



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 16 137 T2 2007.09.06**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 444 305 B1**  
(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 16 137.1**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/28312**  
(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 757 615.6**  
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/040247**  
(86) PCT-Anmeldetag: **05.09.2002**  
(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **15.05.2003**  
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.08.2004**  
(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **15.11.2006**  
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.09.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09D 183/00 (2006.01)**  
**C09D 183/04 (2006.01)**  
**C09K 3/00 (2006.01)**  
**C08J 5/00 (2006.01)**  
**C08G 77/00 (2006.01)**  
**C08G 65/00 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:  
**7556                      08.11.2001              US**

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

(74) Vertreter:  
**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:  
**MOORE, George G.I., Saint Paul, MN 55133-3427,  
US; DAMS, Rudolf J., Saint Paul, MN 55133-3427,  
US; FIEUWS, Francesca M., Saint Paul, MN  
55133-3427, US; PIESENS, Guido P., Saint Paul,  
MN 55133-3427, US**

(54) Bezeichnung: **PARTIELL KONDENSIERTE FLUOROCHEMISCHE POLYETHER-SILANE ENTHALTENDE BE-  
SCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG UND DEREN VERWENDUNG**

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 vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, umfassend mindestens eine fluorchemische Polyether-Silan-Verbindung mit einem Polyfluorpolyethersegment und mindestens zwei hydrolysierbaren Silangruppen pro Molekül mit einer oder mehreren nichtfluorierten Verbindungen mit mindestens zwei hydrolysierbaren Gruppen pro Molekül. Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Zusammensetzung, umfassend ein Partialkondensat, das sich aus einer partiellen Kondensationsreaktion zwischen der fluorchemischen Polyether-Silan-Verbindung mit einem Polyfluorpolyethersegment und mindestens zwei hydrolysierbaren Silangruppen pro Molekül mit einer oder mehreren nichtfluorierten Verbindungen mit mindestens zwei hydrolysierbaren Gruppen pro Molekül ergibt. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der Zusammensetzungen zur dauerhaften wasser-, öl- und fleckenabweisenden Ausrüstung eines Substrats.

**[0002]** In der Vergangenheit wurden verschiedene Versuche unternommen, einem Substrat Abweisungseigenschaften zu verleihen. So wird beispielsweise in der US 4,687,707 (= EP-A-0166363) ein transparentes Material mit niedriger Reflexion und Antiverschmutzungseigenschaften beschrieben, das ein transparentes Substrat mit einer Beschichtung, die eine dünne Schicht eines Kondensationsprodukts einer fluorhaltigen Siliciumverbindung mit einer polyfluorierten oder perfluorierten Kohlenstoffkette umfaßt, umfaßt.

**[0003]** Die WO 99/03941 betrifft ein Beschichtungsmaterial, umfassend Kondensate mindestens einer Verbindung (A) der allgemeinen Formel  $R_aM_bZ_c$  ( $a = 0$  bis  $3$ ;  $b = 1$  bis  $4$ ;  $a + b = 3, 4$ ) und mindestens einer Verbindung (B) der allgemeinen Formel  $R'_xMZ_y$  ( $x = 1$  bis  $3$ ;  $y = 1$  bis  $3$ ;  $x + y = 3, 4$ ), wobei R eine nicht hydrolysierbare organische Gruppe ist, M ein Element ausgewählt aus den Hauptgruppen III bis V oder aus den Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente ist, Z eine hydrolysierbare Gruppe ist und mindestens ein R' eine von M durch mindestens zwei Atome getrennte Perfluorpolyetherstruktur enthält und mindestens ein R nicht gleich mindestens einem R' ist. Die Zusammensetzung wird zur Oleophobierung von Substraten, wie porösen Polymeren, verwendet.

**[0004]** Die US 5,739,369 (= EP-A-0738771) betrifft ein wasserlösliches Oberflächenbehandlungsmittel, umfassend das Reaktionsprodukt aus (A) einem fluoralkylgruppenhaltigen Alkoxysilan und (B) einem aminogruppenhaltigen Alkoxysilan und gegebenenfalls ferner (C) einem alkylgruppenhaltigen Alkoxysilan. Das Mittel wird mit Wasser verdünnt, um eine Lösung zur Behandlung von Glas und anderen Substraten zu bilden, um diesen Eigenschaften, wie Wasserabweisungsvermögen, zu verleihen.

**[0005]** Die US-A-5,919,886 betrifft eine fluorhaltige Organosiliziumverbindung, die zur Herstellung von Elastomeren verwendet werden kann, und bei Raumtemperatur härtbare Siliziumzusammensetzungen, die diese Verbindung enthalten.

**[0006]** In der US 5,306,758 (= EP-A-0433070) werden auf Fluorkohlenstoff basierende, härtbare, vernetzbare Zusammensetzungen und daraus hergestellte Beschichtungen beschrieben, die zur Bildung von Releaselinern mit geringer Oberflächenenergie verwendet werden können.

**[0007]** Die US 5,922,787 (= EP-0797111) betrifft eine Zusammensetzung, die eine Alkoxysilanverbindung mit einer Perfluorpolyethergruppe enthält. Die Zusammensetzung kann zur Bildung eines Antifoulingfilms verwendet werden.

**[0008]** Eigene Befunde deuten jedoch darauf hin, daß einige der vorbekannten Oberflächenbeschichtungen zwar zur Bereitstellung von annehmbaren Niveaus anfänglicher Abweisungseigenschaften befähigt sein mögen, aber häufig ein Verlust von Abweisungsvermögen aufgrund von Abrieb der Beschichtung anzutreffen ist.

**[0009]** Demgemäß ist es wünschenswert, eine Beschichtungszusammensetzung bereitzustellen, die zur Bereitstellung einer hochdauerhaften wasser-, öl- und/oder fleckenabweisenden Beschichtung auf einem Substrat befähigt ist. Insbesondere ist es wünschenswert, eine dauerhafte Beschichtung bereitzustellen, wobei die anfänglichen Abweisungseigenschaften weitgehend erhalten bleiben, auch unter Abriebbedingungen. Ferner können die Beschichtungszusammensetzungen vorzugsweise auf umweltfreundliche Art und Weise aufgebracht und verwendet und auf zuverlässige, zweckmäßige und kosteneffektive Art und Weise hergestellt werden. Außerdem haben die Beschichtungen wünschenswerterweise eine gute Beständigkeit gegenüber Einwirkung von UV-Licht, d.h. die Abweisungseigenschaften verschlechtern sich bei Einwirkung von UV-Licht nicht wesentlich. Des weiteren ist es wünschenswert, optisch klare Beschichtungen zu erhalten, insbesondere wenn transparente Substrate wie Glas mit den Zusammensetzungen zu behandeln sind. Es wäre auch wünschenswert, die gewünschten Abweisungseigenschaften zu erhalten, ohne das beschichtete Substrat einer Wärme-

behandlung bei erhöhter Temperatur unterwerfen zu müssen.

**[0010]** In einem Aspekt stellt die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung bereit, umfassend (A) eine oder mehrere fluorchemische Polyether-Silan-Verbindung(en) mit einem Polyfluorpolyethersegment und mindestens zwei Silangruppen  $-\text{Si}(\text{Y})_{3-x}(\text{R}^1)_x$  pro Molekül, worin  $\text{R}^1$  eine Alkylgruppe darstellt, Y eine hydrolysierbare Gruppe darstellt und  $x$  0 oder 1 ist; und (B) eine wesentliche Menge einer oder mehrerer nichtfluorierter Verbindungen eines Elements M, das aus der Gruppe bestehend aus Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn und Zn ausgewählt ist und mindestens zwei hydrolysierbare Gruppen pro Molekül aufweist. In einem anderen Aspekt stellt die vorliegende Erfindung das Reaktionsprodukt von (A) und (B) bereit.

**[0011]** In einem weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung bereit, die aus einer partiellen Kondensation der oben definierten Zusammensetzung ableitbar ist. Unter "partielle Kondensation" und "Partialkondensat" ist in Verbindung mit der vorliegenden Erfindung zu verstehen, daß ein Teil der hydrolysierbaren Gruppen in der Mischung reagiert hat, aber eine wesentliche Menge hydrolysierbarer Gruppen für eine Kondensationsreaktion verfügbar bleiben. Typischerweise bedeutet ein Partialkondensat, daß mindestens 20%, vorzugsweise mindestens 30% und besonders bevorzugt mindestens 50% der hydrolysierbaren Gruppen noch für eine Kondensationsreaktion verfügbar sind.

**[0012]** In noch einem weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Behandlung eines Substrats bereit, umfassend den Schritt des Auftragens der Zusammensetzungen gemäß obiger Definition auf mindestens einen Teil der Fläche des Substrats. Die erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen können zur Behandlung von Substraten verwendet werden und sind dazu befähigt, derartigen Substraten Öl- und Wasserabweisungs- und/oder Fleckenabweisungsvermögen zu verleihen.

**[0013]** Die Zusammensetzungen sind im allgemeinen bei niedrigen Applikationsniveaus effektiv und haben eine gute Dauerhaftigkeit. Die Zusammensetzungen eignen sich besonders gut zur wasser- und/oder ölabweisenden Ausrüstung von Substraten wie Keramik, Glas, nichtrostendem Stahl und chromatiertem Stahl.

**[0014]** In einem weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung auch Zusammensetzungen bereit, aus denen eine Zusammensetzung gemäß obiger Definition leicht hergestellt werden kann. Derartige Zusammensetzungen umfassen die Komponenten (A) und (B) und sind weitgehend wasserfrei. Unter weitgehend wasserfrei ist zu verstehen, daß die Zusammensetzungen kein Wasser enthalten oder die Wassermenge so klein ist, daß in einer derartigen Zusammensetzung keine Reaktion zwischen den Komponenten (A) und (B) abläuft. Vorzugsweise sind diese Zusammensetzungen auch frei von Säure- oder Basenkatalysatoren und enthalten zweckmäßigerweise eine solche Menge organisches Lösungsmittel, daß sich eine homogene Mischung ergibt.

**[0015]** Unter dem Begriff "homogene Mischung" ist in Verbindung mit der vorliegenden Erfindung zu verstehen, daß die Zusammensetzung mindestens 24 Stunden und vorzugsweise 1 Monat bei Raumtemperatur stabil ist. Es kann etwas Trübung auftreten, wobei jedoch keine wesentliche Ausfällung oder Phasentrennung auftritt.

**[0016]** Der Begriff "hydrolysierbare Gruppe" bezieht sich in Verbindung mit der vorliegenden Erfindung auf eine Gruppe, die entweder direkt Kondensationsreaktionen unter geeigneten Bedingungen eingehen kann oder unter geeigneten Bedingungen hydrolysiert werden kann, was eine Verbindung ergibt, die Kondensationsreaktionen eingehen kann. Geeignete Bedingungen sind u.a. saure oder basische wäßrige Bedingungen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationskatalysators.

**[0017]** Demgemäß bezieht sich der Begriff "nichthydrolysierbare Gruppe" im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf eine Gruppe, die entweder nicht direkt Kondensationsreaktionen unter geeigneten Bedingungen eingehen oder nicht unter den oben aufgeführten Bedingungen zur Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen hydrolysieren kann.

**[0018]** Der Begriff "wesentliche Menge" einer Verbindung bezieht sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf eine Menge einer Verbindung, die größer ist als eine katalytische Menge der Verbindung, die zur Förderung einer bestimmten Reaktion (z.B. von Kondensationsreaktionen) notwendig ist. Demgemäß ermöglicht eine Verbindung, die eine wesentliche Menge der Verbindung umfaßt, es der Verbindung im allgemeinen, als Reaktand zu fungieren, so daß das resultierende Produkt aus mindestens einem Teil der Verbindung gebildet wird.

**[0019]** Komponente (A) umfaßt mindestens eine fluorchemische Polyether-Silan-Verbindung mit einem Poly-

fluorpolyethersegment und mindestens zwei Silangruppen  $-\text{Si}(\text{Y})_{3-x}(\text{R}^1)_x$  pro Molekül, worin  $\text{R}^1$  eine Alkylgruppe (beispielsweise eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylgruppe und vorzugsweise eine primäre oder sekundäre  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylgruppe) darstellt, Y eine hydrolysierbare Gruppe darstellt und x 0 oder 1 ist.

**[0020]** Vorzugsweise ist Komponente (A) eine fluorchemische Polyether-Silan-Verbindung der Formel (I)



worin  $\text{R}_f$  ein mehrwertiges Polyfluorpolyethersegment darstellt, Q eine organische zweiwertige Verknüpfungsgruppe darstellt,  $\text{R}^1$  eine Alkylgruppe (vorzugsweise mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) darstellt, Y eine hydrolysierbare Gruppe darstellt, R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt und die R-Gruppen gleich oder verschieden sein können, x 0 oder 1 ist und z 2, 3 oder 4 ist. Vorzugsweise sind beide R-Gruppen Wasserstoffe.

**[0021]** Die hydrolysierbaren Gruppen Y können gleich oder verschieden sein und sind im allgemeinen unter geeigneten Bedingungen, beispielsweise unter sauren oder basischen wäßrigen Bedingungen, hydrolysierbar, so daß die fluorchemische Silanverbindung dann Kondensationsreaktionen eingehen kann. Vorzugsweise ergeben die hydrolysierbaren Gruppen bei Hydrolyse Gruppen, die Kondensationsreaktionen eingehen können, wie Silanolgruppen.

**[0022]** Beispiele für hydrolysierbare Gruppen sind Halogenidgruppen, wie Chlor, Brom, Iod oder Fluor, Alkoxygruppen-OR' (wobei R' für eine Niederalkylgruppe steht, die vorzugsweise 1–6 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 1–4 Kohlenstoffatome enthält und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein kann), Acyloxygruppen  $-\text{O}(\text{CO})-\text{R}''$  (wobei R'' für eine Niederalkylgruppe steht, die vorzugsweise 1–6 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 1–4 Kohlenstoffatome enthält und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein kann), Aryloxygruppen  $-\text{OR}'''$  (wobei R''' für eine Aryleinheit steht, die vorzugsweise 6–12 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 6–10 Kohlenstoffatome enthält und gegebenenfalls durch einen oder mehrere unabhängig voneinander aus Halogenen und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylgruppen, die gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein können, ausgewählte Substituenten substituiert sein kann). In den obigen Formeln können R', R'' und R''' verzweigte Strukturen enthalten.

**[0023]** Geeignete hydrolysierbare Gruppen sind u.a. auch Polyoxyalkylengruppen der Formel  $-\text{O}-\text{A}-\text{R}^3$ , worin A eine zweiwertige hydrophile Gruppe (a) der Formel  $(\text{CHR}^4-\text{CH}_2\text{O})_q$  ist, worin q eine Zahl mit einem Wert von 1 bis 40 und vorzugsweise 2 bis 10 ist,  $\text{R}^4$  Wasserstoff oder Methyl ist und mindestens 70% von  $\text{R}^4$  Wasserstoff ist und  $\text{R}^3$  unabhängig Wasserstoff oder eine Niederalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, wie in der US-PS 5,274,159 beschrieben, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

**[0024]** Spezifische Beispiele für hydrolysierbare Gruppen sind Methoxy-, Ethoxy- und Propoxygruppen, Chlor und eine Acetoxygruppe. Besonders bevorzugte hydrolysierbare Gruppen sind u.a.  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxygruppen, wie Methoxy- und Ethoxygruppen. Wenn es gewünscht ist, klare Beschichtungen auf einem Substrat zu erhalten, sind  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -Alkoxygruppen bevorzugt.

**[0025]** Die zweiwertige Polyfluorpolyethergruppe  $\text{R}_f$  in der obigen Formel (I), die das fluorierte Polyethersilan wiedergibt, kann lineare, verzweigte und/oder cyclische Strukturen enthalten, die gesättigt oder ungesättigt sein können und ein oder mehrere kettenständige Sauerstoffatome enthalten (d.h. eine oder mehrere nicht benachbarte  $-\text{CF}_2$ -Gruppen können durch  $-\text{O}$ -Gruppen ersetzt sein).  $\text{R}_f$  ist vorzugsweise eine perfluorierte Gruppe (d.h. alle C-H-Bindungen sind durch C-F-Bindungen ersetzt). Besonders bevorzugt enthält  $\text{R}_f$  perfluorierte Wiederholungseinheiten, die aus der Gruppe  $-(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})-$ ,  $-(\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ ,  $-(\text{CF}(\text{Z})\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})-$ ,  $-(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ ,  $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$  und Kombinationen davon ausgewählt sind, wobei die Wiederholungseinheiten im allgemeinen statistisch, blockartig oder alternierend angeordnet sein können, und kann gegebenenfalls  $-(\text{C}_n\text{F}_{2n})-$  und  $-(\text{CF}(\text{Z}))$ -Einheiten enthalten, wobei n eine Zahl von 1 bis einschließlich 12 und vorzugsweise von 1 bis einschließlich 4 ist.  $\text{R}_f$  kann auch cyclische Perfluorgruppen umfassen, beispielsweise cyclische  $-\text{C}_6\text{F}_{10}$ -Gruppen.

**[0026]** In diesen Wiederholungseinheiten ist Z eine Perfluoralkylgruppe, eine sauerstoffhaltige Perfluoralkylgruppe, eine Perfluoralkoxygruppe oder eine sauerstoffsubstituierte Perfluoralkoxygruppe, die alle linear, verzweigt oder cyclisch sein können und vorzugsweise etwa 1 bis etwa 9 Kohlenstoffatome und 0 bis etwa 4 Sauerstoffatome aufweisen. Beispiele für Polyfluorpolyether mit polymeren Einheiten aus diesen Wiederholungseinheiten werden in der US-PS 5,306,758 (Pellerite) beschrieben.

**[0027]** In einer Ausführungsform sind ungefähre durchschnittliche Strukturen für eine zweiwertige Perfluorpo-

lyethergruppe u.a.  $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p\text{CF}_2-$ , worin ein durchschnittlicher Wert für  $m$  0 bis etwa 50 und ein durchschnittlicher Wert für  $p$  0 bis etwa 50 ist, mit der Maßgabe, daß sowohl  $m$  als auch  $p$  nicht gleichzeitig 0 sind,  $-\text{CF}(\text{CF}_3)-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_p\text{O}-\text{R}'_f-$ ,  $\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)-$ ,  $-\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p\text{CF}_2-$  und  $-(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_p(\text{CF}_2)_3-$ , worin  $\text{R}'_f$  eine zweiwertige Perfluoralkylengruppe mit einem oder mehreren Kohlenstoffen und gegebenenfalls kettenständigem O oder N ist. Die Werte von  $m$  und  $p$  in diesen ungefähren durchschnittlichen Strukturen können variieren. Vorzugsweise liegt ein durchschnittlicher Wert von  $m$  in einem Bereich von etwa 1 bis etwa 50 und ein durchschnittlicher Wert von  $p$  in einem Bereich von etwa 3 bis etwa 40. Da es sich hierbei um polymere Materialien handelt, existieren derartige Verbindungen nach der Synthese als Gemische, die zur Verwendung geeignet sind. Die Wiederholungseinheiten können im allgemeinen in statistischer, blockartiger oder alternierender Anordnung positioniert sein.

**[0028]** Wie bei der Synthese anfallend, enthalten diese Strukturen in der Regel ein Gemisch von polymeren Einheiten. Die ungefähre durchschnittliche Struktur ist der ungefähre Durchschnitt des Gemischs von Strukturen. Ferner kann die Verteilung von perfluorierten Wiederholungseinheiten regelmäßig oder statistisch sein.

**[0029]** Die zweiwertige Verknüpfungsgruppe Q kann gleich oder verschieden sein und lineare, verzweigte oder cyclische Strukturen enthalten, die gesättigt oder ungesättigt sein können und vorzugsweise 1 bis 15 Atome enthalten. Die Gruppe Q kann ein oder mehrere Heteroatome (z.B. Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel) und/oder eine oder mehrere funktionelle Gruppen (z.B. Carbonyl, Amid, Urethan oder Sulfonamid) enthalten. Sie kann auch mit einem oder mehreren Halogenatomen (vorzugsweise Fluoratomen) substituiert sein, wenn gleich dies weniger wünschenswert ist, da dies womöglich zu Instabilität der Verbindung führt. Die zweiwertige Verknüpfungsgruppe Q ist vorzugsweise weitgehend hydrolysestabil.

**[0030]** Beispielsweise kann Q eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe sein, die in der Regel 1 bis 15 Kohlenstoffatome enthält. Vorzugsweise ist Q eine lineare Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 4 Heteroatomen und/oder 1 bis 4 funktionellen Gruppen und besonders bevorzugt mit mindestens einer funktionellen Gruppe.

**[0031]** Geeignete Verknüpfungsgruppen Q sind neben einer kovalenten Bindung u.a. die folgenden Strukturen. Für die Zwecke dieser Liste ist jedes  $k$  unabhängig eine ganze Zahl von etwa 0 bis etwa 20,  $k'$  ist unabhängig eine ganze Zahl von 0 bis 20, vorzugsweise von 2 bis 12 und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 6,  $\text{R}'_1$  ist Wasserstoff, Phenyl oder Alkyl mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}'_2$  ist Alkyl mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen.

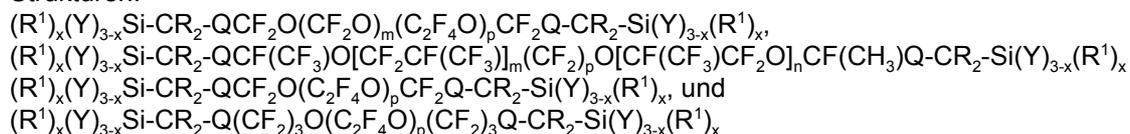
$-\text{SO}_2\text{NR}'_1(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$	$-\text{CONR}'_1(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}'_2)\text{CH}_2\text{O}(\text{O})\text{C}-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$	$-(\text{CH}_2)_k\text{S}(\text{O})-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}\text{O}(\text{O})\text{C}-$	$-(\text{CH}_2)_k\text{S}(\text{CH}_2)_{k'}\text{O}(\text{O})\text{C}-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{SO}_2(\text{CH}_2)_{k'}\text{O}(\text{O})\text{C}-$	$-(\text{CH}_2)_k\text{S}(\text{CH}_2)_{k'}\text{OC}(\text{O})-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{SO}_2\text{NR}'_1(\text{CH}_2)_{k'}\text{O}(\text{O})\text{C}-$	$-(\text{CH}_2)_k\text{SO}_2-$
$-\text{SO}_2\text{NR}'_1(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$	$-\text{SO}_2\text{NR}'_1(\text{CH}_2)_{k'}-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$	$-(\text{CH}_2)_k\text{SO}_2\text{NR}'_1(\text{CH}_2)_{k'}\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{SO}_2(\text{CH}_2)_{k'}\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$	$-\text{CONR}'_1(\text{CH}_2)_{k'}\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{S}(\text{CH}_2)_{k'}\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}'_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$
$-\text{SO}_2\text{NR}'_1(\text{CH}_2)_k\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$	$-(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$
$-\text{OC}(\text{O})\text{NR}'_1(\text{CH}_2)_{k'}-$	$-(\text{CH}_2)_k\text{NR}'_1-$
$-\text{C}_k\text{H}_{2k}-\text{OC}(\text{O})\text{NH}-$	$-\text{C}_k\text{H}_{2k}-\text{NR}'_1\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_{k'}-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{NR}'_1\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$ , und	$-(\text{CH}_2)_{k'}-$

**[0032]** Bevorzugte Verknüpfungsgruppen Q sind  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_2-$  und  $-\text{OC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_2-$ .

**[0033]** Zweckmäßigerweise verwendete Verbindungen der Formel (I) haben im allgemeinen ein Molekularge-

wicht von mindestens etwa 650 und vorzugsweise mindestens etwa 1000. Es versteht sich hinsichtlich der Beschreibung von Formel I, daß die Zusammensetzung Gemische von Verbindungen und daher Gemische von Molekulargewichten umfaßt.

**[0034]** Beispiele für bevorzugte fluorierte Disilane (A) sind u.a. die folgenden ungefähren durchschnittlichen Strukturen:



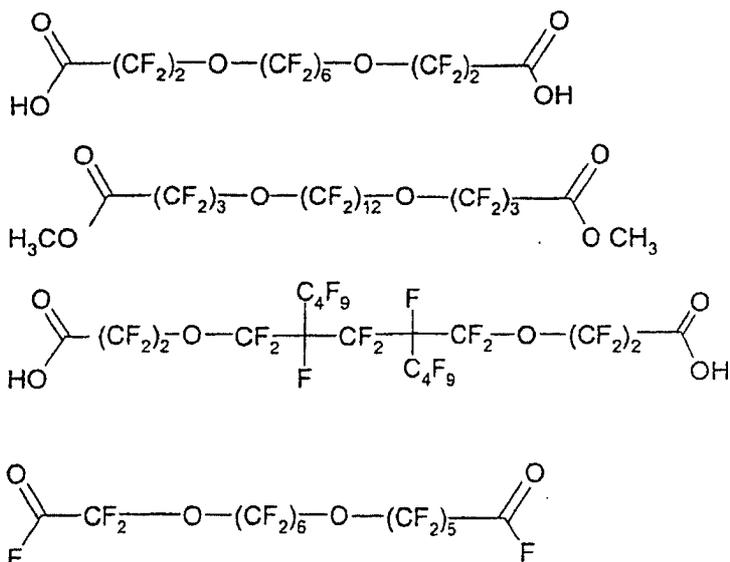
**[0035]** Vorzugsweise enthält Q in jedem fluorierten Polyethersilan ein Stickstoffatom. Besonders bevorzugt ist mindestens eine  $Q-CR_2-Si(Y)_{3-x}(R^1)_x$ -Gruppe pro Molekül  $-C(O)NH(CH_2)_3Si(OR)_3$  oder  $-OC(O)NH(CH_2)_3Si(OR)_3$  (worin R Methyl, Ethyl, Polyethylenoxy oder Gemische davon ist).

**[0036]** Die Verbindungen der Formel (I) können nach Standardtechniken synthetisiert werden. So kann man beispielsweise gemäß der US-A-3,810,874 (Mitsch et al.) im Handel erhältliche oder leicht synthetisierte Perfluorpolyetherester (oder Funktionsderivat davon) mit einem funktionalisierten Alkoxysilan, wie einem 3-Aminopropylalkoxysilan, kombinieren. Es versteht sich, daß andere funktionelle Gruppen als Ester mit gleicher Leichtigkeit verwendet werden können, um Silangruppen in einen Perfluorpolyether einzubauen.

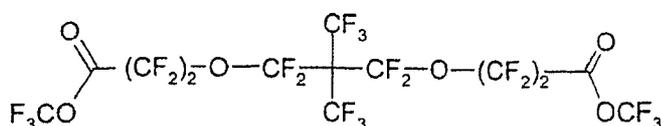
**[0037]** Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können derartige Perfluorpolyetherester durch direkte Fluorierung eines Kohlenwasserstoffpolyetherdiesters hergestellt werden. Bei der direkten Fluorierung wird der Kohlenwasserstoffpolyetherdiester mit  $F_2$  in Berührung gebracht. Demgemäß werden die Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffpolyetheresters durch Fluoratome ersetzt, was im allgemeinen dem entsprechenden Perfluorpolyetherdiester ergibt. Verfahren zur direkten Fluorierung werden beispielsweise in den US-Patentschriften 5,578,278 und 5,658,962 beschrieben.

**[0038]** Beispiele für Zwischenprodukte, die zur Verwendung bei der Herstellung von fluorchemischen Polyethersilanen geeignet sind, können durch die allgemeine Formel  $R_f-X_z$  wiedergegeben werden, wobei  $R_f$  die gleiche Bedeutung wie bei Formel I besitzt und  $z$  2, 3 oder 4 ist. Ein besonders gut geeignetes Zwischenprodukt kann durch die allgemeine Formel  $X(CF_2)_n-O-C_nF_{2n}-O-(CF_2)_nX$  wiedergegeben werden, worin  $n$  im Bereich von 1 bis 6 und vorzugsweise im Bereich von 1 bis 3 liegt;  $n'$  im Bereich von 5 bis 12 und vorzugsweise im Bereich von 5 bis 7 liegt,  $X$  aus der Gruppe bestehend aus  $-COOH$ ,  $-COOM_{1/n}$ ,  $-COONH_4$ ,  $-COOR$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-COF$ ,  $-COCl$ ,  $-COR$ ,  $CONR'R'$ ,  $-CH_2NH_2$ ,  $-CH_2NCO$ ,  $-CN$ ,  $-CH_2OSO_2R$ ,  $-CH_2OCOR$ ,  $-OC(O)CH_3$ ,  $-CH_2OCOCH=CH_2$ ,  $-CONH(CH_2)_mSi(OR)_3$  und  $-CH_2O(CH_2)_mSi(OR)_3$  ausgewählt ist; wobei  $M$  ein Metallatom mit einer Wertigkeit "v" von 1 bis 4 ist, jedes  $R$  unabhängig aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, Fluoralkylgruppen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Ring und Heteroatome enthaltenden Gruppen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist und  $m$  eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 11 ist;  $R'$  unabhängig H oder R ist, mit der Maßgabe, daß  $R'$  keine Fluoralkylgruppe ist.

**[0039]** Spezifische Strukturen werden exemplifiziert durch:



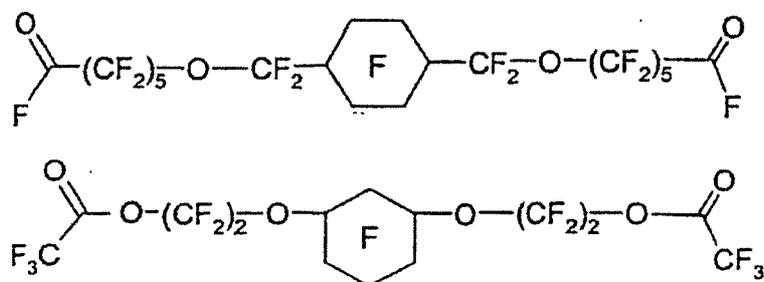
und



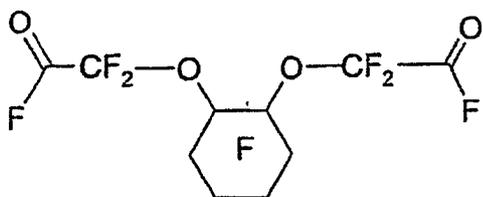
**[0040]** Es versteht sich im Hinblick auf die obigen neuen Strukturen, daß die dargestellten funktionellen Gruppen durch andere funktionelle Gruppen ersetzt werden können. Beispielsweise kann die  $-\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe durch  $-\text{COOM}_{1/v}$ ,  $-\text{COONH}_4$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{COF}$ ,  $-\text{COCl}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $\text{CONR}'\text{R}'$ ,  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{NCO}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OSOR}$ ,  $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{OCOCR}'=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$  und  $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$  ersetzt werden, wie oben beschrieben.

**[0041]** Eine zusätzliche Ausführungsform ist eine Zusammensetzung, umfassend  $\text{X}(\text{CF}_2)_n\text{-O}-(\text{CF}_2)_q\text{-}(\text{C}_n\text{F}_{2n-2})\text{-}(\text{CF}_2)_q\text{-O}-(\text{CF}_2)_n\text{X}$  wobei  $n$  im Bereich von 1 bis 6 und vorzugsweise im Bereich von 1 bis 3 liegt;  $\text{C}_n\text{F}_{2n-2}$  für eine Cycloalkyleneinheit steht, wobei  $n'$  im Bereich von 5 bis 12 und vorzugsweise im Bereich von 6 bis 8 liegt,  $\text{X}$  aus der Gruppe bestehend aus  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOM}_{1/v}$ ,  $-\text{COONH}_4$ ,  $\text{COOR}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{COF}$ ,  $-\text{COCl}$ ,  $-\text{COR}'$ ,  $\text{CONR}'\text{R}'$ ,  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{NCO}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OCOR}$ ,  $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{OCOCR}'=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$  ausgewählt ist; worin  $\text{M}$  ein Metallatom mit einer Wertigkeit „ $v$ “ von 1 bis 4 ist, jedes  $\text{R}$  unabhängig aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, Fluoralkylgruppen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Ring und Heteroatome enthaltenden Gruppen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist,  $q$  0 oder 1 ist und  $m$  eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 11 ist;  $\text{R}'$  unabhängig  $\text{H}$  oder  $\text{R}$  ist, mit der Maßgabe, daß  $\text{R}'$  keine Fluoralkylgruppe ist.

**[0042]** Spezifische perfluorierte cycloalkylenhaltige Strukturen werden exemplifiziert durch:



und



**[0043]** Bei einem alternativen Verfahren kann man Perfluorpolyetherdiolle mit einem funktionalisierten Alkoxysilan, wie 3-Trimethoxysilylpropylisocyanat, umsetzen. Abwandlungen dieses Verfahrens werden in den Beispielen beschrieben. Derartige Materialien müssen möglicherweise vor der Verwendung in einer Behandlungszusammensetzung gereinigt werden.

**[0044]** Bei der vorliegenden Erfindung können Gemische von Verbindungen (A) und/oder Gemische von Verbindungen (B) verwendet werden.

**[0045]** Die Komponente (B) umfaßt im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine oder mehrere nichtfluorierte Verbindungen eines Elements M, das aus der Gruppe bestehend aus Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn und Zn ausgewählt ist, mit mindestens zwei hydrolysierbaren Gruppen pro Molekül. Vorzugsweise sind die hydrolysierbaren Gruppen direkt an das Element M gebunden.

**[0046]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt Komponente (B) eine Verbindung der Formel (II)  $(R^2)_qM(Y^1)_{p-q}$  worin  $R^2$  für eine nicht hydrolysierbare Gruppe steht, M für ein Element der Wertigkeit  $p+q$ , das aus der Gruppe bestehend aus Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn und Zn ausgewählt ist, steht, p je nach der Wertigkeit von M 3 oder 4 ist, q 0, 1 oder 2 ist und  $Y^1$  für eine hydrolysierbare Gruppe steht.

**[0047]** Die in der Komponente (B) vorliegenden hydrolysierbaren Gruppen können gleich oder verschieden sein und sind im allgemeinen unter geeigneten Bedingungen, beispielsweise unter sauren oder basischen wäßrigen Bedingungen, hydrolysierbar, so daß die Komponente (B) Kondensationsreaktionen eingehen kann. Vorzugsweise ergeben die hydrolysierbaren Gruppen bei Hydrolyse Gruppen, die Kondensationsreaktionen eingehen können, wie Hydroxylgruppen.

**[0048]** Typische und bevorzugte Beispiele für hydrolysierbare Gruppen sind diejenigen, die in bezug auf Komponente (A) beschrieben worden sind. Vorzugsweise enthält die Komponente (B) Tetra-, Tri- oder Dialkoxyverbindungen (wobei die Alkoxygruppe vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält).

**[0049]** Die nicht hydrolysierbaren Gruppen  $R^2$  können gleich oder verschieden sein und sind im allgemeinen nicht unter den oben aufgeführten Bedingungen hydrolysierbar. So können die nicht hydrolysierbaren Gruppen  $R^2$  beispielsweise unabhängig aus einer Kohlenwasserstoffgruppe, beispielsweise einer  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkylgruppe, die geradkettig oder verzweigt sein kann und eine oder mehrere aliphatische, cyclische Kohlenwasserstoffstrukturen enthalten kann, einer  $C_6$ - $C_{30}$ -Arylgruppe (die gegebenenfalls durch einen oder mehrere aus Halogenen und  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen ausgewählte Substituenten substituiert ist) oder einer  $C_7$ - $C_{30}$ -Aralkylgruppe ausgewählt sein.

**[0050]** In einer Ausführungsform sind die nicht hydrolysierbaren Gruppen  $R^2$  unabhängig aus einer Kohlenwasserstoffgruppe, beispielsweise einer  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkylgruppe und einer  $C_6$ - $C_{20}$ -Arylgruppe (die gegebenenfalls durch einen oder mehrere aus Halogenen und  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen ausgewählte Substituenten substituiert ist), ausgewählt.

**[0051]** Bevorzugte Verbindungen (B) sind u.a. diejenigen, worin M Ti, Zr, Si und Al ist. Repräsentative Beispiele für die Komponente (B) sind Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Octadecyltriethoxysilan, Methyltrichlorsilan, Tetramethylorthotitanat, Tetraethylorthotitanat, Tetraisopropylorthotitanat, Tetra-n-propylorthotitanat, Tetraethylzirkonat, Tetra-isopropylzirkonat, Tetra-n-propylzirkonat und dergleichen. Besonders bevorzugte Verbindungen sind u.a.  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxyderivate von Si, Ti und Zr. Zu den besonders bevorzugten Verbindungen (B) gehört Tetraethoxysilan. Es können einzelne Verbindungen oder Gemische von Verbindungen (B) verwendet werden.

**[0052]** Gegebenenfalls kann die Zusammensetzung ein oder mehrere Vernetzungsmittel (C) umfassen, um die Dauerhaftigkeit der Beschichtung weiter zu verbessern. Die Komponente (C) kann aus Verbindungen mit zusätzlicher Funktionalität aus denjenigen der Komponenten (A) und (B) ausgewählt sein. So kann die Komponente (C) beispielsweise eine Verbindung eines Elements  $M^1$ , das aus der Gruppe bestehend aus Si, Ti, Zr,

B, Al, Ge, V, Pb, Sn und Zn ausgewählt ist, mit mindestens einer hydrolysierbaren Gruppe und mindestens einer reaktiven funktionellen Gruppe pro Molekül, die eine Vernetzungsreaktion eingehen kann, umfassen. Vorzugsweise ist die mindestens eine hydrolysierbare Gruppe direkt an das Element M<sup>1</sup> gebunden.

**[0053]** Geeignete und bevorzugte hydrolysierbare Gruppen sind diejenigen Gruppen, die in bezug auf die Komponente (A) erwähnt worden sind. Wenn die Komponente (C) mehr als eine hydrolysierbare Gruppe enthält, so können diese gleich oder verschieden sein. Besonders bevorzugte hydrolysierbare Gruppen sind aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen, wie Methoxy-, Ethoxy-, Iso- und (vorzugsweise) n-Propoxy- oder Iso- und (vorzugsweise) n-Butoxygruppen, ausgewählt.

**[0054]** Die reaktive funktionelle Gruppe ist eine Gruppe, die eine Vernetzungsreaktion eingehen kann, damit das Polykondensationsprodukt, das aus den Komponenten (A), (B) und (C) erhältlich ist, mit weiterer Vernetzungsfunktionalität versehen wird. Die Vernetzungsreaktion kann beispielsweise Bestrahlung, Erhitzen oder eine Kombination davon involvieren. Wenn die Komponente (C) mehr als eine reaktive funktionelle Gruppe enthält, so können diese Gruppen gleich oder verschieden sein. Besonders bevorzugte reaktive funktionelle Gruppen sind hiervon radikalisch polymerisierbare Gruppen, wie Vinyl-, Acrylat- oder Methacrylatgruppen.

**[0055]** Ein bevorzugter Vernetzer kann durch die Formel (IV) wiedergegeben werden: L-Q-Si(Y)<sub>3-x</sub>(R<sup>1</sup>)<sub>x</sub> worin L für eine reaktive funktionelle Gruppe steht, die durch Kondensations- oder Additionsreaktionen, wie eine Aminogruppe, eine Epoxygruppe, eine Mercaptan- oder eine Anhydridgruppe, oder durch radikalische Polymerisation reagieren kann; und Q, Y und R<sup>1</sup> die unter Formel I angegebene Bedeutung haben und x 0, 1 oder 2 ist.

**[0056]** Für die Formel V ist Q vorzugsweise eine Alkylengruppe (vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen), eine Arylengruppe (vorzugsweise mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, die durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, Halogenatome oder Gemische davon substituiert sein kann), eine Oxyalkylengruppe der Formel (-O-R)<sub>n</sub>, wobei R unabhängig aus einer zweiwertigen, geradkettigen oder verzweigten Niederalkylgruppe (vorzugsweise mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen) ausgewählt ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist.

**[0057]** Für die Formel IV steht R<sup>1</sup> vorzugsweise unabhängig für eine Alkylgruppe, vorzugsweise eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe (wie Methyl, Ethyl oder Propyl) oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe mit einer cyclischen Kohlenwasserstoffstruktur (wie Cycloalkyl, wie Cyclohexyl oder Cyclopentyl), eine Arylgruppe (vorzugsweise mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen oder Halogene oder Gemische davon substituiert sein kann, wie Phenyl), eine Alkylarylgruppe (vorzugsweise mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen) oder eine Aralkylgruppe (vorzugsweise mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen).

**[0058]** Für die Formel IV ist Y eine hydrolysierbare Gruppe. Geeignete und bevorzugte Beispiele für hydrolysierbare Gruppen sind diejenigen Gruppen, die in bezug auf Komponente (A), Formel I, erwähnt worden sind. Besonders bevorzugte hydrolysierbare Gruppen sind u.a. Alkoxygruppen (vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen), wie Methoxy- und Ethoxygruppen.

**[0059]** Besonders bevorzugte reaktive Verbindungen gemäß Formel (IV), wobei die reaktive funktionelle Gruppe L eine Gruppe ist, die durch Additions- oder Kondensationsreaktionen reagiert, sind u.a. Epoxypropyltrimethoxysilan, Bis(3-aminopropyltrimethoxysilyl)amin und Aminopropyltrimethoxysilan.

**[0060]** Alternativ dazu kann L eine reaktive funktionelle Gruppe sein, die eine radikalisch polymerisierbare Gruppe ist, die in der Regel eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, die radikalisch polymerisierbar ist, enthält. Geeignete radikalisch polymerisierbare Gruppen L sind beispielsweise von Vinylethern, Vinylestern, Allylestern, Vinylketonen, Styrol, Vinylamid, Acrylamiden, Maleaten, Fumaraten, Acrylaten und Methacrylaten abgeleitete Einheiten. Bevorzugt sind hiervon die Ester und Amide von alpha, beta-ungesättigten Säuren, wie die Acrylate und Methacrylate.

**[0061]** Wo L eine radikalisch polymerisierbare Gruppe ist, kann die organische zweiwertige Verknüpfungsgruppe Q 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten. Q kann gegebenenfalls sauerstoff-, stickstoff- oder schwefelhaltige Gruppen oder eine Kombination davon enthalten. Beispiele für geeignete Verknüpfungsgruppen Q sind geradkettiges, verzweigt-kettiges oder cyclisches Alkylen (vorzugsweise mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylen (vorzugsweise mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen), Aralkylen (vorzugsweise mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen), Oxyalkylen, Carbonyloxyalkylen, Oxycarboxyalkylen, Carboxyamidoalkylen, Urethanylenalkylen, Urelylenalkylen und Kombinationen davon.

**[0062]** Bevorzugte Verknüpfungsgruppen Q für die Formel IV sind aus der Gruppe bestehend aus Alkylen (vorzugsweise mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatomen), Oxyalkylen (vorzugsweise mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 Sauerstoffatomen) und Carbonyloxyalkylen (vorzugsweise mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen) ausgewählt.

**[0063]** Beispiele für Verbindungen gemäß der Formel (IV), worin L eine radikalisch polymerisierbare Gruppe ist, sind Vinyltrichlorsilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und alkoxyorganofunkionalisierte Acrylate oder Methacrylate, wie Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan.

**[0064]** Die Gegenwart derartiger reaktiver funktioneller Gruppen, vorzugsweise reaktiver ungesättigter Gruppen, in den entsprechenden Polykondensaten ist insofern vorteilhaft, als nach dem Auftragen der Zusammensetzung auf ein Substrat eine zweifache Härtung durchgeführt werden kann, d.h. eine thermisch oder photochemisch induzierte Verknüpfung der ungesättigten organischen Reste durch Radikalpolymerisation und eine thermische Vervollständigung der Polykondensation (z.B. durch Eliminierung von Wasser aus noch vorhandenen M-OH-Gruppen). Im Fall der Verwendung einer ungesättigten Verbindung sollte in der Regel zusätzlich ein Katalysator für die thermische und/oder photochemisch induzierte Härtung der auf ein geeignetes Substrat aufgetragenen Beschichtungszusammensetzung vorhanden sein. Besonders bevorzugt ist die Zugabe eines Photopolymerisationsinitiators. Derartige Initiatoren sind im Handel erhältlich; dazu gehören z.B. Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure® 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere Photoinitiatoren des Irgacure®-Typs, die von Ciba-Geigy erhältlich sind; Photoinitiatoren vom Darocur®-Typ, die von Merck erhältlich sind, Benzophenon und dergleichen.

**[0065]** Beispiele für gegebenenfalls eingesetzte thermische Initiatoren sind dem Fachmann bekannt und umfassen u.a. organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden. Spezifische Beispiele für derartige thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril. Diese Initiatoren werden der Beschichtungszusammensetzung in dem Fachmann bekannten Mengen zugegeben. In der Regel wird der Initiator in einer Menge zwischen 0,1 und 2 Gew.-%, bezogen auf die Verbindungen nach Formel (IV) zugegeben.

**[0066]** Die Zusammensetzungen können ferner Additive enthalten, die der Beschichtung zusätzliche Eigenschaften, wie antimikrobielle Eigenschaften, verleihen. Zu den Beispielen gehört  $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]^+Cl^-$ . Der Zusatz von ionischen, die die in den Komponenten vorliegenden hydrolysierbaren Gruppen hydrolysieren, wird jedoch vorzugsweise unter etwa 10 Gew.-% gehalten, damit die Wasserabweisungseigenschaften der Zusammensetzung nicht nachteilig beeinflusst werden.

**[0067]** Erfindungsgemäß beträgt das Gewichtsverhältnis von Verbindungen (A) zu Verbindungen (B) in der fluorchemischen Zusammensetzung vorzugsweise 1:1 bis 1:20 und besonders bevorzugt 1:1 bis 1:10. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfaßt eine wesentliche Menge von Komponente (B), d.h. eine Menge, die größer ist als eine katalytische Menge. In der Regel macht die Komponente (B) mehr als 10 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt mehr als 25 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der verwendeten Komponenten, aus. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform macht die Komponente (B) mehr als 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der verwendeten Komponenten, aus. Die Verbindung (C) kann in einer Menge zwischen 0 und 50 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 0 und 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der verwendeten Komponenten, verwendet werden.

**[0068]** Die Vorteile der Umsetzung der Komponenten A und B (gegebenenfalls mit C) erstrecken sich zwar über einen weiten Bereich von Zusammensetzungen, jedoch wird trotz relativ geringer Niveaus des fluorchemischen Polyether-Silans (Komponente A) ein gutes anfängliches Abweisungsvermögen für Beschichtungen erreicht. Daher wird in einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform das relativ teure Fluorsilan in einer Menge von 5–20 Gew.-% eingesetzt, was den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einen wirtschaftlichen Vorteil gegenüber anderen fluorierten Beschichtungen gibt. Außerdem waren Zusammensetzungen mit 5–20 Gew.-% Komponente A recht überraschend dauerhafter bei der Aufrechterhaltung des Abweisungsvermögens nach Abrieb einer beschichteten Oberfläche.

**[0069]** In einer Ausführungsform kann eine Zusammensetzung, umfassend die Komponenten (A) und (B) und gegebenenfalls (C), genug Lösungsmittel, Wasser und Säure- oder Basenkatalysator, vereinigt und auf ein geeignetes Substrat aufgetragen werden. Beim Aufbringen einer derartigen Beschichtung auf das Substrat kurz nach ihrer Herstellung werden die Komponenten (A) und (B) und gegebenenfalls (C) im allgemeinen noch keine Kondensationsreaktion eingegangen sein, oder falls Kondensation aufgetreten ist, wird deren Ausmaß gering sein. Im allgemeinen wird das Ausmaß der vor dem Auftragen stattfindenden Kondensation von der Kon-

zentration und Beschaffenheit der Komponenten (A) und (B) und gegebenenfalls (C), der Temperatur und der Zeit zwischen der Herstellung der Beschichtungszusammensetzung und dem Beschichten des Substrats abhängen. Im allgemeinen wird die Beschichtungszusammensetzung die Komponenten (A) und (B) jeweils in Mengen zwischen 0,01 Gew.-% und 5 Gew.-% enthalten, und die Beschichtung wird in der Regel innerhalb von etwa 3 bis 8 Stunden nach ihrer Herstellung aufgebracht. Die vorliegende Erfindung schließt jedoch die Möglichkeit des Auftragens einer Zusammensetzung, in der sich Partialkondensate gebildet haben, nicht aus. In der Regel können sich Partialkondensate umfassende Zusammensetzungen bilden, wenn die obige Beschichtungszusammensetzung vor dem Auftragen eine Zeitlang stehen gelassen wird, beispielsweise mehr als 1 Stunde. Trotzdem sollte die Beschichtungszusammensetzung auf das Substrat aufgebracht werden, bevor die Kondensationsreaktion sich auf ihr Ende zubewegt.

**[0070]** Die Wassermenge liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, besonders bevorzugt zwischen 1 und 10 Gew.-%. Neben Wasser sollte in der Beschichtungszusammensetzung vorzugsweise ein organischer oder anorganischer Säure- oder Basenkatalysator verwendet werden.

**[0071]** Organische Säurekatalysatoren sind u.a. Essigsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Trifluormethansulfonsäure, Perfluorbutyrsäure und dergleichen. Beispiele für anorganische Säuren sind Schwefelsäure, Salzsäure und dergleichen. Beispiele für brauchbare Basenkatalysatoren sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Triethylamin. Der Säure- oder Basenkatalysator wird im allgemeinen in Mengen zwischen etwa 0,01 und 10 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, verwendet.

**[0072]** Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält in der Regel ein oder mehrere organische Lösungsmittel. Das verwendete organische Lösungsmittel bzw. die Mischung von organischen Lösungsmitteln muß dazu in der Lage sein, ein Gemisch von Verbindungen (A), (B) und gegebenenfalls (C) und jegliches Partialkondensat, das sich infolge der partiellen Kondensation von (A), (B) und gegebenenfalls (C) bilden kann, zu lösen. Vorzugsweise ist das verwendete organische Lösungsmittel bzw. die Mischung von organischen Lösungsmitteln in der Lage, mindestens 0,01% von Verbindungen (A), (B), (C) und/oder Partialkondensaten davon zu lösen. Des weiteren hat das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch vorzugsweise eine Löslichkeit für Wasser von mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% und eine Löslichkeit für den Säure- oder Basenkatalysator von mindestens 0,01 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 Gew.-%. Wenn das organische Lösungsmittel oder Gemisch von organischen Lösungsmitteln diese Kriterien nicht erfüllt, ist es möglicherweise nicht möglich, eine homogene Mischung aus dem fluorierten Polykondensat, Lösungsmittel(n), Wasser und Katalysator zu erhalten.

**[0073]** Geeignete organische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische können aus aliphatischen Alkoholen (vorzugsweise mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen), wie Methanol, Ethanol, Isopropylalkohol; Ketonen, wie Aceton oder Methylethylketon; Estern, wie Essigsäureethylester, Ameisensäuremethylester, und Ethern, wie Diethylether, ausgewählt werden. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind u.a. Ethanol und Aceton.

**[0074]** Fluorierte Lösungsmittel können in Kombination mit den organischen Lösungsmitteln verwendet werden, um die Löslichkeit der Ausgangsverbindungen und/oder des Partialkondensats zu verbessern. Derartige fluorierte Lösungsmittel sind im allgemeinen nicht zur alleinigen Verwendung geeignet, da sie im allgemeinen nicht die Anforderungen an die Löslichkeit für Wasser und Säure oder Base erfüllen, außer wenn sie zusätzlich hydrophile Gruppen wie  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  enthalten.

**[0075]** Beispiele für fluorierte Lösungsmittel sind fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie Perfluorhexan oder Perfluoroctan, erhältlich von 3M; teilfluorierte Kohlenwasserstoffe, wie Pentafluorbutan, erhältlich von Solvay, oder  $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ , erhältlich von DuPont; Hydrofluorether, wie Methylperfluorbutylether oder Ethylperfluorbutylether, erhältlich von 3M. Es können verschiedene Mischungen dieser Materialien mit organischen Lösungsmitteln verwendet werden.

**[0076]** Die die Verbindungen (A), (B), gegebenenfalls (C) und/oder Partialkondensate davon umfassende Zusammensetzung wird im allgemeinen in ausreichenden Mengen auf das Substrat aufgebracht, um eine wasser- und ölabweisende Beschichtung zu produzieren. Diese Beschichtung kann extrem dünn sein, z.B. 1 bis 50 Molekülschichten, wenngleich in der Praxis eine brauchbare Beschichtung dicker sein kann.

**[0077]** Geeignete Substrate, die besonders effektiv mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung behandelt werden können, sind u.a. Substrate mit einer harten Oberfläche, die vorzugsweise Gruppen aufweist, die

mit den Verbindungen (A), (B), gegebenenfalls (C) und/oder Partialkondensaten reagieren können. Besonders bevorzugte Substrate sind u.a. Keramik, Glas, Metall, natürlicher und synthetischer Stein, thermoplastische Materialien (wie Poly(meth)acrylat, Polycarbonat, Polystyrol, Styrolcopolymer, wie Styrol-Acrylnitril-Copolymer, Polyester, Polyethylenterephthalat), Lacke (wie diejenigen auf Acrylharzen), Pulverbeschichtungen (wie Polyurethan- oder Hybridpulverbeschichtungen), nichtrostender Stahl, chromatierter Stahl und Holz. Verschiedene Gegenstände können effektiv mit der erfindungsgemäßen fluorchemischen Lösung behandelt werden, um darauf eine wasser- und ölabweisende Beschichtung bereitzustellen. Beispiele sind u.a. Keramikkacheln, Badewannen oder Toiletten, Scheiben für Glasduschen, Bauglas, verschiedene Teile eines Fahrzeugs (wie Spiegel oder Windschutzscheibe), Glas und Keramik- oder Emaille-Töpfereimaterialien.

**[0078]** Durch die Behandlung der Substrate halten die behandelten Oberflächen weniger Schmutz zurück und sind leichter zu reinigen, da sie öl- und wasserabweisend sind. Diese wünschenswerten Eigenschaften bleiben wegen des hohen Dauerhaftigkeitsgrads der behandelten Oberfläche, wie er durch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhältlich ist, trotz verlängerter Exposition oder Verwendung und wiederholten Reinigungen erhalten.

**[0079]** Zur Behandlung eines Substrats wird die wie oben offenbarte Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht. Die auf das Substrat aufzutragende Menge an Verbindungen (A), (B), gegebenenfalls (C) und/oder Partialkondensaten wird im allgemeinen die zur Produktion einer wasser- und ölabweisenden Beschichtung, wie einer Beschichtung, die bei 20°C einen Kontaktwinkel mit destilliertem Wasser von mindestens 80° und einen Kontaktwinkel mit n-Hexadecan von mindestens 40°, gemessen nach Trocknung und Härtung der Beschichtung, aufweist, ausreichende Menge sein.

**[0080]** Vorzugsweise sollte das Substrat vor dem Aufbringen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sauber sein, damit optimale Eigenschaften, insbesondere Dauerhaftigkeit, erhalten werden. Das heißt, daß die Oberfläche des zu beschichtenden Substrats vor dem Beschichten weitgehend frei von organischer Kontamination sein sollte. Reinigungstechniken hängen von der Art des Substrats ab und umfassen beispielsweise einen Lösungsmittelwaschschritt mit einem organischen Lösungsmittel, wie Aceton oder Ethanol.

**[0081]** Die Beschichtungszusammensetzung ist in der Regel eine relativ verdünnte Lösung, die zwischen 0,01 und 5 Gewichtsprozent Verbindungen (A), (B), gegebenenfalls (C) und/oder Partialkondensate, besonders bevorzugt zwischen 0,03 und 3 Gewichtsprozent und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 2 Gewichtsprozent enthält.

**[0082]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden Zusammensetzungen zum Aufbringen auf ein Substrat durch Verdünnen eines Konzentrats, das eine Lösung von Verbindungen (A), (B) und gegebenenfalls (C) in einem organischen Lösungsmittel, das vorzugsweise weitgehend wasserfrei ist, umfaßt, hergestellt. Die Verdünnung des Konzentrats kann durch Zugabe von weiterem Lösungsmittel erfolgen. Die Mischung wird außerdem mit Wasser und gegebenenfalls einem Säure- oder Basenkatalysator versetzt, um die Beschichtungszusammensetzung zu erhalten. Vorzugsweise enthält das Konzentrat, aus dem die Beschichtungszusammensetzung hergestellt wird, Verbindungen (A) und (B) im gewünschten Gewichtsverhältnis zueinander. In dieser Hinsicht wurde gefunden, daß homogene Konzentrate vorzugsweise mit Verbindungen (A), die als die hydrolysierbaren Gruppen an der Silylgruppe eine Alkoxygruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen aufweisen, hergestellt werden. Es wurde gefunden, daß mit einer derartigen Verbindung leichter Konzentrate hergestellt werden können, in denen das Gewichtsverhältnis von Verbindungen (B) zu Verbindungen (A) beispielsweise 3:1 bis 12:1 und vorzugsweise 6:1 bis 9:1 beträgt. Hohe Gewichtsverhältnisse können in Fällen gewünscht sein, in denen eine hohe UV-Stabilität gewünscht ist, d.h. wo gewünscht ist, daß die Abweisungseigenschaften gut erhalten bleiben, wenn die Beschichtung UV und Feuchtigkeit ausgesetzt ist. Andererseits können niedrigere Gewichtsverhältnisse, beispielsweise 1:1 bis 6:1, in dem Fall erwünscht sein, daß die Transparenz der Beschichtung kritisch ist, wie beispielsweise beim Auftragen auf Glas.

**[0083]** Zum Aufbringen einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung können verschiedenste Beschichtungsmethoden verwendet werden, wie Streichen, Spritzen, Tauchen, Rollen, Spreiten und dergleichen. Ein bevorzugtes Beschichtungsverfahren für das Aufbringen der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung umfaßt die Spritzapplikation. In Fällen, in denen die Transparenz der Beschichtung wichtig ist, wird in der Regel eine Airless-Spritzapplikation bevorzugt sein. Ein zu beschichtendes Substrat kann in der Regel bei Raumtemperatur (in der Regel etwa 15°C bis etwa 30°C) mit der Behandlungszusammensetzung kontaktiert werden. Alternativ dazu kann die Mischung auf Substrate aufgebracht werden, die auf eine Temperatur von beispielsweise zwischen 30°C und 150°C vorerhitzt werden. Von besonderem Interesse ist dies für die technische Produktion, wo z.B. Keramikkacheln sofort nach dem Einbrennofen am Ende der Produktionslinie behan-

delt werden können. Nach dem Aufbringen kann das behandelte Substrat bei Umgebungstemperatur oder erhöhter Temperatur, z.B. bei 40° bis 300°C, und über einen hierfür ausreichenden Zeitraum getrocknet und gehärtet werden. Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen erfordern im allgemeinen nicht die Einwirkung erhöhter Temperatur auf die Zusammensetzungen. Somit sind abweisende und dauerhafte Beschichtungen in Verbindung mit der vorliegenden Erfindung nach Auftragen und Trocknen bei Umgebungstemperatur leicht erhältlich. Alternativ dazu kann die Beschichtungszusammensetzung zusätzlich zu einer thermischen Behandlung je nach Art bzw. Gegenwart eines Initiators auf an sich bekannte Art und Weise durch Bestrahlung (z.B. mit Hilfe von UV-Bestrahlungsgeräten, einem Laser usw.) gehärtet werden. Das Verfahren kann auch einen Polierschritt zur Entfernung von überschüssigem Material erfordern.

**[0084]** Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, aber nicht eingeschränkt. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders vermerkt.

## 1. Synthese von fluorierten Polyetherdisilanen

### A. Fluorpolyetherdisilan FES-1:

**[0085]** FES-1 wurde durch Umsetzung von Perfluorpolyetherdiester  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{9-11}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{9-11}\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  (mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 2000), das im Handel von Ausimont, Italien, unter der Handelsbezeichnung Fomblin™ Z-DEAL erhältlich ist, mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan, das von Aldrich Co., Milwaukee, WI, erhältlich ist, gemäß US 3,810,874 (Mitsch et al.), Tabelle 1, Zeile 6, hergestellt. Die exotherme Reaktion lief bei Raumtemperatur leicht ab, indem einfach die Ausgangsmaterialien vermischt wurden. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels Infrarotanalyse überwacht.

### B. Fluorpolyetherdisilan FES-2:

**[0086]** FES-2 wurde durch Umsetzung von Perfluorpolyetherdiester Fomblin™ Z-DEAL mit 3-Aminopropyltriethoxysilan, das von Aldrich Co., Milwaukee, WI, erhältlich ist, im wesentlichen gemäß US 3,810,874 (Mitsch et al.), Tabelle 1, Zeile 6, hergestellt. Die exotherme Reaktion lief bei Raumtemperatur leicht ab, indem einfach die Ausgangsmaterialien vermischt wurden. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels Infrarotanalyse überwacht.

### C. Herstellung von FES-3:

**[0087]** Das organische Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial  $\text{CH}_3\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$  wurde durch basenkatalysierte Michael-Addition von 1,6-Hexandiol (Aldrich, Milwaukee, WI) und zwei Äquivalenten Acrylnitril und nachfolgende säurekatalysierte Methanolyse hergestellt. Der Methylester wurde mit  $\text{F}_2$  direkt fluoriert, um das perfluorierte Derivat  $\text{CF}_3\text{OCOC}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCF}_3$  herzustellen. Dabei wurde im wesentlichen gemäß US 5,578,278 (Fall et al.) verfahren. Der rohe perfluorierte Ester wurde mit 150 mL 14%igem  $\text{BF}_3$  in Methanol behandelt und 24 h kräftig gerührt. Dann wurde die Mischung mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und destilliert (100–110° C bei 0,3 Torr), was  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCH}_3$  ergab.  $\text{CH}_3\text{OCOC}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCH}_3$  wurde weiter mit zwei Äquivalenten 3-Aminopropyltriethoxysilan (erhältlich von Gelest, Inc., Tulleytown, PA) in Ethanol umgesetzt. Die Reaktion wurde mittels Infrarotanalyse verfolgt, und als sie beendet war, wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgestrippt, was eine farblose bis leicht hellbraune Flüssigkeit  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (FES-3) ergab.

### D. Herstellung von FES-4:

**[0088]** Ausgehend von 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol und Acrylnitril wurde wie für FES-3 verfahren, was  $\text{CH}_3\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$  ergab. Bei der direkten Fluorierung wurde  $\text{CF}_3\text{OCOC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCF}_3$  erhalten. Dieses wurde mit 3-Aminopropyltriethoxysilan zu  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (FES-4) umgesetzt.

### E. Herstellung von FES-5:

**[0089]** In Anlehnung an die Methoden gemäß US 5,658,962 (Moore et al.) wurde Tetrethylenglykoldiacetat fluoriert und methanolysiert, was  $\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CF}_2\text{OCF}_2)_3\text{COOCH}_3$  (Kp. 70°C/0,5 Torr) und eine kleine Menge  $\text{CF}_3\text{OCF}_2(\text{CF}_2\text{OCF}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ , das sich durch scheinbare Decarboxylierung während der Fluorierung gebildet

hatte, ergab. Der fluoriierte Ester wurde mit zwei Äquivalenten 3-Aminopropyltriethoxysilan in Ethanol umgesetzt. Die Reaktion wurde mittels Infrarotanalyse verfolgt, und als sie beendet war, wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgestrippt, was eine farblose bis leicht hellbraune Flüssigkeit ( $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NHCO(CF_2OCF_2)_3CONH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$  (FES-5) ergab.

#### F. Synthese von FES-6 bis FES-10:

**[0090]** Nach den für die Synthese von FES-3 beschriebenen Methoden und Techniken wurden ausgehend von den Kohlenwasserstoffausgangsmaterialien (die Zahl gibt das zahlenmittlere MG an) gemäß Tabelle 1 andere Perfluorpolyetherdisilane (FES-6 bis FES-10) hergestellt. Die perfluorierten Ester wurden bei einer Temperatur und einem Druck gemäß Tabelle 1 destilliert. Bei der mit Polytetramethylenoxid 650 beginnenden Umsetzung wurden zwei Fraktionen erhalten. Demgemäß wurden aus dem gleichen Kohlenwasserstoffausgangsmaterial zwei Perfluorpolyetherdisilane FES-9 und FES-10 hergestellt. Zur Charakterisierung der % Funktionalität des perfluorierten Esters wurde F-NMR verwendet.

Tabelle 1: Synthese von fluorchemischen Disilanverbindungen

FES	Kohlenwasserstoffausgangsmaterial	Fluorierter Ester Kp. °C/Torr	% Funktionalität	M <sub>N</sub> des fluorierten Esters
FES-6	Polyethylenglykol-400-diacetat	110-35/0,05	95	856
FES-7	Polyethylenglykol-600-diacetat	168-250/1,0	93	1530
FES-8	Polytetramethylenoxid 250	70-165/0,10	97	644
FES-9	Polytetramethylenoxid 650	123-165/1,0	90	950
FES-10	Polytetramethylenoxid 650	165-260/1,0	92	1470

## 2. Applikationsmethoden

### Spritzapplikation

**[0091]** Die Substrate wurden mit Aceton gereinigt und entfettet und vor dem Beschichten bei Raumtemperatur gehalten. Alternativ dazu wurden die Substrate vor dem Beschichten vorerhitzt.

#### (i) Spritzapplikation mit Luft

**[0092]** In den jeweiligen Beispielen angegebene fluorchemische Behandlungszusammensetzungen wurden durch Spritzapplikation mit Hilfe einer mit Luft arbeitenden Spritzpistole (Venturi-Prinzip) auf die Substrate aufgebracht.

#### (ii) Airless-Spritzapplikation:

**[0093]** Die fluorchemische Behandlungszusammensetzung wurde mit Hilfe einer Spritzpistole ohne Verwendung von Luft auf das Substrat aufgebracht. Die Zusammensetzung wurde mit Hilfe einer 730073-SS-Düse (erhältlich von Spraying Systems) auf die Substrate aufgespritzt.

**[0094]** Beschichtete Proben wurden bei Raumtemperatur oder im Umluftofen bei einer Temperatur zwischen

80°C und 150°C 30 Minuten lang getrocknet. Danach wurde überschüssiges Produkt mit einem trockenen oder nassen Papiertuch wegpoliert.

#### Tauchapplikation

##### (i) Einbadtauchapplikation:

ein mit Aceton gereinigtes Substrat wurde in ein Komponente (B) (z.B. TEOS), fluorchemisches Polyetherdisilan, Säure, Wasser und Ethanol umfassendes Bad getaucht. Nach Herausnehmen aus dem Bad wurde das behandelte Substrat etwa 20 min bei Raumtemperatur getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das überschüssige Produkt mit einem trockenen Tuch entfernt.

##### (ii) Zweibadtauchapplikation:

ein mit Aceton gereinigtes Substrat wurde in ein Komponente (B) (z.B. TEOS) enthaltendes Bad getaucht. Das Substrat wurde bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet und dann in ein fluorchemisches Polyetherdisilan, Säure, Wasser und Ethanol umfassendes zweites Bad getaucht. Nach Herausnehmen aus dem Bad wurde das Substrat etwa 20 min bei Raumtemperatur getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das überschüssige Produkt mit einem trockenen Tuch entfernt.

#### Fluten

**[0095]** Die fluorchemische Behandlungszusammensetzung wurde mit Hilfe einer Spritze oder Pipette auf die Oberseite des vertikal gehaltenen Substrats aufgebracht. Diese Methode wird auch als Vorhangbeschichtung bezeichnet.

**[0096]** Nach Abfließenlassen von überschüssiger Lösung wurden die Substrate 15 Minuten in einen 90°C heißen Ofen gestellt.

### 3. Prüfung

#### Statische Kontaktwinkel

**[0097]** Die behandelten Substrate wurden unter Verwendung eines Goniometers Olympus TGHM auf ihre Kontaktwinkel gegenüber Wasser und n-Hexadecan getestet. Die Werte sind Mittelwerte von 4 Messungen und in Grad angegeben.

**[0098]** Der minimale meßbare Wert für einen Kontaktwinkel betrug 20. Ein Wert < 20 bedeutete, daß die Flüssigkeit sich auf der Oberfläche ausbreitete.

#### Fortschreit- und Rückschreitkontaktwinkel

**[0099]** Fortschritt- und Rückschreitkontaktwinkel wurden an Polyamidfolie, die durch Tauchapplikation (ein Bad) mit der fluorochemischen Disilanzusammensetzung bei einem Feststoffgehalt von etwa 3% behandelt worden war, gemessen. Ein 85 mm × 13 mm großer rechteckiger Streifen Polyamidfolie wurde durch Eintauchen in Methylalkohol und Abwischen mit einem KIMWIPE™ Wischtuch (im Handel von Kimberly-Clark Corp., Neenah, WI, erhältlich), wobei darauf geachtet wurde, daß die Oberfläche des Streifens nicht berührt wird, gereinigt. Dann wurde der Streifen 15 Minuten trocknen gelassen. Dann wurde der Streifen unter Verwendung einer kleinen Fold-Back-Klammer, um ein Ende des Streifens zu halten, in die Behandlungslösung eingetaucht, und dann wurde der Streifen langsam und glatt aus der Lösung herausgezogen. Der beschichtete Folienstreifen wurde gekippt, damit sich jegliche ablaufende Lösung an der Kante des Streifens ansammelte, und die Kante wurde mit einem KIMWIPE™-Wischtuch berührt, um die Lösungsmittelansammlung abziehen. Der beschichtete Folienstreifen wurde an einem geschützten Ort über einen Zeitraum von mindestens 30 Minuten an der Luft trocknen gelassen und dann 10 Minuten bei 121°C gehärtet.

**[0100]** Fortschritt- und Rückschreitkontaktwinkel wurden unter Verwendung eines Dynamic Contact Angle Analyzer, Modell DCA 322 von CAHN (eine Wilhelmy-Waagenapparatur mit einem Computer zur Steuerung und Datenverarbeitung, im Handel erhältlich von ATI, Madison, WI, mit einem 500-mg-Gewicht kalibriert), gemessen. An einem etwa 30 mm langen Stück eines beschichteten Folienstreifens wurde eine Krokodilklemme befestigt, und die Klemme und das Folienstück wurden an der Waagschalenaufhängung der Waage aufge-

hängt. Ein 30-mL-Becherglas mit ungefähr 25 mL Wasser bzw. n-Hexadecan wurde unter die Waagschalenaufhängung gestellt, und das Becherglas wurde so positioniert, daß der beschichtete Folienstreifen über dem Becherglas und seinem Inhalt zentriert war, jedoch nicht die Wände des Becherglases berührte. Unter Verwendung des Hebels auf der linken Seite der Apparatur wurde die das Becherglas tragende Plattform vorsichtig angehoben, bis sich die Oberfläche des Wassers bzw. n-Hexadecans 2–3 mm von dem untersten Rand des Folienstreifens befand. Die Tür zu der Apparatur wurde geschlossen, aus dem „Initialize“-Menü des Computers wurde die „Configure“-Option gewählt, aus dem „Experiment“-Menü wurde die „Automatic“-Option gewählt, und dann berechnete das Computerprogramm die Zeit für eine Abtastung. Die Apparatur hob und senkte dann die Flüssigkeit so, daß die Abtastung durchgeführt wurde (der Fortschrittswinkel wurde gemessen, während sich die Flüssigkeit nach oben und über die Oberfläche bewegte, wohingegen der Rückschreitwinkel bestimmt wurde, während sich die Flüssigkeit nach unten und von der Oberfläche der Kunststoffolie weg bewegte). Aus dem „Analysis“-Menü wurde die „Least Squares“-Option gewählt, und aus der Abtastung der Folienprobe wurde der durchschnittliche Rückschreitkontaktwinkel berechnet. Für jedes zu prüfende Material wurden drei separate Folien wie oben beschrieben hergestellt. Das 95%-Konfidenzintervall für den Durchschnitt der drei Abtastungen betrug in der Regel etwa  $1,2^\circ$ . Diese Verfahrensweise wurde für Wasser und n-Hexadecan wiederholt.

#### Alterungsprüfung

**[0101]** Behandelte Glasproben wurden in einer QW-Apparatur gemäß ASTM-Norm G.53-84 gealtert. Als Lichtquelle dienten UV-Fluoreszenzlampen des Typs UVB-313.

**[0102]** Der Testzyklus bestand aus UV-Bestrahlung ohne Befeuchtung über einen Zeitraum von 8 Stunden bei einer Temperatur von etwa  $60^\circ\text{C}$  gefolgt von Befeuchtung ohne UV-Bestrahlung über einen Zeitraum von 4 Stunden bei einer Temperatur von etwa  $50^\circ\text{C}$ .

#### Kippwinkel

**[0103]** Ein behandeltes Substrat wurde in ein Kippwinkelinstrument gestellt. 3 Tropfen oder etwa 100  $\mu\text{Liter}$  Wasser wurden auf die Oberfläche des behandelten Substrats aufgebracht. Das Substrat wurde gekippt, und der Winkel, bei dem die Tropfen von der Oberfläche abzurollen begannen, wurde angegeben. Die in Grad ( $^\circ$ ) angegebenen Werte sind die Mittelwerte von 3 Messungen. Der maximal angebbare Wert betrug  $70^\circ$ .

#### 4. Beispiele

##### Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsbeispiele V-1 und V-2

**[0104]** In den Beispielen 1 bis 3 wurde Glas in einer Einbadtauchapplikation mit einer Ethanol (90,0 g), FES-1 (0,1 g), 0,3 N HCL (10,0 g) und TEOS in den in Tabelle 2 angegebenen Mengen enthaltenden Zusammensetzung behandelt. Vergleichsbeispiel V-1 wurde auf die gleiche Art und Weise hergestellt, aber ohne TEOS. Vergleichsbeispiel V-2 wurde in einer Zweibadtauchapplikation hergestellt: Glas wurde in ein Bad mit 0,3% TEOS in Wasser getaucht. Das behandelte Glas wurde bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet und dann in ein Ethanol (90,0 g), FES-1 (0,1 g), 0,3 N HCL (10,0 g) enthaltendes Bad getaucht. Nach Herausnehmen aus dem Bad wurden die Glasproben der Beispiele 1 bis 3 und V-1 und V-2 an der Luft getrocknet, wonach überschüssiges Produkt mit einem trockenen Tuch entfernt wurde. Die Kontaktwinkel für Wasser und n-Hexadecan und der Kippwinkel wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Mit fluorchemischem Disilan und TEOS behandeltes Glas

Bsp. Nr.	% TEOS	Wasserkontaktwinkel (°) Vorderseite/ Rückseite*	Hexadecankontaktwinkel (°) Vorderseite/ Rückseite*	Wasserkippwinkel (°)
1	0,3% TEOS	109/108	70/67	53
2	0,6% TEOS	108/115	69/68	33
3	0,9% TEOS	118/118	68/68	39
V-1	/	101/105	62/65	>70
V-2	0,3% TEOS	82/103	68/63	

Anmerkung: \* Zum Ausschluß jeglicher Differenz zwischen den beiden Oberflächen (Zinnseite – Luftseite) der Glasproben wurden die Proben auf beiden Seiten geprüft, wie durch Vorderseite und Rückseite in Tabelle 1 angegeben. Im allgemeinen konnte bei Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zwischen den Seiten des behandelten Glases kein größerer Unterschied festgestellt werden.

**[0105]** Die in Tabelle 2 aufgeführten Ergebnisse lassen darauf schließen, daß mit einer Einbadapplikation verbesserte Wasserkontaktwinkel im Vergleich mit einer Zweibadapplikation (Beispiele gegenüber V-2) erhalten wurden. Eine TEOS umfassende Einbadapplikation verbesserte insbesondere das dynamische Wasserabweisungsvermögen (wie durch den Kippwinkel reflektiert) der behandelten Proben im Vergleich zu einer Einbadapplikation ohne TEOS.

#### Beispiele 4 bis 9

**[0106]** In den Beispielen 4 bis 9 wurden Glasplatten durch Spritzapplikation (mit Luft) mit 90 g Ethanol, 0,3 bzw. 0,6 g TEOS, 0,1 g FES-1 und 10 g Essigsäure (Normalität wie in Tabelle 3 angegeben) enthaltenden Zusammensetzungen behandelt. Nach Trocknen bei Raumtemperatur wurden die Glasplatten mit Wasser gespült. Die Kontaktwinkelergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Kontaktwinkel von mit fluorchemischem Disilan und TEOS behandeltem Glas

Bsp. Nr.	Gew.-% TEOS	HAc (N)	Kontaktwinkel Wasser	Kontaktwinkel n-Hexadecan
4	0,3	0,3	102/105	58/56
5	0,6	0,3	103/96	56/54
6	0,3	0,6	99/99	59/56
7	0,6	0,6	103/100	58/49
8	0,3	1	107/102	57/55
9	0,6	1	102/102	51/51

Anmerkung: Die angegebenen Werte sind Vorderseite/Rückseite

**[0107]** Es wurde behandeltes Glas mit hohem Öl- und Wasserabweisungsvermögen erhalten. Die Ergebnisse ließen darauf schließen, daß breite experimentelle Bedingungen verwendet werden konnten, um Substrate mit gutem Öl- und Wasserabweisungsvermögen zu erhalten. Die Glasproben waren nach der Behandlung nicht optisch klar.

## Beispiel 10 und Vergleichsbeispiel V-3

**[0108]** In Beispiel 10 wurden Glasplatten durch Airless-Spritzapplikation mit einer Lösung von 90 g Ethanol, 0,1 g FES-2, 10 g 0,3 N Essigsäurelösung und 0,6 g TEOS behandelt. Vergleichsbeispiel V-3 wurde ohne TEOS hergestellt. Nach Trocknen unter Luftstrom wurden die Glasplatten mit Wasser gespült. Die Glasplatten wurden bei Raumtemperatur mittels Luftstrom getrocknet. Die Kontaktwinkel für Wasser und n-Hexadecan und der Kippwinkel wurden gemessen, und zwar anfänglich und nach Abrieb der Proben mit einer Erichson-Reinigungsmaschine über 2000 Zyklen unter Verwendung der weichen Seite eines Scotchbrite™-Schwamms (erhältlich von 3M) und Wasser. Die Ergebnisse (Mittelwerte von 6 Messungen) sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Kontaktwinkel von mit fluorchemischem Polyether-Silan und TEOS behandelten Glasplatten

Bsp. Nr.	Kontaktwinkel Wasser		Kontaktwinkel n-Hexadecan		Kipp- winkel
	Anfang	Abrieb	Anfang	Abrieb	Anfang
	10	100/94	92	50/60	50
V-3	75/92	75	45/50	45	51

**[0109]** Die Ergebnisse ließen darauf schließen, daß unter Verwendung von Mischungen von fluorchemischem Silan und TEOS Glasproben mit hochbeständigem Öl- und Wasserabweisungsvermögen hergestellt werden konnten. Es wurden zu Anfang, aber auch nach Abrieb große Kontaktwinkel erzielt, was darauf schließen ließ, daß hochbeständige Beschichtungen hergestellt wurden. Die mit einer Mischung von fluorchemischem Silan und TEOS behandelten Proben zeigten nicht nur größere statische Kontaktwinkel, sondern insbesondere viel größere dynamische Kontaktwinkel, wie durch den größeren Kippwinkel reflektiert. Die durch Airless-Spritzern behandelten Glasproben waren optisch klar, was ein zusätzlicher Vorteil war.

## Beispiele 11 bis 21

**[0110]** In den Beispielen 11 bis 21 wurde eine Mischung von 0,20 g verschiedenen fluorchemischen Disilanen gemäß Tabelle 5, 1,80 g bzw. 0,20 g TEOS (gemäß Tabelle 5), 1,0 g Isopropanol und 10 g einer Stammlösung mit 700 g 95%igem Ethanol und 35 g 2 N HCl mittels Fluten auf Mikroskopobjektträger aus Glas aufgetragen. Die dynamischen und statischen Kontaktwinkel wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 bzw. 6 aufgeführt.

Tabelle 5: Dynamische Kontaktwinkel von mit fluorchemischem Disilan/TEOS behandelten Glasplatten

Bsp. Nr.	FES	FES/TEOS	Kontaktwinkel Wasser Fortschreit/ Rückschreit	Kontaktwinkel n-Hexadecan Fortschreit/ Rückschreit
11	FES-3	10/90	111/92	62/50
12	FES-4	10/90	104/92	62/50
13	FES-5	10/90	102/83	58/42
14	FES-7	10/90	123/111	72/65

Tabelle 6: Statische Kontaktwinkel von mit fluorchemischem Disilan/TEOS behandelten Glasplatten

Bsp. Nr.	FES	FES/TEOS	Kontaktwinkel Wasser	Kontaktwinkel n-Hexadecan
15	FES-3	50/50	105	63
16	FES-4	50/50	100	57
17	FES-5	50/50	99	62
18	FES-6	50/50	116	72
19	FES-8	10/90	99	60
20	FES-9	10/90	105	63
21	FES-10	10/90	102	61

**[0111]** Die Ergebnisse der dynamischen sowie der statischen Kontaktwinkel ließen darauf schließen, daß mit einer TEOS und durch direkte Fluorierung erhaltene fluorchemische Disilane mit unterschiedlichen Wiederholungseinheiten umfassenden Mischung behandelte Substrate gutes Öl- und Wasserabweisungsvermögen aufwiesen.

#### Beispiele 22 bis 51

**[0112]** Die Beispiele 22 bis 51 wurden hergestellt, um die Stabilität von konzentrierten Mischungen von fluoriertem Disilan und Verbindung B zu evaluieren. Daher wurden Mischungen aus 4 Teilen FES-1 bzw. 4 Teilen FES-2 mit unterschiedlichen Mengen TEOS bzw. Methyltriethoxysilan (MTEOS, erhältlich von Aldrich Co.) und unterschiedlichen wasserfreien (<100 ppm Wasser) Lösungsmitteln hergestellt. Die Zusammensetzung der Mischungen ist in den Tabellen 7 (FES-1) und 8 (FES-2) aufgeführt. Alle Mischungen waren nach der Herstellung klar. Die Mischungen wurden 3 Tage bei Raumtemperatur gehalten und dann auf ihre Stabilität hin evaluiert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 7 und 8 aufgeführt.

Tabelle 7: Stabilität von konzentrierten Mischungen von FES-1 und TEOS in Lösungsmittel

Bsp. Nr.	Lösungsmittel	Teile Lösungsmittel	Teile TEOS	% FC-Feststoffe	Aussehen
22	Ethanol	2	2	50	Klar
23	Ethanol	4	2	40	Klar
24	Ethanol	2	4	40	Klar
25	Ethanol	4	4	33	Klar
26	Ethanol	2	6	33	Klar
27	Ethanol	2	8	28,5	Klar
28	Ethanol	4	8	25	2 Phasen
29	Ethanol	2	10	25	2 Phasen
30	MIBK	2	4	40	Klar
31	MEK	2	4	40	Klar
32	Aceton	5,3	4	30	Klar
33	Aceton	2	2	50	Klar
34	Aceton	2	4	40	Klar
35	Aceton	2	10	25	Sediment
36	Aceton	1	0,3	75	Klar
37	Essigsäure-t-butyl-ester	2	4	40	Klar

**[0113]** Die Ergebnisse ließen darauf schließen, daß aus FES-1/TEOS/Lösungsmittel stabile hochkonzentrierte Mischungen hergestellt werden konnten. Diese stabilen Konzentrate konnten zur Herstellung der verdünnten Applikationsbäder zur Behandlung des Glases verwendet werden.

Tabelle 8: Stabilität von konzentrierten Mischungen von FES-2 mit TEOS bzw. MTEOS in Lösungsmittel

Bsp. Nr.	Lösungsmittel	Teile Lösungsmittel	Teile TEOS	% FC-Feststoffe	Aussehen der Mischung
<b>TEOS</b>					
38	Ethanol	2	2	50	Klar
39	Ethanol	4	2	40	Klar
40	Ethanol	2	8	28,5	Klar
41	Ethanol	2	10	25	Klar
42	Ethanol	2	14	20	Klar
43	Ethanol	2	24	13,3	Klar
44	Ethanol	2	34	10	Etwas trüb
45	Ethanol	2	74	5	2 Phasen
46	MEK	2	14	20	Klar
47	Aceton	2	10	25	Klar
48	Aceton	2	34	10	Etwas trüb
<b>Methyltriethoxysilan (MTEOS)</b>					
			Teile MTEOS		
59	Ethanol	2	2	50	Klar
50	Ethanol	2	10	25	Klar
51	MEK	2	10	25	Klar

[0114] Die in Tabelle 8 aufgeführten Daten illustrieren, daß stabile, konzentrierte Mischungen von FES-2 und Komponente (B) in verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt werden konnten.

#### Beispiel 52 und Vergleichsbeispiel V-4

[0115] In Beispiel 52 wurde eine Glasplatte in einer Einbadapplikation mit einer 90 g Ethanol, 0,1 g FES-1, 10 g 0,3 N HCL und 0,6 g TEOS enthaltenden Zusammensetzung behandelt. Vergleichsbeispiel V-4 wurde mit einer ähnlichen Mischung behandelt, aber ohne TEOS-Zusatz. Die Proben wurden nach der Behandlung an der Luft getrocknet, und überschüssiges Produkt wurde mit einem trockenen Tuch entfernt. Kontaktwinkel gegen Wasser und n-Hexadecan wurden anfänglich und nach Alterung der Proben über mehrere Alterungszyklen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Kontaktwinkel von mit fluorchemischem Disilan/TEOS behandeltem Glas-Alterung

Alterung (Stunden)	Bsp. 52	V-4	Bsp.52	V-4
	Kontakt- winkel Wasser	Kontakt- winkel Wasser	Kontakt- winkel n- Hexadecan	Kontakt- winkel n- Hexadecan
/	112	103	68	64
24	105	107	58	60
48	91	90	52	58
72	92	90	60	50
96	92	82	58	57
168	92	67	59	48
216	91	77	55	56
264	93	70	46	48
360	93	70	50	37
576	90	72	44	33
744	75	48	47	26
912	90	58	48	13

**[0116]** Die Ergebnisse ließen darauf schließen, daß mit fluorchemischem Disilan und TEOS behandelte Proben eine hohe UV- und Feuchtigkeitsstabilität aufweisen, wie durch die nach starker UV-/Feuchtigkeitsalterung gemessenen Kontaktwinkel reflektiert wurde.

### Patentansprüche

#### 1. Zusammensetzung, umfassend:

A. mindestens eine fluorchemische Polyether-Silan-Verbindung der Formel:  $R_f-[Q-CR_2-Si(Y)_{3-x}(R^1)_x]_z$ , worin  $R_f$  ein mehrwertiges Polyfluorpolyethersegment darstellt, Q eine organische zweiwertige Verknüpfungsgruppe darstellt,  $R_1$  eine  $C_1$ - $C_8$ -Alkylgruppe darstellt, Y eine hydrolysierbare Gruppe darstellt, R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei die R-Gruppen gleich oder verschieden sein können, z 2, 3 oder 4 ist und x 0 oder 1 ist; und

B. eine wesentliche Menge eines oder mehrerer Tetraalkoxysilane.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, ferner umfassend ein Vernetzungsmittel (C), wobei das Vernetzungsmittel (C) eine Verbindung eines Elements  $M^1$  ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn und Zn, wobei das Vernetzungsmittel (C) ferner mindestens eine hydrolysierbare Gruppe und mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe pro Molekül aufweist, die eine Vernetzungsreaktion eingehen kann.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die hydrolysierbaren Gruppen der Komponenten (A) und (B) gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einer Halogenidgruppe, einer Alkoxygruppe, einer Acyloxygruppe, einer Aryloxygruppe oder einer Polyoxyalkylengruppe.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polyfluorpolyethersegment sich wiederholende perfluorierte Einheiten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $-(C_nF_{2n}O)-$ ,  $-(CF(Z)O)-$ ,  $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$ ,  $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$ ,  $-(CF_2CF(Z)O)-$  und Kombinationen davon, enthält, wobei Z eine Perfluoralkylgruppe, eine sauerstoffsubstituierte Perfluoralkylgruppe, eine Perfluoralkoxygruppe oder eine sauerstoffsubstituierte Perfluoralkoxygruppe ist, wobei alle linear, verzweigt oder cyclisch sein können und 1 bis 9 Kohlenstoffatome und 0 bis 4 Sauerstoffatome aufweisen und wobei n eine Zahl von 1 bis einschließlich 12 ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente (A) zu Komponente (B) 1:1 bis 1:20 beträgt.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung ferner ein organisches Lösungsmittel umfasst und Komponente (A) in einer Menge zwischen 0,01 Gew.-% und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorhanden ist und Komponente (B) in einer Menge zwischen 0,01 Gew.-% und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorhanden ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente (A) zu Komponente (B) 1:1 bis 1:9 beträgt.

8. Zusammensetzung, ableitbar aus einer partiellen Kondensationsreaktion einer Zusammensetzung wie in Anspruch 1 definiert.

9. Verfahren zur Behandlung eines Substrats, umfassend das Auftragen einer Zusammensetzung wie in Anspruch 1 definiert auf mindestens einen Teil einer Fläche des Substrats.

10. Zusammensetzung, umfassend eine fluorierte Verbindung der Formel:  $X(CF_2)_n-O-C_nF_{2n}-O-(CF_2)_nX$  worin  $n$  1 bis einschließlich 6 ist;  $n'$  5 bis einschließlich 12 ist,  $X$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $-COOH$ ,  $-COOM_{1/v}$ ,  $-COONH_4$ ,  $-COOR$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-COF$ ,  $-COCl$ ,  $-COR'$ ,  $CONR'R'$ ,  $-CH_2NH_2$ ,  $-CH_2NCO$ ,  $-CN$ ,  $-CH_2OSO_2R$ ,  $-CH_2OCOR$ ,  $-OC(O)CH_3$ ,  $-CH_2OCOCR'=CH_2$ ,  $-CONH(CH_2)_mSi(OR)_3$ ,  $-CH_2O(CH_2)_mSi(OR)_3$ ; worin  $M$  ein Ammoniumrest oder ein Metallatom mit einer Valenz "v" von 1 bis 4 ist, jedes  $R$  unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, Fluoralkylgruppen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Ring und Heteroatome enthaltende Gruppen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, und  $m$  eine ganze Zahl von 1 bis 11 ist;  $R'$  unabhängig H oder R ist, mit der Maßgabe, dass  $R'$  keine Fluoralkylgruppe ist.

11. Zusammensetzung, umfassend eine fluorierte Verbindung der Formel:  $X(CF_2)_n-O-(CF_2)_q-(C_nF_{2n-2})-(CF_2)_q-O-(CF_2)_nX$  worin  $n$  1 bis einschließlich 6 ist;

$C_nF_{2n-2}$  eine Cycloalkylengruppierung darstellt, worin  $n'$  5 bis einschließlich 7 ist,

$X$  ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus  $-COOH$ ,  $-COOM_{1/v}$ ,  $-COONH_4$ ,  $-COOR$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-COF$ ,  $-COCl$ ,  $-COR'$ ,  $CONR'R'$ ,  $-CH_2NH_2$ ,  $-CH_2NCO$ ,  $-CN$ ,  $-CH_2OSO_2R$ ,  $-CH_2OCOR$ ,  $-OC(O)CH_3$ ,  $-CH_2OCOCR'=CH_2$ ,  $-CONH(CH_2)_mSi(OR)_3$ ,  $-CH_2O(CH_2)_mSi(OR)_3$ ; worin  $M$  ein Ammoniumrest oder ein Metallatom mit einer Valenz "v" von 1 bis 4 ist,

jedes  $R$  unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, Fluoralkylgruppen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Ring und Heteroatome enthaltende Gruppen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen,  $q$  0 oder 1 ist und  $m$  eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 11 ist;

$R'$  unabhängig H oder R ist, mit der Maßgabe, dass  $R'$  keine Fluoralkylgruppe ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen