(19) **Bundesrepublik Deutschland**
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 696 32 540 T2** 2005.06.02

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 852 607 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 32 540.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/14906**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 931 614.0**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/013730**
(86) PCT-Anmeldetag: **17.09.1996**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **17.04.1997**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.07.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **19.05.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.06.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C09D 4/00**
**C03C 17/30**

(30) Unionspriorität:

| | | |
|---|---|---|
| **9511372** | **28.09.1995** | **FR** |
| **7705 P** | **29.11.1995** | **US** |

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**DE, ES, FR, GB, IT, NL**

(73) Patentinhaber:
**Corning Inc., Corning, N.Y., US**

(74) Vertreter:
**PAe Reinhard, Skuhra, Weise & Partner GbR, 80801 München**

(72) Erfinder:
**CARRE, Alain, F-77820 Le Chatelet-en-Brie, FR; PRASSAS, Michel, F-77870 Vulaines-sur-Seine, FR; WAKU-NSIMBA, Jean, F-77300 Fontainebleau, FR**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Verleihen von nichthaftenden und nichtbenetzenden Eigenschaften an anorganische Oberflächen**

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

### Gebiet der Erfindung

**[0001]** Das Gebiet ist die Beschichtung von Gegenständen, im Besonderen von Glas- und Glaskeramikgegenständen, um haltbare, nicht anhaftende und nicht benetzende Eigenschaften zu vermitteln.

### Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Beträchtliche Anstrengungen wurden dahingehend unternommen, eine effektive, nicht anhaftende und nicht benetzende Beschichtung an der Oberfläche eines anorganischen Gegenstandes herzustellen, im Besonderen ein Gerät zur Zubereitung und/oder Servieren von Lebensmitteln. Der Begriff „nicht anhaftend" bezeichnet eine Oberfläche, die dem Anhaften von fremden Substanzen, wie z. B. Lebensmitteln, widersteht. Diese Eigenschaft erlaubt das einfache Säubern von Geschirr, in welchem Lebensmittel gekocht oder gebraten werden. Der Begriff „nicht befeuchtend" deutet an, dass eine Oberfläche Flüssigkeiten, wie z. B. Wasser, abweist. Die Eigenschaft zeigt sich durch einen großen Kontaktwinkel zwischen einem Wassertropfen und der Oberfläche, auf welcher der Tropfen liegt. Ein ansteigender Winkel von mindestens 90° wird als repräsentativ für eine nicht zu benetzende Oberfläche angesehen.

**[0003]** Nicht anhaftende, nicht benetzende Gegenstände werden durch Beschichtung von Oberflächen von Gegenständen mit einer Polytetrafluorethylenschicht (PTFE-Schicht) hergestellt. Z. B. beschreibt das US-Patent mit der Nummer 4,683,168 (Hares et al.) ein Verfahren zur Beschichtung von Glas- oder Glaskeramikgegenständen mit solch einer Schicht, um nicht anhaftende Kochgeräte herzustellen. PTFE-Beschichtungen zeigen jedoch den Nachteil, dass sie lichtundurchlässig sind. Außerdem erfordern sie C zu ihrer Produktion einen thermischen Sinterprozess bei 350°C bis 400°, sind relativ teuer in der Herstellung und bieten nicht das gewünschte Maß an Abriebwiderstand.

**[0004]** Das französische Patent mit der Nummer 2 674 862 (Carré) offenbart ein alternatives Materialsystem und Verfahren zur Herstellung haltbarer, nicht anhaftender und wasserabweisender Beschichtungen auf Glas- und Glaskeramikoberflächen. Das Verfahren schließt die Anwendung einer Mischung von ausgewählten Silanen mit einem niederen Alkanol und Wasser ein, welches angesäuert sein kann. Das Silan hat die Formel $R_nSiX_{4-n}$, wobei R ein Alkylrest und X eine hydrolysierbare Alkoxy- oder Chlorgruppe ist. Die Mischung wird an einer Oberfläche angewandt, die Hydroxylgruppen enthält, das Silan wird hydrolysiert und die Alkanol-Wasser-Mischung entfernt, um eine Polysiloxanbeschichtung zu bilden, die an der Oberfläche anhaftet.

**[0005]** EP-A-0 263 428 beschreibt die Herstellung einer abriebfesten Beschichtung auf zu Abrieb neigenden organischen Substraten oder auf Glas, Metallen und Keramiken. Die Beschichtungen basieren auf einem Organopolysiloxan und einem Alkoxid, und alle organischen Reste werden entfernt, um für eine anorganische Beschichtung zu sorgen.

**[0006]** JP-05 319 867 beschreibt einen wasserabweisenden Film für Fenster von Kraftfahrzeugen und Gebäuden, wobei die Herstellung auf einer Fluoralkylsilanverbindung und einem Metallsalz oder Metallalkoxid basiert.

**[0007]** JP-02 24 864 beschreibt eine UV-resistente und abriebfeste Beschichtung, die auf einem teilweise hydrolysierten Metall oder Siliciumlaurylalkoxid basiert.

**[0008]** Babboneau et al., Polym. Prepn. (Am. Chem. Soc. Dir. Polym. Chem.) 1993, 34(1), 242-3, beschreiben Untersuchungen der Rolle von Zirkonium-n-propoxid als Netzbildner, wenn es mit Dimethyldiethoxysilan kombiniert wird.

**[0009]** Diré et al., J. Mater. Chem. 2(2), 239–244 (1992) beschreiben Untersuchungen zur Sol-Gel-Synthese von Siloxanoxidhybridbeschichtungen und die Einbringung von Farbstoffen dort hinein. Dimethyldiethoxysilan und Siliciumtetraethoxid ergaben keine befriedigende Beschichtung unter den getesteten Bedingungen.

**[0010]** Zahlreiche andere Verfahren und Materialsysteme wurden zur Herstellung anorganischer Oberflächen vorgeschlagen, insbesondere glasartige Oberflächen, nicht anhaftende und wasserabweisende. Die gewünschten Eigenschaften können anfangs erhalten werden. Es besteht jedoch nach wie vor das Problem der Abnutzung während des Gebrauchs, im Besonderen des Zerkratzens durch Putzmittel. Es ist deshalb das Ziel der vorliegenden Erfindung, das Verfahren von Carré derart zu verbessern, dass der dort offenbarten Be-

schichtung eine größere Abriebfestigkeit verliehen werden kann.

## Zusammenfassung der Erfindung

**[0011]** Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren, um einem anorganischen Gegenstand nicht anhaftende und nicht benetzende Eigenschaften zu verleihen, der auf seiner Oberfläche Hydroxylgruppen aufweist; dieses Verfahren umfasst ein Mischen eines Silans mit der Formel $R^a_nSiX_{4-n}$, wobei $R^a$ eine Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe ist, wahlweise teilweise oder vollständig durch Fluoratome substituiert, n 1–2 und X Methoxy, Ethoxy oder Chlor ist, mit einem Metallalkoxid mit der Formel $R^bMX_3$ oder $MX_4$, wobei M Zr oder Ti ist, oder der Formel $MX_3$, wobei M Al ist, und wobei $R^b$ eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe ist, und X ist Methoxy, Ethoxy oder Chlor, wobei die Silanmenge zumindest gleich der Menge des Alkoxids ist, ein Zusetzen eines wässrigen niederen Alkanols, das zumindest in dem Fall angesäuert ist, in dem X Methoxy oder Ethoxy ist, wobei in diesem Fall das Verhältnis der Säure zur Summe von Silan plus Alkoxid zumindest 0,4 beträgt, ein Hydrolysieren des Gemisches, ein Aufbringen einer Beschichtung aus dem Gemisch auf eine Oberfläche des anorganischen Gegenstands, ein Kondensieren des hydrolysierten Gemisches mit den Hydroxylgruppen auf der Oberfläche zur Bildung einer anhaftenden Kondensationsbeschichtung auf dieser Oberfläche, und ein thermisches Verarbeiten der Beschichtung zur Bildung einer festen transparenten Beschichtung auf der Oberfläche des Gegenstands.

## Beschreibung der Erfindung

**[0012]** Die vorliegende Erfindung entstand aus Forschungen, die darauf zielten, die nicht anhaftende Polysiloxanbeschichtung zu verbessern, die im französischen Patent mit der Nummer 2 674 862 (Carré) offenbart ist. Die nicht anhaftenden Eigenschaften der Beschichtung von Carré sind ausreichend. Die Beschichtung neigt jedoch, wie andere bekannte nicht anhaftende Beschichtungen, dazu, beschädigt oder beseitigt zu werden. Dies trifft insbesondere zu, wenn die Beschichtung Abrieb unterliegt, der durch normales Scheuern veranlasst wird. Dementsprechend wurden Anstrengungen dahingehend unternommen, die Abriebfestigkeit der bekannten Beschichtungen zu verbessern, während ihre nicht anhaftenden Eigenschaften entweder beibehalten oder verbessert werden.

**[0013]** Wir haben nun herausgefunden, dass die gewünschte Verbesserung durch die Einbeziehung eines ausgewählten Metalloxids zu der ursprünglichen Silankomponente erreicht werden kann, wodurch eine Hybridbeschichtung entsteht. Die Beschichtung behält die guten nicht anhaftenden und nicht benetzenden Eigenschaften der ursprünglichen Polysiloxanbeschichtung. Es bringt wesentlich bessere thermische Stabilität und Widerstand gegenüber Reinigungsmittel und Abrieb ein.

**[0014]** Das neue Hybridbeschichtungsmaterial ist, wie das frühere Silanbeschichtungsmaterial, wirksam, wenn es auf anorganische Gegenstände mit Hydroxylgruppen auf der Oberfläche angewandt wird, im Besonderen Glas- oder Glaskeramikgegenstände. Das Silan und das Metallalkoxid werden hydrolysiert, um Hydroxylgruppen herzustellen. Diese Gruppen, die während der Hydrolyse hergestellt wurden, verbinden sich mit den Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Gegenstands, um eine Oberfläche zu bilden, die hydrophobe Eigenschaften aufweist.

**[0015]** Das Beschichtungsmaterial stellt eine Mischung aus mindestens drei Komponenten dar: (a) ein Silan mit der Formel $R^a_nSiX_{4-n}$, (b) ein Metalloxid mit der Formel $R^bMX_3$ oder $MX_4$, wobei M Zr oder Ti ist, oder der Formel $MX_3$, wobei M Al ist, und (c) eine Mischung eines niederen Alkanols mit Wasser, welches angesäuert sein kann.

**[0016]** Das Silan mit der Formel $R^a_nSiX_{4-n}$ ist ein Silan, worin jedes $R^a$ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Methyl-, Ethyl- oder Propylresten, unsubstituiert oder teilweise oder ganz substituiert durch Fluoratome; X ist eine hydrolysierbare Gruppe, die ausgewählt ist aus Methoxy-, Ethoxy- und Chlorgruppen; und n = 1 oder 2. Eine Mischung eines niederen Alkanols mit Wasser wird zu dem Silanbestandteil als Lösungsmittel hinzugegeben. Das Wasser wird angesäuert, zumindest in dem Fall, wenn X eine Methoxy- oder Ethoxygruppe ist.

**[0017]** Unter den nutzbaren Silanen, die von der obigen Formel umfasst werden, ist $R^a$ bevorzugt ein nicht substituierter Methyl-, Ethyl- oder Propylrest, wobei die Methylgruppe die bevorzugteste ist.

**[0018]** Die unsubstituierten Silane werden von einem praktischen Standpunkt aus bevorzugt. Sie sind wirtschaftlicher als Silane, die fluorierte Reste enthalten.

**[0019]** Die Silankomponente kann ausschließlich aus einem Silan mit obiger Formel hergestellt werden, wobei n = 2 oder 1. Sie kann auch eine Mischung von Silanen mit obiger Formel sein, wobei n = 2 und n = 1. In einer Mischung sollte das Silan nach obiger Formel mit n = 2 zu mindestens 20 Mol-% zu der Silanmischung beitragen. Das am meisten bevorzugte Silan nach obiger Formel mit n = 2 ist Dimethyldiethoxysilan. Das am meisten bevorzugte Silan nach obiger Formel mit n = 1 ist Methyltriethoxysilan.

**[0020]** Das Alkanol, das in der Alkanol-Wasser-Mischung eingesetzt wird, kann ein niederes Alkanol sein, wie z. B. Methanol, Ethanol oder ein Propanol, wie z. B. Isopropanol. Ethanol oder Propanol werden bevorzugt, wobei die Wahl vom Verfahren der Auftragung abhängt. Die Rolle des Alkanols ist einfach nur, die Lösung und/oder die Dispersion des Silans in der wässrigen Mischung zu erlauben, da das Silan in Wasser unlöslich ist.

**[0021]** Wenn ein nicht chlorierter Silanbestandteil benutzt wird, kann die Alkanol-Wasser-Mischung in geeigneter Weise 5 bis 93 Vol.-% Wasser enthalten, bevorzugt 5 bis 60 Vol.-%. Im Gegensatz dazu kann bei Benutzung von chlorierten Silanbestandteilen der Wasseranteil in der Alkanol-Wasser-Mischung auf einen sehr kleinen Anteil reduziert werden, d. h. in der Größenordnung von Spuren.

**[0022]** Das Wasser wird z. B. mit einer Mineralsäure oder organischen Säure angesäuert, um den pH-Wert unter ungefähr 4 zu senken, wenn Alkoxy-substituierte Silanbestandteile benutzt werden. Beispiele für einsetzbare Säuren beinhalten Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure. Wenn ein chlorierter Silanbestandteil benutzt wird, ist es nicht immer notwendig, das Wasser vorher anzusäuern. Es wird automatisch angesäuert als Folge der Bildung von HCl aus der Hydrolyse des Silans, sobald diese einsetzt.

**[0023]** Die Verhältnisse der Silane in der Zusammensetzung sind nicht sehr entscheidend. Sie kann z. B. 0,06 bis 1 Mol/l, bevorzugt ungefähr 0,1 bis 0,6 Mol/l, der Mischung betragen.

**[0024]** Die Metallalkoxidkomponente der Beschichtungsmischung hat die Formel $R^bMX_3$ oder $MX_4$, wobei M Zr oder Ti ist, oder die Formel $MX_3$, wobei M Al ist. Dies liefert ein Alkoxid mit mindestens drei hydrolysierbaren Gruppen, um den Zusammenhalt und die Bindung der Komponenten zu erhöhen. Dies liefert eine verdickte Schicht und verbessert die Bindung zu anorganischen Oberfläche, um die Beschichtung zu verbessern.

**[0025]** Das Verhältnis der Alkoxidkonzentration zu Alkoxid plus Silan ist bevorzugt 0,05 bis 0,5. Die Mischung kann zusätzlich noch einen Komplexbildner enthalten.

**[0026]** $R^b$ kann, sofern es vorliegt, eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe sein. Zur Herstellung des Beschichtungsmaterials wird die Mischung aus Alkanol und Wasser zu dem Silan als dessen Lösungsmittel zugegeben. Wenn es verlangt ist, dass das Silan sich einer Hydrolyse unterzieht, wird anschließend Säure zugegeben. Die Mischung wird kontinuierlich gerührt, um eine homogene Mischung zu erreichen. Das Metallalkoxid wird dann unter einer Schutzgasatmosphäre, z. B. $N_2$, zugegeben. Dies ist notwendig, weil die meisten Alkoxide sogar bei Raumtemperatur ziemlich feuchtigkeitsempfindlich sind und zur Hydrolyse neigen.

**[0027]** Das Beschichtungsmaterial wird nun auf die zu schützende Oberfläche angewandt. Die hydrolysierte Gruppe X der Silan- und Alkoxidkomponenten können nun durch Kondensation mit den Hydroxylgruppen, die auf der anorganischen Oberfläche vorliegen, reagieren, um feste Bindungen mit dieser Oberfläche zu bilden. Das Gesamtergebnis dieser Reaktionen ist die Bildung einer dünnen Hybridbeschichtung. Diese Beschichtung ist dauerhaft an die Oberfläche des behandelten anorganischen Gegenstands gebunden und verleiht dieser Oberfläche nicht anhaftende und wasserabweisende Eigenschaften. Die Beschichtungszusammensetzung zur Behandlung anorganischer Oberflächen zeigt begrenzte Stabilität und muss deshalb in einer angemessen kurzen Zeit nach ihrer Herstellung verwendet werden.

**[0028]** Die Reaktion der hydrolysierten Gruppen mit den Hydroxylgruppen an der anorganischen Oberfläche kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Diese Reaktion ist jedoch sehr langsam (ungefähr 24 h). Die Zeit, die benötigt wird, kann durch Hitzeeinwirkung, z. B. ungefähr 80°C, wesentlich verkürzt werden.

**[0029]** Um die Verdichtung abzuschließen, kann der beschichtete Gegenstand für eine Zeitspanne auf eine Temperatur von 100°C bis 400°C erhitzt werden. Dies kann z. B. 5 bis 30 Min. sein, abhängig von der speziellen Zusammensetzung, die für die Behandlung benutzt wurde, und von der Heiztemperatur.

**[0030]** Ein Verfahren zur Herstellung der schützenden Beschichtung beinhaltet das kurze Eintauchen des zu behandelnden Gegenstands, während dieser eine erhöhte Temperatur von z. B. 100°C bis 300°C hat, für ein

paar Sekunden in ein Bad mit der Beschichtungszusammensetzung. Dem Gegenstand wird anschließend erlaubt, sich natürlich abzukühlen. Das Verdampfen der Alkanol-Wasser-Mischung und die Kondensationsreaktion finden während dieser Abkühlung statt.

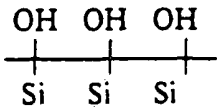
**[0031]** Diese Art und Weise der Herstellung der gewünschten Beschichtung ist besonders wirtschaftlich und praktisch beim Arbeiten mit Glas- und Glaskeramikgegenständen. Die Herstellung solcher Gegenstände beinhaltet üblicherweise Heizprozesse, z. B. beim Formen des Gegenstands oder beim Annealen, Härten oder Keramisieren, oder andere Arten thermischer Behandlung. Bei solchen Gegenständen kann das Verfahren nach der Erfindung in eine Produktionslinie eingebaut werden. Der Gegenstand hat eine Temperatur, die ausreichend hoch ist, um geeignet zu sein, die thermische Behandlung durchzuführen, die nötig für die Bildung der Beschichtung ist.

**[0032]** Andere Verfahren zur Herstellung der schützenden Beschichtung beinhalten Anstreichen, Rotationsbeschichten (spinning) oder Besprühen des Beschichtungsmaterials auf die ungeheizte Oberfläche. Das Material wird dann auf 100°C bis 300°C für 5 bis 30 Min. erhitzt, um die flüchtigen Bestandteile zu entfernen und die Beschichtung auszuhärten.

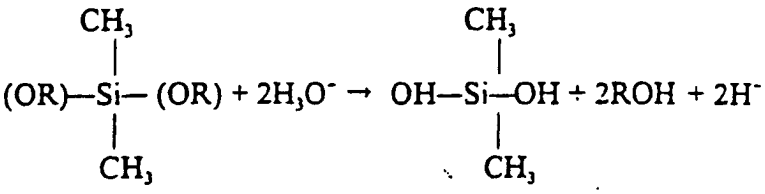
**[0033]** Die erhaltene Beschichtung verleiht der beschichteten Oberfläche nicht anhaftende, hydrophobe und wasserabweisende Eigenschaften. Diese Eigenschaften sind überraschenderweise denen überlegen, die aus früheren Zusammensetzungen erhalten werden können, die allein auf Silanen basierten. Im Besonderen sind die vorliegenden Beschichtungen sehr viel resistenter gegenüber den abträglichen Effekten von Scheuermitteln und Reinigungsmitteln.

**[0034]** Die Art der schützenden Beschichtung und dessen Herstellung kann den folgenden projizierten Formulierungen entnommen werden:

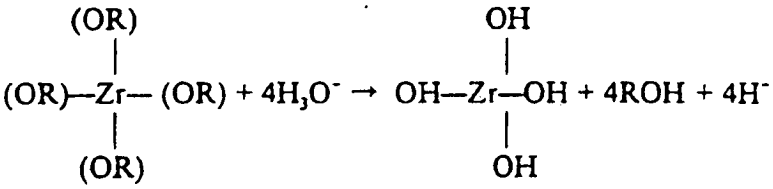
a. Eine Glas- oder Glaskeramikoberfläche, die Hydroxylgruppen enthält:



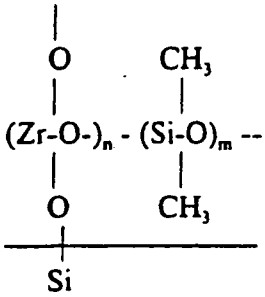
b. Hydrolyse eines hydrolysierbaren Silans:



c. Hydrolyse eines Metalloxids:



d. Die beschichtete hydrophobe Oberfläche:



**[0035]** Die Hydroxylgruppen, die durch die Hydrolyse in (b) und (c) entstehen, verbinden sich mit denen auf

der Oberfläche des Gegenstands (a), um eine hydrophobe Beschichtung (d) zu bilden. Diese vermittelt der Oberfläche hydrophobe Eigenschaften.

**[0036]** Die Gegenwart von Säure im Beschichtungsmaterial ist nötig, um die Hydrolyse der Silane und Alkoxide zu ermöglichen. Zu diesem Zweck sollte das Verhältnis zwischen Säure und der Summe aus Silan plus Alkoxid mindestens 0,4 betragen, bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 5,2 liegen.

**[0037]** Silane und Metallalkoxide haben unterschiedliche Hydrolysierungsgeschwindigkeiten. Eine geringe Menge eines bekannten komplexierenden Moleküls kann eingesetzt werden, um diese Geschwindigkeiten zu bestimmen. Dadurch wird eine gewünschte Struktur in der hydrolysierten Beschichtung erreicht und macht sie klar und transparent. Diketonate, p-Diketonate und Carbonsäuren sind unter den Komplexbildnern, die genutzt werden können.

**[0038]** Die Wahl eines Verhältnisses zwischen Silan und Alkoxid in dem Beschichtungsmaterial stellt einen Kompromiss dar. Das Silan, wie schon früher festgestellt wurde, verleiht gute, nicht anhaftende Eigenschaften. Diese zeigen sich in großen Kontaktwinkeln. Die Beschichtung hat jedoch keinen guten Widerstand gegenüber Abrieb und Angriff durch Reinigungsmittel.

**[0039]** Wir haben nun herausgefunden, dass die Gegenwart bestimmter Metallalkoxide im Silanbeschichtungsmaterial merklich die Abriebfestigkeit und den Widerstand gegenüber Reinigungsmittel der Beschichtung erhöht. Das Metallalkoxid allein stellt jedoch keine Beschichtung mit nicht haftenden Eigenschaften zur Verfügung. Folglich ist es nötig, dass der Silananteil in dem Beschichtungsmaterial mindestens gleich groß wie der des Metallalkoxids ist: bevorzugt ist das Silan im Überschuss.

**[0040]** Das Ergebnis ist in **Fig. 1** der begleitenden Zeichnung dargestellt. Diese Figur ist eine graphische Darstellung, worin der Kontaktwinkel in Grad auf der vertikalen Achse aufgetragen ist. Die Molprozente von Silan im Verhältnis zu Silan plus Alkoxid sind auf der horizontalen Achse aufgetragen. Das Silan war Diethoxydimethylsilan (DEDMS) und das Alkoxid war Zirkonium(IV)-propoxid ($Zr[pro]_4$) in den Mischungen, die verwendet wurden, um die aufgetragenen Daten zu erhalten.

**[0041]** Es kann beobachtet werden, dass der Kontaktwinkel schnell abfällt, sobald der Silananteil weniger als 50% der Gesamtmenge an Silan plus Alkoxid beträgt. Mindestens 5% und bevorzugt mindestens 10% an Alkoxid sind jedoch üblicherweise notwenig, um eine beachtliche Verbesserung der Abriebfestigkeit und des Widerstands gegenüber Reinigungsmitteln zu erreichen.

**[0042]** Die Gegenwart einer Säure ist notwendig, um die Hydrolyse der Silane und Alkoxide zu ermöglichen. Zu diesem Zweck sollte das Verhältnis von Säure zur Summe von Silan plus Alkoxid mindestens 0,4, und bevorzugt mindestens 0,6, und noch bevorzugter mindestens 1,2 betragen. Dies wird in **Fig. 2** der Zeichnungen dargestellt. Wieder ist der Kontaktwinkel in Grad auf der vertikalen Achse aufgetragen, während das Verhältnis von Säure zur Summe von Silan plus Alkoxid auf der horizontalen Achse aufgetragen ist.

**[0043]** Es kann beobachtet werden, dass der Kontaktwinkel ungenügend wird, wenn das Verhältnis unter 0,4 fällt, dass er aber angemessen stabil bei höheren Verhältnissen ist. Die Säure ist $HNO_3$ oder HCl, das Alkoxid ist Zirkoniumpropoxid und das Silan ist Diethoxydimethylsilan.

## Spezielle Ausführungsbeispiele

**[0044]** Tabelle 1 zeigt eine beispielhafte Serie von Zusammensetzungen, die Materialsysteme in Übereinstimmung mit der Erfindung veranschaulichen. Das Silan, das in jeder Zusammensetzung angewandt wurde, war Diethoxydimethylsilan (DEDMS). Das ausgewählte Alkanol war Ethanol und die Säuren waren 12 M HCl und 15 M $HNO_3$. Beides ist in Mol/Liter (Mol/l) angegeben.

**[0045]** Die Metallalkoxide waren Zirkonium(IV)-propoxid, dargestellt als $Zr(pro)_4$; Tetraisopropylorthotitanat, dargestellt als TIOT und Aluminium-sec-butoxid, dargestellt als $Al(but)_3$. Sowohl der Gehalt an Silan wie auch an Alkoxid ist in Mol/Liter (Mol/l) dargestellt.

**[0046]** Die unterschiedlichen Zusammensetzungen wurden auf eine Glaskeramikoberfläche durch Drehen (Spinning) aufgetragen. Die beschichteten Proben wurden ausführlich auf ihren Kontaktwinkel gegenüber Wasser nach unterschiedlichen Behandlungen überprüft. Die Messungen wurden an Teststücken nach (1) einer ursprünglichen Hitzebehandlung bei 120°C über 1 h durchgeführt, um die Beschichtung auszuhärten (θ);

(2) nach der Aufbewahrung bei 360°C über 30 Min. (360°/30); (3) nach 30 Min. bei 450°C (450°/30); (4) nach dem Aussetzen gegenüber einem Reinigungsmittel, Super Soilax®, für 8 h bei 95°C (DT).

Tabelle 1

| Zusammensetzung | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| DEDMS (Mol/l) | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| $Zr(pro)_4$ (Mol/l) | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| HCl (Mol/l) | 0,9 | 1,2 | 1,5 | -- | -- | -- |
| $HNO_3$ (Mol/l) | -- | -- | | 1,2 | 1,5 | 1,9 |
| Ethanol (Mol/l) | 12,8 | 12,5 | 12,2 | 12,8 | 12,5 | 12,2 |
| θ | 96 | 100 | 91 | 103 | 99 | 90 |
| 360°/30 | 96 | 96 | 91 | 96 | 90 | 90 |
| 450°/30 | 96 | 94 | 91 | 86 | 80 | 70 |
| DT | 88 | 78 | 82 | 98 | 80 | 73 |

Tabelle 1
(Fortsetzung)

| Zusammensetzung | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| DEDMS (Mol/l) | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| $Zr(pro)_4$ (Mol/l) | -- | -- | -- | -- | 0,14 | 0,1 |
| TIOT (Mol/l) | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,133 |
| $Al(but)_3$ (Mol/l) | -- | -- | -- | -- | -- | 0,133 |
| HCl (Mol/l) | 1,0 | 1,5 | -- | -- | -- | -- |
| $HNO_3$ (Mol/l) | -- | -- | 1,2 | 1,5 | 1,9 | 1,9 |
| Ethanol (Mol/l) | 13,6 | 13,2 | 12,9 | 13,2 | 12,9 | 12,9 |
| θ | 93 | 90 | 98 | 92 | 97 | 100 |
| 360°/30 | 86 | 90 | 75 | 65 | 80 | 97 |
| 450°/30 | 50 | 90 | 62 | 63 | 36 | 42 |
| DT | 86 | 90 | 90 | 70 | 83 | 85 |

**[0047]** Die Zusammensetzungen 1, 4, 5 und 6 sind wegen ihrer Stabilität, der Konstanz ihrer Leistung unter unterschiedlichen Bedingungen und ihrer Fähigkeit, thermischer Beanspruchung zu widerstehen, bevorzugt. Zusammensetzung 4 wurde unterschiedlichen bestrafenden/polierenden Behandlungen unterworfen, nachdem sie auf kommerzielle Glaskeramikgegenstände mit einer Lithiumaluminosilicatkristallphase (beta-Spodumen) angewandt wurde.

**[0048]** Jeder beschichtete Gegenstand wurde bezüglich seines Ablöseverhaltens von Lebensmitteln bewertet, wobei eine Skala von 0 bis 5 benutzt wurde, wobei 5 sehr gutes Ablöseverhalten und 0 keine Ablösung bezeichnet. Die Ergebnisse waren:

| Behandlung | θ | Ablösung von Lebensmitteln |
|---|---|---|
| Unbeschichtet | 35 | 0 |
| Beschichtet | 103 | 5 |
| Reinigungsmittel 8 h bei 95°C | 98 | 4 |
| 4%ige Essigsäure 48 h bei 95°C | 75 | 4 |

**[0049]** Ein beschichteter Gegenstand, der sonst unbehandelt ist, wurde einem Schrubbprozess mit einem kommerziellen Reinigungsschwamm unterworfen. Nach 100 Umdrehungen bei einem Druck von 0,25 kg/cm$^2$ (3,5 lbs/inch$^2$) wurde das Ablösen des Lebensmittels als gut bezeichnet; nach 1.000 Umdrehungen war die Ablösung immer noch als angemessen zu bezeichnen.

Beispiel 13

**[0050]** Die folgende Materialzusammensetzung, auch in Mol/l, zeigt den Gebrauch von Essigsäure als Komplexbildner und von 2-Propanol als Lösungsmittel:

| Komponente | Gehalt |
|---|---|
| DEDMS | 0,64 |
| $Zr(pro)_4$ | 0,44 |
| $HNO_3$ | 2,16 |
| $H_2O$ | 3,33 |
| Essigsäure | 0,03 |
| 2-Propanol | 2,20 |

**[0051]** Eine Mischung dieser Komponenten wurde hergestellt und auf eine Glaskeramikoberfläche durch Besprühen angewandt. Der besprühte Gegenstand wurde für 30 Min. bei 250°C ausgehärtet. Oberflächenzustand, Ablösung von Lebensmittel und Haltbarkeit wurden als ausgezeichnet befunden. Die nicht anhaftenden Eigenschaften wurden weder durch eine Hitzebehandlung bei 360°C über 30 Min noch durch das Aussetzen gegenüber Super Soilax® bei 95°C über 8 h beeinträchtigt.

Beispiel 14

**[0052]** Die folgende Materialzusammensetzung, ausgedrückt in Mol/l, zeigt den Gebrauch von Dimethyldichlorsilan.

| Inhaltsstoff | Gehalt |
|---|---|
| DMDCS* | 0,33 |
| $Zr(pro)_4$ | 0,06 |
| $H_2O$ | 0,33 |
| Essigsäure | 0,02 |
| Alkanol | 15,90 |

*Dimethyldichlorsilan

**[0053]** Eine Mischung dieser Inhaltsstoffe wurde hergestellt und eine Glaskeramikoberfläche durch Spin-Coating damit beschichtet. Nach dem Aushärten bei 250°C über 30 Min. betrug der Kontaktwinkel 116°.

## Patentansprüche

1. Verfahren, um einem anorganischen Gegenstand nicht anhaftende und nicht benetzende Eigenschaften zu verleihen, der auf seiner Oberfläche Hydroxylgruppen aufweist, das ein Mischen eines Silanes mit der Formel $R^a_nSiX_{4-n}$, wobei $R^a$ eine Methyl-, Ethyl- oder Propyl-Gruppe ist, wahlweise teilweise oder vollständig durch Fluoratome substituiert, n 1–2 und X Methoxy, Ethoxy oder Chlor ist, mit einem Metallalkoxid mit der Formel $R^bMX_3$ oder $MX_4$, wobei M Zr oder Ti ist, oder der Formel $MX_3$, wobei M Al ist, und wobei $R^b$ eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butyl-Gruppe ist und X Methoxy, Ethoxy oder Chlor ist, wobei die Silanmenge zumindest der Menge des Alkoxids gleich ist, ein Zusetzen eines wässrigen niederen Alkanols, das zumindest in dem Fall angesäuert ist, in dem X Methoxy oder Ethoxy ist, wobei in diesem Fall das Verhältnis der Säure zur Summe von Silan plus Alkoxid zumindest 0,4 ist, ein Hydrolysieren des Gemisches, ein Aufbringen einer Beschichtung aus dem Gemisch auf eine Oberfläche des anorganischen Gegenstandes, ein Kondensieren des hydrolysierten Gemisches mit den Hydroxylgruppen auf der Oberfläche zur Bildung einer anhaftenden Beschichtung auf der Oberfläche und ein thermisches Verarbeiten der Beschichtung zur Bildung einer festen transparenten Beschichtung auf der Oberfläche des Gegenstandes, umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, das das Aufbringen des Gemisches durch Eintauchen eines erhitzten Gegenstandes in das Gemisch umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, das ein thermisches Verarbeiten der Beschichtung bei einer Temperatur von 100°–300°C umfasst.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–3, wobei die Konzentration von Silan 0,06–1,0 Mol/Liter ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Konzentration von Silan 0,1–0,6 Mol/Liter ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–5, wobei das Verhältnis der Alkoxidkonzentration zu Alkoxid plus Silan 0,05–0,5 beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–6, wobei das niedere Alkanol Ethanol ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–7, wobei das Gemisch zusätzlich einen Komplexbildner enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–8, wobei das Verhältnis von Säure zur Summe des Silans plus Alkoxids im Bereich von 0,6–5,2 ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–9, wobei M Zr ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das Metalloxid Zirkonium(IV)propoxid ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–11, wobei der anorganische Artikel ein Glas- oder ein Glaskeramikartikel ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–12, wobei das Silan Dimethyldiethoxysilan ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

**Anhängende Zeichnungen**

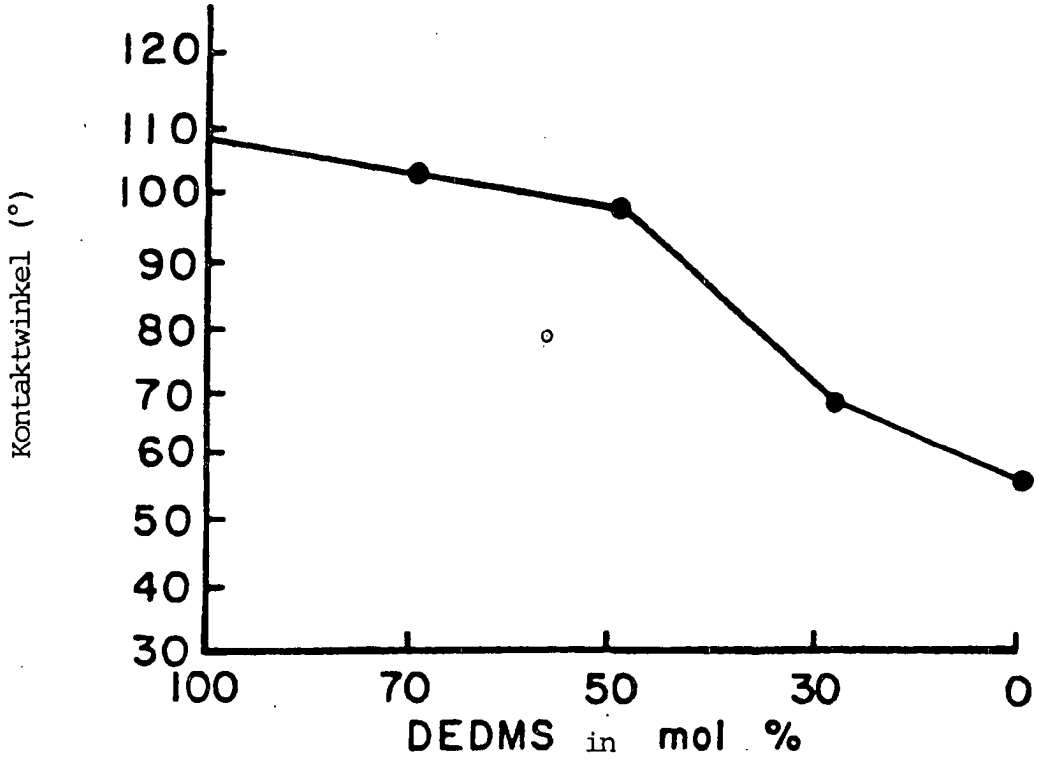



Fig. 1

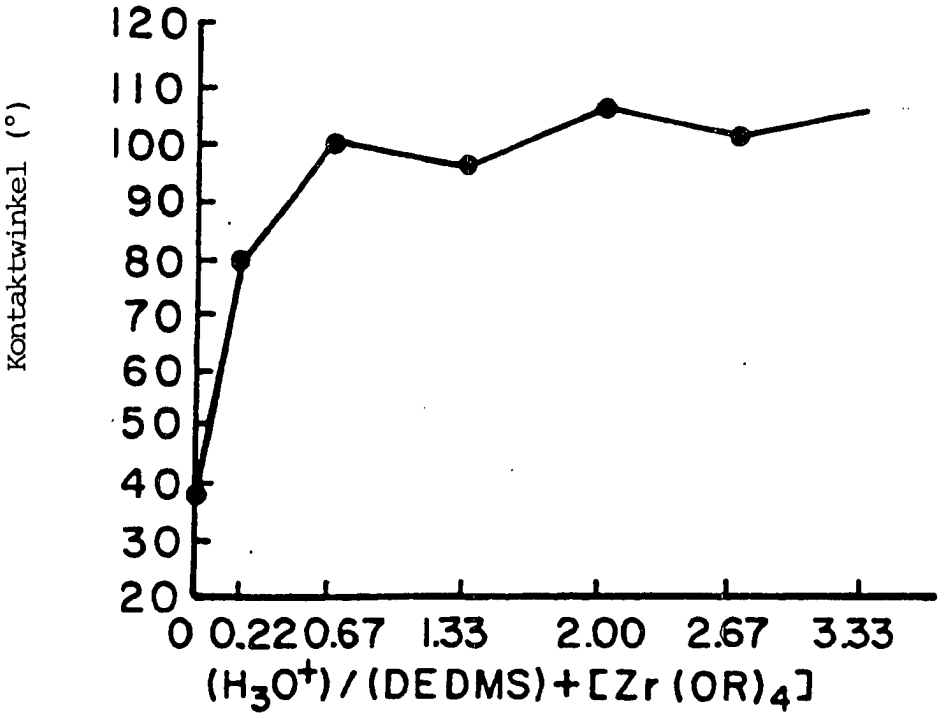



Fig. 2