



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 052 939 A1** 2007.05.10

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 052 939.9**

(22) Anmeldetag: **03.11.2005**

(43) Offenlegungstag: **10.05.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 183/04** (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

(71) Anmelder:

Degussa GmbH, 40474 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Nun, Edwin, Dipl.-Chem. Dr., 48727 Billerbeck, DE; Stuhldreher, Heike, Dr., 45772 Marl, DE; Arnoneit, Hannelore, 45659 Recklinghausen, DE; Wilkes, Marie-Theres, 46284 Dorsten, DE; Schrief, Thomas, 45721 Haltern am See, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Herstellung von beschichteten Substraten**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Beschichtung von Substraten, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellung eines Substrates,
- b) Aufbringung einer Zusammensetzung auf mindestens einer Oberfläche des Substrates, die Zusammensetzung enthält ein Silan der allgemeinen Formel $(Z^1)_3Si(OR_3)$, wobei Z^1 OR oder Gly (Gly = 3-Glycidylxypropyl) ist und R ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist und alle R gleich oder unterschiedlich sein können, ein inertes Lösungsmittel und einen Initiator, wobei das inerte Lösungsmittel unter den Trocknungsbedingungen des Schrittes c) einen Siedepunkt aufweist, der in einem Bereich von 50°C oberhalb oder unterhalb der Trocknungstemperatur des Schrittes c) liegt und der Siedepunkt des inerten Lösungsmittels unter den Trocknungsbedingungen des Schrittes c) mindestens 80°C beträgt, und
- c) Trocknen der in Schritt b) aufgetragenen Zusammensetzung bei einer Trocknungstemperatur von 100°C bis 250°C, sowie ein beschichtetes Substrat, erhältlich mit dem vorgenannten Verfahren.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten, sowie beschichtete Substrate, erhältlich mit dem vorgenannten Verfahren.

Stand der Technik

[0002] Es besteht im Stand der Technik der Bedarf, die Oberflächeneigenschaften von Substraten durch Beschichtungen zu verändern bzw. zu verbessern. Insbesondere können durch Beschichtungen die Härte oder die Resistenz gegenüber aggressiven Substanzen verbessert werden. Die Substrate, die für eine solche Oberflächenbehandlung in Frage kommen, können äußerst vielseitig sein. Zum einen besteht der Bedarf bei Baumaterialien, wie zum Beispiel Steinen oder Fliesen, eine Verschmutzungsneigung zu verhindern. Andererseits ist es auch möglich, dass eine erhöhte Resistenz gegenüber aggressiven Substanzen, wie zum Beispiel Chemikalien, erzielt werden soll. Es gibt auch Bemühungen, die Verschmutzungsneigung von solchen Werkstoffen durch Beschichtungen zu vermeiden.

[0003] Andererseits gibt es auch auf dem Gebiet der Gewebe und Gewirke die Möglichkeit, Oberflächeneigenschaften durch Beschichtungen zu verbessern. Dies ist insbesondere der Fall, wenn zum Beispiel die Stabilität eines Verbundes durch das zugrunde liegende Substrat gewährleistet wird, allerdings die Resistenz gegenüber aggressiven Substanzen oder aber die Verschmutzungsneigung des zugrunde liegenden Substrates gering ist.

[0004] Eine Möglichkeit, eine Beschichtung aufzutragen ist das sog. Sol-Gel-Verfahren. Hierbei wird auf das Substrat eine Zusammensetzung aufgebracht, die nachfolgend aushärtet und somit einen stabilen Verbund bildet. Insbesondere besteht bei den bekannten Sol-Gel-Verfahren das Problem, dass bei der Aushärtung das verwendete Lösungsmittel aus der Beschichtung entfernt werden muss, um eine Aushärtung bzw. Vernetzung der Beschichtung zu erreichen. Aufgrund der bei der Aushärtung stattfindenden chemischen und physikalischen Prozesse weist die entstandene Schicht Strukturfehler auf, welche zu Rissen führen können.

[0005] Dies ist problematisch, da die üblicherweise verwendeten Sol-Gel-Beschichtungen nur wenige 100 nm dick sind. Die aufgrund der Aushärtungs- und Vernetzungsreaktionen auftretenden Porositäten innerhalb der entstehenden Schicht führen dann häufig zu Rissen. Diese entstandenen Risse und Poren können durch ein gezieltes Sintern, also eine Wärmebehandlung, reduziert werden. Allerdings tritt bei höheren Schichtdicken das Problem auf, dass einmal entstandene Risse durch weiteres Tempern nicht mehr

beseitigt werden können. Bei der Herstellung dickerer Schichten ist es deshalb notwendig, Mehrfachbeschichtungen aufzubringen. Eine Möglichkeit, die Rissbildung positiv zu beeinflussen, wird in der US 5,076,980 offenbart, bei der geeignete Trocknungsbedingungen nicht nur hinsichtlich der Temperatur, sondern auch hinsichtlich der relativen Luftfeuchte, bei der das beschichtete Substrat trocknet, gefunden wurden.

Aufgabenstellung

[0006] Die technische Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, ist es, ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten mit Sol-Gel-Beschichtungen bereitzustellen, bei der hohe Schichtdicken erzielt werden können, in denen keine Risse auftreten, wobei das Aufbringen von Mehrfachbeschichtungen vermieden werden soll. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Zur-Verfügung-Stellung eines beschichteten Substrates, bei der die mit einem Sol-Gel-Verfahren aufgebrachte Beschichtung rissfrei ist.

[0007] Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten gelöst, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellung eines Substrates,
- b) Aufbringung einer Zusammensetzung auf mindestens einer Oberfläche des Substrates, die Zusammensetzung enthält ein Silan der allgemeinen Formel $(Z^1)Si(OR_3)$, wobei Z^1 OR oder Gly (Gly=3-Glycidylxypropyl) ist und R ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist und alle R gleich oder unterschiedlich sein können, ein inertes Lösungsmittel und einen Initiator, wobei das inerte Lösungsmittel unter den Trocknungsbedingungen des Schrittes c) einen Siedepunkt aufweist, der in einem Bereich von 50°C oberhalb oder unterhalb der Trocknungstemperatur des Schrittes c) liegt und der Siedepunkt des inerten Lösungsmittels unter den Trocknungsbedingungen des Schrittes c) mindestens 80°C beträgt, und
- c) Trocknen der in Schritt b) aufgetragenen Zusammensetzung bei einer Trocknungstemperatur von 100°C bis 250°C.

[0008] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist auf keine spezifischen Substrate limitiert. Die Substrate können sowohl offenporig als auch geschlossenporig sein. Die Substrate sollten bei der gewählten Trocknungstemperatur des Schrittes c) keine Veränderung zeigen, also bei diesen Trocknungstemperaturen thermisch stabil sein.

[0009] Das Substrat kann ein offenporiges oder geschlossenporiges Substrat sein. Insbesondere ist es möglich, dass das Substrat ein Gewebe, ein Gewirke, eine Folie, eine Fliese, ein Stein oder ein metallisches Substrat sein kann.

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung des Schrittes b) ein zweites Silan mit der allgemeinen Formel $(Z^2)_z\text{Si}(\text{OR})_{4-z}$, wobei R ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist und $Z^2 \text{H}_a\text{F}_b\text{C}_n$ ist, wobei a und b ganze Zahlen sind, alle R gleich oder unterschiedlich sein können, $a + b = 1 + 2n$ ist, $z = 1$ oder 2 ist und n 1 bis 16 ist, oder für den Fall, dass Z^1 Gly ist, Z^2 Am (Am=3-Aminopropyl) mit $z = 1$ ist.

[0011] Vorzugsweise ist in der Zusammensetzung des Schrittes b) 3-Glycidyoxypropyltriethoxysilan und/oder 3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan als Silan und/oder 3-Aminopropyltrimethoxysilan und/oder 3-Aminopropyltriethoxysilan als zweites Silan enthalten.

[0012] Weiter bevorzugt ist in der Zusammensetzung des Schrittes b) als Silan Tetraethoxysilan und als zweites Silan ein Silan der Formel $(\text{H}_a\text{F}_b\text{C}_c)_z\text{Si}(\text{OR})_{4-z}$ enthalten, wobei a und b ganze Zahlen sind, $a + b = 1 + 2n$ ist, $z = 1$ oder 2 ist, n 1 bis 16 ist und alle R gleich oder unterschiedlich sein können, wobei vorzugsweise alle R gleich sind und 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten.

[0013] Vorzugsweise sind in der Zusammensetzung des Schrittes b) Tetraethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan und/oder Hexadecyltrimethoxysilan als Silan und/oder 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan als zweites Silan enthalten.

[0014] Als inertes Lösungsmittel kann jedes Lösungsmittel verwendet werden, welches einen entsprechenden Siedepunkt aufweist. Das inerte Lösungsmittel reagiert in einer bevorzugten Ausführungsform nicht wesentlich mit den weiteren Komponenten der Zusammensetzung des Schrittes b). Vielmehr wird überraschenderweise durch das inerte Lösungsmittel eine homogene, poren- und rissfreie Oberfläche auf dem Substrat erzeugt. Bei den gewählten Trocknungstemperaturen des Schrittes c) verdampft das inerte Lösungsmittel aus der Beschichtung. Es wird vermutet, dass durch die Verdampfung des inertesten Lösungsmittels die Flexibilität der aushärtenden und vernetzenden Zusammensetzung des Schrittes b) länger gewährleistet wird, so dass sich zunächst eine feste Struktur ausbildet und erst nach Ausbildung der festen Struktur das inerte Lösungsmittel vollständig verdampft.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform hat das inerte Lösungsmittel unter den Trocknungsbedingungen des Schrittes c) einen Siedepunkt, der im Bereich von 40°C oberhalb oder unterhalb der Trocknungstemperatur des Schrittes c) liegt, weiter bevorzugt im Bereich von 30°C oberhalb oder unterhalb der Trocknungstemperatur des Schrittes c), weiter bevorzugt im Bereich von 20°C oberhalb oder unter-

halb der Trocknungstemperatur des Schrittes c) und am meisten bevorzugt liegt der Siedepunkt des inertesten Lösungsmittels in einem Bereich von 10°C oberhalb oder unterhalb der Trocknungstemperatur des Schrittes c). Vorzugsweise ist der Siedepunkt des inertesten Lösungsmittels unter den Trocknungsbedingungen des Schrittes c) nahezu identisch der Trocknungstemperatur des Schrittes c).

[0016] Als inertes Lösungsmittel können die unterschiedlichsten inertesten Lösungsmittel verwendet werden. Das inerte Lösungsmittel kann in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur des Schrittes c) gewählt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das inerte Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Alkohole, Formamide, Ketone, Ether und Mischungen derselben. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist das inerte Lösungsmittel kein Wasser.

[0017] Die Menge an inertem Lösungsmittel in der Zusammensetzung des Schrittes b) ist nicht weiter limitiert. In einer bevorzugten Ausführungsform sind, bezogen auf die gesamte Stoffmenge an Silan der Zusammensetzung des Schrittes b), 0,1 bis 200 Mol-% an inertem Lösungsmittel enthalten. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform sind 0,2 bis 160 Mol-%, weiter bevorzugt 0,5 bis 150 Mol-% und am meisten bevorzugt 1,0 bis 100 Mol-% an inertem Lösungsmittel in der Zusammensetzung des Schrittes b) enthalten.

[0018] Vorzugsweise hat das inerte Lösungsmittel unter den Trocknungsbedingungen des Schrittes c) einen Siedepunkt von mindestens 90°C , weiter bevorzugt von mindestens 100°C , insbesondere von mindestens 110°C und am meisten bevorzugt von mindestens 120°C .

[0019] In der Zusammensetzung des Schrittes b) ist weiterhin ein Initiator enthalten. Der Initiator ist in einer bevorzugten Ausführungsform eine Säure oder eine Base, welche vorzugsweise eine wässrige Säure oder Base ist.

[0020] Wird eine Säure als Initiator eingesetzt, so wird vorzugsweise so viel Säure eingesetzt, dass das erhaltene Sol einen rechnerischen pH-Wert von 2 bis 6 aufweist. Wird eine Base als Initiator eingesetzt, so wird vorzugsweise so viel Base eingesetzt, dass das erhaltene Sol einen rechnerischen pH-Wert von 8 bis 11 aufweist. Die Zugabe der wässrigen Base bzw. Säure erfolgt vorzugsweise so, dass das molare Verhältnis von Wasser zu Verbindungen gemäß der Formel $(Z^1)_1\text{Si}(\text{OR})_3$, insbesondere $\text{GlySi}(\text{OR})_3$ bei der Herstellung der Mischung von 100.000:1 bis 10:1, bevorzugt von 1.000:1 bis 100:1 beträgt.

[0021] In der Zusammensetzung des Schrittes b) kann in einer bevorzugten Ausführungsform mindes-

tens ein weiteres Lösungsmittel enthalten sein, das vorzugsweise einen niedrigeren Siedepunkt als das inerte Lösungsmittel aufweist. Bevorzugte weitere Lösungsmittel sind niedrigsiedende Alkohole, wie zum Beispiel Ethanol oder Isopropanol.

[0022] In der Zusammensetzung des Schrittes b) kann mindestens ein weiteres Additiv enthalten sein. Als Additive können alle Verbindungen verwendet werden, die dem Fachmann im Zusammenhang mit Sol-Gel-Beschichtungen geläufig sind.

[0023] Weiter bevorzugt können in der Zusammensetzung des Schrittes b) Oxidpartikel, ausgewählt aus den Oxiden von Ti, Si, Zr, Al, Y, Sn, Ce oder Mischungen derselben, enthalten sein. Die Oxidpartikel können vorzugsweise eine hydrophobe Oberfläche aufweisen. Vorzugsweise sind an der Oberfläche der Oxidpartikel an Siliciumatome gebundene organische Reste $X_{1+2n}C_n$ vorhanden, wobei n gleich 1 bis 20 ist und X Wasserstoff und/oder Fluor ist.

[0024] Falls die Oxidpartikel eine hydrophobe Oberfläche aufweisen, wird vorzugsweise unter den Reaktionsbedingungen der Sol-Gel-Bildung der vorliegenden Erfindung die Oberfläche der Oxidpartikel teilweise hydrolysiert. Hierbei bilden sich vorzugsweise reaktive Zentren, die mit den organischen Siliciumverbindungen der Zusammensetzung aus Schritt b) reagieren. Diese organischen Siliciumverbindungen werden während der Aushärtung kovalent an die Oxidpartikel durch z.B. -O-Bindungen gebunden. Hierdurch werden die Oxidpartikel mit dem aushärtenden Sol-Gel kovalent vernetzt. Überraschenderweise kann die Schichtdicke der ausgehärteten Schicht hierdurch weiter gesteigert werden.

[0025] Die Oxidpartikel können eine mittlere Partikelgröße von 10 bis 1.000 nm, vorzugsweise von 20 bis 500 nm, weiter bevorzugt von 30 bis 250 nm, aufweisen.

[0026] Falls die Beschichtung transparent und/oder farblos sein soll, so werden vorzugsweise nur Oxidpartikel verwendet, die eine mittlere Partikelgröße von 10 bis 250 nm aufweisen. Die mittlere Partikelgröße bezieht sich auf die Größe der Primärpartikel oder, falls die Oxide als Agglomerate vorliegen, auf die Größe der Agglomerate. Die Partikelgröße wird durch Licht streuende Methoden bestimmt, beispielsweise durch ein Gerät des Typs HORIBA LB 550® (der Firma Retsch Technology).

[0027] Die Zusammensetzung des Schrittes b) kann durch verschiedene allgemein bekannte Verfahren auf das Substrat aufgebracht werden. Insbesondere kann die Zusammensetzung zum Beispiel aufgerollt, aufgestrichen, aufgerollt, aufgesprüht oder durch Eintauchen des Substrates in die Zusammensetzung, aufgebracht werden.

[0028] Das Trocknen der Zusammensetzung in Schritt c) kann durch jedes Verfahren durchgeführt werden, das dem Fachmann bekannt ist. Insbesondere kann die Trocknung in einem Ofen durchgeführt werden. Besonders bevorzugt sind ein Umluftofen, ein Infrarotfeld und/oder ein Mikrowellenstrahler. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Trocknungstemperatur während der Trocknung in Schritt c) im Wesentlichen konstant und vorzugsweise konstant. Dies bedeutet, dass in bevorzugter Weise zum Beispiel ein Ofen auf die gewünschte Trocknungstemperatur aufgeheizt wird, und dass das Substrat, auf der die Zusammensetzung des Schrittes b) aufgebracht ist, in den vorgeheizten Ofen eingebracht wird. Nach der gewünschten Trocknungszeit, welche notwendig ist, um die aufgebrachte Zusammensetzung zu trocknen und ggf. zu härten, wird das beschichtete Substrat aus dem Trocknungsaggregat entfernt.

[0029] Die Trocknungszeiten sind nicht weiter begrenzt. Sie sollten allerdings so gewählt werden, dass eine vollständige Entfernung des Lösungsmittels aus der aufgebrachten Beschichtung möglich ist. Vorzugsweise liegt die Trocknungsdauer des Schrittes c) zwischen 1 min und 3 h.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform wird auf das Substrat in Schritt b) so viel der Zusammensetzung aufgebracht, dass nach Trocknen in Schritt c) auf dem Substrat eine Schicht der getrockneten Zusammensetzung mit einer Schichtdicke von 0,05 bis 10 µm vorhanden ist. Vorzugsweise ist auf dem getrockneten Substrat eine Schicht mit einer Schichtdicke von 0,1 µm bis 9 µm, weiter bevorzugt von 0,2 µm bis 8 µm und am meisten bevorzugt von 0,3 µm bis 7 µm vorhanden.

[0031] Das beschichtete Substrat der vorliegenden Erfindung zeigt überraschenderweise eine sehr hohe Rissfreiheit, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform im Wesentlichen keine Risse in der Beschichtung vorhanden sind.

[0032] Der Chromoxid-Öl-Test gemäß DIN EN ISO 10 545-14 ist ein Test zum Nachweis der Rissfreiheit. Hierbei wird Chromoxid, welches eine grüne Farbe aufweist, auf die zu testende Beschichtung aufgebracht. Nach einer Entfernung des Chromoxids entsprechend der in der DIN EN ISO 10 545-14 angegebenen Vorgehensweise ist der Grad der Verfärbung der Beschichtung ein Indikator für die Poren- bzw. Rissfreiheit einer Oberfläche. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen zeigen eine sehr hohe poren- und rissfreie Oberfläche, so dass das Chromoxid-Öl nahezu rückstandslos entfernt werden kann.

[0033] Somit zeigen die mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung beschichteten Substrate eine verbesserte Beschichtung, verglichen mit den Beschich-

tungen des Standes der Technik. Insbesondere ist es überraschenderweise möglich, dickere Beschichtungen aufzubringen, wobei das mehrfache Aufbringen in einem Mehrbeschichtungsverfahren vermieden wird. Die Beschichtungen der vorliegenden Erfindung können als Kratzfestschichten auf polymeren Flächegebilden als auch zur Versiegelung von Natursteinen verwendet werden.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform kann vor dem Aufbringen der Zusammensetzung in Schritt b) mindestens eine weitere Beschichtung aufgebracht werden. Diese Beschichtung kann beispielsweise eine Bedruckung, wie z.B. ein Designdruck sein.

[0035] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform kann nach dem Aufbringen der Zusammensetzung in Schritt b) mindestens eine weitere Beschichtung aufgebracht werden. Diese weitere Beschichtung kann auch nach der Trocknung in Schritt c) aufgebracht werden. Diese weitere Beschichtung kann beispielsweise eine Bedruckung, wie z.B. ein Designdruck sein.

[0036] Somit findet ein beschichtetes Substrat, welches durch das hier beschriebene Verfahren erhältlich ist, vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Insbesondere wird es durch die Vermeidung von Mehrfachbeschichtungen möglich, beschichtete Substrate effizienter herzustellen.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

[0037] Aus 25,5 g 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan, 4,45 g 3-Glycidylxypropyltriethoxysilan und 83,2 g Tetraethylorthosilikat wird eine Mischung hergestellt.

[0038] Zu der o.a. Mischung werden unter Rühren 17,44 g einer Dispersion von 4 g einer hydrophoben flammhydrolytisch hergestellten Kieselsäure (AEROSIL® R8200 der Degussa AG) in 2-Pentanon (Sdp.: 102°C) gegeben. Die Dispersion aus Kieselsäure und 2-Pentanon wurde vorab durch 1 minütiges Mischen der Kieselsäure und 2-Pentanon unter Ultraschall hergestellt und weist eine Konzentration von 10 Gew.-% auf. Es wurde die Partikelgrößenverteilung der Dispersion mittels Lichtstreuung an einem Partikelgrößenmessgerät der Firma Horiba bestimmt. Hierbei wurden folgende Werte gefunden: D50 = 109 nm, 10% = 61 nm, 90% = 189 nm. Die Dispersion weist ein Zetapotential von -6,03 mV bei einer Magnitude von 211674 mV auf.

[0039] Nach Zugabe der Dispersion zur Mischung werden unter Rühren 5,45 µl 63%-ige Salpetersäure zugegeben. Nachfolgend werden unter intensivem

Rühren 3,2 g 3-Aminopropyltriethoxysilan zugegeben, wobei darauf geachtet wird, dass die Temperatur der Reaktionsmischung 40°C nicht übersteigt. Das so erhaltene Sol wird 48 h nachgerührt.

[0040] Eine Marmorsteinplatte „Carrara Antik“ der Dimension 7,5 × 7,5 cm wird mit einem Reinigungsmittel unter Zuhilfenahme einer Bürste und Wasser gereinigt. Nachfolgend wird die Steinplatte für 24 h bei 60°C getrocknet und anschließend in einem Exsikkator abgekühlt.

[0041] Von dem Sol wird in einem Handziehrahmen eine ca. 50 µm dicke Schicht auf der Steinplatte aufgetragen. Die beschichtete Steinplatte wurde 1 h bei Raumtemperatur stehen gelassen und nachfolgend 15 Minuten auf 150°C erhitzt. Nach 24 h wurde die Beschichtung charakterisiert. Die Beschichtung weist nach Trocknen und Härten eine mittlere Schichtdicke von ca. 20 µm auf.

Beurteilung der Oberflächeneigenschaften:

[0042] Auf der Beschichtung wird ein Wassertropfen aufgebracht. Dieser Wassertropfen zieht nicht in die Beschichtung ein, sondern bleibt auf der Beschichtung stehen.

[0043] Der Chromoxid-Öl-Test gemäß DIN EN ISO 10 545-14 ergibt, dass nach einer Einwirkdauer von 24 h das Cr₂O₃ vollständig entfernt werden kann. Es bilden sich keine Verfärbungen.

Vergleichsbeispiel 2:

[0044] Mit der Ausnahme, dass anstatt 2-Pentanon Ethanol (Sdp.: 78°C) zur Herstellung der Kieselsäure-Dispersion verwendet wird, wird ansonsten entsprechend Beispiel 1 eine Steinplatte beschichtet.

Beurteilung der Oberflächeneigenschaften:

[0045] Auf der Beschichtung wird ein Wassertropfen aufgebracht. Dieser Wassertropfen zieht in die Beschichtung ein.

[0046] Der Chromoxid-Öl-Test gemäß DIN EN ISO 10 545-14 ergibt, dass nach einer Einwirkdauer von 24 h das Cr₂O₃ nicht vollständig entfernt werden kann. Das Cr₂O₃ hinterlässt grüne Flecken in entstandenen Poren und Löchern der Beschichtung.

[0047] Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung Substrate mit einer rissfreien Beschichtung versehen werden können. Die Beschichtung der vorliegenden Erfindung ist widerstandsfähig gegenüber Umwelteinflüssen und gewährt einen sicheren Schutz des darunter liegenden Substrates.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung von Substraten, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellung eines Substrates,
- b) Aufbringung einer Zusammensetzung auf mindestens einer Oberfläche des Substrates, die Zusammensetzung enthält ein Silan der allgemeinen Formel $(Z^1Si(OR)_3)_z$, wobei Z^1 OR oder Gly (Gly=3-Glycidioxypropyl) ist und R ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist und alle R gleich oder unterschiedlich sein können, ein inertes Lösungsmittel und einen Initiator, wobei das inerte Lösungsmittel unter den Trocknungsbedingungen des Schrittes c) einen Siedepunkt aufweist, der in einem Bereich von 50°C oberhalb oder unterhalb der Trocknungstemperatur des Schrittes c) liegt und der Siedepunkt des inerten Lösungsmittels unter den Trocknungsbedingungen des Schrittes c) mindestens 80°C beträgt, und
- c) Trocknen der in Schritt b) aufgetragenen Zusammensetzung bei einer Trocknungstemperatur von 100°C bis 250°C.

2. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Substrat ein offenporiges oder geschlossenporiges Substrat ist.

3. Das Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung des Schrittes b) ein zweites Silan der allgemeinen Formel $(Z^2)_zSi(OR)_{4-z}$ enthält, wobei R ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist und $Z^2 H_aF_bC_n$ ist, wobei a und b ganze Zahlen sind, alle R gleich oder unterschiedlich sein können, $a + b = 1 + 2n$ ist, $z = 1$ oder 2 ist und n 1 bis 16 ist, oder für den Fall, dass Z^1 Gly ist, Z^2 Am (Am=3-Aminopropyl) mit $z = 1$ ist.

4. Das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung des Schrittes b) bezogen auf die gesamte Stoffmenge an Silan 0,1 bis 200 Mol% an inertem Lösungsmittel enthalten sind.

5. Das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das inerte Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe Alkohole, Formamide, Ketone, Ether und Mischungen derselben.

6. Das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das inerte Lösungsmittel kein Wasser ist.

7. Das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung des Schrittes b) 3-Glycidioxypropyltriethoxysilan und/oder 3-Glycidioxypropyltrimethoxysilan als Silan und/oder 3-Aminopropyltrimethoxysilan und/oder 3-Aminopropyltriethoxysilan als zweites Silan enthalten sind.

8. Das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung des Schrittes b) als Silan Tetraethoxysilan und als zweites Silan ein Silan der Formel $(H_aF_bC_n)_zSi(OR)_{4-z}$ enthalten ist, wobei a und b ganze Zahlen sind, $a + b = 1 + 2n$ ist, $z = 1$ oder 2 ist, n 1 bis 16 ist und alle R gleich oder unterschiedlich sein können, wobei vorzugsweise alle R gleich sind und 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten.

9. Das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung des Schrittes b) Tetraethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan und/oder Hexadecyltrimethoxysilan als Silan und/oder 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan als zweites Silan enthalten sind.

10. Das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung des Schrittes b) der Initiator eine Säure oder Base ist, welche vorzugsweise eine wässrige Säure oder Base ist.

11. Das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung des Schrittes b) mindestens ein weiteres Lösungsmittel enthalten ist, das vorzugsweise einen niedrigeren Siedepunkt als das inerte Lösungsmittel aufweist.

12. Das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung des Schrittes b) mindestens ein weiteres Additiv enthalten ist.

13. Das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung des Schrittes b) Oxidpartikel, ausgewählt aus den Oxiden von Ti, Si, Zr, Al, Y, Sn, Ce oder Mischungen derselben enthalten sind.

14. Das Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der Oxidpartikel hydrophob ist.

15. Das Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass an der Oberfläche der Oxidpartikel an Siliziumatome gebundene organische Reste $X_{1-2n}C_n$ vorhanden sind, wobei n 1 bis 20 ist und X Wasserstoff und/oder Fluor ist.

16. Das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) auf das Substrat soviel der Zusammensetzung aufgebracht wird, dass nach Trocknung in Schritt c) auf dem Substrat eine Schicht der getrockneten Zusammensetzung mit einer Schichtdicke von 0,05 bis 10 µm vorhanden ist.

17. Das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass während der Trocknung in Schritt c) die Trocknungstemperatur im wesentlichen konstant und vorzugsweise konstant ist.

18. Das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Aufbringen der Zusammensetzung in Schritt b) mindestens eine weitere Beschichtung aufgebracht wird.

19. Das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Aufbringen der Zusammensetzung in Schritt b) mindestens eine weitere Beschichtung aufgebracht wird.

20. Ein beschichtetes Substrat, erhältlich nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen