichtung wurden auf 21%, 30% und 38% relative Luftfeuchtigkeit konditioniert und ihre antistatischen Eigenschaften gemäß den Testverfahren I und II gemessen. Aus Tabelle I ist zu erkennen, dass die beobachteten spezifischen Oberflächenwiderstände und Ladungsableitungszeiten bei allen drei Luftfeuchtigkeitswerten, verglichen mit den in Beispiel 16 beobachteten Werten, wesentlich abnahmen und tatsächlich fast gleich mit den in Beispiel 3 beobachteten Werten waren, was zeigt, dass das Vorhandensein eines Oberflächenbehandlungsmittels die antistatischen Eigenschaften einer gehärteten Keramerbeschichtung wesentlich beeinflusst.

[0126] Diese Beispiele veranschaulichen die Wirkung von zugegebenen herkömmlichen antistatischen Salzen auf die Eigenschaften von Keramerdispersionen:

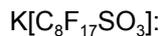
Beispiel 18



[0127] In einem Glaskolben wurden 12,3 g der 16%igen Keramerdispersion von Beispiel 2 mit 0,2 g Lithiumtetrafluoroborat LiBF_4 (ein antistatisches Salz, auf dem Stand der Technik verwendet, wie im U.S.-Patent Nr. 4,582,781) gemischt. Es wurde festgestellt, dass das LiBF_4 -Pulver unmittelbar auf den Boden des Kolbens ausfiel und undefiniert unlöslich in der Keramerdispersion blieb. Die Zugabe von 2 g entionisiertem Wasser zu diesem inhomogenen Gemisch bewirkte nicht, dass sich das Salz löste. 24 Stunden nach der Salzzugabe wurde die flüssige Phase dieses inhomogenen Gemisches durch ein Whatman Nr. 54 Filterpapier filtriert und auf Polyesterplatten unter Durchführen des Verfahrens von Beispiel 2 aufgetragen und gehärtet. Die gehärtete Beschichtung schien für das bloße Auge optisch klar zu sein. Der mittlere Prozentsatz der Trübung der beschichteten Platten betrug 1,7%.

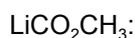
[0128] Proben der gehärteten Beschichtung wurden bei 21%, 30% und 38% relative Luftfeuchtigkeit konditioniert und ihr spezifischer Oberflächenwiderstand gemäß den Testverfahren I und II gemessen. Es wurde festgestellt, dass bei allen drei Luftfeuchtigkeitswerten der spezifische Oberflächenwiderstand 6×10^{13} Ohm/Quadrat überstieg, was die Obergrenze des für diese Untersuchung verwendeten Messinstruments ist. Außerdem waren die Ladungsableitungszeiten bei allen drei Luftfeuchtigkeitswerten unendlich. Die Beschichtung dieses Beispiels wurde daher nicht als antistatisch eingestuft.

Beispiel 19



[0129] In einem Glaskolben wurden 13,7 g der 16%igen Keramerdispersion von Beispiel 2 mit 0,33 g perfluoriertem Kaliumoctylsulfonat $\text{K}[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3]$ (erhältlich unter dem Handelsnamen FC95 von 3M, St. Paul, MN) gemischt. Nach Zugabe dieses Salzes wurde die vorher klare Keramerdispersion weiß und das Siliciumdioxid fiel aus der Dispersion aus, wobei ein pastenartiger weißlicher Rückstand am Boden des Kolbens gebildet wurde. Die Zugabe von entionisiertem Wasser zu diesem inhomogenen Gemisch bewirkte nicht, dass sich das ausgefallene Siliciumdioxid wieder in der milchig weißen flüssigen Phase dispergierte. In diesem Experiment wurde gefolgert, dass $\text{K}[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3]$ (ein antistatisches Salz, verwendet auf dem Stand der Technik, wie U.S.-Patent Nr. 4,582,781) kein geeigneter antistatischer Zusatz für die erfindungsgemäße Keramerdispersion ist, da der Verlust seiner chemischen Stabilität bewirkt wurde.

Beispiel 20



[0130] In einem Glaskolben wurden 13,5 g der 16%igen Keramerdispersion von Beispiel 2 und 0,25 g Lithiumacetat (Aldrich) und 2 g entionisiertes Wasser gemischt. Nach einem Zeitraum von 48 Stunden löste sich das Lithiumacetatpulver vollständig in der Keramerdispersion, die optisch klar blieb. Teilmengen dieser Dispersion wurden auf Polyesterplatten unter Verwendung eines #9 Myer-Stabs, wie im Beschichtungsverfahren von Beispiel 2 beschrieben, aufgetragen. Jedoch, wenn die nassen Beschichtungen im Druckluftofen bei 60°C ge-

trocknet wurden, bildete sich ein weißer Niederschlag in der Beschichtung und ergab ein nicht hinnehmbares granulares Muster auf dem Polyestersubstrat, was ein Hinweis für Ausflocken des Siliciumdioxids ist. Es wurde in diesem Experiment gefolgert, dass Lithiumacetat kein geeigneter antistatischer Zusatz für die erfindungsgemäße Keramierzusammensetzung ist.

Beispiel 21



[0131] In einen Glaskolben, der 22,5 g der 16%igen Keramerdispersion von Beispiel 2 enthielt, wurden 0,6 g einer 16%igen Lösung von Natriumlaurylsulfatsalz in entionisiertem Wasser getropft. Die Zugabe des wässrigen Natriumlaurylsulfatsalzes bewirkte jedoch ein sofortiges Ausflocken des Siliciumdioxids und seine Ausfällung am Boden des aufbewahrenden Kolbens, wo es eine schwer zu bearbeitende Paste bildete. Ein anschließendes Auftragen dieses inhomogenen Gemisches auf Polyester ergab einen weißlichen inhomogenen Film. Es wurde in diesem Experiment gefolgert, dass Natriumlaurylsulfat kein geeigneter antistatischer Zusatz für die erfindungsgemäße Keramierzusammensetzung ist.

Beispiel 22

[0132] Das Beispiel veranschaulicht die antistatischen Eigenschaften des Keramers, wobei die härtbare organische Phase von einem organofunktionellen Silanmonomer abgeleitet ist.

[0133] In einen Glaskolben, der 25 g Nalco 2327 Siliciumdioxidsol enthält, wurden unter kräftigem Rühren 21 g Methyltriethoxysilan (Aldrich) getropft. Das Gemisch wurde vollständig homogen und transparent nach 48 Stunden Mischen bei 23°C. Zu dieser homogenen Dispersion wurden 0,5 g $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ und 0,8 g einer 50%igen Lösung von ZONYL FSN grenzflächenaktivem Mittel in Isopropanol gegeben. Das erhaltene Gemisch blieb perfekt klar. Als nächstes wurden Proben dieses Gemisch auf Polyesterplatten unter Verwendung eines #9 Myer-Stabs aufgetragen und die beschichteten Platten in einen Druckluftofen bei 99°C für 20 Minuten gelegt. Die erhaltene harte Beschichtung war transparent, wobei 1,1% Trübung bei 23°C bestimmt wurde. Die harten beschichteten Platten wurden 3 Stunden bei 30% und 38% relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert und ihre antistatische Eigenschaft wie in den Testverfahren I und II gemessen. Wie in Tabelle I gezeigt, zeigten die Beschichtungen ausgezeichneten spezifischen Oberflächenwiderstand und Ladungsableitungszeiten unter beiden Bedingungen.

Tabelle I

Beispiel	$\rho_s (\Omega/\text{cm}^2)$			CDT(sec.)			Trübung (%)	Anmerkung
	21%	30%	38%	21%	30%	38%		
1	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	0,3	reines PET
2	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	0,7	Kontrolle
3	4×10^{11}	$1,9 \times 10^{11}$	6×10^{10}	1,54	0,8	0,6	1,4	Erfindung
4	7×10^{11}	2×10^{11}	2×10^{10}	2,3	0,9	0,6	1,3	Erfindung
5	-	3×10^{11}	$1,8 \times 10^{10}$ *	-	0,4	0,2*	1,3	Erfindung
6	4×10^{11}	7×10^{11}	3×10^{11}	4,24	2,55	1,6	0,9	Erfindung
7	2×10^{12}	7×10^{11}	5×10^{11}	4,62	2,90	1,9	0,9	Erfindung
8	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	1,2	Kontrolle
9	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	1,0	Kontrolle
10	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	1,2	Kontrolle
11	4×10^{11}	$7,3 \times 10^{10}$	$5,0 \times 10^{10}$	1,6	0,6	0,5	1,4	Erfindung
12	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	1,2	Kontrolle
13	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	2×10^{13}	∞	∞	14,6	1,5	Kontrolle
14	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	1,2	Kontrolle
15	N/A**	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	16,2	Kontrolle
16	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	1,1	Kontrolle
17	$5,8 \times 10^{11}$	$1,9 \times 10^{11}$	6×10^{10}	1,54	0,8	0,6	1,1	Erfindung
18	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	1,7	Kontrolle
19	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	Kontrolle
20	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	Kontrolle
21	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	Kontrolle
22	-	6×10^{11}	4×10^{11}	-	2,6	1,8	1,1	Erfindung

* Ablesungen bei 51 % RH und 23°C vorgenommen.

** N/A (Nicht auftragbar) bezieht sich auf experimentelle Beispiele, bei denen die Zugabe des antistatischen Salzes und/oder grenzflächenaktiven Mittels zum Ausflocken und Ausfällen der Siliciumdioxidteilchen aus der vorher stabilen Dispersion führte.

Patentansprüche

1. Gehärtete antistatische Keramerbeschichtung, umfassend:

- eine polymere Matrix;
- eine Mehrzahl oberflächenbehandelter, kolloidaler, anorganischer Oxidteilchen, die in der Matrix verteilt sind, wobei die kolloidalen, anorganischen Oxidteilchen eine negative Oberflächenladung aufweisen, die durch ein geeignetes Gegenkation ausgeglichen ist;
- eine antistatische Menge eines antistatischen Mittels, das in der polymeren Matrix dispergiert ist, wobei das antistatische Mittel ein Salz eines perfluorierten Anions umfasst, umfassend: mindestens eine perfluorierte Einheit, wobei jede perfluorierte Einheit des perfluorierten Anions nicht mehr als 1 bis 4 Kohlenstoffatome umfasst; und ein Gegenkation; und
- ein nicht ionisches grenzflächenaktives Mittel in einer Menge, die wirksam ist, um die perfluorierte Einheit zu beeinflussen, an eine Oberfläche der polymeren Matrix zu wandern.

2. Antistatische Beschichtung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung 100 Gew.-Teile der polymeren Matrix, 10 bis 50 Gew.-Teile der oberflächenbehandelten, kolloidalen, anorganischen Oxidteilchen, 0,1 bis

10 Gew.-Teile des antistatischen Mittels und 0,1 bis 10 Gew.-Teile des nicht ionischen grenzflächenaktiven Mittels umfasst.

3. Antistatische Beschichtung nach Anspruch 2, wobei die oberflächenbehandelten, kolloidalen, anorganischen Oxidteilchen oberflächenbehandeltes, kolloidales Siliciumdioxid umfassen.

4. Antistatische Beschichtung nach Anspruch 2, wobei das Gegenkation der kolloidalen, anorganischen Oxidteilchen ein quaternäres Ammoniumkation ist.

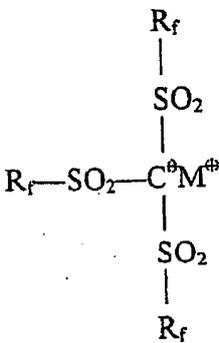
5. Antistatische Beschichtung nach Anspruch 2, wobei die polymere Matrix von einem härtbaren Bindemittelbestandteil abgeleitet ist, der eine Mehrzahl radikalisch härtbare Monomere mit einer mittleren radikalisch härtbaren Funktionalität im Bereich von 1,5 bis 3 umfasst.

6. Antistatische Beschichtung nach Anspruch 2, wobei die polymere Matrix von einem härtbaren Bindemittelbestandteil abgeleitet ist, der ein oder mehrere organofunktionelle Silanmonomere umfasst.

7. Antistatische Beschichtung nach Anspruch 5, wobei die Mehrzahl radikalisch härtbarer Monomere ein N,N-disubstituiertes (Meth)acrylamidmonomer und mindestens ein multifunktionelles (Meth)acrylatmonomer umfassen.

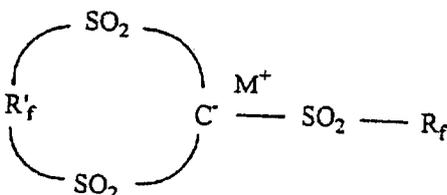
8. Antistatische Beschichtung nach Anspruch 5, wobei die kolloidalen, anorganischen Oxidteilchen mit einem Kupplungsmittel oberflächenbehandelt sind, das eine erste Einheit, die mit den kolloidalen anorganischen Oxidteilchen reaktiv ist, und eine zweite strahlungshärtbare Einheit, die mit den radikalisch härtbaren Monomeren copolymerisierbar ist, umfasst.

9. Antistatische Beschichtung nach Anspruch 2, wobei das perfluorierte Anion die Formel R_f-X-SO_2 aufweist, in der R_f ein perfluorierter Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und wobei X eine Einfachbindung oder ein Sauerstoffatom ist. 10: Antistatische Beschichtung nach Anspruch 2, wobei das antistatische Mittel ein Methidsalz der Formel:



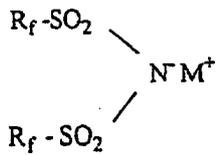
ist, in der jeder Rest R_f unabhängig eine perfluorierte Einheit mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist; und M^+ aus Na^+ , Li^+ , quaternärem Ammonium, K^+ und Kombinationen davon ausgewählt ist.

10. Antistatische Beschichtung nach Anspruch 2, wobei das antistatische Mittel ein Methidsalz der Formel:



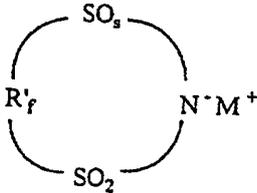
ist, in der R_f eine einwertige perfluorierte Einheit mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist; R'_f eine zweiwertige perfluorierte Einheit ist; und M^+ aus Na^+ , Li^+ , quaternärem Ammonium, K^+ und Kombinationen davon ausgewählt ist.

11. Antistatische Beschichtung nach Anspruch 2, wobei das antistatische Mittel ein



ist, in der jeder Rest R_f unabhängig eine Perfluoreinheit mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist; und M^+ aus Na^+ , Li^+ , quaternärem Ammonium, K^+ und Kombinationen davon ausgewählt ist.

12. Antistatische Beschichtung nach Anspruch 2, wobei das antistatische Mittel ein



ist, in der R'_f eine zweiwertige perfluorierte Einheit mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist; und M^+ aus Na^+ , Li^+ , quaternärem Ammonium, K^+ und Kombinationen davon ausgewählt ist. Imidsalz der Formel Methidsalz der Formel

13. Strahlungshärtbare, auftragbare, antistatische Keramierzusammensetzung, umfassend:

- einen härtbaren Bindemittelbestandteil;
- eine Mehrzahl oberflächenbehandelter, kolloidaler, anorganischer Oxidteilchen mit einer negativen Oberflächenladung, die durch ein geeignetes Gegenkation ausgeglichen ist;
- eine antistatische Menge eines antistatischen Mittels, das in der polymeren Matrix dispergiert ist, wobei das antistatische Mittel ein Salz eines perfluorierten Anions umfasst, umfassend mindestens eine perfluorierte Einheit, wobei jede perfluorierte Einheit des perfluorierten Anions nicht mehr als 1 bis 4 Kohlenstoffatome umfasst; und ein Gegenkation; und
- ein nicht ionisches grenzflächenaktives Mittel in einer Menge, die wirksam ist, um die perfluorierte Einheit zu beeinflussen, an eine Oberfläche der Zusammensetzung zu wandern.

14. Verfahren zum Bereitstellen eines polymeren Substrats mit einer schützenden, antistatischen Keramerschicht, umfassend die Schritte:

- Auftragen eines Gemisches auf das polymere Substrat, wobei das Gemisch eine auftragbare Keramierzusammensetzung ist, umfassend
 - eine Mehrzahl oberflächenbehandelter, kolloidaler, anorganischer Oxidteilchen mit einer negativen Oberflächenladung, die durch ein geeignetes Gegenkation ausgeglichen ist,
 - einen härtbaren Bindemittelbestandteil,
 - ein Salz eines perfluorierten Anions, umfassend mindestens eine perfluorierte Einheit, wobei jede perfluorierte Einheit des perfluorierten Anions nicht mehr als 1 bis 4 Kohlenstoffatome umfasst, und ein Gegenkation; und
 - ein nichtionisches grenzflächenaktives Mittel in einer Menge, die wirksam ist, um die perfluorierte Einheit zu beeinflussen, in Richtung einer Oberfläche des Gemisches zu wandern; und
- Härten des Bindemittelbestandteils.

15. Verbundstruktur, umfassend (a) ein polymeres Substrat mit einer beschichtbaren Oberfläche;

- eine antistatische Keramerschicht, die auf der beschichtbaren Oberfläche bereitgestellt ist, wobei die Beschichtung umfasst
 - eine polymere Matrix;
 - eine Mehrzahl oberflächenbehandelter, kolloidaler, anorganischer Oxidteilchen, die in der Matrix verteilt sind, wobei die kolloidalen, anorganischen Oxidteilchen eine negative Oberflächenladung aufweisen, die durch ein geeignetes Gegenkation ausgeglichen ist;
 - eine antistatische Menge eines antistatischen Mittels, das in der polymeren Matrix dispergiert ist, wobei das antistatische Mittel ein Salz eines perfluorierten Anions umfasst, umfassend mindestens eine perfluorierte Einheit, wobei jede perfluorierte Einheit des perfluorierten Anions nicht mehr als 1 bis 4 Kohlenstoffatome umfasst; und ein Gegenkation; und
 - ein nicht ionisches grenzflächenaktives Mittel in einer Menge, die wirksam ist, um die perfluorierte Einheit

DE 698 12 631 T2 2004.01.29

zu beeinflussen, an eine Oberfläche der polymeren Matrix zu wandern.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen