(19) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(11) **DD 293 340 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) **C 04 B 41/49**
E 04 D 1/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 04 B / 339 512 1	(22)	06.04.90	(44)	29.08.91

(71) siehe (73)
(72) Lenke, Dietmar; Tiller, Hans-Jürgen, Prof. Dr.; Herlitze, Lothar, Dr.; Hoyer, Thomas; Apfel, Christina, DE
(73) Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, O - 6900 Jena, DE

(54) Verfahren zur Herstellung festhaftender, feuchtestabiler Hydrophobierungsschichten

(55) Hydrophobierungsschicht, festhaftend, feuchtestabil; Zwischenschicht; SiO_2-haltig; Hydrophobierungsschicht, silikonhaltig

(57) Verfahren zur Herstellung festhaftender, feuchtestabiler Hydrophobierungsschichten. Ziel der Erfindung ist eine dauerhafte, wasserabweisende Wirkung und schmutzabweisende Wirkung von mit derartigen Schichten versehenen Oberflächen. Die Lösung besteht darin, daß auf die Festkörperoberfläche, die mit der Hydrophobierungsschicht versehen werden soll, eine haftvermittelnde SiO_2-haltige Schicht aufgebracht wird. Anschließend erfolgt die Aufbringung einer bevorzugt silikonhaltigen Hydrophobierungsschicht der Dicke > 50 nm. Die SiO_2-haltige Schicht kann flammenpyrolytisch, durch einen Sol-Gel-Prozeß aufgebracht werden.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung festhaftender, feuchtstabiler Hydrophobierungsschichten auf Festkörperoberflächen, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Festkörperoberfläche mit einer 2–100 nm, bevorzugt 10–30 nm, dicken SiO_2-haltigen Schicht überzogen und anschließend eine bevorzugt silikonhaltige Hydrophobierungsschicht der Dicke >50 nm aufgebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1., **dadurch gekennzeichnet,** daß die SiO_2-haltige Schicht durch eine flammenpyrolytische Zersetzung einer Si-haltigen Verbindung, bevorzugt eines Alkoxysilans, erzeugt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1., **dadurch gekennzeichnet,** daß die SiO_2-haltige Schicht über einen Sol-Gel-Prozeß aufgebracht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2. oder 3., **dadurch gekennzeichnet,** daß die SiO_2-haltige Schicht einen Kohlenstoffgehalt von 5–40 Masseanteilen in %, bevorzugt in Form kohlenwasserstoffhaltiger Endgruppen, am SiO_2-Gerüst aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 1., **dadurch gekennzeichnet,** daß die silikonhaltige Hydrophobierungsschicht durch Aufstreichen, Tauchen oder Aufsprühen eines Silikonöl-Lösungsmittel-Gemisches erzeugt und anschließend bei 150 °C bis 250 °C – bevorzugt 200 °C – 2 bis 20 min – bevorzugt 5 min – ausgehärtet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5., **dadurch gekennzeichnet,** daß die silikonhaltige Hydrophobierungsschicht durch fotochemische Aushärtung erzeugt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5., **dadurch gekennzeichnet,** daß die silikonhaltige Hydrophobierungsschicht durch mehrmaliges Auftragen – bevorzugt zweimaliges Auftragen und Aushärten der Schicht – erzeugt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 5., **dadurch gekennzeichnet,** daß die SiO_2-haltige Schicht vor dem Aufbringen der Hydrophobierungsschicht mit einem Haftvermittler – bevorzugt einem Silanhaftvermittler vom Typ eines funktionalisierten Trialkoxysilans – beschichtet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8., **dadurch gekennzeichnet,** daß der Silanhaftvermittler in einer sauren Lösung – bevorzugt einer mit HCl oder Essigsäure versetzten alkoholischen Lösung – verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8., **dadurch gekennzeichnet,** daß zwischen Festkörperoberfläche und SiO_2-haltiger Schicht eine Schicht aus einem Haftoxid – bevorzugt einem Cr-Oxid – einer mittleren Dichte von 1–10 nm, bevorzugt 3 nm, aufgebracht wird.
11. Verfahren nach Anspruch 8., **dadurch gekennzeichnet,** daß das Cr-oxid über eine Cr-haltige Sol-Gel-Silikatlösung aufgebracht wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer dauerhaften, feuchtestabilen Hydrophobierung von Festkörperoberflächen.
Hydrophobierungsschichten, d. h., Oberflächenschichten mit einer wasserabweisenden Wirkung, die sich in großen Randwinkeln von Wassertropfen und damit einem schnellen Ablaufen von Wasser auf der Oberflächenschicht darstellt, finden eine breite technische Anwendung, die häufig auch mit einem schmutzabweisenden Effekt verbunden ist, da im Wasser gelöste Schmutzpartikel gleichzeitig mit dem Wassertropfen schnell ablaufen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Hydrophobierung der Oberfläche wird bevorzugt durch Aufbringen unpolarer Wachse oder Polymere, die aus Lösungen oder aus Suspensionen aufgetragen oder aufgesprüht werden (W. Noll: Chemie und Technologie der Silikone; Verlag Chemie, Weinheim 1960), oder zunehmende durch Schichten auf Silikonbasis erreicht. Besonders günstige Eigenschaften auch hinsichtlich der chemischen und mechanischen Stabilität besitzen Schichten aus PTFE (Polytetrafluorethylen), die allerdings kostspielig und aufwendig in der Verarbeitung sind und damit ausgewählten Anwendungsfällen vorbehalten bleiben. Silikone besitzen eine hohe Oxydationsbeständigkeit und gute chemische Stabilität (F. G. A. Stone, W. A. G. Graham: Inorganic Polymers, Academic Press, New York, London 1962). Sie werden als Silikonöle, meist Methylpolysilikone unterschiedlichen Molekulargewichtes und damit unterschiedlicher Viskosität, gewöhnlich aus Lösungen aufgetragen und gegebenenfalls durch eine thermische Nachbehandlung bei Temperaturen bis zu 300 °C nachgehärtet, d. h. nachvernetzt.
Ein weiterer Weg zur Oberflächenhydrophobierung mit Silikonen besteht im Einsatz von reaktiven Silikonen, die mit der Oberfläche, auf die sie aufgebracht werden, oder auch untereinander vernetzen. Solcherart hergestellte Schichten sind gewöhnlich nur dünn, d. h. einige nm dick.
Bekannt ist auch, daß den Silikonlösungen selbst zusätzlich Haftvermittler zugesetzt werden, um die Haftung auf dem beschichteten Untergrund zu verbessern.

Besonders aus diesen technischen Lösungsversuchen wird der Nachteil des Standes der Technik deutlich, der in einer unzureichenden Haftung der Silikonschichten auf verschiedenen metallischen, oxidischen und silikatischen Oberflächen besteht. Dieser Nachteil macht sich in besonderem Maße bei einer Belastung der Grenzfläche im feuchten und noch stärker im sauren Milieu bemerkba. und führt zu einem mit der Belastungszeit zunehmenden Funktionsabfall der Hydrophobierungswirkung.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in einem Verfahren, das die Haftfestigkeit von Hydrophobierungsschichten, insbesondere die Feuchtebeständigkeit der Haftfestigkeit erhöht. Dadurch soll eine dauerhafte wasserabweisende Wirkung und damit verbunden auch schmutzabweisende Wirkung von mit derartigen Schichten versehenen Oberflächen erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine im Hinblick auf die Parameter Haftfestigkeit, Feuchtestabilität und Standzeit erheblich verbesserte Hydrophobierung von Festkörperoberflächen zu erreichen. Die Herstellung festhaftender, feuchtestabiler Hydrophobierungsschichten auf Festkörperoberflächen wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß auf die Festkörperoberfläche, die mit der Hydrophobierungsschicht versehen werden soll, eine haftvermittelnde SiO_2-haltige Schicht aufgebracht wird. Erfindungsgemäß bewirkt die Haftverbesserung durch die SiO_2-haltige Zwischenschicht indirekt auch eine Langzeitstabilität der Hydrophobierungseigenschaften der eigentlichen Hydrophobierungsschicht, ohne daß es zu einer mechanischen Ablösung der Hydrophobierungsschicht kommt. Eine solche Wirkung der Haftschicht ist überraschend, da die wasserabweisende Wirkung der Hydrophobierungsschicht mehr in einem Benetzungseffekt der Oberfläche bzw. des oberflächennahen Bereiches gesehen wird. Ursache dafür ist die chemische Struktur der Hydrophobierungsschichten mit ihren unpolaren Gruppen, wie beispielsweise Methylgruppen.
Die erfindungsgemäße Lösung konnte an SiO_2-haltigen Haftvermittlerschichten, die aus Kunststoff-Metall- bzw. Keramik-Metall-Verbunden bekannt sind, nachgewiesen werden.
Für die Herstellung solcher SiO_2-haltigen Vermittlerschichten sind verschiedene Verfahren bekannt. So lassen sie sich durch eine flammenpyrolytische Zersetzung von Si-Alkoxy-Verbindungen in variabler Dicke erzeugen. Beschrieben werden auch physikalische Verfahren wie Aufsputtern oder reaktives Aufdampfen sowie die Plasmazersetzung von Si-haltigen Verbindungen in einer O_2-haltigen Atmosphäre. Besonders geeignet sind hierfür Glimmentladungen, wie sie von der Plasmapolymerisation her bekannt sind.
Als eine weitere Möglichkeit hat sich als erfindungsgemäße Lösung für die Haftvermittlung die Verwendung von SiO_2-haltigen Schichten, die über ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden, erwiesen. Für die Rezeptur derartiger Lösungen existieren beschriebenen Beispiele. Eine Verbesserung insbesondere auf einer Reihe von Metalloxiden und Legierungen erreicht man durch vorheriges Aufbringen einer dünnen (2–5 nm) Cr-Oxid-Schicht. Die haftverbessernde Wirkung von Cr-Oxid-Schichten an sich ist aus anderen Gebieten der Technik bekannt. Die Cr-Oxid-bildende Komponente kann auch in die die SiO_2-schichtbildende So-Gel-Lösung eingebracht werden.
Die beschriebenen Verfahren zur Bildung Sol-haltiger Haftschichten führen zu Schichten mit hoher Porösität und einer Eigenelastizität der Schichten, die für die Hydrophobierungsschicht eine Art Haftbett darstellen, das offensichtlich auch die Struktur und Stabilität der Hydrophobierungsschicht optimal beeinflußt.
Gegebenenfalls kann eine weitere Steigerung der Haftung durch den Einsatz eines Haftvermittlers, der auf die SiO_2-haltige Haftschicht aufgebracht wird, erreicht werden. Auch hierfür existieren auf anderen Gebieten der Technik bekannte Lösungen. Bewährt haben sich dabei insbesondere sogenannte Silanhaftvermittler, die als funktionalisierte Trialkoxysilane in zumeist angesäuerten alkoholischen Lösungen zur Anwendung kommen.

Ausführungsbeispiel

Das Wesen der Erfindung soll an drei im folgenden dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.
Um den bei Anwendung der Erfindung zu erreichenden technischen Fortschritt deutlich machen zu können, sind für jedes Ausführungsbeispiel die mit bekannten Verfahren der Hydrophobierung erreichbaren Randwinkel und im Gegensatz dazu die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erhaltenden Verhältnisse angegeben.

1. Hydrophobierung von Dachziegeln
Die mit Wasser gereinigten und getrockneten Dachziegel wiesen einen H_2O-Randwinkel von 55° auf.
Bei Verwendung einer bekannten silikonölhaltigen Lösung zur Erzeugung einer Hydrophobierungsschicht zeigt die Dachziegeloberfläche einen Randwinkel für Wasser von 74°. Dabei wurde die Schicht einer Temperatur von 25°C für 15 min unterworfen. Nach dem fünfstündigen Kochen der Probe in einer sauren wäßrigen Lösung (pH 4–5) verringert sich der Randwinkel auf 68°.

Silikonlösung: 2,25 ml Isopropanol
0,37 ml Dioxan
0,03 ml NM 1–200 (Silikonöl)
0,06 ml WON 100 (Netzmittel)

Eine erfindungsgemäße Behandlung der Dachziegeloberfläche (Silicoater-Verfahren 5 min + Silikonlösung [250°C, 15 min]) ergibt einen Randwinkel von 98°.
Nach einem Kochtest von 5 Stunden in einer sauren Lösung (*p*H 4–5) verringert sich der Randwinkel für Wasser zwar geringfügig auf 89°, liegt damit aber wesentlich über den Ergebnisse für unbehandelte Proben und weist auf eine gute Stabilität der Hydrophobierungsschicht hin.

2. Hydrophobierung einer Al_2O_3-Keramik

Vorbehandlung:
- Reinigung mit Aceton
- Trocknung bei 120°C

Nach dieser Vorbehandlung der Oberfläche wird ein H_2O-Randwinkel von 39° gemessen. Versieht man die Keramikoberfläche mit einer silikonölhaltigen Lösung und tempert 10 min bei 300°C, erhöht sich der Randwinkel von Wasser auf 90°. Nach einem fünfstündigen Kochen in einer angesäuerten Lösung (*p*H 4–5) verringert sich der Randwinkel auf 58°. Eine erfindungsgemäße Konditionierung der Al_2O_3-Keramikoberfläche mit den Verfahrensschritten
– Silicoater-Verfahren 5 min + Silikonlösung (250°C, 15 min) – liefert einen H_2O-Randwinkel von 105°. Auch nach einem fünfstündigen Kochen in einer wäßrigen Lösung mit dem *p*H-Wert 5 liegt der Randwinkel noch bei 70° und damit weit über den der unbehandelten Proben.

3. Hydrophobierung von Fensterglas

Vorbehandlung:
- Reinigung mit Aceton
- Trocknung bei 120°C

Nach dieser Vorbehandlungsprozedur ergab sich für die Fensterglasoberfläche ein Randwinkel für H_2O von 36°. Beim Aufbringen einer hydrophobierenden Schicht auf der Basis von Silikonöl vergrößert sich der Randwinkel auf 103,6°. Er verringert sich allerdings um mehr als die Hälfte (53,7°) nach einer Kochdauer von 5 Stunden, was auf eine verminderte Stabilität der Hydrophobierungsschicht hinweist. Die Behandlung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Silicoater-Verfahren 5 min + Silikonlösung 250°C, 15 min) führt zu einem Randwinkel von 95°. Dieser hohe Wert bleibt nach dem Kochen nicht nur erhalten, sondern erhöht sich noch auf 106,7°, was nur mit einer beträchtlichen Stabilität der Hydrophobierungsschicht zu erklären ist.