(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. November 2012 (15.11.2012)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/152861 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09D 5/16 (2006.01) *C08G 77/38* (2006.01)
C09D 201/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/058623

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Mai 2012 (10.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 075 773.2 12. Mai 2011 (12.05.2011) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastraße 27 c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **STENZEL, Volkmar** [DE/DE]; Rotdornring 11a, 27321 Thedinghausen (DE). **STAKE, Andreas** [DE/DE]; Kopernikusstraße 53, 28357 Bremen (DE). **STEFFAN, Kuna Lukas** [DE/DE]; Münchener Straße 86, 28215 Bremen (DE). **REMBIELEWSKI, Jörg** [DE/DE]; Hufnerstraße 92, 22305 Hamburg (DE).

(74) Anwälte: **DORFF, Gernot** et al.; Eisenführ, Speiser & Partner, Postfach 10 60 78, 28060 Bremen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title**: STIMULI-RESPONSIVE COATING

(54) **Bezeichnung** : STIMULI-RESPONSIVE BESCHICHTUNG

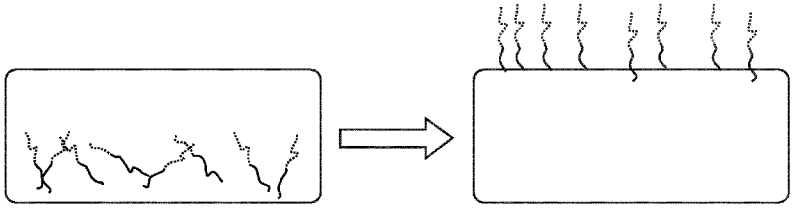

Fig. 1

(57) **Abstract**: The invention relates to a method for producing a substrate having a stimuli-responsive coating, comprising the following steps: a) providing a liquid component A, comprising constituents for forming a two-dimensionally or three-dimensionally cross-linked polymer V; b) providing a liquid component B, comprising a polymer P having (i) a first, hydrophobic, oleophobic domain and (ii) a second, hydrophilic domain, and optionally (iii) a structural element S for binding to the cross-linked polymer V that can be formed from component A, wherein the structural element S is provided on the side of the polymer P that is opposite the first domain; c) providing a substrate; d) bringing components A and B in contact with one another in the liquid state; e) applying components A and B to the substrate; f) polymerizing and cross-linking polymerizable and cross-linkable constituents of component A on the substrate to form polymer V; and g) binding polymers P from component B to polymer V, such that the polymer P is present in a configuration and quantity on the side of the coating that faces away from the substrate such that the contact angle of water is ≤ 30° and the contact angle of n-hexadecane is ≥ 60° on said side of the coating.

(57) **Zusammenfassung**:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/152861 A2

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Beschrieben wird ein Verfahren zum Herstellen eines Substrates mit einer stimuliresponsiven Beschichtung, umfassend die Schritte: a) Bereitstellen einer flüssigen Komponente A, umfassend Bestandteile zum Ausbilden eines zweidimensional oder dreidimensional vernetzten Polymers V, b) Bereitstellen einer flüssigen Komponente B, umfassend ein Polymer P mit (i) einer ersten, hydrophoben, oleophoben Domäne und (ii) einer zweiten, hydrophilen Domäne und optional (iii) ein Strukturelement S zum Binden an das aus der Komponente A bildbare vernetzte Polymer V, wobei das Strukturelement S auf der der ersten Domäne entgegengesetzten Seite des Polymers P vorgesehen ist, c) Bereitstellen eines Substrates, d) Kontaktieren der Komponenten A und B im flüssigen Zustand, e) Auftragen der Komponenten A und B auf das Substrat, f) Polymerisieren und Vernetzen von polymerisierbaren und vernetzbaren Bestandteilen der Komponente A auf dem Substrat zu Polymer V und g) Anbinden von Polymeren P aus Komponente B an Polymer V, so dass das Polymer P in einer Konfiguration und Menge auf der dem Substrat abgewandten Seite der Beschichtung vorhanden ist, dass der Kontaktwinkel von Wasser $\leq 30°$ und der Kontaktwinkel von n-Hexadecan $\geq 60°$ auf dieser Seite der Beschichtung beträgt.

Stimuli-responsive Beschichtung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Substrates mit einer Stimuli-responsiven Beschichtung. Sie betrifft auch ein Substrat einer solchen Beschichtung. Sie betrifft ferner ein an ein Strukturelement S gebundenes Polymer P, das in dieser Kombination für das erfindungsgemäße Verfahren in besonderer Weise geeignet ist sowie die Verwendung eines entsprechenden Polymers P zur Herstellung einer Stimuli-responsiven Beschichtung. Außerdem betrifft die Erfindung ein Kit aus zwei Komponenten, mittels derer im erfindungsgemäßen Verfahren die erfindungsgemäßen Stimuli-responsiven Beschichtungen hergestellt werden können.

Verschmutzung von Oberflächen stellt in vielen Bereichen ein Problem dar. Im Stand der Technik wird versucht, dieses Problem durch entsprechende Oberflächengestaltung und Beschichtungen abzumildern. So sind z.B. Beschichtungen mit einem Lotuseffekt bekannt, die das Anhaften von Verschmutzungen deutlich reduzieren sollen.

Das Dokument WO 03/002269 offenbart leicht zu reinigende Beschichtungen, deren Effekt ebenfalls darauf beruht, dass die Anhaftung von Schmutz reduziert wird.

Einen anderen Weg schlägt das Dokument US 2008/0146734 A1 vor: Hier werden Stimuli-responsive Beschichtungen beschrieben, also Beschichtungen, die in Abhängigkeit von der Polarität des Mediums, dem sie ausgesetzt sind, unterschiedliche Wechselwirkungen zu Verschmutzungen entwickeln. Diese Formen von Beschichtungen können einen Reinigungsvorgang aktiv unterstützen: Sie erlauben den Zutritt von Wasser in die Beschichtung, während gleichzeitig öliger Schmutz nach wie vor abgewiesen wird. Hierzu werden Polymere mit hydrophilen und oleophoben Domänen, die sich in entgegengesetzten Bereichen des Polymers befinden, auf Oberflächen kovalent angebunden. Ein Einsatz ist hier zum Beispiel die Anbindung auf Glas. Dazu wurden auf geätzte Glasoberflächen Linker angebracht, die wiederum als Ankergruppe für die funktionellen Polymere dienen.

Nachteilig an dem beschriebenen Vorgang ist, dass das Aufbringen der funktionellen Polymere verlangt, dass die Fläche bzw. der Bereich, an den die funktionellen Polymere angebunden werden, in festem Zustand vorliegt.

Sofern beispielsweise auf eine vor Schmutz zu schützende Fläche bzw. leicht zu reinigend auszugestaltende Fläche weitere Funktionalitäten, wie z.B. Schutzschichten aufgebracht werden sollen, ist ein mehrstufiges Verfahren notwendig, da die Funktionalisierung mit der Stimuli-responsiven Beschichtung erst nach Aushärten der Oberflächen möglich ist, an die die Polymere direkt angebunden werden sollen. Hinzu kommt noch, dass das Anbinden durch das Vorsehen eines Linkers ebenfalls im Regelfall ein mehrstufiges Verfahren ist, was Zeit raubend und aufwändig ist.

Die alternative Methode, die ebenfalls in der US 2008/0146734 A1 beschrieben ist, ist ein Aufwachsenlassen der funktionellen Polymere auf einer mit Linkern versehenen Oberfläche. Auch dieser Vorgang ist aufwändig und dauert verhältnismäßig lange.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zum Aufbringen von Stimuli-responsiven Beschichtungen anzugeben, das flexibler ist, weniger aufwändig und/oder gleichzeitig mit dem Aufbringen der Stimuli-responsiven Beschichtung in der Lage ist, weitere Funktionalitäten auf die zu beschichtende Oberfläche zu bringen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Herstellen eines Substrates mit einer stimuliresponsiven Beschichtung, umfassend die Schritte:

a) Bereitstellen einer flüssigen Komponente A, umfassend Bestandteile zum Ausbilden eines zweidimensional oder dreidimensional vernetzten Polymers V,

b) Bereitstellen einer flüssigen Komponente B, umfassend ein Polymer P mit (i) einer ersten, hydrophoben, oleophoben Domäne und (ii) einer zweiten, hydrophilen Domäne und optional (iii) ein Strukturelement S zum Binden an das aus der Komponente A bildbare vernetzte Polymer V, wobei das Strukturelement S auf der der ersten Domäne entgegengesetzten Seite des Polymers P vorgesehen ist,

c) Bereitstellen eines Substrates,

d) Kontaktieren der Komponenten A und B im flüssigen Zustand,

e) Auftragen der Komponenten A und B auf das Substrat,

f) Polymerisieren und Vernetzen von polymerisierbaren und vernetzbaren Bestandteilen der Komponente A auf dem Substrat zu Polymer V und

g) Anbinden von Polymeren P aus Komponente B an Polymer V, so dass das Polymer P in einer Konfiguration und Menge auf der dem Substrat abgewandten Seite der Beschichtung vorhanden ist, dass der Kontaktwinkel von Wasser ≤ 40°, bevorzugt ≤ 35 °, weiter bevorzugt ≤ 30 ° und ganz besonders bevorzugt ≤ 28 ° und der Kontaktwinkel von n-Hexadecan ≥ 50 °, bevorzugt ≥ 55 °, weiter bevorzugt ≥ 60 ° und besonders bevorzugt ≥ 65 °auf dieser Seite der Beschichtung beträgt.

Dabei ist bevorzugt, dass die vorgenannten Kontaktwinkel gleicher Bevorzugungsstufe gemeinsam vorhanden sind.

„Hydrophobe Domäne“ im Sinne des vorliegenden Textes bedeutet bevorzugt, dass eine Oberfläche, die geschlossen mit Molekülen beschichtet ist, die der jeweiligen Domäne entsprechen, einen Wasserkontaktwinkel von > 90 ° zeigt. „Oleophobe Domäne“ im Sinne dieses Textes bedeutet bevorzugt, dass eine Oberfläche, die geschlossen mit Molekülen beschichtet ist, die der jeweiligen Domäne entsprechen, einen Kontaktwinkel gegenüber n-Hexadecan > 60 ° zeigt.

„Hydrophile Domäne“ im Sinne des vorliegenden Textes bedeutet bevorzugt, dass eine Oberfläche, die geschlossen mit Molekülen beschichtet ist, die der jeweiligen Domäne entsprechen, einen Wasserkontaktwinkel von < 30 ° zeigt.

Ein Molekül, dass der jeweiligen Domäne entspricht, ist ein Molekül, das genauso zusammengesetzt ist, wie die betroffene Domäne, bei dem die Bindungsvalenzen, über

die Domäne mit dem übrigen Molekül verbunden ist, jedoch durch Wasserstoff gesättigt sind.

Bevorzugt wird eine Oberfläche zur Messung, ob eine entsprechende Domäne vorliegt, mit dem jeweiligen der Domäne entsprechenden Molekül mittels Spin-Coating-Verfahrens beschichtet. Falls die der Domäne entsprechenden Moleküle keine Feststoffe sind, müssen diese in geeigneter Weise an die Oberfläche gebunden werden. Hierfür wird im Zweifelsfall eine Bindungsvalenz genutzt, die die Anbindung an das (Rest-)Molekül (Polymer P), zu dem die Domäne gehört, gewährleistet.

Bevorzugt ist, dass eine Domäne eine lineare Kette (Backbone) von 2 bis 60, bevorzugt 3 bis 40, weiter bevorzugt 4 bis 35 und besonders bevorzugt 5 – 30 Atomen besitzt. Weiter bevorzugt ist eine Domäne im Sinne dieser Erfindung unverzweigt. Bevorzugt enthält die hydrophile Domäne ≥ 5, weiter bevorzugt ≥ 7 und besonders bevorzugt ≥ 9 Atome in der linearen Kette (Backbone).

Sofern in dieser Anmeldung von „Kontaktwinkeln“ gesprochen wird, ist damit bevorzugt der dynamische Kontaktwinkel gemeint.

Über die Komponente A ist es im erfindungsgemäßen Verfahren möglich, in einem Schritt gleichzeitig mit der Ausbildung der Stimuli-responsiven Funktion (Beschichtung) eine weitere Funktionalität auf die zu beschichtende Oberfläche aufzubringen. So ist es beispielsweise möglich, gleichzeitig eine Schutzschicht für empfindliche Oberflächen entstehen zu lassen. Das Polymer V ist abhängig von der gewünschten Funktion wählbar.

Über die Komponente B wird das für die Funktion der Stimuli-Responsivität wichtige Polymer P in die Beschichtung eingebracht. Durch die unterschiedlichen Domänen ist das Polymer P, sofern es an der Oberfläche einer Beschichtung angebunden ist, in der Lage, sich abhängig von der Umgebung (hydrophil oder hydrophob) auszurichten.

In einer bevorzugten Variante der Komponente B ist erfindungsgemäß ein Strukturelement S enthalten. Dieses Strukturelement S hat die Funktion, das Polymer P in das Netzwerk des Polymers V anzuknüpfen. Somit hat das Strukturelement S eine Linkerfunktion. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist vorgesehen, dass das Strukturelement S im Bereich der hydrophilen Domäne mit dem Polymer P verknüpft wird. In der Komponente B kann diese Verknüpfung bereits erfolgt sein, es können aber

auch Strukturelement S und Polymer P noch nebeneinander vorliegen und erst im Laufe des Beschichtungsverfahrens miteinander verknüpft werden.

Für die Anknüpfung des Polymers P (optional über das Strukturelement S) an das Netzwerk des Polymers V ist es selbstverständlich, dass zum Anknüpfungszeitpunkt im Bereich des Polymers V noch Anknüpfungsstellen vorhanden sein müssen.

Dadurch, dass das Strukturelement S im Bereich der hydrophilen Domäne an das Polymer P bindet, wird das Polymer P im Bereich der Oberfläche mit seiner hydrophoben, oleophoben Domäne nach außen gerichtet angeknüpft.

Dies führt dazu, dass im Falle einer hydrophilen Umgebung der Oberfläche die hydrophoben Bereiche versuchen, sich zum Substrat hin zu orientieren. Somit ist es möglich, die Oberfläche mit einem hydrophilen Lösungsmittel besser zu reinigen. Es besteht auch grundsätzlich die Möglichkeit, dass bei nach außen gerichteten Polymeren P hydrophile Lösungsmittel im Bereich der Polymere P in die Beschichtung eindringen, und so auf dem äußeren Bereich der Beschichtung liegende Verschmutzungen (im Regelfall hydrophobe Verschmutzungen) besser, quasi von innen aus der Beschichtung heraus, von der Oberfläche entfernen können.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, dass die Komponenten A und B jeweils in flüssiger Form aufgebracht werden können. Dies bedeutet – gerade im Bereich von Beschichtungen – eine einfache Handhabung, da eine Vielzahl von Applikationsverfahren für Flüssigkeiten zur Verfügung steht. Außerdem ist es möglich, den Schritt d), das Kontaktieren der Komponenten A und B, vor dem Auftrag auf das Substrat durchzuführen, so dass nur ein einziger Applikationsschritt notwendig ist.

Es ist aber auch alternativ möglich, erst die Komponente A und dann die Komponente B auf das Substrat aufzubringen, falls dies erwünscht ist.

Die Eigenschaften der Stimuli-responsiven Beschichtung lassen sich durch eine Vielzahl von Parametern durch den Fachmann einstellen:

- Auswahl des Polymers P
- Auswahl des Polymers V
- Konzentration des Polymers P in der Mischung der Komponenten A und B

– Einstellung der Dichte des Polymers P an der Oberfläche der Beschichtung.

Letzteres ist durch eine Reihe von Maßnahmen steuerbar: Zum einen ist hier die Auswahl des Strukturelementes S zu nennen. Das Strukturelement S kann so ausgewählt werden, dass – in Abhängigkeit von der Zusammenstellung der Komponenten A und B – eine Entmischung des Polymers P (optional gekoppelt an das Strukturelement S) nach dem Kontaktieren der Komponenten A und B erfolgt. Diese Entmischung ist bevorzugt so zu gestalten, dass das Polymer P an die Oberfläche der Beschichtung diffundiert. Der Umfang dieser Entmischung lässt sich auch durch die Vernetzungs- und Anbindungsgeschwindigkeit des bzw. an das Polymer V beeinflussen. Zudem ist es möglich, vor Beginn der Vernetzungsreaktion des Polymers V eine Wartezeit vorzusehen, so dass eine verstärkte Entmischung stattfinden kann.

Somit ist es möglich, aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Vielzahl von Funktionen (z. B. Schutzfunktion) auf eine Oberfläche aufzubringen, während ohne einen zusätzlichen Propfungsprozess auch eine Stimuli-responsive Funktion erzielt werden kann. Die Art und die Stärke der Stimuli-Responsivität ist dabei durch die oben aufgeführten Parameter durch den Fachmann leicht steuerbar.

Dementsprechend ist es bevorzugt, dass im Bereich der Stimuli-responsiven Beschichtung (also auf der dem Substrat abgewandten Seite) ein Kontaktwinkel von Wasser $\leq 25°$, weiter bevorzugt $\leq 20°$ erzielt wird. Unabhängig davon oder zusätzlich dazu ist es außerdem bevorzugt, dass der Kontaktwinkel von n-Hexadecan $\geq 60°$, weiter bevorzugt $\geq 70°$ beträgt.

Flüssigkeiten mit einer niedrigen Oberflächenspannung benetzen Oberflächen besser als Flüssigkeiten mit einer hohen Oberflächenspannung. Die Oberflächenspannung ist wiederum das Bestreben einer Flüssigkeit, eine möglichst kleine Oberfläche zu haben. Da eine Kugel bei gegebenem Volumen die kleinste Oberfläche hat, nehmen Flüssigkeiten, auf die keine weiteren Kräfte wirken, eine Kugelform an. Apolare Flüssigkeiten wie Öle oder z.B. n-Hexadecan besitzen eine geringe Oberflächenspannung. Daher sind sie in der Lage, Oberflächen besser zu benetzen als Wasser. So beträgt beispielsweise der Kontaktwinkel auf Metall für typisches Olivenöl und auch n-Hexadecan < 10°, während er für Wasser 80° beträgt. Die Stimuli-responsive Beschichtung bewirkt aufgrund ihrer hydrophoben, oleophoben Ausgestaltung in nach außen ausgerichteten Bereichen des Polymers P, dass die Benetzung durch apolare Moleküle schlecht ist, während die durch Wasser extrem gut ist. Auf diese Weise stehen

Oberflächen zur Verfügung, die mit Wasser ohne weitere Detergenzien von öligem Schmutz befreit werden können.

Im Sinne der Erfindung ist es bevorzugt, dass die Verfahrensschritte f) und g) wenigstens teilweise parallel erfolgen. Dies bedeutet, dass das Vernetzen des Polymers V zumindest teilweise gleichzeitig mit dem Anbinden des Polymers P (optional über das Strukturelement S) an das naszierende Netzwerk des Polymers V erfolgt. Da die Komponenten A und B beim Auftragen der Beschichtung im flüssigen Zustand miteinander in Kontakt kommen, lässt sich in der entstandenen Beschichtung erkennen, dass das erfindungsgemäße Verfahren angewendet wurde: Es werden sich regelmäßig (wenn auch zum Teil nur sehr kleine) Reste des Polymers P innerhalb des Netzwerks des Polymers V befinden. Dies wäre nicht der Fall, wenn eine Aufpropfung oder ein Aufwachsen an der Oberfläche des bereits vollständig vernetzten Polymers V erfolgt wäre.

Die Möglichkeit, das Polymerisieren und Vernetzen der Bestandteile der Komponente A und das Anbinden der Polymere P aus der Komponente B aufeinander abzustimmen, ermöglichen ein sehr effizientes Arbeiten im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens. Letztendlich sind über die oben genannten Parameter Beschichtungsgeschwindigkeit und Beschichtungsergebnis für den Fachmann in weiteren Bereichen steuerbar.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung ist, dass der Schritt f), das Ausbilden des vernetzten Polymers V, ein Sol-Gel-Prozess ist.

Sol-Gel-Verfahren sind in der Fachwelt seit langem bekannt und sind besonders gut steuerbar. Über Sol-Gel-Verfahren ist es möglich, eine Vielzahl von Funktionen wie z.B. Haftungsverbesserung und insbesondere Schutz auf Oberflächen aufzubringen.

Dementsprechend ist erfindungsgemäß ein Verfahren bevorzugt, wobei die Komponente A einen oder mehrere Bestandteile umfasst ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tetramethylorthosilicat, Tetraethylorthosilicat, Tetrapropylorthosilicat, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan. und cyklischen Silanen.

Das auf den genannten Silicaten basierende Sol-Gel-System ist besonders geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung stimuli-responsiver Beschichtungen.

Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei das Polymer P vor Bindung an das Strukturelement S die allgemeine Formel (I)

$$F(CF_2)_x(CH_2CH_2O)_yH$$

mit x = eine Zahl von 2 bis 20 und

y = eine Zahl von 2 bis 20

besitzt oder eine Mischung aus verschiedenen Polymeren der allgemeinen Formel (I) ist.

Des Weiteren ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Komponente A im erfindungsgemäßen Verfahren einen Netzwerkmodifizierer umfasst. Netzwerkmodifizierer können z.B. folgende Funktionen haben: Beeinflussung des Vernetzungsgrades, Beeinflussung der Netzwerkbildungsgeschwindigkeit, Beeinflussung der Elastizität des entstehenden Netzwerkes.

Durch die Netzwerkmodifizierer (bevorzugt in der Komponente A) lassen sich die Eigenschaften der Beschichtung im gewünschten Maße leicht einstellen.

Besonders bevorzugt sind als Polymere P perfluorierte Ethylenglykolpolymere, ganz besonders solche, die unter dem Handelsnamen Zonyl, insbesondere Zonyl FSN 100 (Hersteller: DuPont), erhältlich sind.

In einer besonders bevorzugten Alternative sind die endständigen Hydroxygruppen der perfluorierten Ethylenglykolpolymere, insbesondere des Zonyl FSN 100, vollständig oder teilweise durch Aminogruppen ersetzt. Insbesondere in dieser besonders bevorzugten Alternative kann auf ein Strukturelement S verzichtet werden.

Ferner ist erfindungsgemäß bevorzugt ein Verfahren, wobei das Strukturelement S nach Bindung an das Polymer P die allgemeine Formel (II)

$$-R_1\text{-}Si\ (OR_2)(OR_3)(OR_4)$$

besitzt, wobei

R1 eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 – 12 Alkylengruppen, oder eine unverzweigte Kette mit n Ethersauerstoffatomen und (z-n) Alkylengruppen, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können und z eine Zahl von 3 bis 12 ist, wobei gilt (z-n) ≥ n

und

R2, R3 und R4 unabhängig voneinander jeweils eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Buthylgruppe bedeutet. Die Alkylengruppen sind vorzugsweise Methylengruppen.

Die bevorzugt einzusetzenden Strukturelemente S sind besonders geeignet für ein Zusammenwirken mit einem Sol-Gel-Vernetzungsverfahren im Schritt f). So wird eine Einbindung des Polymers P über das Strukturelement S an das Netzwerk des Polymers V hervorragend gewährleistet.

Besonders bevorzugt ist in diesem Zusammenhang, dass als Strukturelement S (vor Anbindung an das Polymer P) 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan eingesetzt wird. Alternativen zu dieser bevorzugten Strukturelementverbindung sind die analogen Triethoxisilane und Tripropyloxisilane. Die Glyzidfunktion hat den Vorteil, dass durch eine Öffnung des zyklischen Ethers eine reaktive Gruppe entsteht, mittels derer das Strukturelement S an das Polymer P angebunden werden kann. Dabei kann es bevorzugt sein, Katalysatoren für die Ringöffnungsreaktion wie z. B. 1-Methylimidazol in der Komponente B vorzusehen oder zum geeigneten Zeitpunkt zuzugeben.

Auf diese Art ist es möglich, besonders gut den Anknüpfungszeitpunkt des Strukturelementes S an das Polymer P zu steuern.

Eine bevorzugte Alternative sind isocyanathaltige Strukturelemente S. Ein besonders bevorzugtes Strukturelement S ist hier 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat (vor Anbindung an das Polymer P).

Bestandteil der Erfindung ist auch ein Substrat mit stimuli-responsiver Beschichtung herstellbar oder hergestellt nach einem erfindungsgemäßen Verfahren.

Wie bereits oben beschrieben besitzen beschichtete Substrate abhängig von der Auswahl der erfindungsgemäß aufgebrachten Beschichtung neben der stimuli-responsiven Funktion (und den damit einhergehenden Reinigungseigenschaften) weitere Vorteile, wie z. B. eine Schutzfunktion durch das vernetzte Polymer V. Zudem kann die stimuli-responsive Beschichtung weitere Vorteile haben wie z. B. einen Antibeschlageffekt.

Dementsprechend ist auch Teil der Erfindung ein Substrat mit stimuli-responsiver Beschichtung, wobei die Beschichtung eine Vielzahl von Polymeren P wie oben definiert umfasst, die angebunden sind (optional über das Strukturelement S wie oben definiert)

an das Polymer V, gleichfalls wie oben definiert, wobei das Polymer P in einer Konfiguration und Menge auf der dem Substrat abgewandten Seite der Beschichtung vorhanden ist, dass der Kontaktwinkel von Wasser ≤ 30 ° und der Kontaktwinkel von n-Hexadecan ≥ 60 ° auf dieser Seite der Beschichtung beträgt.

Die weiter oben beschriebenen bevorzugten Kontaktwinkel gelten selbstverständlich auch für das erfindungsgemäße beschichtete Substrat.

Bestandteil der Erfindung ist ferner ein Polymer P, mit einer ersten hydrophoben, oleophoben Domäne und (ii) einer zweiten, hydrophilen Domäne, das (iii) gebunden ist im Bereich der zweiten, hydrophilen Domäne an ein Strukturelement S zum Binden an ein vernetztes Polymer, wobei das Strukturelement S nach Bindung an das Polymer P die allgemeine Formel (II)

$-R_1-Si(OR_2)(OR_3)(OR_4)$

besitzt, wobei

R1 eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 – 12 Alkylengruppen, oder eine unverzweigte Kette mit n Ethersauerstoffatomen und (z-n) Alkylengruppen, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können, und z eine Zahl von 3 bis 12 ist, wobei gilt $(z-n) \geq n$

und

R2, R3 und R4 unabhängig voneinander jeweils eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Buthylgruppe bedeutet. Die Alkylengruppen sind vorzugsweise Methylengruppen.

Letztendlich ist es ein wesentlicher Kern der bevorzugten Variante der Erfindung, das Polymer P mit dem Strukturelement S kombiniert einzusetzen: So ist es möglich, die Komponenten A und B im erfindungsgemäßen Verfahren in flüssiger Form und gemeinsam einzusetzen. Ferner stellt das Polymer P ein wichtiges Edukt für die entstehende stimuli-responsive Beschichtung dar.

Bevorzugt ist Sinne der Erfindung ist, dass das Polymer P vor Bindung an das Strukturelement S die allgemeine Formel (I)

$$F(CF_2)_x(CH_2CH_2O)_yH$$

mit x = eine Zahl von 2 bis 20 und

y = eine Zahl von 2 bis 20

besitzt.

Weiter bevorzugte Varianten den Polymers P sind weiter oben beschrieben.

Teil der Erfindung ist auch die Verwendung einer Komponente A wie oben definiert und/oder eines Polymers P wie ebenfalls oben definiert zur Herstellung einer stimuli-responsive Beschichtung bzw. eines Substrates mit stimuli-responsiver Beschichtung wie ebenfalls weiter oben definiert.

Sowohl der Einsatz der Komponente als auch der des Polymers P, insbesondere in Kombination mit dem Strukturelement S, ermöglichen die besonders einfache Aufbringung der stimuli-responsiven Beschichtungen, wobei ggf. gleichzeitig weitere Funktionen über das in Komponente A enthaltene Polymer V auf die Oberfläche aufgebracht werden können.

Teil der Erfindung ist auch ein Kit aus einer Komponente A und einer Komponente B, jeweils wie oben definiert, das zur Herstellung einer stimuli-responsiven Beschichtung geeignet ist.

Mit einem solchen Kit liegt ein Zwei-Komponenten-System vor, das für den Anwender leicht zu handhaben ist.

Das erfindungsgemäße Kit wie auch die Materialien in den erfindungsgemäßen Verfahren können auf eine Vielzahl von Applikationsmethoden aufgebracht werden. Beispiel hierfür Spritzcoating, Tauchcoating Gießen, Rakeln, Drucken und Spincoating.

Beispiele

In den hier beschriebenen Beispielen werden Beschichtungssysteme angegeben, die mit einer Spritzpistole auf Oberflächen (Substrate) appliziert werden können. Das hier eingesetzte Substrat war Aluminium. Die entstehende Beschichtung erfüllt folgende Anforderungen:

- Sie zeigt ein stimuli-responsives Verhalten, d.h. sie verhält sich abhängig von der Umgebung hydrophil bzw. hydrophob / Oleophob.
- Sie ist kratzfest (GT-Wert bei Gitterschnittprüfung ist = 0).
- Sie ist wasserbeständig.

- Sie ist homogen (sie werden aus echten Lösungen hergestellt).

Figur 1 zeigt schematisch wesentliche Stadien des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die linke Seite der Figur 1 zeigt das Stadium, in welchen eine flüssigen Komponente A umfassend Bestandteile zum Ausbilden eines zweidimensional oder dreidimensional vernetzten Polymers V und eine flüssige Komponente B umfassend ein Polymer P mit (i) einer ersten, hydrophoben, oleophoben Domäne und (ii) einer zweiten, hydrophilen Domäne und optional (iii) ein Strukturelement S zum Binden an das aus der Komponente A bildbare vernetzte Polymer V miteinander kontaktiert sind. Die Komponente A wird durch den umrandeten Bereich im linken Teil der Figur 1 veranschaulicht. Die Moleküle des Polymers P werden durch die in dem umrandeten Bereich verteilten Linien veranschaulicht, wobei der durchgezogene Linienteil jeweils die hydrophile Domäne (ii) und der punktierte Linienteil jeweils die hydrophobe, oleophobe Domäne (i) darstellt. Das Strukturelement S ist nicht dargestellt.

Die rechte Seite der Figur 1 zeigt das Stadium, in welchem polymerisierbare und vernetzbare Bestandteile der Komponente A zu einem Polymer V polymerisieren und vernetzen und Polymere P aus Komponente B an Polymer V anbinden, Nach dem Kontaktieren der Komponenten A und B (siehe linke Seite der Figur 1) ist eine Entmischung des Polymers P erfolgt. wobei das Polymer P an die Oberfläche der Komponente A diffundiert ist. Das Vernetzen des Polymers V erfolgt zumindest teilweise gleichzeitig mit dem Anbinden des Polymers P an das naszierende Netzwerk des Polymers V. Daher befinden sich zumindest kleine Reste des Polymers P innerhalb des Netzwerks des Polymers V. Das aus den polymerisierbaren und vernetzbaren Bestandteilen der Komponente A gebildete Polymer V wird durch den umrandeten Bereich im rechten Teil der Figur 1 veranschaulicht. Die Moleküle des Polymers P werden durch die an diesen Bereich anschließenden bzw. in diesen Bereich hineinragenden Linien veranschaulicht, wobei der durchgezogene Linienteil jeweils die hydrophile Domäne (ii) und der punktierte Linienteil jeweils die hydrophobe, oleophobe Domäne (i) darstellt. Das Strukturelement S ist nicht dargestellt.

Beispiel 1

Im vorliegenden Beispiel wird die Komponente A aus folgenden Materialien gebildet (Tabelle 1 und Tabelle 2):

Komponente A:

Rohstoffe	Abkürzung	Stoffmenge [mol]	Masse [g]
BAYRESIT VPLS 2331 (Hersteller: Bayer)	VPLS	0,0005	0,44
Tetraethylorthosilicat	TEOS	0,21	4,37
Komponente 2	2		5,53
Wasser in der Komponente 2	H_2O	0,132	2,376

Tabelle 1

BAYRESIT VPLS 2331 ist nunmehr unter der Bezeichnung „microclear basic“ von der Firma ALANOD Aluminium-Veredlung GmbH & Co. KG erhältlich.

Komponente 2 (für Komponente A):

Rohstoffe	Abkürzung	Masse [g]
Salzsäure (c = 0,1 mol/L)	HCl	14
Netzwerkmodifizierer (Substratnetzadditiv)	TEGO WET 280 (Hersteller: Evonik)	0,5
Ethanol	EtOH	17,75

Tabelle 2

Hierzu werden zunächst die Precursoren VLPS und TEOS vorgelegt. Um die Vernetzung zu starten, benötigt man zusätzlich noch eine Lösung (Komponente 2), welche das

Wasser, die Salzsäure und den Netzwerkmodifizierer (das Substratnetzadditiv) zur Verbesserung der Vernetzung des Polymers V enthält. Nach der Zusammenmischung der beiden Lösungen betrug die Reaktionszeit unter Rühren 10 Minuten.

Komponente B:

Die Zusammensetzung der Komponente B ist in Tabelle 3 beschrieben.

Rohstoffe	**Abkürzung**	**Stoffmenge [mol]**	**Masse [g]**
Zonyl FSN 100	Zonyl FSN 100	0,0021	2
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	GPTS	0,0025	0,59
1-Methylimidazol	MIZ		0,1
Dioxan	Dioxan		98

Tabelle 3

Als erstes wird eine Zonyl-Dioxan-Lösung hergestellt mit 2 Gew.-% Zonyl FSN 100 (Polymer P). Nachdem sich das Zonyl FSN 100 vollständig im Dioxan gelöst hat, wird die Lösung mit 0,0025 mol GPTS (Strukturelement S) und 0,1 g MIZ (Katalysator) versetzt. Die hergestellte Lösung wird unter Rühren bei 95 °C 1,5 Stunden stehen gelassen.

Beschichtung mit den Komponenten A und B

10 g der Komponente A und 60 g der Komponente B werden zusammengemischt und 15 Minuten unter Rühren stehen gelassen.

Anschließend erfolgt die Applikation auf das Aluminiumsubstrat mittels einer Spritzpistole bei 2 bar.

Zur Fertigstellung des Sol-Gel-Verfahrens werden die beschichteten Substrate für eine Stunde im Ofen bei 70 °C aufbewahrt. Das Substrat war vor der Applikation vorbehandelt worden, indem eventuell vorhandene Verschmutzungen mit Ethanol entfernt wurden.

Die auf diese Art entstandenen Schichten haben die oben beschriebenen erwünschten Eigenschaften, insbesondere sind sie stimuli-responsiv im Sinne des hier vorliegenden Textes, kratzfest, wasserbeständig und homogen.

Beispiel 2:

Im vorliegenden Beispiel wird die Komponente A aus folgenden Materialien gebildet (Tabelle 4 und Tabelle 5):

Komponente A:

Rohstoffe	**Abkürzung**	**Stoffmenge [mol]**	**Masse [g]**
BAYRESIT VPLS 2331 (Hersteller: Bayer)	VPLS	0,0005	0,44
Tetraethylorthosilicat	TEOS	0,021	4,37
Komponente 2	2		5,53
Wasser in der Komponente 2	H_2O	0,132	2,376

Tabelle 4

Komponente 2 (für Komponente A):

Rohstoffe	**Abkürzung**	**Masse [g]**
Salzsäure (c = 0,1 mol/L)	HCl	14

Netzwerkmodifizierer (Substratnetzadditiv)	TEGO WET 280 (Hersteller: Evonik)	0,5
Ethanol	EtOH	17,75

Tabelle 5

Hierzu werden zunächst die Precursoren VLPS und TEOS vorgelegt. Um die Vernetzung zu starten, benötigt man zusätzlich noch eine Lösung (Komponente 2), welche das Wasser, die Salzsäure und den Netzwerkmodifizierer (das Substratnetzadditiv) zur Verbesserung der Vernetzung des Polymers V enthält. Nach der Zusammenmischung der beiden Lösungen betrug die Reaktionszeit unter Rühren 10 Minuten.

Komponente B*:

Die Zusammensetzung der Komponente B ist in Tabelle 6 beschrieben.

Rohstoffe	**Abkürzung**	**Stoffmenge [mol]**	**Masse [g]**
Zonyl FSN 100	Zonyl FSN 100	0,0021	2
3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat	ICPTES	0,004	1
Dibutylzinndilaurat	DBTL		0,1
Dioxan	Dioxan		98

Tabelle 6

Als erstes wird eine Zonyl-Dioxan-Lösung hergestellt mit 2 Gew.-% Zonyl FSN 100 (Polymer P). Nachdem sich das Zonyl FSN 100 vollständig im Dioxan gelöst hat, wird die Lösung mit 0,004 mol ICPTES (Strukturelement S*) und 0,1 g DBTL (Katalysator)

versetzt. Die hergestellte Lösung wird unter Rühren bei Raumtemperatur 2 Stunden stehen gelassen.

Beschichtung mit den Komponenten A und B*

10 g der Komponente A und 60 g der Komponente B* werden zusammengemischt und 15 Minuten unter Rühren stehen gelassen.

Anschließend erfolgt die Applikation auf das Aluminiumsubstrat mittels einer Spritzpistole bei 2 bar.

Zur Fertigstellung des Sol-Gel-Verfahrens werden die beschichteten Substrate für eine Stunde im Ofen bei 70 °C aufbewahrt. Das Substrat war vor der Applikation vorbehandelt worden, indem eventuell vorhandene Verschmutzungen mit Ethanol entfernt wurden.

Die auf diese Art entstandenen Schichten haben die oben beschriebenen erwünschten Eigenschaften, insbesondere sind sie stimuli-responsiv im Sinne des hier vorliegenden Textes, kratzfest, wasserbeständig und homogen.

Beispiel 3

Komponente A*:

Die Zusammensetzung der Komponente A* ist in Tabelle 7 beschrieben.

Rohstoffe	**Abkürzung**	**Stoffmenge [mol]**	**Masse [g]**
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	GPTS	0,173	40,9
Tetraethylorthosilicat	TEOS	0,06	12,5
Essigsäure (c= 0,05mol/L)	HAc		74g

Tabelle 7

Zunächst werden die Precursoren GPTS und TEOS sowie Essigsäure vorgelegt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Komponente B:

Die Zusammensetzung der Komponente B ist in Tabelle 7 beschrieben.

Rohstoffe	**Abkürzung**	**Stoffmenge [mol]**	**Masse [g]**
Zonyl FSN 100	Zonyl FSN 100	0,0021	2
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	GPTS	0,0025	0,59
1-Methylimidazol	MIZ		0,1
Dioxan	Dioxan		98

Tabelle 8

Als erstes wird eine Zonyl-Dioxan-Lösung hergestellt mit 2 Gew.-% Zonyl FSN 100 (Polymer P). Nachdem sich das Zonyl FSN 100 vollständig im Dioxan gelöst hat, wird die Lösung mit 0,0025 mol GPTS (Strukturelement S) und 0,1 g MIZ (Katalysator) versetzt. Die hergestellte Lösung wird unter Rühren bei 95 °C 1,5 Stunden stehen gelassen.

Beschichtung mit den Komponenten A* und B

10 g der Komponente A und 60 g der Komponente B werden zusammengemischt und 15 Minuten unter Rühren stehen gelassen. Anschließend erfolgt die Zugabe von $6{,}79*10^{-3}$ mol 3-Aminopropyltriethoxysilan, um eine zusätzliche Vernetzung zwischen den Oxiranringen des GPTS und den Aminogruppen des 3-Aminopropyltriethoxysilan zu erreichen.

Anschließend erfolgt die Applikation auf das Aluminiumsubstrat mittels einer Spritzpistole bei 2 bar.

Zur Fertigstellung werden die beschichteten Substrate für 24 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt. Das Substrat war vor der Applikation vorbehandelt worden, indem eventuell vorhandene Verschmutzungen mit Ethanol entfernt wurden.

Die auf diese Art entstandenen Schichten haben die oben beschriebenen erwünschten Eigenschaften, insbesondere sind sie stimuli-responsiv im Sinne des hier vorliegenden Textes, kratzfest, wasserbeständig und homogen.

Beispiel 4

Komponente A*:

Die Zusammensetzung der Komponente A* ist in Tabelle 9 beschrieben.

Rohstoffe	**Abkürzung**	**Stoffmenge [mol]**	**Masse [g]**
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	GPTS	0,173	40,9
Tetraethylorthosilicat	TEOS	0,06	12,5
Essigsäure (c = 0,05mol/L)	HAc		74g

Tabelle 9

Die Precursoren GPTS und TEOS sowie Essigsäure werden vorgelegt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Komponente B*

Die Zusammensetzung der Komponente B* ist in Tabelle 10 beschrieben.

Rohstoffe	Abkürzung	Stoffmenge [mol]	Masse [g]
Zonyl FSN 100	Zonyl FSN 100	0,0021	2
3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat	ICPTES	0,004	1
Dibutylzinndilaurat	DBTL		0,1
Dioxan	Dioxan		98

Tabelle 10

Als erstes wird eine Zonyl-Dioxan-Lösung hergestellt mit 2 Gew.-% Zonyl FSN 100. Nachdem sich das Zonyl FSN 100 vollständig im Dioxan gelöst hat, wird die Lösung mit 0,004 mol ICPTES und 0,1 g DBTL (Katalysator) versetzt. Die hergestellte Lösung wird unter Rühren bei Raumtemperatur 2 Stunden stehen gelassen.

Beschichtung mit den Komponenten A* und B*

10 g der Komponente A und 60 g der Komponente B werden zusammengemischt und 15 Minuten unter Rühren stehen gelassen. Anschließend erfolgt die Zugabe von $6{,}79*10^{-3}$ mol 3-Aminopropyltriethoxysilan, um eine zusätzliche Vernetzung zwischen den Oxiranringen des GPTS und der Aminogruppen des 3-Aminopropyltriethoxysilan zu erreichen.

Anschließend erfolgt die Applikation auf das Aluminiumsubstrat mittels einer Spritzpistole bei 2 bar.

Zur Fertigstellung werden die beschichteten Substrate für 24 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt. Das Substrat war vor der Applikation vorbehandelt worden, indem eventuell vorhandene Verschmutzungen mit Ethanol entfernt wurden.

Die auf diese Art entstandenen Schichten haben die oben beschriebenen erwünschten Eigenschaften, insbesondere sind sie stimuli-responsiv im Sinne des hier vorliegenden Textes, kratzfest, wasserbeständig und homogen.

Ansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Substrates mit einer stimuliresponsiven Beschichtung, umfassend die Schritte:

   a) Bereitstellen einer flüssigen Komponente A, umfassend Bestandteile zum Ausbilden eines zweidimensional oder dreidimensional vernetzten Polymers V,

   b) Bereitstellen einer flüssigen Komponente B, umfassend ein Polymer P mit (i) einer ersten, hydrophoben, oleophoben Domäne und (ii) einer zweiten, hydrophilen Domäne und optional (iii) ein Strukturelement S zum Binden an das aus der Komponente A bildbare vernetzte Polymer V, wobei das Strukturelement S auf der der ersten Domäne entgegengesetzten Seite des Polymers P vorgesehen ist,

   c) Bereitstellen eines Substrates,

   d) Kontaktieren der Komponenten A und B im flüssigen Zustand,

   e) Auftragen der Komponenten A und B auf das Substrat,

   f) Polymerisieren und Vernetzen von polymerisierbaren und vernetzbaren Bestandteilen der Komponente A auf dem Substrat zu Polymer V und

   g) Anbinden von Polymeren P aus Komponente B an Polymer V, so dass das Polymer P in einer Konfiguration und Menge auf der dem Substrat abgewandten Seite der Beschichtung vorhanden ist, dass der Kontaktwinkel von Wasser ≤ 40 ° und der Kontaktwinkel von n-Hexadecan ≥ 50 ° auf dieser Seite der Beschichtung beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Schritte f) und g) wenigstens teilweise parallel erfolgen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei Schritt f) ein Sol-Gel-Vorgang ist.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Komponente A einen oder mehrere Bestandteile umfasst ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tetramethylorthosilicat, Tetraethylorthosilicat, Tetrapropylorthosilicat, Glycidoxypropyltrimethoxysilan. cyklische Silane

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Komponente A einen Netzwerkmodifizierer umfasst.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Polymer P vor Bindung an das Strukturelement S die allgemeine Formel (I)

$$F(CF_2)_x(CH_2CH_2O)_yH$$

mit x = eine Zahl von 2 bis 20 und

y = eine Zahl von 2 bis 20

besitzt oder eine Mischung aus verschiedenen Polymeren der allgemeinen Formel (I) ist.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Strukturelement S nach Bindung an das Polymer P die allgemeine Formel (II)

$$-R_1\text{-}Si(OR_2)(OR_3)(OR_4)$$

besitzt, wobei

R1 eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 – 12 Alkylengruppen, oder eine unverzweigte Kette mit n Ethersauerstoffatomen und (z-n) Alkylengruppen, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können und z eine Zahl von 3 bis 12 ist, wobei gilt $(z-n) \geq n$

und

R2, R3 und R4 unabhängig voneinander jeweils eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Buthylgruppe bedeutet.

8. Substrat mit stimuliresponsiver Beschichtung, herstellbar oder hergestellt durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

9. Substrat mit stimuliresponsiver Beschichtung, die Beschichtung umfassend eine Vielzahl von Polymeren P wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert, angebunden - optional über das Strukturelement S wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert - an Polymer V, wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert, wobei das Polymer P in einer Konfiguration und Menge auf der dem Substrat abgewandten Seite der Beschichtung vorhanden ist, dass der Kontaktwinkel von

Wasser ≤ 30 ° und der Kontaktwinkel von n-Hexadecan ≥ 60 ° auf dieser Seite der Beschichtung beträgt.

10. Polymer P, mit (i) einer ersten, hydrophoben, oleophoben Domäne und (ii) einer zweiten, hydrophilen Domäne und (iii) gebunden im Bereich der zweiten, hydrophilen Domäne an ein Strukturelement S zum Binden an ein vernetztes Polymer, wobei das Strukturelement S nach Bindung an das Polymer P die allgemeine Formel (II)

$-R_1-Si(OR_2)(OR_3)(OR_4)$

besitzt, wobei

R1 eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 – 12 Alkylengruppen, oder eine unverzweigte Kette mit n Ethersauerstoffatomen und (z-n) Alkylengruppen, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können, und z eine Zahl von 3 bis 12 ist, wobei gilt (z-n) ≥ n

und

R2, R3 und R4 unabhängig voneinander jeweils eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Buthylgruppe bedeutet.

11. Polymer P nach Anspruch 10, wobei das Polymer P vor Bindung an das Strukturelement S die allgemeine Formel (I)

$F(CF_2)_x(CH_2CH_2O)_yH$

mit x = eine Zahl von 2 bis 20 und

y = eine Zahl von 2 bis 20

besitzt.

12. Verwendung einer Komponente A wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert und/oder eines Polymers P wie in Anspruch 10 oder 11 definiert zur Herstellung einer stimuli-responsiven Beschichtung wie in Anspruch 8 oder 9 definiert.

13 Kit aus einer Komponente A und einer Komponente B, jeweils wie in einem der Ansprüche 1 – 7 definiert zur Herstellung einer stimuli-responsiven Beschichtung wie in Anspruch 8 oder 9 definiert.

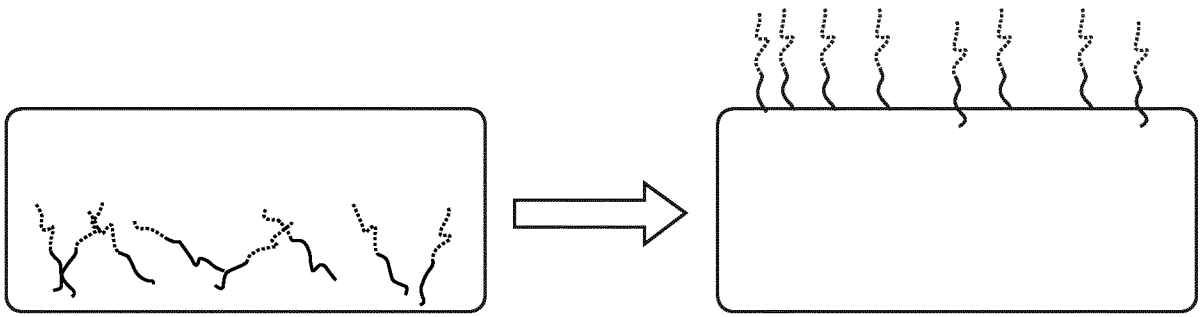

Fig. 1