



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 61 285 A1** 2004.07.15

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 61 285.4**
(22) Anmeldetag: **27.12.2002**
(43) Offenlegungstag: **15.07.2004**

(51) Int Cl.: **C09D 5/00**
C09K 3/18, C09D 183/06, B05D 5/00,
B05D 1/36

(71) Anmelder:
SusTech GmbH & Co. KG, 64287 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:
Bedford, Oliver, 64372 Ober-Ramstadt, DE;
Jaumann, Manfred, 89077 Ulm, DE; Kraus,
Michael, Chur, CH; Gödel, Werner, 89081 Ulm, DE;
Möller, Martin, 52070 Aachen, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von ultrahydrophoben Oberflächen auf Substraten**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ultrahydrophoben Oberflächen auf Substraten, umfassend:

- i) Aufbringen einer ersten flüssigen, nicht-wässrigen Zusammensetzung, die wenigstens ein, bei Raumtemperatur flüssiges Poly(alkoxy(halb)metalloxan) H und wenigstens ein feinteiliges Material M in einer Menge von wenigstens 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von H enthält, auf wenigstens eine Oberfläche des Substrats,
- ii) Aufbringen einer zweiten flüssigen Zusammensetzung, die wenigstens eine fluororganische Substanz mit (Per)fluoralkylgruppen enthält, auf die in Schritt i) erhaltene Beschichtung.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ultrahydrophoben Oberflächen auf Substraten sowie Gegenstände, die eine ultrahydrophobe Oberfläche aufweisen.

Stand der Technik

[0002] Konventionelle Oberflächen werden in der Regel von Flüssigkeiten, insbesondere von Wasser benetzt. Der Grad der Benetzung ist ein Wechselspiel zwischen den Kohäsionskräften in der Flüssigkeit und den Adhäsionskräften zwischen der Flüssigkeit und der Oberfläche. Als Maß für die Benetzbarkeit einer Oberfläche durch eine Flüssigkeit wird häufig der Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf dieser Oberfläche herangezogen (siehe Barthlott et al., *Biologie in unserer Zeit*, 28, Nr. 5, S. 314-322; K. Henning, *SÖFW-Journal*, Chemische Spezialitäten 127 (2001), S. 96-107).

[0003] Charakteristisch für ultrahydrophobe Oberflächen ist ein sehr hoher Kontaktwinkel, der in der Regel wenigstens 130° und insbesondere wenigstens 150° beträgt. Charakteristisch ist weiterhin das leichte Abrollen von Flüssigkeitstropfen, das auf eine sehr geringe Kontaktwinkelhysterese zurückzuführen ist. Die Kontaktwinkelhysterese ist die Differenz des fortschreitenden Kontaktwinkels θ_a und des rück-schreitenden Kontaktwinkels θ_r eines ablaufenden Flüssigkeitstropfens auf einer Oberfläche (zur Definition des Kontaktwinkels und der Kontaktwinkelhysterese siehe Dörfler "Grenzflächen und kolloiddisperse Systeme", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 2002, S. 85-88).

[0004] Neben ihrer wasserabweisenden Wirkung zeichnen sich nämlich ultrahydrophobe Oberflächen in der Regel durch einen Selbstreinigungseffekt aus. So ist das Anschmutzen von Oberflächen eng verknüpft mit der Benetzbarkeit der Oberfläche durch Flüssigkeit (siehe Barthlott et al. log. zit. sowie K. Henning et al. log. zit.) und dem Haften von Flüssigkeitstropfen auf einer Oberfläche. Beispielsweise führt die Benetzung von Oberflächen mit Wasser dazu, dass auf der Oberfläche Wassertropfen zurückbleiben und verdunsten, wobei die in Wasser gelösten oder suspendierten Feststoffe als hässliche Rückstände auf der Oberfläche zurückbleiben. Zudem kann eine starke Benetzung durch Wasser die Korrosion der Oberfläche oder einen Befall mit Mikroorganismen sowie den Bewuchs mit Algen, Flächen, Moosen, Muscheln und dergleichen auslösen. Die Herstellung von ultrahydrophoben Oberflächen ist daher Gegenstand intensiver Untersuchungen.

[0005] Ultrahydrophobe Oberflächen zeichnen sich in der Regel dadurch aus, dass sie aus einem Material mit einer geringen Oberflächenenergie bestehen und zudem eine Strukturierung aufweisen.

[0006] Zur Herstellung ultrahydrophober Oberflächen werden die unterschiedlichsten Strategien ver-

folgt, beispielsweise Plasmapolymerisation von Heptafluorbutylacrylat auf strukturierten Poly(ethylenterephthalat)-Oberflächen (Langmuir 15 (1999) 33953399), Photolithographie (Langmuir 16, (2000) 7777-7782), Laserapplation (WO 00/39051), Sandstrahlen (WO 00/38845), Eloxal-Verfahren (WO 00/39368), Selbstorganisation von Wachs-Schmelzen (Langmuir 12, 1996, 2125-2126) sowie die Verwendung von Beschichtungsmitteln aus feinteiligen, anorganischen Partikeln und fluororganischen Polymeren als Bindemittel.

[0007] Auch wenn durch diese Verfahren grundsätzlich alle zur Herstellung von ultrahydrophoben Oberflächen geeignet sind, so sind Sie jedoch sehr aufwendig und/oder aufgrund der Verwendung größerer Mengen an fluororganischen Polymeren sehr kostenintensiv.

[0008] Verschiedentlich wurden im Stand der Technik hydrophobe Oberflächen beschrieben die Hydrolyseprodukte von hydrolysierbaren Siliziumverbindungen enthalten. So beschreibt die EP 545201 eine wasserabweisende, durchsichtige Beschichtung für Glas, die man herstellt, indem man zunächst eine Primer-Lösung, die eine niedermolekulare, hydrolysierbare Siliziumverbindung enthält, auf die Glasoberfläche aufbringt, die so erhaltene Beschichtung durch Feuchtigkeit aushärtet und anschließend eine fluororganische Substanz auf diese Oberfläche aufbringt. Die dabei erhaltenen Oberflächen zeigen jedoch keine ultrahydrophobe Eigenschaft (Kontaktwinkel $< 130^\circ$).

[0009] Aus der EP 867490 wiederum ist ein Verfahren zur Herstellung von wasser- und ölabweisenden Glas-Oberflächen bekannt, bei dem man zunächst als Primer eine Silikat-Schicht auf eine Glasoberfläche aufbringt und anschließend die so erhaltene Primer-Schicht mit einer Zusammensetzung in Kontakt bringt, die ein Perfluoralkylsilan, welches hydrolysierbare Gruppen aufweist, und gegebenenfalls ein feinteiliges anorganisches Oxid enthält, in Kontakt bringt. Ähnliche Beschichtungen sind auch aus der EP 1142845 bekannt. In beiden Verfahren werden jedoch nur dann ultrahydrophoben Oberflächen erhalten, wenn zusätzliche Maßnahmen zur Vorbehandlung der Substratoberfläche wie Sandstrahlen oder elektrolytisches Ätzen ergriffen werden. Alleine durch Beschichten in der dort beschriebenen Weise erhält man keine ultrahydrophoben Oberflächen (Kontaktwinkel für Wasser $< 120^\circ$).

[0010] Die US 6,210,750 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wasserabweisenden Glas-Oberflächen, bei dem man zunächst eine Dispersion von vernetzten, sphärischen Siliziumdioxid-Teilchen und linearen Polysiloxanen herstellt, in dem man zunächst ein Alkoxysilan in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser behandelt und die dabei erhaltene kolloidale Siliziumdioxid-Suspension unter sauren Bedingungen behandelt. Die so erhaltene Dispersion von Siliziumdioxid-Partikeln wird mit einer Mischung aus Alkohol und Säure vermischt und auf

eine Glas-Oberfläche aufgebracht. Nach Wärmebehandlung der Siliziumdioxid-Schicht wird anschließend eine wasserabweisende Oberfläche auf die so erhaltene Beschichtung aufgebracht, beispielsweise ein fluororganisches Polymer. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die wässrige Hydrolyse von Alkoxysilanen, die schlecht reproduzierbare Ergebnisse liefert. Zudem ist dieses Herstellungsverfahren sehr aufwendig.

Aufgabenstellung

[0011] Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von ultrahydrophoben Oberflächen bereitzustellen, das einfach anzuwenden ist und zu Beschichtungen führt, die neben ihrer ultrahydrophoben Eigenschaft auch eine gute Haftung auf dem Substrat aufweisen. Zudem sollte das Verfahren einfach durchzuführen sein.

[0012] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren, bei dem man zunächst eine flüssige, nicht Zusammensetzung, die wenigstens ein, bei Raumtemperatur flüssiges Poly(alkoxy(halb)metalloxan) H und wenigstens ein feinteiliges Material M in einer Menge von wenigstens 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von H enthält, auf wenigstens eine Oberfläche eines Substrats aufbringt und auf die so erhaltene Beschichtung eine zweite flüssige Zusammensetzung, die wenigstens eine fluororganische Substanz mit (Per)fluoralkylgruppen enthält, aufbringt.

[0013] Demnach betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von ultrahydrophoben Oberflächen auf Substraten, umfassend:

- i) Aufbringen einer ersten flüssigen, nicht-wässrigen Zusammensetzung, die wenigstens ein, bei Raumtemperatur flüssiges Poly(alkoxy(halb)metalloxan) H und wenigstens ein feinteiliges Material M in einer Menge von wenigstens 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von H enthält, auf wenigstens eine Oberfläche des Substrats,
- ii) Aufbringen einer zweiten flüssigen Zusammensetzung, die wenigstens eine fluororganische Substanz mit (Per)fluoralkylgruppen enthält, auf die in Schritt i) erhaltene Beschichtung.

[0014] Die auf diese Weise erhaltenen Beschichtungen zeichnen sich zum einen durch ihre ultrahydrophoben Eigenschaften aus, d. h. der Kontaktwinkel für Wasser beträgt in der Regel wenigstens 130°, vorzugsweise wenigstens 140° und insbesondere wenigstens 150°. Zudem sind die Beschichtungen gegenüber mechanischen Einwirkungen, insbesondere gegenüber Abrieb stabil.

[0015] Erfindungsgemäß enthält die erste Zusammensetzung ein bei Raumtemperatur flüssiges Poly(alkoxy(halb)metalloxan). Bevorzugt sind Poly(alkoxy(halb)metalloxane) des Siliziums, Titans, Zirkoniums oder Hafniums. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erste Zusammensetzung ein Polyalkoxysiloxan.

zung ein Polyalkoxysiloxan.

[0016] Hierin steht Alkoxy in der Regel für einen über Sauerstoff gebundenen Alkylrest mit vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen. Beispiele für Alkoxy sind insbesondere Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy und 2-Butoxy und besonders bevorzugt Ethoxy.

[0017] Bevorzugt werden Oligomere, deren zahlenmittleres Molekulargewicht M_n wenigstens 1000 Dalton, vorzugsweise wenigstens 1500 Dalton und insbesondere wenigstens 2000 Dalton beträgt. Produkte mit Molekulargewichten von wenigstens 3000 Dalton können von Vorteil sein. Die Obergrenze des zahlenmittleren Molekulargewichts M_n der Poly(alkoxy(halb)metalloxane) ist grundsätzlich von untergeordneter Bedeutung und wird häufig bei 100000 Dalton, insbesondere bei 20000 Dalton liegen. Voraussetzung ist lediglich, dass das Poly(alkoxy(halb)metalloxan) bei Raumtemperatur flüssig ist. Dies ist dann gewährleistet, wenn die Viskosität des Poly(alkoxy(halb)metalloxans) nicht mehr als 100000 Pa·s beträgt und vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 100000, und insbesondere im Bereich von 0,02 bis 50000 Pa·s liegt.

[0018] Für die erfindungsgemäße Anwendung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Poly(alkoxy(halb)metalloxane) keine lineare Struktur, sondern Verzweigungsstellen aufweisen. Bevorzugt sind Poly(alkoxy(halb)metalloxane), die einen Verzweigungsgrad nach Frey im Bereich von 0,2 bis 0,8 und insbesondere im Bereich von 0,3 bis 0,7 aufweisen. Der Verzweigungsgrad DB nach Frey (siehe D.Hölter, A.Burgath, H.Frey, Acta Polym. 1997, 48, S. 30) wird durch die folgende Formel definiert:

$$DB = \frac{2Q_4 + Q_3}{\frac{2}{3}(3Q_4 + 2Q_3 + Q_2)}$$

[0019] In dieser Formel steht Q_4 für den Prozentsatz derjenigen Atome M, die über 4 Sauerstoffatome mit 4 benachbarten Atomen M verknüpft sind (dendritische Einheiten). Dementsprechend steht Q_3 für den Prozentsatz der Atome M die über Sauerstoffatome mit 3 benachbarten Atomen M verknüpft (semi-dendritische Einheiten) sind und Q_2 für denjenigen Prozentsatz an Atomen M, der über Sauerstoffatome mit 2 benachbarten Atomen M verknüpft sind (lineare Einheiten). (Notation nach G.Engelhardt, H.Jancke, D.Hoebbel, W.Wiecker, Z. Chem 1974, 14, S. 109) Im Falle von Polyalkylsilikaten, die durch Kondensation von Tetraalkylsilikaten erhältlich sind, kann der Verzweigungsgrad mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Hierbei entspricht das Signal im Bereich von -94 bis -97 ppm den linearen Si-O-Einheiten, das Signal im Bereich von -102 bis -105 ppm den semidendritischen Einheiten und das Signal im Bereich von -109 bis -111 ppm den dendritischen Einheiten. Terminale Einheiten Q_4 werden im Bereich von -88 bis -90 ppm. beobachtet. Die Fläche unter

den Signalen erlaubt es, die relative Anzahl an terminalen, linearen, semidendritischen und dendritischen Einheiten in den Polyalkylsilikaten zu berechnen.

[0020] Die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Poly(alkoxy(halb)metalloxane) sind teilweise aus dem Stand der Technik bekannt und kommerziell erhältlich. Beispielsweise werden Polyethylsilikate (= Polyethoxysiloxane) mit Molekulargewichten < 1000 Dalton von den Firmen Wacker (Wackersilikat TES 40 WN), Degussa (Dynasil® 40) und von der Silbond Corp. (Silbond® 50) vertrieben.

[0021] Unter den Poly(alkoxy(halb)metalloxanen) sind solche bevorzugt, die durch Kondensation von Tetraalkylmetallaten, insbesondere Tetraalkylmetallaten der allgemeinen Formel I



in Abwesenheit von Wasser erhältlich sind, wobei in Formel I die Variable M für Ti, Hf oder Zr, und insbesondere für Si steht und R C₁-C₄-Alkoxy bedeutet. R bedeutet hierbei insbesondere Methoxy oder Ethoxy.

[0022] Ein derartiges Verfahren wird beispielsweise für die Kondensation von Tetraalkylsilikaten von V.V. Kazakowa et al. (Doklady Chemistry, Vol. 349, 1996, S. 190-193) beschrieben. Auf diese Weise erhält man verzweigte Polyalkylsilikate mit zahlenmittleren Molekulargewichten im Bereich von 1000 bis 1500 Dalton.

[0023] Weiterhin können die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Poly(alkoxy(halb)metalloxane) hergestellt werden, indem man ein Tetraalkyl(halb)metallat I, wie vorstehend definiert, mit dem Anhydrid II einer aliphatischen C₂-C₄-Monocarbonsäure in einer Menge von 0,8 bis 1,2 mol, insbesondere 0,9 bis 1,1 Mol und speziell etwa stöchiometrische Mengen (0,95 bis 1,05 Mol) pro mol Tetraalkyl(halb)metallat I in Abwesenheit von Wasser und Entfernen von wenigstens 80 %, bezogen auf die theoretische Menge, des bei der Reaktion entstehenden C₁-C₄-Alkylesters III der aliphatischen C₂-C₄-Monocarbonsäure aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

[0024] Abwesenheit von Wasser bedeutet hier und im Folgenden ein Wassergehalt im Reaktionsgemisch von weniger als 1000 ppm, insbesondere weniger 500 ppm und speziell weniger als 200 ppm.

[0025] Die bei der Reaktion theoretisch sich bildende Menge an Alkylester III entspricht der doppelten molaren Menge an Anhydrid II. Um den gewünschten geringen Gehalt an monomerem Ausgangsmaterial I zu erreichen, ist es wichtig, dass wenigstens 80 %, vorzugsweise wenigstens 85 % insbesondere wenigstens 90 % und speziell wenigstens 95 % des bei der Reaktion gebildeten C₁-C₄-Alkylesters III aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Üblicherweise wird man den Alkylester II auf destillativem Wege entfernen.

[0026] Zur Erreichung einer ausreichend hohen Umsetzungsrate wird man üblicherweise die Reaktion bei erhöhter Temperatur durchführen. Vorzugsweise wird man Druck und Temperatur so wählen,

dass der Alkylester III abdestilliert, die Einsatzmaterialien II jedoch nicht. Vorzugsweise führt man daher die Umsetzung bei Temperaturen oberhalb 60°C, insbesondere bei wenigstens 100°C und speziell im Bereich von 100 bis 150°C durch.

[0027] Üblicherweise führt man die Umsetzung im Bereich von Normaldruck, d. h. bei Drucken im Bereich von 0,7 × 10⁵ Pa bis 1,2 × 10⁵ Pa durch.

[0028] Beispiele für geeignete Anhydride II sind Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid und n-Butyranhydrid sowie gemischte Anhydride wie das Anhydrid von Essigsäure mit Ameisensäure oder Propionsäure. Bevorzugtes Anhydrid II ist Essigsäureanhydrid.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer Stufe oder in zwei Stufen durchgeführt werden. Bei der zweistufigen Durchführung setzt man zunächst das Tetraalkyl(halb)metallat I mit dem Anhydrid II zu einer Verbindung der Formel IV um



worin M und R die vorgenannten Bedeutungen haben und R¹ für C₁-C₃-Alkyl steht, um, wobei man den dabei gebildeten C₁-C₄-Alkylester III der Monocarbonsäure entfernt und anschließend die Reaktionsmischung destillativ so weit aufarbeitet, dass man ein Produkt erhält, welches wenigstens 80 Gew.-% und vorzugsweise wenigstens 90 Gew.-% und insbesondere wenigstens 95 Gew.-% der Verbindung IV enthält. Das so erhaltene Produkt setzt man anschließend bei erhöhter Temperatur unter Entfernen des dabei gebildeten C₁-C₄-Alkylesters III um, bis insgesamt wenigstens 80 %, vorzugsweise 90 % und insbesondere wenigstens 95 % der theoretisch möglichen Menge an C₁-C₄-Alkylester entfernt ist.

[0030] Üblicherweise erfolgt der erste Schritt in Abwesenheit eines organischen Lösungs- oder Verdünnungsmittel. Die Umsetzung in Schritt 1 erfolgt üblicherweise bei Temperaturen oberhalb 60°C, insbesondere oberhalb 100°C und speziell oberhalb 120°C und speziell im Bereich von 120 bis 150°C. Die Umsetzung wird dabei solange fortgesetzt, bis wenigstens 0,6 Mol Verbindung IV, pro Mol eingesetzte Verbindung I entstanden sind. Insbesondere führt man die Umsetzung in der ersten Stufe solange durch, bis wenigstens 0,6 Mol, insbesondere 0,6 bis 1,2 Mol Ester III pro Mol eingesetztes Anhydrid II aus der Reaktionsmischung entfernt worden sind. Die hierfür erforderliche Reaktionsdauer beträgt in der Regel wenigstens 12 Stunden und liegt häufig im Bereich von 24 Stunden bis 100 Stunden.

[0031] Anschließend führt man eine destillative Aufarbeitung der Reaktionsmischung durch. Die destillative Aufarbeitung wird dabei so durchgeführt, dass das erhaltene Produkt IV eine Reinheit von wenigstens 80 %, vorzugsweise wenigstens 90 % und insbesondere wenigstens 95 % aufweist.

[0032] Die so erhaltene Verbindung IV wird anschließend bei erhöhter Temperatur unter Entfernen

des sich dabei bildenden Esters III solange umgesetzt, bis die insgesamt in beiden Stufen gebildete Menge an Ester wenigstens 80 %, vorzugsweise wenigstens 90 % und insbesondere wenigstens 95 % der theoretisch möglichen Menge an Ester III entspricht. Die hierfür erforderlichen Temperaturen liegen in der Regel oberhalb 100°C und insbesondere im Bereich von 120 bis 150°C. Mit Fortschreiten der Reaktion findet ein zunehmender Molekulargewichtsaufbau statt, der mittels Gelpermeationschromatographie verfolgt werden kann. Die Umsetzung wird dann abgebrochen, wenn das gewünschte Molekulargewicht erreicht ist.

[0033] Die Herstellung der Poly(alkoxy(halb)metalloxane) kann auch in einstufiger Fahrweise erfolgen. Bezüglich der Reaktionstemperaturen, Reaktionsdruck und Stöchiometrie gilt das oben Gesagte.

[0034] Bei der einstufigen Fahrweise wird die Umsetzung des Tetraalkyl(halb)metallats I in der Regel solange durchgeführt, bis wenigstens 80 % und vorzugsweise wenigstens 90 % und insbesondere wenigstens 95 % der theoretischen Menge an Ester III aus der Reaktionsmischung entfernt wurden.

[0035] In einer bevorzugten Variante der einstufigen Ausführungsform setzt man eine Verbindung I in Gegenwart eines Katalysators, der ausgewählt ist unter Tetra (C₁-C₄-alkyl)titanaten oder Zink-bis(C₁-C₄-alkanolat) um. Die Menge an Katalysator beträgt in der Regel 0,01 bis 1 Mol-% und insbesondere 0,05 bis 0,5 Mol-%, bezogen auf die Verbindung I. Diese Variante ist zur Kondensation von Verbindungen I mit M = Si besonders bevorzugt.

[0036] Ein weiterer Molekulargewichtsaufbau kann durch eine thermische Nachbehandlung des primär erhaltenen Reaktionsprodukts bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck erreicht werden. Die zur Nachbehandlung erforderliche Temperatur liegt in der Regel oberhalb 100°C, vorzugsweise oberhalb 120°C, insbesondere im Bereich von 150 bis 350°C und speziell im Bereich von 200 bis 300°C. Der Druck wird in der Regel weniger als $0,1 \times 10^5$ Pa, vorzugsweise weniger als $0,05 \times 10^5$ Pa, insbesondere weniger als $0,01 \times 10^5$ Pa und speziell weniger als $0,005 \times 10^5$ Pa betragen. Diese Bedingungen führen zum einen zum Abdestillieren von Oligomeren mit geringerem Molekulargewicht und zum anderen zu einem Fortschreiten der Kondensationsreaktion.

[0037] Durch das hier beschriebene Verfahren erhält man Poly(alkoxy(halb)metalloxan) H mit einer verzweigten Struktur. Die so erhaltenen Poly(alkoxy(halb)metalloxane) weist in der Regel ein zahlenmittleres Molekulargewicht $M_n > 1600$ Dalton, häufig ≥ 2000 Dalton und insbesondere ≥ 2200 Dalton auf.

[0038] Im Falle der besonders bevorzugten Kondensationsprodukte weisen sie einen Gehalt an Silizium von wenigstens 23 und insbesondere wenigstens 24 Gew.-% auf. Dies entspricht einem Gewichtsanteil von wenigstens 50 Gew.-% SiO₂. Trotz ihres hohen Metalloxid-Gehalts sind die so hergestellten Poly(alkoxy(halb)metalloxane) H flüssig und in orga-

nischen Lösungsmitteln löslich.

[0039] In der Regel liegt der Verzweigungsgrad der so erhaltenen Poly(alkoxy(halb)metalloxane), insbesondere der Polyalkylsilikate im Bereich von 0,2 bis 0,8 und insbesondere im Bereich von 0,3 bis 0,7. Der Gehalt an nicht umgesetzten Verbindungen I beträgt in den so erhältlichen Produkten in der Regel weniger als 5 Gew.-% und insbesondere weniger als 2 Gew.-%.

[0040] Das Molekulargewicht Poly(alkoxy(halb)metalloxane) kann durch das vorstehend beschriebene Verfahren über weite Bereiche variiert werden. Dabei hängt das Molekulargewicht von der Reaktionsdauer ab bzw. von dem Anteil an entferntem Ester III ab. Die nach dem hier beschriebenen Verfahren erhaltenen Produkte weisen in der Regel zahlenmittlere Molekulargewichte M_n von wenigstens 1600 Dalton, z.B. 1600 bis 20000 Dalton, vorzugsweise 2000 bis 12000 und insbesondere im Bereich von 3000 bis 10000 Dalton auf, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie. Durch eine thermische Nachbehandlung, wie zuvor beschrieben, können Produkte mit zahlenmittleren Molekulargewichten oberhalb 3000 Dalton, insbesondere oberhalb 4000 Dalton, besonders bevorzugt oberhalb 5000 Dalton bis hin zu Werten oberhalb 6000 Dalton erhalten werden.

[0041] Neben dem Poly(alkoxy(halb)metalloxan) enthält die erste, erfindungsgemäß zur Anwendung kommende Zusammensetzung ein feinteiliges Material M in einer Menge von wenigstens 5 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 10 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Poly(alkoxy(halb)metalloxans).

[0042] Die chemische Natur des feinteiligen Materials M ist grundsätzlich von untergeordneter Bedeutung. Beispiele für geeignete feinteilige Materialien sind anorganische Oxide wie beispielsweise Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Hafniumdioxid und Siliziumdioxid, anorganische Carbonate wie Kalziumcarbonat, weiterhin organische Materialien wie Polymerpulver, beispielsweise Polytetrafluorethylenpulver oder C₂-C₄-Polyolefinpulver. Unter den vorgenannten feinteiligen Materialien sind oxidische Pulver und insbesondere Siliziumdioxid-Pulver bevorzugt.

[0043] Für die erfindungsgemäße Anwendung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn wenigstens 90 % der Partikel des feinteiligen Materials eine Teilchengröße unterhalb 100 µm, insbesondere unterhalb 50 µm und besonders bevorzugt unterhalb 10 µm aufweisen. Der kleinste Durchmesser, den wenigstens 90 Gew.-% der Partikel des feinteiligen Materials aufweisen, liegt in der Regel bei etwa 50 nm, vorzugsweise bei wenigstens 100 nm und insbesondere bei wenigstens 200 nm.

[0044] Unter den vorgenannten feinteiligen Materialien sind solche bevorzugt, die eine poröse Struktur aufweisen. Derartige Materialien M sind in der Regel durch eine spezifische BET-Oberfläche von wenigstens 1 m², vorzugsweise wenigstens 10 m² und insbesondere durch eine spezifische Oberfläche im Be-

reich von 10 m² bis 1000 m²/g charakterisiert. Beispiele für derartige Materialien sind durch Flammhydrolyse hergestellte, sog. pyrogene (Halb)metalloxide, beispielsweise pyrogenes Siliziumdioxid, pyrogenes Titandioxid, pyrogenes Zirkondioxid sowie Fällungskieselsäure. Die Partikel in derartigen Materialien sind Sekundärteilchen (Agglomerate) von sehr feinteiligen Primärteilchen mit Teilchengrößen im Bereich von 1 bis 100 nm, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 50 nm.

[0045] Für die erfindungsgemäße Anwendung hat es sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, wenn das feinteilige Material eine hydrophobe Oberfläche aufweist. Eine hydrophobe Oberfläche ist in der Regel dann gewährleistet, wenn die Oberfläche eine Vielzahl von Alkylgruppen oder (Per)fluoralkylgruppen aufweist. Im Falle der bevorzugten oxidischen feinteiligen Materialien liegen diese Gruppen häufig in Form von (Perfluor)alkylsilangruppen oder (Perfluor)alkylsiloxangruppen vor, die mit einem oxidischen Trägermaterial verknüpft sind, beispielsweise durch physikalische Wechselwirkung oder durch kovalente Wechselwirkung. Feinteilige Materialien mit einer hydrophoben Oberfläche auf Basis der vorgenannten oxidischen feinteiligen Materialien werden beispielsweise dadurch erhalten, dass man ein nicht hydrophobes feinteiliges oxidisches Material mit einer geeigneten Verbindung behandelt, welche mit den freien OH-Gruppen des oxidischen Trägermaterials eine chemische Reaktion eingeht. Beispiele für derartige Verbindungen sind Hexamethyldisilazan, Alkyltrialkoxysilane, beispielsweise Octyltrimethoxysilan, Silikonöle sowie Mono-, Di- und Trichloralkylsilane, wie Chlortrimethylsilan oder Dichlordimethylsilan. Hydrophobisierte pyrogene Metalloxide sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Aerosil®, Acematt®, Siperat®, Ultrasil® (alle Degussa) im Handel erhältlich.

[0046] Neben den vorgenannten beiden Bestandteilen kann die erste Zusammensetzung auch ein organisches Lösungsmittel enthalten, um eine günstige Verarbeitungsviskosität einzustellen. Die Viskosität der ersten Zusammensetzung richtet sich dabei in an sich bekannter Weise nach dem gewünschten Anwendungszweck. Als Lösungsmittel kommen grundsätzlich alle organischen Lösungsmittel in Betracht, welche das Poly(alkoxy(halb)metalloxan) in der gewünschten Konzentration lösen. Erfindungswesentlich ist lediglich, dass diese Zubereitung im Wesentlichen frei ist von Wasser, um eine vorzeitige Hydrolyse des Poly(alkoxy(halb)metalloxans) zu vermeiden. Dies ist in der Regel dann gewährleistet, wenn der Wassergehalt in der ersten Zusammensetzung unterhalb 1000 ppm und insbesondere unterhalb 500 ppm ist.

[0047] Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, tert.-Butanol, aliphatische und cyclische Ether wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert.-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Etheralkohole wie Ethylenglycol, Methyl ether

und Diethylenglycolmethylether, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Trichlormethan, Dichlorethan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole, tert.-Butylbenzol und dergleichen sowie Mischungen der vorgenannten organischen Lösungsmittel.

[0048] In den ersten Zusammensetzungen wird die Konzentration an Poly(alkoxy(halb)metalloxan) in der Regel im Bereich von 10 bis 60 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 20 bis 50 Gew.-% liegen. Dementsprechend beträgt die Konzentration an feinteiligem Material M in der Regel im Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 4 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0049] Das Aufbringen der ersten flüssigen Zusammensetzung erfolgt in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Rakeln, Streichen, Spritzen oder insbesondere durch Rotationsschleudern (Spin Coating).

[0050] Die Menge, in der die erste Zusammensetzung auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht wird, ist in der Regel von untergeordneter Bedeutung. Vorzugsweise beträgt die Menge, bezogen auf die in der Zusammensetzung enthaltenen nicht flüchtigen Bestandteile Poly(alkoxy(halb)metalloxan) und feinteiliges Material M 1 bis 500 g/m², insbesondere 10 bis 300 g/m² und speziell 40 bis 200 g/m².

[0051] Anschließend wird man die so erhaltene, noch feuchte Beschichtung in an sich üblicher Weise verfestigen. Hierzu wird man in der Regel flüchtige Bestandteile entfernen und gegebenenfalls eine Vernetzung der Poly(alkoxy(halb)metalloxane) H in an sich bekannter Weise bewirken. Vorzugsweise führt man vor dem Aufbringen der zweiten Zusammensetzung eine Härtung der in Schritt i) erhaltenen Beschichtung in einer Wasserdampf-haltigen Atmosphäre durch. Die Härtung kann sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise oberhalb 40°C und insbesondere bei wenigstens 50°C durchgeführt werden. Die Obergrenze der Härtungstemperatur ist von untergeordneter Bedeutung und kann je nach Stabilität des beschichteten Substrats bis 1000°C, vorzugsweise bis 700°C betragen. Bei der Härtung findet zunächst eine Abspaltung der Alkoxygruppen und aus dem Poly(alkoxy(halb)metalloxan) unter Vernetzung der Poly(alkoxy(halb)metalloxane) statt. Bei zunehmender Temperatur wandelt sich dann das so vernetzte Poly(alkoxy(halb)metalloxan) in das entsprechende Metalloxid um.

[0052] Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn man die Härtung in einer Atmosphäre durchführt, die neben Wasserdampf noch Ammoniak und/oder flüchtige Amine enthält.

[0053] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung führt man die Härtung bei 50 bis 200°C und insbesondere im Bereich von 50 bis 150°C durch. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform schließt sich an diese Härtung eine Härtung bei er-

höher Temperatur, d. h. Temperaturen oberhalb 200°C und insbesondere im Bereich von 400 bis 700°C an. Hierbei kommt es zu einer weitgehenden bis vollständigen Umwandlung der Poly(alkoxy(halb)metalloxane) in die entsprechenden Metalloxide.

[0054] Bezüglich der zu beschichtenden Substrate bestehen grundsätzlich keine Einschränkungen. Bevorzugt sind jedoch solche Substrate, deren Oberfläche eine Vielzahl freier OH- und/oder NH₂-Gruppen aufweist. Beispiele für derartige Substrate sind Glas, Holz, Papier und Keramik. Bei Substraten, deren Oberfläche von sich aus keine OH- oder NH₂-Gruppen aufweisen, ist es von Vorteil, derartige Gruppen in an sich bekannter Weise durch eine Aktivierung zu erzeugen, beispielsweise durch Plasmabehandlung in einer Sauerstoffatmosphäre oder durch Anätzen mit Säure.

[0055] Auf die so erhaltene Beschichtung wird dann in Schritt ii) eine flüssige Zusammensetzung aufgebracht, die wenigstens eine fluororganische Substanz mit (Per)fluoralkylgruppen enthält. Unter (Per)fluoralkylgruppen versteht man hier und im folgenden lineare oder verzweigte Alkylgruppen, die gegebenenfalls durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sind, worin ein Teil oder alle der Wasserstoffatome durch Fluoratom substituiert sind. In der Regel weisen diese Alkylgruppen 1 bis 20 C-Atome auf. Bevorzugte (Per)fluoralkylgruppen lassen sich durch die allgemeinen Formel a bis d beschreiben:



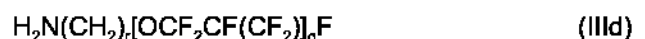
[0056] Hierin steht n für 1, 2, 3 oder 4, m für 1 bis 16, insbesondere 4 bis 10, k für 1 bis 14, insbesondere 6 bis 10, und q für 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 6.

[0057] Um eine hinreichende Wirkung zu erzielen, beträgt der Fluorgehalt in der fluororganischen Substanz in der Regel wenigstens 10 Gew.-% und vorzugsweise wenigstens 20 Gew.-%, beispielsweise 20 bis 80 Gew.-%. Der molare Gehalt an (Per)fluoralkylgruppen in der fluororganischen Substanz liegt in der Regel bei wenigstens 0.5 mol/kg, vorzugsweise wenigstens 1 mol/kg und insbesondere wenigstens 1.5 mol/kg, beispielsweise 1.5 mol bis 10 mol/kg.

[0058] Beispiele für geeignete fluororganische Substanzen sind teilfluorierte Carbonsäuren und deren

Alkylester, Homo- und Copolymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, in denen wenigstens ein Monomerbestandteil einer (Per)fluoralkylgruppe aufweist sowie (Per)fluoralkylsilane, die gegebenenfalls noch 1, 2 oder 3 hydrolysierbare Gruppen wie Alkoxy oder Halogen aufweisen.

[0059] In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der fluororganischen Substanz um ein organisches Homo- oder Copolymer mit einem C-C-Rückgrat. Derartige Polymere sind dadurch erhältlich, dass man wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer M1, das wenigstens eine (Per)fluoralkylgruppe aufweist, und gegebenenfalls ein oder mehrere Monomer M2, die von den Monomeren M1 verschieden sind, homo- oder copolymerisiert. Beispiele für geeignete Monomere M1 sind die Ester und die Amide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure und Methacrylsäure mit (Per)fluoralkanolen der Formel IIa, IIb bzw. mit (Per)fluoralkylaminen IIIa – d:



worin a für 0, 1, 2, 3 oder 4, b für einen Wert von 1 bis 16 und insbesondere 4 bis 10 stehen, k und q die zuvor genannte Bedeutung aufweisen und r für 2, 3 oder 4 steht. Beispiele für Monomere M1 sind weiterhin Derivate des Styrols, die am Benzolring des Styrols eine (Per)fluoralkylgruppe oder eine Gruppe der Formel d tragen. Weitere geeignete Monomere sind perfluorierte Olefine. Der Anteil an Monomeren M1, bezogen auf die Gesamtmenge der das fluororganische Polymer bildenden Monomere wird in der Regel wenigstens 50 mol-%, vorzugsweise wenigstens 60 mol-% und insbesondere wenigstens 70 mol-%, z.B. 50 bis 99 mol-% betragen.

[0060] Geeignete Comonomere sind grundsätzlich alle mit den Monomeren M1 copolymerisierbaren, monoethylenisch ungesättigten Monomere.

[0061] Hierunter werden solche Comonomere be-

vorzugt, die unpolar sind, insbesondere monoethylenisch ungesättigte Olefine, Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit C₁-C₂₀-Alkanolen, vinylaromatische Verbindungen und dergleichen (Comonomere M2a). Geeignete Comonomere sind weiterhin monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren und Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure (Comonomere M2b). Der Anteil derartiger Comonomere wird jedoch in der Regel nicht mehr als 30 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der das fluororganische Polymer konstituierenden Monomere betragen.

[0062] Derartige fluororganische Polymere mit C-C-Rückgrat sind aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt, beispielsweise aus der JP 09296134, JP 04120148, JP 03287615 und DE 10150954.

[0063] Geeignete fluororganische Polymere sind weiterhin polymeranaloge Umsetzungsprodukte von Copolymeren der Maleinsäure mit Alkoholen der allgemeinen Formel IIa, bzw. IIb und/oder Aminen der allgemeinen Formel IIIa bis IIIc. Geeignete Comonomere sind dabei die vorgenannten Monomere M1 sowie die vorgenannten unpolaren Comonomere M2a. Derartige Copolymere sind beispielsweise aus der DE 10150954.5 sowie aus WO97/11218 bekannt.

[0064] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die zweite flüssige Zusammensetzung ein (Per)fluoralkylorganosilan, das wenigstens zwei zur Kondensation mit OH-Gruppen geeignete funktionelle Gruppen wie C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen aufweist. Neben der fluororganischen Substanz enthält die zweite flüssige Zusammensetzung in der Regel ein Lösungs- oder Dispergiermittel. Bevorzugt handelt es sich bei der zweiten flüssigen Zusammensetzung um eine Lösung der fluororganischen Substanz in einem geeigneten organischen Lösungsmittel. Geeignete organische Lösungsmittel sind Ketone, Ester aliphatischer Carbonsäure, aromatische Kohlenwasserstoffe und insbesondere fluorierte organische Lösungsmittel, beispielsweise Fluoralkane, Chlorfluoralkane sowie Fluoralkylbenzole, z. B. Bistrifluormethylbenzol.

[0065] Zur Erreichung einer gleichmäßigen Belegung der Oberfläche mit der fluororganischen Substanz hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die zweite flüssige Zusammensetzung die fluororganische Substanz in geringer Konzentration und vorzugsweise maximal 10 Gew.-%, insbesondere in einer Konzentration von 0.1 bis 10 Gew.-% und insbesondere in einer Konzentration von 0.5 bis 5 Gew.-% enthält.

[0066] Das Aufbringen der zweiten flüssigen Zusammensetzung auf die in Schritt i) erhaltene Oberfläche kann in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Streichen, Sprühen, Rakeln oder Rotationschleudern erfolgen. Vorzugsweise wird die Auftragsmenge so gewählt, dass eine Belegung mit fluororganischer Substanz im Bereich von 10 mg/m² bis 10 g/m², insbesondere 50 mg/m² bis 5 g/m² resultiert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile der zweiten

flüssigen Zusammensetzung, beispielsweise durch Verdampfen, erhält man eine erfindungsgemäße ultrahydrophobe Oberfläche.

[0067] Die nach diesem Verfahren erhaltenen ultrahydrophoben Oberflächen zeichnen sich durch Kontaktwinkel für Wasser von > 130°, insbesondere > 140° und besonders bevorzugt > 150° aus. Überraschenderweise zeichnet sich die Oberfläche auch durch eine geringe Benetzbarkeit für organische Lösungsmittel, insbesondere für Kohlenwasserstoffe aus. Zudem weisen die erfindungsgemäß erhältlichen Oberflächen einen Selbstreinigungseffekt im Sinne des Lotuseffektes auf. Zudem zeichnen sich die erfindungsgemäßen Oberflächen vorteilhafterweise durch eine gute mechanische Festigkeit, insbesondere durch eine hohe Abriebfestigkeit aus.

Ausführungsbeispiel

[0068] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie jedoch einzuschränken.

I. Herstellung von Poly(alkoxy(halb)metalloxanen)

Herstellungsbeispiel 1: Verzweigtes Poly(diethoxysiloxan) über die Acetoxytriethoxysilan-Route

2.1 Acetoxytriethoxysilan

[0069] In einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Mikrodestillationsbrücke und Gaseinlass, erhitze man in einer Argonatmosphäre unter Rühren 104 g (0,5 mol) Tetraethoxysilan und 51 g (0,5 mol) Essigsäureanhydrid 36 Stunden auf 137 °C, wobei man den während der Reaktion gebildeten Essigsäureethylester abdestillierte (29,8 g; 0,34 mol). Anschließend führte man eine fraktionierte Destillation (3 mbar, 30 cm Vigreux-Kolonnen) der Reaktionsmischung durch, wobei man 43 g (0,19 mol, 39 der Theorie) Acetoxytriethoxysilan mit einem Siedepunkt von 61 °C/3 mbar in 95 %iger Reinheit (¹H-NMR) erhielt. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ(ppm) = 1,25 (t, J = 7,1 Hz, 9H), 2, 12 (s, 3H), 3, 93 (q, J = 7, 1 Hz, 6H).

2.2 Verzweigtes Polyethoxysiloxan

[0070] In einem Reaktionsgefäß erhitze man unter Ausschluss von Wasser Argonatmosphäre einer unter Rühren 3 g des in 2.1 erhaltenen Acetoxytriethoxysilans 33 Stunden auf 137 °C, wobei man den während der Polymerisation gebildeten Essigsäureethylester verdampfte. Nach 33 Stunden ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und erhielt 1,0 g des Polymers (55 % der Theorie).

[0071] Das verzweigte Poly(diethoxysiloxan) enthielt 22,5 Gew.-% Silizium. Der Verzweigungsgrad nach Frey betrug 0,44. Das zahlenmittlere Molekulargewicht lag bei 12000 Dalton, das gewichtsmittlere Molekulargewicht bei 2220000 Dalton.

Herstellungsbeispiel 2: Verzweigtes Poly(diethoxysiloxan) über die einstufige Route

[0072] In einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Dephlegmator, Destillationsbrücke mit Thermometer und Gaseinlass erwärmte man in einer Stickstoffatmosphäre 416 g (2 mol) Tetraethoxysilan (zur Synthese, Merck), 204 g (2 mol) Essigsäureanhydrid (reinst, Merck) und 0,7 g (0,154 mol-%) Titanethylat (rein, Aldrich) unter Rühren auf 130°C. Innerhalb 14,5 Stunden destillierten 330,5 g (3,76 mol) des während der Reaktion freigesetzten Essigsäureethylesters ab. Weitere 24 g Destillat ließen sich im Vakuum (1 mbar) bei 40 °C entfernen. Man erhielt 264,5 g (1,97 mol) verzweigtes Poly(diethoxysiloxan) als gelbliche, ölige Flüssigkeit.

[0073] Man erhitzte 263 g des so erhaltenen Produkts 2 Stunden bei 130 °C/1 mbar, und entfernte gleichzeitig 70 g Tetraethoxysilan. Man erhielt 193 g Polymer mit einer Viskosität von 0,658 Pa·s. Das zahlenmittlere Molekulargewicht betrug 3600 Dalton, das gewichtsmittlere Molekulargewicht 18000 Dalton.

Elementaranalyse

berechnet: C 31,39 H 6,57 Si 24,05

gefunden: C 31,47 H 6,60 Si 24,05

[0074] Dies entspricht der Summenformel $[\text{SiO}(\text{OE}^+)]_{2,7,6}[\text{SiO}_2]_{10,24}$.

Herstellungsbeispiel 3: Verzweigtes Polyethyltitanat

[0075] In einem Reaktionsgefäß mit Tropftrichter, Trockenrohr, Gaseinlass für Stickstoff und Thermometer legte man 3,32 g (14,55 mmol) Titan(IV)-ethylat (techn., Aldrich) vor. Unter Rühren mit einem Magnetrührer tropfte man 1,31 g (12,83 mmol) Essigsäureanhydrid (reinst, p. a. > 99 %, Fluka) so zu, dass die Innentemperatur 45 °C nicht überschritt. Anschließend tauschte man den Tropftrichter gegen eine Destillationsbrücke mit einem mit Silicagel gefülltes Trockenrohr aus und spülte den Kolben mit Stickstoff. Man erhitzte das Gemisch 24 Stunden auf 130 °C, und destillierte den als Nebenprodukt in quantitativer Ausbeute gebildeten Essigsäureethylester ab. Man erhielt 2,16 g (92 % der Theorie) der Titelverbindung als gelblich hochviskose Substanz.

[0076] Das Produkt wies einen Gehalt an Titan von 29,3 Gew.-% auf.

II. Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungen:

[0077] Ein Glasplättchen wurde zunächst mit Wasserstoffperoxid/Schwefelsäure behandelt, danach mit entmineralisiertem Wasser und Aceton gereinigt.

[0078] Zur Herstellung einer ersten Beschichtungszusammensetzung wurden 8 g hydrophobe Fällungskieselsäure mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 2 µm (Acematt OK607, Degussa) zusammen mit 40 g des Polyethoxysiloxan aus Herstellungsbeispiel 2 in 52 g Ethanol dispergiert.

Anschließend wurden in einem "Spin Coater" 200 µl der so erhaltenen Dispersion auf das Glasplättchen aufgebracht und 30 sec bei 3000 U/min behandelt. Das so erhaltene Glasplättchen wurde eine Stunde bei 60°C in einer mit Ammoniak und Wasser gesättigten Atmosphäre ausgehärtet.

[0079] Auf die so erhaltene Beschichtung wurden anschließend in einem Spin Coater 200 µl einer 1 Gew.-%igen Lösung eines fluorpolymeren (Lösungs A) aufgebracht und die so erhaltene Beschichtung getrocknet.

[0080] Die so erhaltene Beschichtung zeigte einen Kontaktwinkel für Wasser > 150°.

[0081] Bei der Lösung A des fluororganischen Polymeren handelte es sich um eine 1 Gew.-%ige Lösung eines Copolymeren aus Heptadecafluordecylmethacrylat mit Maleinsäureanhydrid im mol-Verhältnis 97:3 und 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol.

Beispiel 2:

[0082] Analog zu Beispiel 1 wurde eine Beschichtung hergestellt, wobei man anstelle der Lösung A des fluororganischen Polymeren eine handelsübliche Lösung eines Fluorpolymeren (Rukogard, 1 Gew.-%, Firma Rudolph Chemie) einsetzte. Die so erhaltene Oberfläche war ebenfalls ultrahydrophob.

Beispiel 3:

[0083] Analog zu Beispiel 1 wurde eine Beschichtung hergestellt, wobei man anstelle von 8 Gewichtsteilen Fällungskieselsäure 5 Gewichtsteile Fällungskieselsäure einsetzte. Der Kontaktwinkel für Wasser lag oberhalb 150°.

Beispiel 4:

[0084] Analog Beispiel 1 wurde eine Beschichtung hergestellt, wobei man anstelle der Lösung A eine 1 Gew.-%ige Lösung eines Terpolymeren aus Heptadecafluordecylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und Butylmethacrylat im Molverhältnis 48:24:28 einsetzte. Der Kontaktwinkel für Wasser lag oberhalb 150°.

Beispiel 5:

[0085] Analog zu Beispiel 1 wurde eine Beschichtung hergestellt, wobei man anstelle des Polyethoxysiloxan aus Herstellungsbeispiel 2 das Polyethoxysiloxan aus Herstellungsbeispiel 2 einsetzte. Der Kontaktwinkel für Wasser lag oberhalb 150°.

Beispiel 6:

[0086] Analog zu Beispiel 1 wurde eine Beschichtung hergestellt, wobei man anstelle des Polyethoxysiloxan aus Herstellungsbeispiel 2 das Polyethyltita-

nat aus Herstellungsbeispiel 3 einsetzte. Der Kontaktwinkel für Wasser lag oberhalb 150°.

Vergleichsbeispiel:

[0087] Analog zu Beispiel 1 wurde eine Beschichtung hergestellt, wobei man anstelle des Polyethoxysiloxan aus Herstellungsbeispiel 2 monomeres Tetraethylsilikat einsetzte. Im Unterschied zu den Beschichtungen der Beispiele 1 bis 6 war die so erhaltene Beschichtung nicht abriebfest und ließ sich mit einem Tuch abwischen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ultrahydrophoben Oberflächen auf Substraten, umfassend:

- i) Aufbringen einer ersten flüssigen, nicht-wässrigen Zusammensetzung, die wenigstens ein, bei Raumtemperatur flüssiges Poly(alkoxy(halb)metalloxan H und wenigstens ein feinteiliges Material M in einer Menge von wenigstens 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von H, enthält, auf wenigstens eine Oberfläche des Substrats,
- ii) Aufbringen einer zweiten flüssigen Zusammensetzung, die wenigstens eine fluororganische Substanz mit (Per)fluoralkylgruppen enthält, auf die in Schritt i) erhaltene Beschichtung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Poly(alkoxy(halb)metalloxan) ein Polyalkoxysiloxan ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das ein Poly(alkoxy(halb)metalloxan) zahlenmittleres Molekulargewicht von wenigstens 1000 Dalton aufweist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Poly(alkoxy(halb)metalloxan) einen Verzweigungsgrad nach Frey im Bereich von 0,2 bis 0,8 aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Poly(alkoxy(halb)metalloxan) durch Kondensation von Tetraalkylmetallaten in Abwesenheit von Wasser erhältlich ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei wenigstens 90 Gew.-% der Teilchen des feinteiligen Materials M einen Durchmesser unterhalb 100 µm aufweisen.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das feinteilige Material M eine poröse Struktur aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei die Partikel des feinteiligen Materials M eine hydrophobe Oberfläche aufweisen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das feinteilige Material ausgewählt ist unter hydrophobierter

Fällungskieselsäure und hydrophobierter pyrogener Kieselsäure.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die erste Zusammensetzung in einer Menge von 1 bis 500 g/m², bezogen auf Poly(alkoxy(halb)metalloxan und feinteiligem Material, auf die zu beschichtende Oberfläche aufbringt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man vor dem Aufbringen der zweiten Zusammensetzung eine Härtung der in Schritt i) erhaltenen Beschichtung in einer Wasserdampf-haltigen Atmosphäre durchführt.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Substratoberfläche eine Vielzahl von OH-Gruppen aufweist.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Substanz mit (Per)fluoralkylgruppen ein organisches Polymer mit einem C-C-Rückgrat ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Substanz mit (Per)fluoralkylgruppen ein (Per)fluoralkylorganosilan ist, das wenigstens zwei zur Kondensation mit OH-Gruppen geeignete funktionelle Gruppen aufweist.

15. Gegenstand, der wenigstens eine ultrahydrophobe Oberfläche aufweist, die durch ein Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche erhältlich ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen