

(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
04. Januar 2018 (04.01.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/001889 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09D 183/06 (2006.01) C09K 3/18 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/065530

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. Juni 2017 (23.06.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

16176644.9 28. Juni 2016 (28.06.2016) EP

(71) Anmelder: EVONIK DEGUSSA GMBH [DE/DE]; Rel-
linghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder: DÜRR, Georg; Am Hennsee 9, 60386 Frankfurt
(DE). HENNING, Frauke; Königsiepen 15 b, 45259 Es-
sen (DE). KLOTZBACH, Thomas; Dr.-Ernst-Braun-Stras-
se 2c, 63500 Seligenstadt (DE). SCHICK, Georg; Am Böt-
tershof 18, 47809 Krefeld (DE). SLOOT, Tim-Frederic;
Sophie-Scholl-Str. 19, 45721 Haltern am See (DE). TRAM-
BITAS, Alexandra; Am Mühlstück 11, 63755 Alzenau
(DE). WOLFF, Bärbel; Parsickstr. 29, 47441 Moers (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, 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, ST,
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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: COMPOSITION BASED ON POLYSILOXANES

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG AUF BASIS VON POLYSILOXANEN

(57) Abstract: The invention relates to a composition comprising at least one binding agent as component A, at least one component B based on polysiloxanes, with the exception of silsesquioxanes, for forming an icephobic surface.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend - mindestens ein Bindemittel als Komponente A, - mindestens eine Komponente B auf Basis von Polysiloxanen, ausgenommen Silsesquioxanen, zur Bildung einer eisphoben Oberfläche.



WO 2018/001889 A1

Zusammensetzung auf Basis von Polysiloxanen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Bildung einer eisphoben
5 Oberfläche, ein Verfahren zur deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Beschichtungen.

Unter eisphob oder eisabweisend wird verstanden, dass sich auf einer entsprechend beschichteten Oberfläche bei gleichen Bedingungen nicht so viel Eis absetzt wie auf einer
10 unbeschichteten Oberfläche, und/oder dass die Eisbildung später einsetzt, und/oder dass sich das Eis leichter mechanisch entfernen lässt.

Das Anhaften von Eis stellt für eine Reihe von Industrieanlagen ein großes Problem dar. Vor allem im Bereich der Energiewirtschaft, der Telekommunikationsbranche, elektrischer
15 Versorgungseinheiten, des Transportwesens und insbesondere des Luftfahrtwesens führen Eis- und Raureifbildung zur Senkung des Wirkungsgrades bis hin zur Funktionsunfähigkeit von technischen Anlagen. Große Vereisungsprobleme treten auch in der Kühltechnik auf. Ventilatoren, Rohrleitungssysteme, Wärmetauscher, etc. müssen in regelmäßigen Abständen außer Betrieb genommen und aufwendig enteist werden.

Wasser- und eisabweisende Beschichtungen sind im Stand der Technik bekannt. Hierzu werden möglichst hydrophobe Systeme genutzt, welche aufgrund ihrer Hydrophobie einer Vereisung der Oberfläche entgegenwirken sollen. So offenbart die US 2010/0220018A1 eine eis- und schneeabweisende Beschichtung für Antennen und elektrische Kabel, wobei die
25 Beschichtung aus einem mit Fluoralkylresten hydrophobierten Silikonharz besteht.

Dem Fachmann sind Methoden bekannt, um eine Anhaftung von Eis durch das temporäre Aufbringen von z.B. Glykolen zu verhindern, zum Beispiel zur sogenannten Enteistung von Flugzeugen. Nachteil dieser Methode ist der temporäre Charakter, da das Glykol sich ablöst und
30 die damit einhergehende Umweltverschmutzung.

Dem Fachmann sind auch aktive Methoden bekannt, die über eine pneumatische Verformung der Oberfläche des Werkstücks, beispielsweise eines Flugzeugflügels, oder die elektrische Erhitzung der Oberfläche eine Eisanhaftung verhindern oder angehaftetes Eis entfernen. Nachteilig an diesen
35 aktiven Methoden sind der benötigte Energiebedarf und die Ausfallunsicherheit dadurch.

Auch ist es bekannt, mittels unterschiedlicher Beschichtungssysteme eine Reduzierung der Eisadhäsionskraft und die Schwächung zwischenmolekularer Kräfte an der Grenzfläche von Bauteilen zum anhaftenden Eis zu erreichen. Dieser Ansatz basiert im Wesentlichen auf Maßnahmen zur Ultrahydrophobierung der Oberflächen, die sich aus einer Minimierung der Oberflächenenergie und einer gezielten Oberflächenstrukturierung zusammensetzen. Insgesamt können Schichtsysteme mit hydrophobierenden Eigenschaften die Adhäsion des anhaftenden Eises vermindern und damit mechanische Prozesse des Eisentfernens erleichtern. Sie können gefrierverzögernd wirken.

Die WO 2014/209441 A2 beschreibt beispielsweise einen porösen Polymerkörper mit einem Schmierstoffreservoir, welches stetig den Schmierstoff auf der Oberfläche absondert. Der poröse Polymerkörper wird mittels einer Wasser-in-Öl-Emulsion hergestellt. Hierbei dienen Silikone als Schmierstoff.

Die US 2015/0307759 A1 beschreibt beispielsweise eine lösemittelfreie, eisphobe Beschichtung auf Basis eines Polydimethylsiloxan-Elastomers. Das Polydimethylsiloxan ist mit einem Anteil von mindestens 72 Gew.-% die Hauptkomponente der Beschichtung. Weiterhin beinhaltet die Beschichtung verschiedene Mikro- oder Nanopartikel und mindestens ein niedermolekulares Frostschutzmittel, z.B. Glycerin oder Dimethylsulfoxid.

Gängige Methoden basieren auf sogenannten ultrahydrophoben oder flüssigkeitsimprägnierten Schichten. Diese haben als Nachteil eine nötige großflächige, homogene Nanostrukturierung, die aufwendig in der Herstellung und unbeständig gegen Witterungseinflüsse wie Staub, Regen, etc. ist.

Es ist daher wünschenswert, eine Zusammensetzung zu entwickeln, mit der eine Beschichtung, die eine eisphobe Oberfläche aufweist, einfach hergestellt werden kann.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine Zusammensetzung enthaltend

- mindestens ein Bindemittel als Komponente A und
 - mindestens eine Komponente B auf Basis von Polysiloxanen, ausgenommen Silsesquioxanen,
- zu diesem Zweck eingesetzt werden kann.

Mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann eine Beschichtung hergestellt werden, welche eine eisphobe Oberfläche aufweist.

Unerwartet konnte durch die Auswahl bestimmter Komponenten A und Komponenten B die erfindungsgemäße Zusammensetzung bereitgestellt werden. Es wurde festgestellt, dass die Zugabe von üblichen Frostschutzmitteln nicht erforderlich ist, um eine eisphobe Oberfläche zu erzeugen.

Vorzugsweise ist Komponente A für wässrige oder lösemittelbasierte oder lösemittelfreie Beschichtungssysteme für die erfindungsgemäße Zusammensetzung geeignet.

Bevorzugt wurde Komponente A aus der Gruppe der Polyester-, Alkyd-, Epoxid-, Polyurethan-, Silikonhybrid-, Silan-Urethan-Hybrid-, Acrylat und Methacrylatharze, wobei diese als Dispersion, Emulsion, Lösung oder Konzentrat vorliegen können.

Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Zusammensetzung das Bindemittel (Komponente A) ausgewählt aus der Gruppe der Silikon-Epoxid-Hybridbindemittel oder der Silikonpolyester auf.

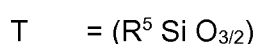
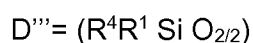
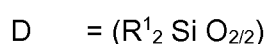
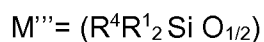
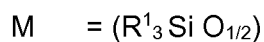
Beispielsweise sind Silikon-Epoxid-Hybridbindemittel unter dem Markennamen SILIKOPON® dem Fachmann bekannt. High Solid Silikon-Polyester-Hybridharze sind unter dem Markennamen SILIKOTOP® ebenfalls geläufig.

Vorzugsweise handelt es sich bei der Komponente B um Polysiloxane der allgemeinen Formel (I) oder Mischungen davon



Formel (I),

wobei



T' = (R² Si O_{3/2})

Q = (Si O_{4/2})

a = 0 bis 10; bevorzugt 0 bis 5, insbesondere 0;

5 a1 = 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 5, insbesondere 0;

a2 = 0 bis 20; bevorzugt 0 bis 15, insbesondere 0 bis 12;

a3 = 0 bis 25; bevorzugt 0 bis 20, insbesondere 2-15;

mit der Maßgabe, dass

a + a1 + a2 + a3 > 1;

10

b = 1 bis 700, bevorzugt 10 bis 600, insbesondere 20 bis 500;

b1 = 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 5, insbesondere 0;

b2 = 0 bis 20, bevorzugt 0 bis 0, insbesondere 0;

b3 = 0 bis 20, bevorzugt 0 bis 10, insbesondere 0;

15

c = 0 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, insbesondere 1 bis 10;

c1 = 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 5, insbesondere 0;

d = 0 bis 15, bevorzugt 1 bis 12, insbesondere 2 bis 10;

20

R¹ = unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene lineare oder verzweigte, gegebenenfalls aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methyl oder Phenyl, insbesondere Methyl;

25 R² = unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Alkoxy- oder Acyloxyreste, wie beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy oder iso-Propoxyreste, Acetoxy, insbesondere Ethoxy oder iso-Propoxyreste;

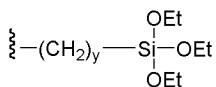
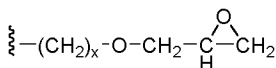
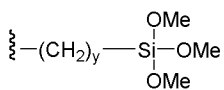
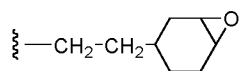
30 R³ = unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene organische Polyether-, Hydroxy-, Amin- oder Carboxy-Reste,

R⁴ = unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene organische Epoxy-, Alkylalkoxysilylalkyl- oder Alkoxysilylalkyl-Reste;

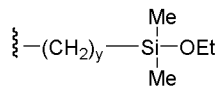
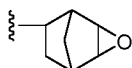
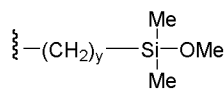
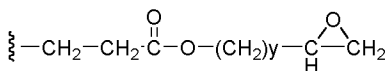
35 R⁵ = unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Reste R¹, R³ oder R⁴, bevorzugt R¹, insbesondere Methyl, Phenyl, Dodecyl oder Hexadecyl sind.

Bevorzugt weisen die Polysiloxane der Formel (I) gleiche oder verschiedene Reste R^4 auf, ausgewählt aus der Gruppe

5



10



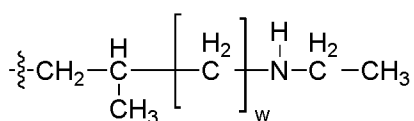
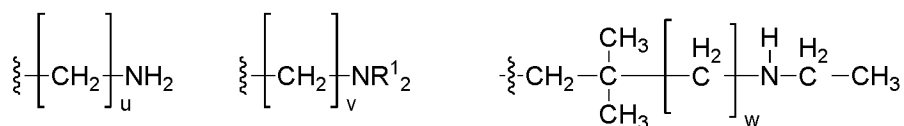
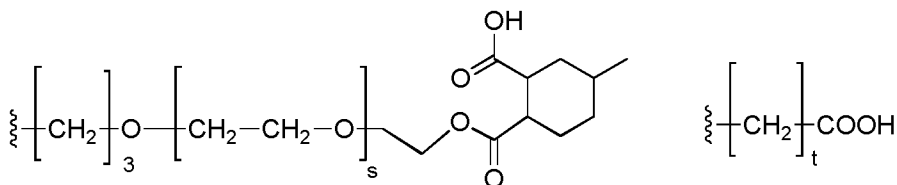
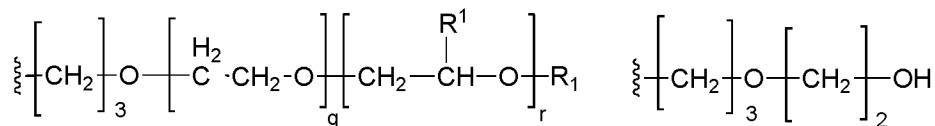
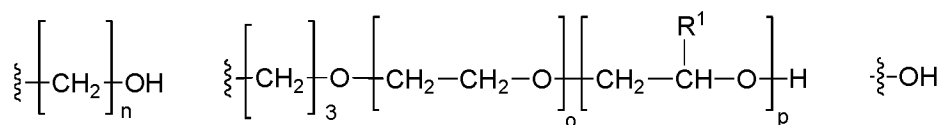
15

mit

x = 1 bis 5;

20 y = 1 bis 4.

Ebenfalls bevorzugt weisen die Polysiloxane der Formel (I) gleiche oder verschiedene Reste R^3 auf, ausgewählt aus der Gruppe



mit

n = 2 bis 18, bevorzugt 4 - 8;

o = 0 bis 30, bevorzugt 2 bis 20, insbesondere 5 bis 15;

5 p = 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 10;

q = 0 bis 30, bevorzugt 2 bis 20, insbesondere 5 bis 15;

r = 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 10;

s = 0 bis 10, bevorzugt 1 bis 5;

t = 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 10

10 u = 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 4

v = 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 5

w = 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 3.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei Komponente B um modifizierte lineare, einfach verzweigte oder mehrfachverzweigte Polysiloxane, wobei diese mit endständigen OH-Gruppen oder Carboxylat-Gruppen oder Allylglycidylethergruppen oder Hydroxyethylpropylgruppen oder Alkoxysilylalkylgruppen oder Dodecylgruppen modifiziert sein können.

Bevorzugte lineare modifizierte Polysiloxane gemäß Formel (I) weisen folgende Maßgabe und Eigenschaften auf:

a, b1, b2, b3, c, c1, d = 0

5 und

a1, a2, a3 und b > 0;

a2 > 1,

b = 6 – 150,

ein mittleres Molekulargewicht von 500 – 8.000 g/Mol,

10 eine Viskosität von 20 – 300 mPa·s (25 °C), gemessen nach DIN 53015.

Vorzugsweise sind sie endständig modifiziert mit Allylglycidylethergruppen oder Hydroxyethylpropylgruppen oder Alkylalkoxysilylalkylgruppen oder Alkoxysilylalkylgruppen oder Dodecylgruppen.

15

Bevorzugte einfach- oder mehrfachverzweigte modifizierte Polysiloxane weisen Mono-T-, Multi-T- oder Multi-Q-Strukturen auf. Derartige modifizierte Polysiloxane und deren Herstellung sind aus der WO 2011/088937 A1, EP 2 176 319 B1 und EP 2 159 248 B1 bekannt und können eingesetzt werden.

20

Bevorzugte Mono-T Strukturen gemäß Formel (I) weisen folgende Maßgaben und Eigenschaften auf:

a, b1, b2 und b3 = 0 und

a1, a2, a3 und b > 1

25 c oder c1 = 1;

b = 10 – 200

ein mittleres Molekulargewicht von 1.000 – 20.000 g/Mol,

eine Viskosität von 50 – 500 mPa·s (25 °C), gemessen nach DIN 53015

30 Vorzugsweise sind sie endständig modifiziert mit Allylglycidylethergruppen oder Hydroxyethylpropylgruppen oder Alkoxysilylalkylgruppen oder Dodecylgruppen.

Bevorzugte Multi-T Strukturen gemäß Formel (I) weisen folgende Maßgaben und Eigenschaften auf:

35 a, b1, b2 und b3 = 0

und

a1, a2, a3, b > 1

und

c ≥ 3,

b = 50 – 600,

- 5 ein mittleres Molekulargewicht von 3.000 – 50.000 g/Mol,
eine Viskosität von 80 – 700 mPa·s (25 °C), gemessen nach DIN 53015

Vorzugsweise sind sie endständig modifiziert mit Allylglycidylethergruppen oder Hydroxyethylpropylgruppen oder Alkoxysilylalkylgruppen oder Dodecylgruppen.

10

Bevorzugte Multi-Q Strukturen gemäß Formel (I) weisen folgende Maßgaben und Eigenschaften auf:

a, b1, b2 und b3 = 0 und

a1, a2, a3, b > 1 und

- 15 d ≥ 2

b = 10 – 1000

ein mittleres Molekulargewicht von 5000 – 100.000 g/Mol

eine Viskosität von 100 – 1.500 mPa·s (25 °C), gemessen nach DIN 53015.

- 20 Vorzugsweise sind sie endständig modifiziert mit Allylglycidylethergruppen oder Hydroxyethylpropylgruppen oder Alkoxysilylalkylgruppen oder Dodecylgruppen.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 1,0 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 2,5 Gew.-% von

- 25 Komponente B, bezogen auf die Gewichtsmenge von Komponente A, aufweist.

Vorzugsweise weist Komponente B höchstens 50 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge von Komponente A, auf.

- 30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zur Herstellung von Beschichtungen, Lacken oder Farben. Es hat sich unerwartet herausgestellt, dass diese eine eisphobe Oberfläche aufweisen.

Vorzugsweise betragen daraus hergestellte Beschichtungen eine Eisanhaftung τ von τ
35 < 100 kPa, bevorzugt τ < 50 kPa, besonders bevorzugt τ < 20 kPa, gemessen nach einer selbstentwickelten Methode, da zurzeit keine standardisierte Methode hierfür existiert.

Für die Ausführungsbeispiele wurden Versuche unternommen, um die Eisanhaftung (Eisadhäsion genannt) zu messen. Testplatten aus rostfreiem Edelstahl wurden zunächst mit der zu testenden Beschichtung mittels Rakel oder Sprühpistole beschichtet. Die Testplatte wurde über Kontakt der
5 unbeschichteten Seite mit einem Peltierelement auf Temperaturen $T < -5^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Auf die zu testende beschichtete Seite wurde ein Plastikformkörper aufgebracht und mit Wasser befüllt. Aufgrund der Kühlung der Testplatte friert das Wasser im Plastikformkörper vollständig fest. Aufgrund der Adhäsion zwischen zu Eis gefrorenem Wasser und Testplatte und Eis zu Plastikformkörper wird eine Kraft benötigt, um den Körper abzubrechen. Diese Kraft wird über einen
10 bewegten Kraftaufnehmer mit Kraftmessdose gemessen. Über die gemessene Kraft F sowie die Kontaktfläche zwischen Eis und Testplatte A errechnet sich die Adhäsion mit Formel (II)

$$\tau = \frac{F}{A},$$

15 wobei die Adhäsion die Einheit der mechanischen Spannung (Pa) hat.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungen weitere Zusatzstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Lösemittel, Füllstoffe, Pigmente, Co-Bindemittel, Haftvermittler, Lichtstabilisatoren, Härter oder Additive.

20 Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Alkohole, Glykole, Glykolether, Ester, Ketone, aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe.

Geeignete Füllstoffe können beispielsweise solche auf Basis von Kaolin, Talkum, Glimmer,
25 andere Silikate, Kieselerde, Quarz, Christobalit, Wollastonit, Perlite, Diatomeenerde, Faserfüllstoffe, Aluminiumhydroxid, Bariumsulfat oder Calciumcarbonat sein.

Als Pigmente eignen sich solche auf Basis von Titandioxid und andere Weißpigmenten, Anorganische Farbpigmenten wie z.B. Eisenoxide, Chrompigmente, Ultramarinpigmente,
30 Organische Farbpigmenten wie Azopigmenten, Phthalocyaninpigmenten, Perylenpigmenten, Quinacridonpigmenten, Rußen, Korrosionsschutzpigmenten.

Geeignete Co-Bindemittel sind unter anderem Polyesterharze z.B. TEGO® Addbond, Keton-Aldehydharze z.B. TEGO® Variplus oder Aldehydharze,

Als Haftvermittler können solche auf Basis von Silanen oder chlorierten Polyolefinen eingesetzt werden.

5 Geeignete Lichtstabilisatoren sind unter anderem HALS (hindered-amine light stabilizer) oder HPT (hydroxylphenyl-triazine).

Als Additive können Entlüfter, Entschäumer, Gleit- und Verlaufsadditive, Hydrophobierungsmittel, Netz- und Dispergieradditive, Rheologieadditive, Substratnetz- und Antikrateradditive, Biozide oder Korrosioschutzadditive eingesetzt werden.

10

Bei den Härtern handelt es sich vorzugsweise um alkoxyfunktionelle Organosilane, aminofunktionelle Härter, isocyanatfunktionelle Härter oder Mischungen davon.

Es ist auch vorstellbar, dass mindestens ein Härter mit einem Katalysator eingesetzt wird.

15 Organische Zinn Verbindungen z.B. TIB KAT 218 bzw. TIB KAT 318, Guanidine, z. B. TMG, Titanate wie Tetra-N-butyl-titanat, Amidinbasen, z.B. DBN können eingesetzt werden.

Es können alle üblichen, dem Fachmann bekannten Zusatzstoffe eingesetzt werden.

20 Auch ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungen, wobei mindestens eine Komponente A mit mindestens einer Komponente B vor Zugabe von Zusatzstoffen vermischt wird, dabei wird kein zusätzliches Wasser zugegeben.

25 Bevorzugt soll bewusst keine Wasser-in-Öl-Emulsion hergestellt werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtung ist die Bildung einer Wasser-in-Öl-Emulsion nicht erforderlich.

30 Es ist jedoch auch vorstellbar, das Verfahren derart durchzuführen, dass zunächst Komponente B in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst wird und dann mit Komponente A zu mischen. Danach können die Zusatzstoffe zugegeben werden.

Eine weitere alternative Durchführung ist zunächst die Mischung von Komponente A mit den Zusatzstoffen, anschließend wird Komponente B zugegeben.

35

Weitere geeignete Variante ist dem Fachmann aufgrund seines Fachwissens hinsichtlich der chemischen Eigenschaften von Komponente A und Komponente B sowie von den Zusatzstoffen bekannt.

- 5 Zudem ist die Verwendung von Komponente B nach einer der Formel (I) zur Bildung einer eisphoben Oberfläche in wässrigen oder lösemittelbasierten oder lösemittelfreien Beschichtungssysteme auch Gegenstand der Erfindung.

- Die erfindungsgemäßen Gegenstände werden nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne
10 dass die Erfindung auf diese beispielhaften Ausführungsformen beschränkt sein soll.

Zur Bestimmung von Parametern oder Messwerten wird vorzugsweise die nachfolgend beschriebene Methode verwendet.

Messmethode für Eishaftung

5

Die Anhaftung von Eis auf beschichteten Substraten wird quantitativ über die Kraft F , die erforderlich ist, um auf dem beschichteten Substrat anhaftendes Eis mit der Kontaktfläche A zwischen Eis und Substrat zu entfernen, bestimmt. Die Adhäsion τ berechnet sich nach Formel (II). Für diese Bestimmung werden ein Substrat, das die zu testende Beschichtung aufweist, eine Kühlung zur Herstellung und Beibehaltung des Eises aus Wasser, ein Behälter, der einzufrierendes Wasser und hernach das gefrorene Eis enthält, sowie eine Apparatur, die die Kraft F in Abhängigkeit der Zeit t ausübt und misst.

10

Fig. 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

15

Fig. 1 zeigt ein Schnittbild durch die Adhäsionsstelle

20

Im vorliegenden Aufbau 1 wird die Beschichtung über eine Edelstahlplatte 13 mit den Abmaßen $100 \times 40 \times 15 \text{ mm}^3$ realisiert. Die Edelstahlplatte 13 verfügt über vier Bohrlöcher zur Befestigung der Edelstahlplatte 13 auf einem Kühlkörper 11. Die zu testende Beschichtung wird mit dem Fachmann bekannten Methoden auf der Edelstahlplatte 13 appliziert. Methoden können beispielsweise Sprühapplikation, Rakeln oder Rollen sein.

25

Die Kühlung wird über ein Peltierelement 12 mit einer Fläche von $40 \times 40 \text{ mm}^2$ realisiert. Die beschichtete Edelstahlplatte 13 wird unter Nutzung der Bohrlöcher mit Schrauben und Mutter am o.g. Kühlkörper 11 befestigt, dergestalt dass das o.g. Peltierelement 12 zwischen Edelstahlplatte 13 und Kühlkörper 11 eingeklemmt wird. Das Peltierelement 12 wird derart verschaltet, dass die Kaltseite des Elementes 12 Kontakt mit der Edelstahlplatte 13 hat, und die Warmseite Kontakt mit dem Kühlkörper 11 hat. Der Wärmeübergang zwischen den beiden genannten Kontaktflächen wird mit einer Wärmeleitpaste hergestellt. Im vorliegenden Aufbau 1 handelt es sich bei dem Peltierelement 12 um ein Element des Typs QC-127-1.4-8.5MS der Fa. Quick-Ohm Küpper & Co. GmbH Wuppertal mit einer maximalen Betriebsspannung von 15,5 V, einer maximalen Betriebsstromstärke von 8,5 A und einer spezifizierten maximalen Leistung von 72 W.

30

35

Ein Behälter 14 wird über eine laborübliche Pipettenspitze aus transparentem Kunststoff realisiert. Die Pipettenspitze verfügt an der breiten Öffnung über einen Durchmesser von

13,5 mm. Die schmale Öffnung wird abgetrennt, so dass ein hohler Kegelstumpf von ca. 30 mm Länge verbleibt. Der nun entstandene Behälter wird mit der breiten Öffnung auf die Edelstahlplatte 13 gelegt und bis zu einem Füllstand von ca. 10 mm mit Wasser, bevorzugt vollentsalzt oder vollentsalzt und deionisiert, gefüllt. Sobald das Peltierelement 12 mit einer Stromquelle verbunden wird, kühlt die kalte Seite des Peltierelements 12 und vermittels der Wärmeleitpaste die Edelstahlplatte 13 und damit auch die zu testende Beschichtung auf eine Temperatur von ca. -10°C bis -20°C im Bereich der Pipettenspitze ab. Durch den Einfluss der Wärmepumpenfunktion des Peltierelements 12 kühlt das Wasser im Behälter 14 ab und geht in die Eisphase über. Das dabei entstehende Eis haftet an der zu testenden Beschichtung, es friert fest.

Die Apparatur zur Messung von $F(t)$ (nicht dargestellt) wird über ein Universal-Materialprüfungsgerät Typ 1446 der Fa. Zwick GmbH & Co. KG Ulm realisiert. Die Messapparatur ist im vorliegenden Aufbau 1 mit einer Wägezelle (nicht dargestellt) bis zu einer maximalen Kraftaufnahme von 10 kN sowie einem verfahrbaren Balken versehen. Die Wägezelle wird am verfahrbaren Balken montiert und mit einem ebenen Metallkörper versehen.

Die mechanisch feste Verbindung aus Kühlkörper 11, sich in Betrieb befindlichem Peltierelement 12, Edelstahlplatte 13, Behälter 14 und Eis wird in den Fahrweg des Balkens verbracht, dergestalt, dass vermittels des Metallkörpers an der Wägezelle das Eis und der Behälter parallel zur Oberfläche der Edelstahlplatte 13 und der zu testenden Beschichtung abgescher werden (Kraftausübung gemäß 15). Dabei vermisst die Wägezelle den Kraftverlauf in Abhängigkeit der Zeit $F(t)$.

Die über der Zeit maximal gemessene Kraft $F_{\max}$ entspricht der Kraft, die benötigt wird, um das Eis parallel zur Oberfläche abzuscheren. Aus dem o.g. Durchmesser d des Behälters 14 errechnet sich die Kontaktfläche A zwischen Eis und zu testender Beschichtung zu $A = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \pi$.

Der quantitative Wert der Eisadhäsion berechnet sich gemäß Formel (II). Der Versuch wird mehrfach (vier- bis neunfach) wiederholt. Die Werte sind Mittelwerte aus fünf bis zehn Messwerten.

Ähnliche Aufbauten sind bekannt aus z.B. Meuler et al. ACS Applied Materials & Interfaces 2010 2 (11), 3100-3110 (DOI: 10.1021/am1006035) oder Raraty et al. Proc. R. Soc. Lond. A 1958 245 184-201 (DOI: 10.1098/rspa.1958.0076).

Beispiele:**Tabelle 1:** Verwendete Chemikalien und Materialien

Handelsnamen	Hersteller	Verwendung
SILIKOPON® EF	Evonik Industries AG oder eine ihrer Tochtergesellschaften	Komponente A
SILIKOTOP® E901	Evonik Industries AG oder eine ihrer Tochtergesellschaften	Komponente A
VESTANAT® EP-MF 201	Evonik Industries AG oder eine ihrer Tochtergesellschaften	Komponente A
VESTANAT® EP-MF 202	Evonik Industries AG oder eine ihrer Tochtergesellschaften	Komponente A
SETALUX® 1767	Nuplex Industries Ltd.	Komponente A
DYNAPOL® UP 791	Evonik Industries AG oder eine ihrer Tochtergesellschaften	Komponente A
Macrynal SM 510/60LG	Allnex Holding S.à r.l.	Komponente A
Setalux C-1795 VX-74	Nuplex Industris Ltd.	Komponente A
Setalux C-1756 VV-65	Nuplex Industris Ltd.	Komponente A
Setalux C-1760 VB-60	Nuplex Industris Ltd.	Komponente A
Worleëkyd S 3001	Worlée-Chemie GmbH	Komponente A
Araldite® GZ 7071	Huntsman Corporation	Komponente A
Setal 1603 BA-78	Nuplex Industris Ltd.	Komponente A
Tegomer ®-Produkte	Evonik Industries AG oder eine ihrer Tochtergesellschaften	Komponente B
Einfach verzweigte modifizierte Polysiloxane	Hergestellt nach einem Verfahren gemäß WO 2011/088937 A1, EP 2 176 319 B1 oder EP 2 159 248 B1	Komponente B
Mehrfach verzweigte modifizierte Polysiloxane	Hergestellt nach einem Verfahren gemäß WO 2011/088937 A1, EP 2 176 319 B1 oder EP 2 159 248 B1	Komponente B
TEGO® Airex 900/990	Evonik Industries AG oder eine ihrer Tochtergesellschaften	Entschäumer
TEGO® Dispers 670	Evonik Industries AG oder eine ihrer Tochtergesellschaften	Dispergieradditiv
EP 0409	Hybrid Plastics Inc.	Co-Bindemittel
TEGO® Glide 110	Evonik Industries AG oder eine ihrer Tochtergesellschaften	Oberflächenadditiv
TEGO® Flow 425	Evonik Industries AG oder eine ihrer Tochtergesellschaften	Oberflächenadditiv
THIXATROL® ST	Elementis Specialities, Inc.	Rheologie Additiv
KRONOS® 2360	Kronos Titan GmbH	Pigment
Blanc Fix Micro	Sachtleben Chemie GmbH	Füllstoff
Tinuvin® 400	BASF SE	Lichtstabilisator
Tinuvin® 292	BASF SE	Lichtstabilisator
Aradur® 450	Huntsman Corporation	Härter
DYNASYLAN® AMEO	Evonik Industries AG oder eine ihrer Tochtergesellschaften	Härter
VESTANAT® EP-M 95	Evonik Industries AG oder eine ihrer Tochtergesellschaften	Härter
Setamin US-146 BB-72	Nuplex Industris Ltd.	Härter

VESTANAT® HT 2500/LV	Evonik Industries AG oder eine ihrer Tochtergesellschaften	Härter
TIB KAT® 218/ TIB KAT® 318/ TIB KAT® 716	TIB Chemicals AG	Katalysator
VESTANAT® EP-CAT 11B	Evonik Industries AG oder eine ihrer Tochtergesellschaften	Katalysator
WorléeAdd 2600	Worlée-Chemie GmbH	Katalysator
Hydrosol A 170	DHC Solvent Chemie GmbH	Lösemittel
Butyldiglykolacetat	F.B. Silbermann GmbH & Co. KG	Lösemittel
Solvesso® 150	CALDIC Deutschland Chemie B.V.	Lösemittel
Butylacetat 98	Brenntag	Lösemittel
Xylol >80% Ethylbenzol < 20% Isomerengemisch	Chemlogistic GbR	Lösemittel
Butylglykolacetat	BASF SE	Lösemittel
Vytaflex® 40	Smooth-On, Inc.	Vergleichsbeschichtung
Sylgard® 184	Dow Corning Inc.	Vergleichsbeschichtung
NuSil® R 2180	NuSil Technology LLC	Vergleichsbeschichtung
Neverwet®	Rust-Oleum	Vergleichsbeschichtung

Herstellung und Applikation von Lacken

Beispiel 1: Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungen auf Basis von Silikonhybridharzen

Schritt 1a): Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (Z1 - Z11)

Zunächst wurde die erfindungsgemäße Zusammensetzung gemäß Tabelle 2 und Tabelle 3 hergestellt. Komponente A wurde in einen 180 ml Hostalon Mischbecher eingewogen. Mit einer Zahnscheibe (4cm Durchmesser) wurde am Dissolver (Dispermat der Firma VMA Getzmann) bei 1000U/Min Komponente B dazu gewogen und bei 2000U/Min für 2 Minuten dispergiert und anschließend in eine 50ml Glasflasche überführt.

Tabelle 2: Komponente A und Komponente B für Z1 – Z 11

	Komponente A	Komponente B
Z1	SILIKOPON® EF	Mehrfach verzweigte modifizierte Polysiloxane
Z2	SILIKOPON® EF	Einfach verzweigte modifizierte Polysiloxane
Z3	SILIKOTOP® E901	Mehrfach verzweigte modifizierte Polysiloxane
Z4	SILIKOPON® EF	TEGOMER®H-Si
Z5	SILIKOPON® EF	TEGOMER®H-Si
Z6	SILIKOPON® EF	Einfach verzweigte modifizierte Polysiloxane
Z7	SILIKOPON® EF	Mehrfach verzweigte modifizierte Polysiloxane
Z8	SILIKOPON® EF	Einfach verzweigte modifizierte Polysiloxane
Z9	SILIKOTOP® E901	Einfach verzweigte modifizierte Polysiloxane
Z10	SILIKOPON® EF	TEGOMER®A-Si
Z11	SILIKOTOP® E900	Mehrfach verzweigte modifizierte Polysiloxane

Tabelle 3: Rezeptur für erfindungsgemäße Zusammensetzungen Z1 bis Z11

	Komponente A	Komponente B
Z1	30 g	1,5 g
Z2	30 g	1,5 g
Z3	18,8 g	0,85 g
Z4	55 g	5,5 g
Z5	30 g	0,6 g
Z6	30 g	3,0 g
Z7	30 g	3,0 g
Z8	30 g	1,5 g
Z9	18,3 g	1,65 g
Z10	30 g	1,5 g
Z11	15 g	0,75 g

Schritt 1b): Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungen (B1 – B11)

Klarlack-Beschichtungen:

5 Nach einer Standzeit von 24h wurden 20g der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Z1 – Z3 sowie Z5 – Z11 in eine 60ml PP Schraubdose (Dürmann GmbH & Co KG, 85664 Hohenlinden) eingewogen, mit den in der Tabelle 4 aufgeführten Mengen an weiteren Zusatzstoffen versetzt und mittels eines Speedmixers für 1 Minute bei 2000 Umdrehungen pro Minute (Fa. Hauschild Engineering, Typ DAC 150 FVZ) untergerührt. Die erfindungsgemäße Beschichtung wurde auf eine Stahlplatte (4 cm x 10 cm Eigenfertigung) mittels Spiralraker
10 (100µm Nassfilmschichtdicke Fa. RK Print) appliziert. B11 wurde zur Trocknung für 30 Minuten auf 80°C in einem Trockenofen erhitzt, die anderen Beschichtungen B1 – B3 sowie B5 – B10 wurden bei Raumtemperatur getrocknet. Nach 7 Tagen Aushärtung wurde die Eishaftung gemessen.

15 Weißlack-Beschichtung:

Für die Herstellung einer Weißpaste wurden in einer 250 ml Glasflasche 20 g von Z4 (ohne Tinuvin) zusammen mit Tego Airex 900, Tego Dispers, Thixatrol ST, Kronos 2360, Blanc fix micro und Xylol gemäß Tabelle 4 mittels Skandex Disperser (Modell DAS 200, Fa. Lau) für 2h dispergiert. Anschließend wurden Butylacetat, Tinuvin 292 und Tinuvin 400 mit einem
20 Speedmixers (Fa. Hauschild Engineering, Typ DAC 150 FVZ) für 1 Minute bei 2000 Umdrehungen pro Minute eingerührt. Nach einem Tag Reifung wurde die Farbpaste mit Dynasylan AMEO und TibKat 318 gemischt. Die Beschichtung B4 wurde auf eine Stahlplatte (4 cm x 10 cm Eigenfertigung) mittels Spiralraker (100µm Nassfilmschichtdicke Fa. RK Print) appliziert. Nach 7 Tagen Aushärtung bei Raumtemperatur wurde die Eishaftung gemessen.

Tabelle 4: Rezeptur zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungen B1 bis B11

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11
AMEO (g)	4,75	4,75		13,75	4,9	4,55	4,55	4,75		4,75	
TibKat318 (g)	0,57	0,57	1,55	1,65	0,59	0,55	0,55	0,57	1,49	0,57	
VESTANAT® HT 2500 LV (g)			13,9						13,3		
Butylacetat			1%						1%		
TEGO® Airex 900 (g)				1							
TEGO®Dispers 670 (g)				10							
THIXATROL® ST (g)				1							
Blanc Fix Micro (g)				7							
Xylol (g)				1							
Tinuvin® 292 (g)				0,275							
Tinuvin® 400 (g)				0,55							
KRONOS® 2360 (g)				30,5							
TEGO® Airex 990 (g)			1,2						1,15		
VESTANAT® EP-M 95 (g)											15
VESTANAT® EP-Cat 11B											0,3

Es wurden jeweils 20 g der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen für die Herstellung der
 5 erfindungsgemäßen Beschichtungen eingesetzt.

Messung der Eishaftung der erfindungsgemäßen Beschichtungen

Mittels der oben beschriebenen Messmethode für Eishaftung wurde die Adhäsion der
 10 Beschichtungen gemäß Formel (II)

$$\tau = \frac{F}{A},$$

wobei die Adhäsion die Einheit der mechanischen Spannung (Pa) hat, ermittelt.

Tabelle 5: Ergebnisse der Eishaftungstest

	τ_{ice} (kPa)
B1	15
B2	20
B3	25
B4	22
B5	25
B6	33
B7	10
B8	41
B9	32
B10	46
B11	90

Die erfindungsgemäßen B1 – B11 weisen eine Eishaftung (τ_{ice}) unter 100 kPa auf.

Beispiel 2: Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungen auf Basis von organischen und Silan-Urethan-Hybridbindemitteln

Schritt 2a): Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (Z12 – Z19)

- 5 Zunächst wurde die erfindungsgemäße Zusammensetzung gemäß Tabelle 6 und Tabelle 7 hergestellt. Komponente A wurde in einen 180 ml Hostalon Mischbecher eingewogen. Mit einer Zahnscheibe (4cm Durchmesser) wurde am Dissolver (Dispermat der Firma VMA Getzmann) bei 1000U/Min Komponente B dazu gewogen und bei 2000U/Min für 2 Minuten dispergiert und anschließend in eine 50ml Glasflasche überführt.

10

Tabelle 6: Komponente A und Komponente B für Z12 bis Z19

	Komponente A	Komponente B
Z12	VESTANAT EP-MF 201	Mehrfach verzweigte modifizierte Polysiloxane
Z13	VESTANAT EP-MF 202	Einfach verzweigte modifizierte Polysiloxane
Z14	SETALUX® 1767	TEGOMER® H-Si
Z15	DYNAPOL® UP 791	Mehrfach verzweigte modifizierte Polysiloxane
Z16	Worleëkyd S 3001	TEGOMER® H-Si
Z17	Gemisch aus: Setalux C-1795 VX-74 (29 Gew.%) Setalux C-1756 VV-65 (44 Gew.%) Setalux C-1760 VB-60 (28 Gew.%)	Mehrfach verzweigte modifizierte Polysiloxane
Z18	Araldite® GZ 7071	Einfach verzweigte modifizierte Polysiloxane
Z19	Setal 1603 BA-78	Mehrfach verzweigte modifizierte Polysiloxane

Tabelle 7: Rezeptur für erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Z12 bis Z19

	Komponente A	Komponente B
Z12	30 g	3 g
Z13	30 g	1,5 g
Z14	20 g	1 g
Z15	30 g	1,5 g
Z16	30 g	1,5 g
Z17	53 g	15 g
Z18	20 g	2g
Z19	72 g	15 g

15

Schritt 2b): Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungen (B12 – B19)

Nach einer Standzeit von 24h wurden 20g der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in eine 60 ml (Z12 – Z16, Z18) bzw. 185 ml (Z 17, Z19) PP Schraubdose (Dürrmann GmbH & Co KG, 85664 Hohenlinden) eingewogen, mit den in der Tabelle 4 aufgeführten Mengen an weiteren Zusatzstoffen versetzt und mittels eines Speedmixers für 1 Minute bei 2000 Umdrehungen pro Minute (Fa. Hauschild Engineering, Typ DAC 150 FVZ) untergerührt. Die erfindungsgemäße

20

Beschichtung wurde auf eine Stahlplatte (4 cm x 10 cm Eigenfertigung) mittels Spiralraket (100µm Nassfilmschichtdicke Fa. RK Print) appliziert. Die Beschichtungen B15 und B17 wurden forciert in einem Ofen getrocknet (Lackrockenschrank LUT 6050, Fa. Thermo Scientific). B 15 wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gelagert und anschließend für 30 Sekunden bei 330 °C im Ofen getrocknet. B17 wurde zunächst für 10 Minuten bei Raumtemperatur gelagert und anschließend für 20 Minuten bei 140°C im Ofen getrocknet. B 12 – B14, B16 und B18 – B19 wurden bei Raumtemperatur getrocknet. Die Eishaftung wurde sieben Tage nach der Applikation gemessen. .

10 **Tabelle 8:** Rezeptur zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungen B12 bis B19

Beschichtung	B12	B13	B14	B15	B16	B17	B18	B19
Zusammensetzung	Z12	Z13	Z14	Z15	Z16	Z17	Z18	Z19
VESTANAT® HT 2500 LV (g)			2,5					35,7
VESTANAT® EP-M 95 (g)			6,7					
VESTANAT EP-CAT 11 B (g)			0,2					
Xylol (g)	3	3			4,5	2,5		
WorleëAdd 2600 (g)					0,3			
Butylacetat (g)				1,4		8,8		13,4
Aradur® 450 (g)							3,6	
TEGO® Airex 990 (g)								0,1
TEGO® Glide 110 (g)								0,5
Hydrosol A 170								1,4
TIB KAT® 716 (g; 1 Gew.% gelöst in Butylacetat)								11
Butyldiglykolacetat								1,4
Setamin US-146 BB-72						20,9		
Solvesso® 150						13,5		
Butylglykolacetat						1,3		
TEGO® Flow 425						0,03		

Es wurden jeweils 20 g der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungen eingesetzt.

15 Messung der Eishaftung der erfindungsgemäßen Beschichtungen

Mittels der oben beschriebenen Messmethode für Eishaftung wurde die Adhäsion der Beschichtungen gemäß Formel (II)

$$20 \quad \tau = \frac{F}{A},$$

wobei die Adhäsion die Einheit der mechanischen Spannung (Pa) hat, ermittelt.

Tabelle 9: Ergebnisse der Eishaftungstest

	τ_{ice} (kPa)
B12	47
B13	83
B14	95
B15	89
B16	99
B17	81
B18	9
B19	65

- 5 Auch die erfindungsgemäßen Beschichtungen B12 – B19 weisen eine Eishaftung (τ_{ice}) unter 100 kPa auf.

Herstellung von Vergleichsbeschichtungen.

Für die Herstellung der Vergleichsbeschichtungen VG 1 bis VG 9 wurden Zusammensetzung gemäß Tabelle 10 und Tabelle 11 hergestellt. Dabei wurde das jeweilige Bindemittel bzw. Komponente A in einen 180 ml Hostalon Mischbecher eingewogen. Mit einer Zahnscheibe (4cm Durchmesser) wurde am Dissolver (Dispermat der Firma VMA Getzmann) bei 1000U/Min die weiteren Komponenten dazu gewogen und bei 2000U/Min für 2 Minuten dispergiert. Die Beschichtungen wurden auf Stahlplatten (4 cm x 10 cm Eigenfertigung) mittels Spiralraket (100µm Nassfilmschichtdicke Fa. RK Print) appliziert. Nach 7 Tagen Aushärtung wurde die Eishaftung gemessen.

Die Vergleichsbeschichtungen VG 7 bis VG 10 sind kommerziell erhältlich und können direkt in Lieferform formuliert und appliziert werden. Sie wurden gemäß der Herstellvorschriften aus den technischen Datenblättern bzw. den Applikationshinweisen formuliert. Die Mengen wurden so gewählt, dass insgesamt 30 g je formulierter Beschichtung hergestellt wurden. Die Beschichtungen wurden auf Stahlplatten (4 cm x 10 cm Eigenfertigung) mittels Spiralraket (100µm Nassfilmschichtdicke Fa. RK Print) appliziert. Nach 7 Tagen Aushärtung wurde die Eishaftung gemessen.

Tabelle 10: Vergleichsbeispiele VG

	Komponente A	Beschichtungstyp
VG 1	SILIKOPON EF	Silikon-Epoxy Hybridharzlack
VG 2	SILIKOPON EF	Silikon-Epoxy Hybridharzlack + Silsesquioxan
VG 3	SILIKOTOP E900	Isocyanat härtender Silikon-Polyesterlack
VG 4	Macrynal SM 510/60LG	Isocyanat härtender Acrylatpolyol
VG 5	Worleékyd S 3001	Alkydharzlack
VG 6	VESTANAT EP-MF 201	Silan-Urethan-Hybrid-Bindemittel
VG 7	Vytaflex® 40	Polyurethan Elastomer
VG 8	Sylgard® 184	Silikon-Elastomer
VG 9	NuSil® R 2180	Silikon-Elastomer
VG 10	Neverwet®	Sol-Gel Beschichtung mit Wasserabperleffekt

Tabelle 11: Rezepturen der Vergleichsbeschichtungen VG 1 bis VG 5

	VG 1	VG 2	VG 3	VG 4	VG 5	VG 6
SILIKOPON EF (g)	30	30				
SILIKOTOP E900			30			
Macrynal SM 510/60LG				30		
Worleèkyd S 3001					30	
VESTANAT EP-MF 201						30
VESTANAT® 2500 LV (g)			17,2	8,7		
Butylacetat (g)			4,6	2,2		
AMEO (g)	5	5				
TibKat 318 (g)	0,57	0,57				
Worleèadd 2600 (g)					0,3	
TibKat 218 (g)			0,02			
Xylol (g)					4,5	3
EP 0409 (g)		1,5				

Messung der Eishaftung der erfindungsgemäßen Beschichtungen

- 5 Mittels der oben beschriebenen Messmethode für Eishaftung wurde die Adhäsion der Beschichtungen gemäß Formel (II)

$$\tau = \frac{F}{A},$$

wobei die Adhäsion die Einheit der mechanischen Spannung (Pa) hat, ermittelt.

10

Tabelle 12: Ergebnisse der Eishaftungstest

	τ_{ice} (kPa)
VG 1	431
VG 2	262
VG 3	321
VG 4	384
VG 5	324
VG 6	214
VG 7	156
VG 8	332
VG 9	179
VG 10	208

- 15 Es konnte festgestellt werden, dass die Eishaftung (τ_{ice}) der Vergleichsbeispiele über 150 kPa liegen. Dahingehend weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungen mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine Eishaftung (τ_{ice}) unter 100 kPa auf.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend

- mindestens ein Bindemittel als Komponente A,
- 5 - mindestens eine Komponente B auf Basis von Polysiloxanen, ausgenommen Silsesquioxanen, zur Bildung einer eispfropfen Oberfläche.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A
10 für wässrige oder lösemittelbasierte oder lösemittelfreie Beschichtungssysteme geeignet ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyester-, Alkyd-, Epoxid-, Polyurethan-, Silikonhybrid-, Silan-Urethan-Hybrid-, Acrylat und Methacrylatharze, wobei diese als
15 Dispersion, Emulsion, Lösung oder Konzentrat vorliegen können.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente B um Polysiloxane der allgemeinen Formel (I) oder Mischungen davon handelt.

20 $M_a M'_{a1} M''_{a2} M'''_{a3} D_b D'_{b1} D''_{b2} D'''_{b3} T_c T'_{c1} Q_d$

Formel (I),

wobei

25 $M = (R^1_3 Si O_{1/2})$
 $M' = (R^2 R^1_2 Si O_{1/2})$
 $M'' = (R^3 R^1_2 Si O_{1/2})$
 $M''' = (R^4 R^1_2 Si O_{1/2})$
 $D = (R^1_2 Si O_{2/2})$
30 $D' = (R^2 R^1 Si O_{2/2})$
 $D'' = (R^3 R^1 Si O_{2/2})$
 $D''' = (R^4 R^1 Si O_{2/2})$
 $T = (R^5 Si O_{3/2})$
 $T' = (R^2 Si O_{3/2})$
35 $Q = (Si O_{4/2})$

- a = 0 bis 10; bevorzugt 0 bis 5, insbesondere 0;
a1 = 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 5, insbesondere 0;
a2 = 0 bis 32; bevorzugt 0 bis 22, insbesondere 0 bis 12;
a3 = 0 bis 40; bevorzugt 0 bis 25, insbesondere 2-15;

5 mit der Maßgabe, dass

$$a + a1 + a2 + a3 > 1;$$

- b = 1 bis 700, bevorzugt 10 bis 600, insbesondere 20 bis 500;
b1 = 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 5, insbesondere 0;
10 b2 = 0 bis 20, bevorzugt 0 bis 0, insbesondere 0;
b3 = 0 bis 20, bevorzugt 0 bis 10, insbesondere 0;

- c = 0 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, insbesondere 1 bis 10;
c1 = 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 5, insbesondere 0;

15

- d = 0 bis 15, bevorzugt 1 bis 12, insbesondere 2 bis 10;

R¹ = unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene lineare oder verzweigte,
gegebenenfalls aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30
20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methyl oder Phenyl, insbesondere Methyl;

R² = unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Alkoxy- oder Acyloxyreste,
wie beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy oder iso-Propoxyreste, Acetoxy,
insbesondere Ethoxy oder iso-Propoxyreste;

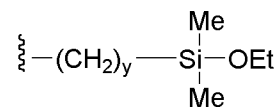
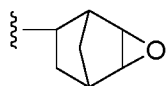
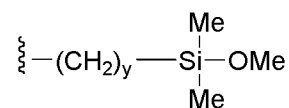
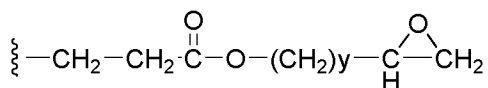
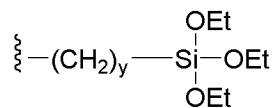
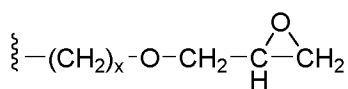
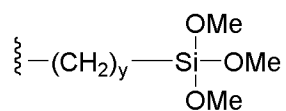
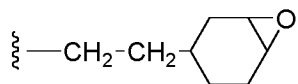
25

R³ = unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene organische Polyether-,
Hydroxy-, Amin- oder Carboxy-Reste,

R⁴ = unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene organische Epoxy-,
30 Alkylalkoxysilylalkyl- oder Alkoxysilylalkyl-Reste;

R⁵ = unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Reste R¹, R³ oder R⁴,
bevorzugt R¹, insbesondere Methyl, Phenyl, Dodecyl oder Hexadecyl sind.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass die Polysiloxane der Formel (I) gleiche oder verschiedene Reste R^4 ausgewählt aus der Gruppe

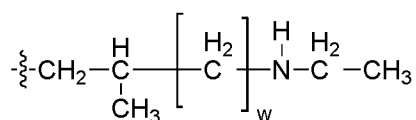
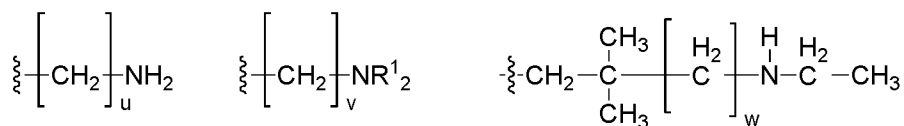
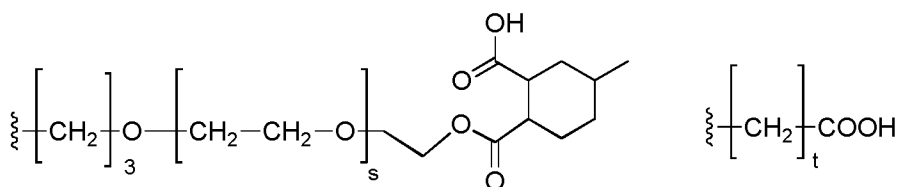
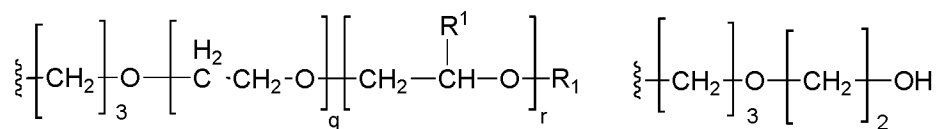
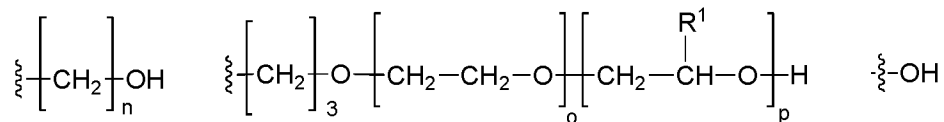


x = 1 bis 5;

y = 1 bis 4;

5

6. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polysiloxane der Formel (I) gleiche oder verschiedene Reste R^3 ausgewählt aus der Gruppe



- n = 2 bis 18, bevorzugt 4 - 8;
o = 0 bis 30, bevorzugt 2 bis 20, insbesondere 5 bis 15;
p = 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 10;
5 q = 0 bis 30, bevorzugt 2 bis 20, insbesondere 5 bis 15;
r = 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 10;
s = 0 bis 10, bevorzugt 1 bis 5;
t = 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 10
u = 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 4
10 v = 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 5
w = 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 3.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 1,0 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 2,5
15 Gew.-% von Komponente B, bezogen auf die Menge von Komponente A, aufweist.

8. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Beschichtungen, Lacken oder Farben.

20 9. Beschichtungen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Eisanhaftung von < 100 kPa, bevorzugt < 50 kPa, besonders bevorzugt < 20 kPa, gemessen nach der in der Beschreibung aufgeführten Methode, betragen.

10. Beschichtungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere
25 Zusatzstoffe aus der Gruppe der Lösemittel, Füllstoffe, Pigmente, Co-Bindemittel, Haftvermittler, Lichtstabilisatoren, Härter oder Additive enthalten.

11. Beschichtungen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Härtern um alkoxyfunktionelle Organosilane, aminofunktionelle Härter, isocyanatfunktionelle
30 Härter oder Mischungen davon handelt.

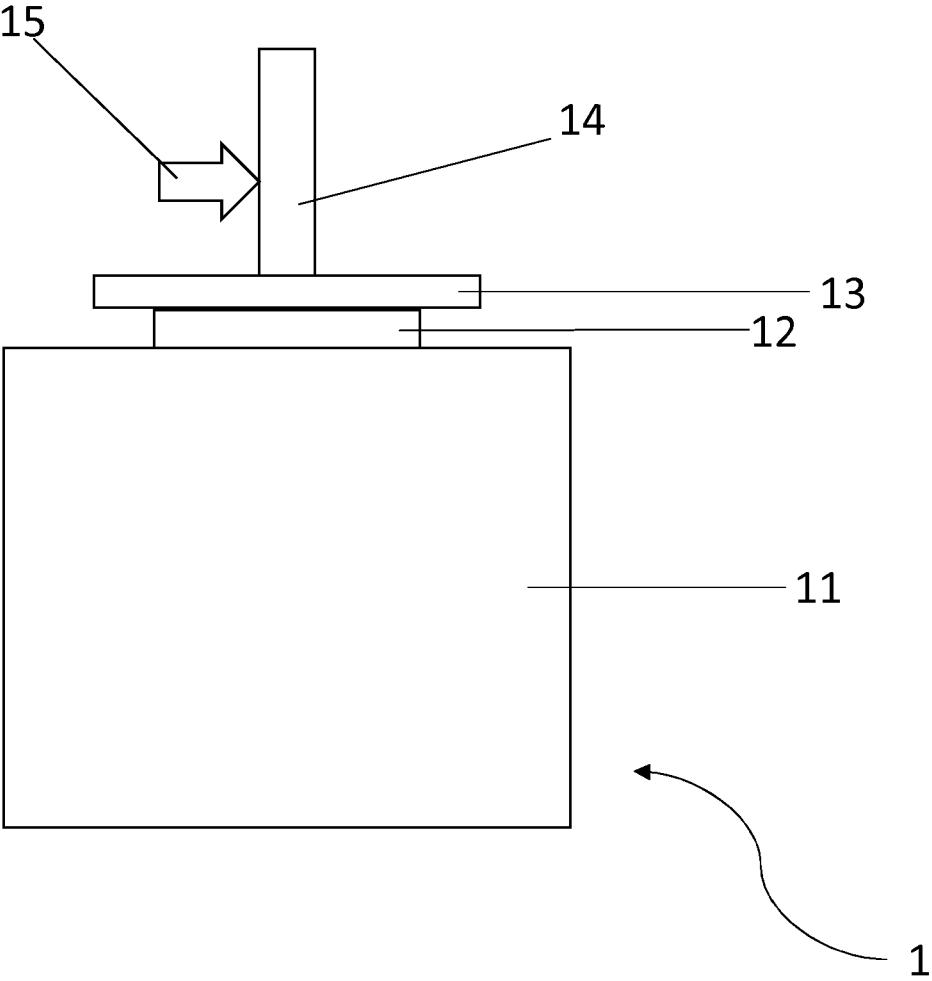
12. Beschichtungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Härter mit einem Katalysator eingesetzt wird.

13. Verfahren zur Herstellung der Beschichtungen nach Ansprüchen 1 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Komponente A mit mindestens einer Komponente B vor der Zugabe von Zusatzstoffen vermischt wird, wobei kein Wasser zugegeben wird.

- 5 14. Verwendung von Komponente B nach einem der Ansprüche 4 - 6 zur Bildung einer eisphoben Oberfläche in wässrigen oder lösemittelbasierten oder lösemittelfreien Beschichtungssysteme.

Fig. 1

5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/065530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D183/06 C09K3/18
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D C08G C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2015/307759 A1 (BORDOLOI BINOY K [US] ET AL) 29 October 2015 (2015-10-29) cited in the application paragraphs [0048] - [0052], [0117] - [0133] paragraphs [0088] - [0095] abstract -----	1,2,4, 6-14
X	DATABASE WPI Week 201551 Thomson Scientific, London, GB; AN 2015-40029R XP002762397, -& CN 104 559 770 A (BOTE BUILDING MATERIALS (TIANJIN) CO LTD) 29 April 2015 (2015-04-29) abstract; claim 1 ----- -/--	1,2,4-8, 13,14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 September 2017

Date of mailing of the international search report

28/09/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dalet, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/065530

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/139956 A1 (SIMENDINGER WILLIAM H [US] ET AL) 3 October 2002 (2002-10-03) abstract; example 3 paragraphs [0015], [0019] - [0023] -----	1-4,6-8, 13,14
X	WO 2015/148876 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 1 October 2015 (2015-10-01) examples 1-8 -----	1-8,13, 14
X	WO 2016/090468 A1 (BIO INNOX ANTICORROSION INC [CA]) 16 June 2016 (2016-06-16) abstract; examples 1-16 -----	1-8,13, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/065530

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2015307759 A1	29-10-2015	US 2015307759 A1 US 2017015865 A1	29-10-2015 19-01-2017
CN 104559770 A	29-04-2015	NONE	
US 2002139956 A1	03-10-2002	AU 2002246666 A1 US 2002139956 A1 WO 02059210 A2	06-08-2002 03-10-2002 01-08-2002
WO 2015148876 A1	01-10-2015	AU 2015235887 A1 CA 2943986 A1 CN 106232746 A EP 3122796 A1 JP 2017517584 A KR 20160138228 A US 2014212584 A1 WO 2015148876 A1	20-10-2016 01-10-2015 14-12-2016 01-02-2017 29-06-2017 02-12-2016 31-07-2014 01-10-2015
WO 2016090468 A1	16-06-2016	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09D183/06 C09K3/18
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09D C08G C09K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2015/307759 A1 (BORDOLOI BINOY K [US] ET AL) 29. Oktober 2015 (2015-10-29) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0048] - [0052], [0117] - [0133] Absätze [0088] - [0095] Zusammenfassung -----	1,2,4, 6-14
X	DATABASE WPI Week 201551 Thomson Scientific, London, GB; AN 2015-40029R XP002762397, -& CN 104 559 770 A (BOTE BUILDING MATERIALS (TIANJIN) CO LTD) 29. April 2015 (2015-04-29) Zusammenfassung; Anspruch 1 ----- -/-	1,2,4-8, 13,14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. September 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/09/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dalet, Pierre

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/139956 A1 (SIMENDINGER WILLIAM H [US] ET AL) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) Zusammenfassung; Beispiel 3 Absätze [0015], [0019] - [0023] -----	1-4,6-8, 13,14
X	WO 2015/148876 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 1. Oktober 2015 (2015-10-01) Beispiele 1-8 -----	1-8,13, 14
X	WO 2016/090468 A1 (BIO INNOX ANTICORROSION INC [CA]) 16. Juni 2016 (2016-06-16) Zusammenfassung; Beispiele 1-16 -----	1-8,13, 14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/065530

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
US 2015307759	A1	29-10-2015		US 2015307759	A1		29-10-2015
				US 2017015865	A1		19-01-2017

CN 104559770	A	29-04-2015		KEINE			

US 2002139956	A1	03-10-2002		AU 2002246666	A1		06-08-2002
				US 2002139956	A1		03-10-2002
				WO 02059210	A2		01-08-2002

WO 2015148876	A1	01-10-2015		AU 2015235887	A1		20-10-2016
				CA 2943986	A1		01-10-2015
				CN 106232746	A		14-12-2016
				EP 3122796	A1		01-02-2017
				JP 2017517584	A		29-06-2017
				KR 20160138228	A		02-12-2016
				US 2014212584	A1		31-07-2014
				WO 2015148876	A1		01-10-2015

WO 2016090468	A1	16-06-2016		KEINE			
