

(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
30. August 2007 (30.08.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/096056 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 65/336 (2006.01) **C08F 8/42** (2006.01)
C09D 171/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/001056

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Februar 2007 (08.02.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 009 004.7
23. Februar 2006 (23.02.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SUSTECH GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Petersen-
strasse 20, 64287 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RONG, Haitao**
[DE/DE]; Erbacher Strasse 72, 64287 Darmstadt (DE).
GROLL, Jürgen [DE/DE]; Hinter den Gärten 35, 89168

Niederstotzingen (DE). **GREIWE, Peter** [DE/DE];
Alte Eppelheimer Strasse 12/2, 69115 Heidelberg (DE).
SCHECHNER, Gallus [DE/DE]; Hauptstrasse 38b,
82229 Seefeld (DE). **MOHR, Christine** [DE/DE];
Potsdamer Strasse 102, 64372 Ober-Ramstadt (DE).
MÖLLER, Martin [DE/DE]; Pippinstrasse 2b, 52070
Aachen (DE).

(74) Anwalt: **KLUSCHANZOFF, Harald**; Henkel KGaA,
VTP Patente, 40191 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MULTIFUNCTIONAL STAR-SHAPED PREPOLYMERS, THEIR PREPARATION AND USE

(54) Bezeichnung: MULTIFUNKTIONELLE STERNFÖRMIGE PRÄPOLYMERE, DEREN HERSTELLUNG UND VERWEN-
DUNG

(57) Abstract: The present invention relates to coatings whose dynamic contact angle hysteresis measured in water to DIN EN 14370 by means of a Wilhelmy balance is at most 15° and which can be produced from star-shaped prepolymer-nanoparticle complexes and/or star-shaped prepolymers crosslinkable with one another and with the surface of the substrate to be coated, where the star-shaped prepolymer-nanoparticle complexes and/or star-shaped prepolymers have, prior to their crosslinking, at least three hydrophilic polymer branches which are intrinsically soluble in water and which bear, at all of or at some of their free ends, silyl end groups R¹ of the following general formula (I): R¹ is -CR^a₂-Si(OR^b)_r(R^c)_{3-r}, where R^a is hydrogen or a linear or branched alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms, OR^b is a hydrolysable group, R^c is a linear or branched alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms and r is a number from 1 to 3, and which, at any ends present which do not bear silyl end groups, bear reactive groups which are reactive towards themselves, towards the substrate to be coated, towards entities optionally introduced into the coating and/or towards the silyl end groups. The present invention also relates to a process for production of these coatings, and to star-shaped prepolymers as used in the coatings. The invention also relates to the use of the star-shaped prepolymers as additives of various compositions for providing temporary or permanent antisoiling properties to surfaces.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungen, die eine mittels einer Wilhelmy-Waage nach DIN EN 14370 gemessene dynamische Kontaktwinkelhysteresis in Wasser von höchstens 15° besitzen und herstellbar sind aus untereinander und mit der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates vernetzbaren sternförmigen Präpolymeren und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexen, wobei die sternförmigen Präpolymere und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe vor ihrer Vernetzung mindestens drei hydrophile Polymerarme besitzen, die für sich gesehen in Wasser löslich sind und die an allen oder einem Teil ihrer freien Enden Silyl-Endgruppen R¹ der folgenden allgemeinen Formel (I): R¹ ist -CR^a₂-Si(OR^b)_r(R^c)_{3-r} tragen, wobei R^a für Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, OR^b für eine hydrolysierbare Gruppe steht, R^c für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und r für eine Zahl von 1 bis 3 steht, und an den gegebenenfalls vorhandenen nicht Silyl-Endgruppen-tragenden Enden reaktive Gruppen tragen, welche gegenüber sich selbst, dem zu beschichtenden Substrat, optional in die Beschichtung eingebrachten Entities und/oder mit den Silyl-Endgruppen reaktiv sind. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung derartiger Beschichtungen sowie sternförmige Präpolymere wie sie in den Beschichtungen zum Einsatz kommen. Die Erfindung betrifft darüber hinaus die Verwendung der sternförmigen Präpolymere als Additive verschiedener Mittel zur temporären oder permanenten Anti-Soiling-Ausstattung von Oberflächen.

WO 2007/096056 A1



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Multifunktionelle sternförmige Präpolymere, deren Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungen auf Basis untereinander vernetzbarer sternförmiger Präpolymere und/oder sternförmiger Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexen mit hydrophilen Polymerarmen, welche an ihren freien Enden hydrolysierbare Silyl- und/oder Siloxyl-Endgruppen tragen, sowie die Herstellung darauf basierender Beschichtungen. Des Weiteren betrifft die Erfindung die für derartige Beschichtungen geeigneten sternförmige Präpolymere, deren Herstellung und Verwendung in mannigfaltigen Anwendungsbereichen.

In diversen Anwendungsbereichen, wie beispielsweise der Medizin, der Bioanalytik, der Kosmetik, bei technischen Einrichtungen, der Textilausrüstung, bei Waschmitteln für Textilien, dem Haushaltsbereich, dem Hygienebereich und dem Gebiet Antifouling besteht der Bedarf, Oberflächen so auszurüsten, dass diese insbesondere Schmutz und mikrobielle Verunreinigungen, seien es Proteine oder Zellen, abweisen (Soil Repellency) bzw. deren Ablösung/Abwaschbarkeit zu erleichtern (Soil Release). Da gerade Schmutz, Proteine, diverse Polymere oder Zellen gewöhnlich gut auf hydrophoben Materialien haften, besteht ein besonderer Bedarf an hydrophil ausgestatteten Oberflächen.

Zu den bislang wirksamsten hydrophilen Beschichtungen gehören die auf Polyethylenoxiden beziehungsweise Polyethylenglykolen basierenden Hydrogel-Beschichtungen. Zur Herstellung derartiger Beschichtungen werden verschiedene Methoden vorgeschlagen.

WO 9952574 A1 beschreibt eine biomolekülabweisende Beschichtung, die durch Immobilisierung eines endständigen, mit Trichlorsilan modifizierten, linearen Polyethylenglykols auf glasartigen Oberflächen hergestellt wurde.

Aus der WO 9112886 A1 und WO 9325247 A1 ist eine Hydrogel-Beschichtung bekannt, die aus sternförmigen Polyethylenoxiden mit Hilfe einer Elektronenbestrahlung hergestellt wurde.

Die EP 335308 A2 beschreibt die Verwendung von Präpolymeren aus Polyethylenoxiddiolen und -trien, deren terminale OH-Gruppen mit Polyisocyanaten umgesetzt wurden, für die Herstellung von Beschichtungen mit niedriger unspezifischer Proteinadsorption.

Die WO 03063926A1 offenbart eine ultradünne Hydrogel-Beschichtung, die aus sternförmigen isocyanat-terminierten Präpolymeren mit Polyether-Polymerarmen hergestellt wurde. Solche Hydrogel-Beschichtungen unterdrücken wirksam eine unspezifische Proteinabsorption auf damit ausgerüsteten Oberflächen.

Weiterhin wird in der DE 102004031938 A1 und der DE 10332849 A1 die Verwendung solcher Hydrogel-Beschichtung in Hygiene- und bioanalytischen Bereichen beschrieben.

Obwohl die aus dem Stand der Technik bekannten Hydrogel-Beschichtungen eine Verringerung der Zell- und Proteinadsorption in unterschiedlichem Maß bewirken, verhindern komplizierte Herstellungsverfahren für diese Beschichtungen in vielen Fällen eine breite Anwendbarkeit.

Hierzu zählt beispielsweise die Verwendung reaktiver, schlecht handhabbarer oder nur aufwendig synthetisierbarer Beschichtungsmaterialien, die Verwendung kostspieliger Bestrahlungsanlagen oder die zwingende Verwendung von Haftvermittlern, wodurch aufwendige Beschichtungsprozesse notwendig werden.

Eine haftvermittlerfreie Herstellung von hydrophilen Hydrogel-Beschichtungen, die auf Substratoberflächen stabil kovalent verankert sind, und die auf eine einfache Weise erhalten werden können, wodurch die Beschichtungsprozesse wesentlich vereinfacht werden und ein breites Anwendungsspektrum eröffnet wird, ist aus dem Stand der Technik nicht bekannt.

Es besteht daher auch ein Bedarf der Verbesserung des Herstellungsprozesses derartiger Hydrogel-Beschichtungen, wobei insbesondere auf den Einsatz von Haftvermittlern verzichtet werden kann und trotzdem langzeitstabile Beschichtungen erhalten werden.

Neben der verringerten Haftneigung von Mikroorganismen ist es aus reinigungstechnischen Gründen günstig, Oberflächen mit hydrophilen Eigenschaften zu versehen, da sich solche Oberflächen leicht mit den üblichen Waschflüssigkeiten auf wässriger Basis benetzen lassen und somit Abwaschprozesse erleichtern (Soil Release). Diese Oberflächen müssten jedoch gleichzeitig so ausgestattet sein, dass nach einer Benetzung das Wasser wieder möglichst vollständig ablaufen kann und somit kein Wasserfilm auf der Oberfläche verbleibt.

Die nach dem jetzigen Stand der Technik bekannten hydrophilen Oberflächen benetzen zwar mehr oder weniger vollständig mit Wasser beziehungsweise mit wasserbasierten Reinigungslaugen. Das Wasser bildet jedoch entweder einen stabilen Film auf der Oberfläche oder läuft nur in geringem Maße ab. Dies hat den Nachteil, dass beim Eintrocknen des Wasserfilms eine Rest-Anschmutzung auf der Oberfläche verbleibt. So bleiben unter anderem Mineralienablagerungen, wie beispielsweise Kalkablagerungen zurück, die eine erneute Anschmutzung – auch durch Proteine und Mikroorganismen – begünstigen. Aus diesem Grunde besteht ein Bedarf an hydrophilen Oberflächen, welche die Benetzung und Ablösung von Schmutz erleichtern, die aber gleichzeitig von einem Wasserfilm leicht „entnetzt“ werden.

Aus Fabbri et al., J. Sol-Gel Science and Technologie 34 (2005) 155-163, ist eine leicht wasserentnetzende Beschichtung auf der Basis von Perfluoropolyethern und Silica (aus Tetraethoxyorthosilan, TEOS) bekannt, die jedoch einen großen Wasserkontaktwinkel, das heißt eine relativ hohe Hydrophobizität besitzt. Bei Fabbri et al. werden auch fluorfreie und reine TEOS-

Schichten (also $\text{SiO}_{2-x/2}(\text{OH})_x$) beschrieben, die bei Kontaktwinkeln von etwa $56-58^\circ$ eine Hysterese von $3,6^\circ$ besitzen.

Die mit hohen Hydrophobizitäten und geringen Entnetzungsseigenschaften verbundenen Nachteile des Stands der Technik werden in der vorliegenden Erfindung durch Bereitstellung von Beschichtungen überwunden, die eine mittels einer Wilhelmy-Waage nach DIN EN 14370 gemessene dynamische Kontaktwinkelhysterese in Wasser von höchstens 15° besitzen und herstellbar sind aus untereinander und mit der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates vernetzbaren sternförmigen Präpolymeren und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexen, wobei die sternförmigen Präpolymere und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe vor ihrer Vernetzung mindestens drei hydrophile Polymerarme besitzen, die für sich gesehen in Wasser löslich sind und die an allen oder einem Teil ihrer freien Enden Silyl-Endgruppen R^1 der folgenden allgemeinen Formel (I)



tragen, wobei R^a für Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, OR^b für eine hydrolysierbare Gruppe steht, R^c für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und r für eine Zahl von 1 bis 3 steht, wobei die Silyl-Endgruppen R^1 nicht über ein Polyisocyanat, worunter hier und im Folgenden auch Diisocyanate zählen, am Ende des Polymerarms angebunden sind, und an den gegebenenfalls vorhandenen nicht Silyl-Endgruppen-tragenden Enden reaktive bzw. funktionelle Gruppen tragen, welche gegenüber sich selbst, dem zu beschichtenden Substrat, optional in die Beschichtung eingebrachten Entities und/oder mit den Silyl-Endgruppen reaktiv sind.

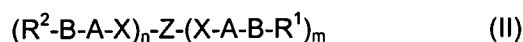
Sternförmige Präpolymere im Sinne dieser Erfindung sind solche, die Polymerarme an eine Zentraleinheit gebunden besitzen, wobei die Polymerarme im wesentlichen sternförmig beziehungsweise radial so an die Zentraleinheit gebunden sind, dass ein Ende des Polymerarms an die Zentraleinheit gebunden ist, während das andere Ende nicht an diese gebunden ist.

Sternförmige Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe im Sinne dieser Erfindung sind solche, die Polymerarme an ein Nanoteilchen gebunden besitzen, wobei die Polymerarme im wesentlichen sternförmig beziehungsweise radial so an das Nanoteilchen gebunden sind, dass ein Ende des Polymers an die Oberfläche des Nanoteilchens gebunden ist, während ein anderes Ende nicht an die Oberfläche des Nanoteilchens gebunden ist.

Bevorzugte Ausführungsformen erfindungsgemäßer Beschichtungen werden in den Ansprüchen 2 bis 22 sowie im Folgenden beschrieben.

Als bevorzugt in der Beschichtung einzusetzende sternförmige Präpolymere und/oder sternförmige Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe sind besonders solche geeignet, bei welchen das sternförmige Präpolymer und/oder der sternförmige Präpolymer-Nanoteilchen-Komplex mehrere an eine Zentraleinheit gebundene Polymerketten aufweisen und bei welchen im Falle des sternförmigen Präpolymers die Zentraleinheit vorzugsweise eine niedermolekulare organochemische Zentraleinheit und im Falle des sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexes vorzugsweise ein anorganisches oxidisches Nanoteilchen ist.

Derartige bevorzugt in der erfindungsgemäßen Beschichtung einzusetzende sternförmige Präpolymere und/oder sternförmige Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe besitzen die nachfolgende allgemeine Formel (II):



worin

Z für die Zentraleinheit steht, wobei diese im Fall der sternförmigen Präpolymere die Armanzahl der mehrarmigen Präpolymere festlegt,

A für einen hydrophilen, für sich gesehen in Wasser löslichen Polymerarm steht,

B und X unabhängig voneinander für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen, niedermolekularen organischen Rest mit vorzugsweise 1 bis 50 Kohlenstoffatomen steht,

wobei die Silyl-Endgruppen R^1 nicht über ein Polyisocyanat bzw. Diisocyanat am Ende des Polymerarms angebunden sind,

R^2 für eine mit R^1 , dem Substrat und/oder mit sich selbst vernetzbare Gruppe steht,

und

m und n jeweils ganze Zahlen sind, wobei im Fall der sternförmigen Präpolymere $m \geq 1$ und $n \geq 0$ und $m+n$ einen Wert von 3 bis 100, im Falle, dass mindestens ein Rest R^2 für einen Isocyanat-Rest steht 4 bis 100 besitzt und mit der Armanzahl von Z übereinstimmt, und die m (X-B- R^1)-Gruppen sowie die n (X-B- R^2)-Gruppen voneinander unabhängig verschiedene Bedeutung besitzen können, im Fall der Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe $m \geq 1$ und $n \geq 0$ und $m+n$ einen Wert von 3 bis zu einem Maximalwert von 500 000 hat.

Im Falle der sternförmigen Präpolymere steht Z vorzugsweise für einen Glycerol-Rest, einen mehrwertigen Zucker, wie beispielsweise Sorbitol oder Sucrose. Prinzipiell können jedoch alle aus der Literatur zu Herstellung von sternförmigen Präpolymeren eingesetzten Starter-Moleküle eingesetzt werden, um den Rest Z zu bilden.

Im Falle der sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe steht Z vorzugsweise für ein Silica-, Zinkoxid-, Aluminiumoxid-, Zirkonoxid-, Calciumcarbonat-, Titandioxid-, Kohlenstoff-, Magnesiumoxid-, oder Eisenoxid-Nanoteilchen. Die Nanoteilchen der Gruppe Z sind entweder kommerziell erhältlich oder werden in-situ oder ex-situ vorzugsweise durch Sol-Gel-Verfahren,

Fällung aus wässriger und nicht wässriger Lösung, Gasphasensynthese (Flammenpyrolyse, Chemical Vapour Deposition, etc.), mechanische Bearbeitung (z.B. Mahlen, Ultraschall) hergestellt. Besonders bevorzugt besitzen diese eine Größe von 0,5 bis 200 nm, ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 20 nm.

Im Falle der sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe werden die Polymerarme A vorzugsweise über hydrolysierbare Silylendgruppen an die Nanoteilchen-Oberfläche des Rests Z angebunden. Eine Anbindung kann jedoch auch über andere mit der Oberfläche reaktive Gruppen wie beispielsweise Carboxylgruppen, kationische Gruppen (z.B. Trialkylammoniumgruppen), Phosphonatgruppen, etc. erfolgen. Besonders zur Einführung der Polymerarme am Nanopartikel geeignet sind lineare Polyoxyalkylendiole, deren beide OH-Gruppen mit gegenüber OH-Gruppen reaktiven Silanen, wie beispielsweise Isocyanatosilanen umgesetzt sind. Andere zur Einführung der Polymerarme am Nanopartikel geeignete Verbindungen umfassen Polyether-Polyol beispielsweise VORANOL®, TERRALOX®, SYNALOX® und DOWFAX® der Dow-Chemical Corporation, SORBETH® der Glyco-Chemicals Inc., GLUCAM® der Amerchol Corp., oder Lupranol® und Pluronic® der BASF.

Die Benetzbarkeit der erfindungsgemäßen Beschichtungen mit Wasser ist ein empfindliches Maß für deren Hydrophilie oder Hydrophobie. Der Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf einem planaren Substrat im umgebenden Medium Luft resultiert aus den Oberflächenenergien der Beschichtung und des Wassers sowie der Grenzflächenenergie zwischen Wasser und der Beschichtung nach der Youngschen Gleichung. Im Fall maximaler Hydrophilie geht der Kontaktwinkel gegen 0°. Im Fall maximaler Hydrophobie geht der Kontaktwinkel gegen 180°. In der Praxis wird häufig der fortschreitende (*advancing*) Kontaktwinkel und der rückziehende (*receding*) Kontaktwinkel dynamisch mittels einer Wilhelmy-Waage nach DIN EN 14370 gemessen. Im Idealfall sollte der Unterschied zwischen beiden gleich Null sein. Im Realfall existiert ein Unterschied, auch Kontaktwinkelhysterese genannt, der auf Oberflächenrauigkeit, Inhomogenitäten und Verunreinigungen zurückgeführt wird. Je kleiner der Wert der Hysterese ist, desto besser „entnetzt“ sich die Beschichtung von anhaftendem Wasser beim Herausziehen eines beschichteten Substrats aus dem Wasser enthaltenden Prüfgefäß.

Vorzugsweise besitzen die erfindungsgemäßen Beschichtungen sowohl einen fortschreitenden, als auch einen rückziehenden Wasserkontaktwinkel von höchstens 90°, besser höchstens 60°, besonders bevorzugt höchstens 55° und ganz besonders bevorzugt von höchstens 50°. Es werden in vielen Fällen jedoch auch Wasserkontaktwinkel von 40° und weniger erreicht.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Beschichtungen deren nach DIN EN 14370 gemessene dynamische Kontaktwinkelhysterese in Wasser höchstens 15°, besonders bevorzugt höchstens 10° und ganz besonders bevorzugt höchstens 5° beträgt. Es werden in weiter bevorzugten Fällen jedoch auch Kontaktwinkelhysteresen von höchstens 2°, 3° oder 4° und weniger erreicht.

In einer besonderen Ausführungsform werden die Beschichtungen, aus sternförmigen Präpolymeren der allgemeinen Formel (I) oder (II) erhalten, wobei der Rest OR^b ein Alkoxy-Rest, besonders bevorzugt ein Methoxy- oder Ethoxy-Rest ist und $r = 1, 2$ oder 3 , besonders bevorzugt 2 oder 3 ist. Beispiele für Reste R^1 sind Dimethylethoxysilyl- CR^a_2 -, Dimethylmethoxysilyl- CR^a_2 -, Diisopropylethoxysilyl- CR^a_2 -, Methylmethoxysilyl- CR^a_2 -, Methyl-diethoxysilyl- CR^a_2 -, Trimethoxysilyl- CR^a_2 -, Triethoxysilyl- CR^a_2 - oder Tri-*t*-Butoxysilyl- CR^a_2 -Reste.

B steht im sternförmigen Präpolymer der allgemeinen Formel (II) für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen, niedermolekularen organischen Rest mit vorzugsweise 1 bis 50, insbesondere 2 bis 20 C-Atomen. Beispiele zweiwertiger niedermolekularer organischer Reste umfassen aliphatische, heteroaliphatische, araliphatische, heteroaraliphatische, cycloaliphatische, cycloheteroaliphatische sowie aromatische und heteroaromatische Reste. Besonders bevorzugt sind kurzketige aliphatische und heteroaliphatische Reste. Beispiele für geeignete Reste umfassen

-Aminopropyl-, -N-(2-Aminoethyl)(3-aminopropyl)-, -3-Methacryloxypropyl-,
 -Methacryloxymethyl-, -3-Acryloxypropyl-, -3-Isocyanatopropyl-, -Isocyanatomethyl-,
 -Butyraldehyde-, -3-Glycidoxypropyl-, -Propylbernsteinsäureanhydrid-,
 -Chloromethyl-, -3-Chloropropyl-, -Hydroxymethyl-.

Insbesondere sind solche Beschichtungen bevorzugt, die aus sternförmigen Präpolymeren und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexen der allgemeinen Formel (II) erhalten werden, bei welchen zwei benachbarte oder alle Reste B in der Gruppe $B-R^1$ nicht mehr als eine, vorzugsweise keine Wasserstoffbrücken zueinander aufbauen können. Eine solche Beschichtung mit einer geringen Quervernetzung durch Wasserstoffbrücken ermöglicht eine höhere Flexibilität in der Orientierung der Polymerarme A, was wiederum gleichmäßigere Verteilung der Präpolymere beziehungsweise Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe und den Erhalt einer gleichmäßigen, geschlossenen Beschichtung zur Folge hat. Des Weiteren kann das Vorliegen einer besonders großen Anzahl an Quervernetzungen beziehungsweise besonders starker Quervernetzungen durch Wasserstoffbrückenbindungen dazu führen, dass die Materialien zu viskos werden, um in typischen Anwendungsformulierungen Verwendung finden zu können.

Besonders bevorzugt sind daher solche Beschichtungen, in welchen der Rest B des sternförmigen Präpolymers der allgemeinen Formel (II) in der Gruppe $B-R^1$ höchstens eine Urethan-, eine Ester oder eine Harnstoffgruppe enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Beschichtungen aus vernetzten sternförmigen Präpolymeren der allgemeinen Formel (II), in welchen der Rest R^2 vorzugsweise gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Isocyanat-Resten, (Meth)acrylat-Resten, Oxiran-Resten, alkoholischen OH-Gruppen, primären und sekundären Aminogruppen,

Thiolgruppen und Silangruppen. Werden als R^2 -Gruppen Silangruppen eingesetzt, so können diese auch die allgemeine Formel (I) besitzen, müssen sich jedoch von R^1 in wenigstens einer der Gruppen R^a , R^b und R^c und/oder dem Zahlenwert von r unterscheiden. Als weitere Gruppen R^2 sind beispielsweise geeignet Oxazolingruppen, Carbonsäuregruppen, Carbonsäureester-, Lactone-, Lactame-, Carbonsäureanhydridgruppen, Carbonsäure- und Sulfonsäurehalogenid-Gruppen Aktivestergruppen, radikalisch polymerisierbare C=C-Doppelbindungen, z. B. neben den oben genannten (Meth)acrylgruppen auch Vinylether- und Vinylestergruppen, weiterhin aktivierte C=C-Doppelbindungen, aktivierte C $\equiv$ C-Dreifachbindung und N=N-Doppelbindungen, die mit Allylgruppen im Sinne einer en-Reaktion oder mit konjugierten Diolefin-Gruppen im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion reagieren. Beispiele für Gruppen, die mit Allylgruppen im Sinne einer en-Reaktion oder mit Dienen im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion reagieren können, sind Maleinsäure- und Fumarsäure-Gruppen, Maleinsäureester- und Fumarsäureester-Gruppen, Zimtsäureestergruppen, Propiolsäure(ester)gruppen, Maleinsäureamid- und Fumarsäureamid-Gruppen, Maleinimid-Gruppen, Azodicarbonsäureester-Gruppen und 1,3,4-Triazolin-2,5-dion-Gruppen. Besonders bevorzugt ist R^2 in Beschichtungen eine Isocyanat-, Oxiran- oder OH-Gruppe.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Hydrogel-Beschichtung gegenüber bekannten Hydrogel-Beschichtungen liegt darin, dass deren Eigenschaften gezielt durch eine entsprechende Auswahl der R^1 - und R^2 -Reste sowie deren Verhältnis zueinander definierbar sind. So kann beispielsweise die Benetzbarkeit, Wasserquellbarkeit und die Protein- und Zellabweisungsfähigkeit durch gezielte Einstellung des R^1/R^2 -Verhältnisses beeinflusst werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen enthalten sternförmige Präpolymere deren Polymerarme, für sich gesehen, in Wasser löslich sind. Die bevorzugten sternförmigen Präpolymere der allgemeinen Formel (II) besitzen vorzugsweise Polymerarme A, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Poly-C₂-C₄-alkylenoxiden, Polyoxazolidonen, Polyvinylalkoholen, Homo- und Copolymeren, die wenigstens 50 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon einpolymerisiert enthalten, Homo- und Copolymeren, die wenigstens 30 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid einpolymerisiert enthalten, Homo- und Copolymeren, die wenigstens 30 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten. Hierbei sind besonders bevorzugt Polymerarme A die aus Polyethylenoxid oder Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymeren bestehen. Werden die ganz besonders bevorzugten Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymeren eingesetzt, so empfiehlt sich ein Propylenoxidanteil von höchstens 60 Gew.-% vorzugsweise höchstens 30 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-%.

Die Indices m und n der in den Beschichtungen eingesetzten sternförmigen Präpolymere und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe stehen jeweils für ganze Zahlen, wobei $m \geq 1$ und $n \geq 0$, und $m+n$ im Fall der sternförmigen Präpolymere vorzugsweise einen Wert von 3 bis 100 und im Fall der Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe vorzugsweise einen Wert von 3 bis zu einem Maximalwert von 500 000. besitzt.

Im Falle der sternförmigen Präpolymere stehen die Indices m und n jeweils für ganze Zahlen, wobei $m \geq 1$ und $n \geq 0$, und $m+n$ vorzugsweise einen Wert von 3 bis 100, oder 3 bis 50, insbesondere 4 bis 10 und besonders bevorzugt 6 bis 10 besitzt und mit der Armanzahl von Z übereinstimmt. Die Zentraleinheit besitzt daher in der Regel 3 bis 100, vorzugsweise 5 bis 50, insbesondere 6 bis 10 Gerüstatome die als Anknüpfungspunkte für die Arme dienen.

Im Falle der sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe stehen die Indices m und n jeweils für ganze Zahlen, wobei $m \geq 1$ und $n \geq 0$, und $m+n$ vorzugsweise einen Wert von 3 bis 500 000 besitzen.

In einer besonderen Ausführungsform ist n gleich 0, wobei das sternförmige Präpolymer einem komplett R^1 -modifizierten Präpolymer entspricht, das vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 4 bis 10, besonders bevorzugt 6 bis 10 Polymerarme aufweist. Im Fall $n > 0$, bewegt sich das Verhältnis n/m zwischen 99/1 und 1/99, vorzugsweise 49/1 und 1/49, und insbesondere 9/1 und 1/9.

Das sternförmige Präpolymer der erfindungsgemäßen Beschichtungen weist vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 50000, besonders bevorzugt 1000 bis 30000 und ganz besonders bevorzugt 5000 bis 20000 g/mol auf. Das sternförmige Präpolymer enthält dabei vorzugsweise wenigstens 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 0,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt wenigstens 0,15 Gew.-% Silizium.

In einer besonderen Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Beschichtung zusätzlich Fremdmaterialien organischen, anorganischen oder natürlichen Ursprungs, die im Folgenden schlicht als Entities bezeichnet werden. Ein Entity ist vorzugsweise gewählt aus der Gruppe bestehend aus biologisch aktiven Substanzen, Pigmenten, Farbstoffen, Füllstoffen, Kieselsäureeinheiten, Nanopartikeln, Organosilanen, biologischen Zellen, Rezeptoren oder Rezeptor tragenden Molekülen oder Zellen und physikalisch in die Beschichtung eingelagert und/oder an diese oder in dieser kovalent gebunden.

Beispiele für derartige Entities sind bioaktive Materialien wie Wirkstoffe, Biozide, Oligonukleotide, Peptide, Proteine, Signalstoffe, Wachstumsfaktoren, Zellen, Kohlenhydrate und Lipide, anorganische Komponenten wie Apatite und Hydroxylapatite, quartäre Ammoniumsalzverbindungen, Verbindungen aus Bisguanidinen, quartäre Pyridiniumsalzverbindungen, Verbindungen aus Phosphoniumsalzen, Thiazoylbenzimidazole, Sulfonylverbindungen, Salicylverbindungen oder metallorganische und metallanorganische Verbindungen. Bevorzugt sind antibakteriellwirkende Stoffe wie beispielsweise Peptide, Metallkolloide und quartäre Ammonium- und Pyridiniumsalzverbindungen.

Eine weitere wesentliche Gruppe von Entities stellen organisch funktionalisierte Silane (Organosilane) vom Typ $(R')_{1+x}Si(OR'')_{3-x}$ ($x = 0, 1$ oder 2) dar. Kennzeichnend hierbei ist das gleichzeitige Vorliegen von Kieselsäureestergruppen (OR''), die in wässriger Lösung zu kondensationsfähigen Silanolgruppen ($Si-OH$) hydrolysieren, sowie von hydrolysestabilen $Si-R'$ -Bindungen am gleichen Siliziumatom, wobei letztere hydrolysestabile Bindung in der Regel in einer kovalenten $Si-C$ -Einfachbindung besteht. Häufig stellen die genannten funktionalisierten Silane niedermolekulare Verbindungen dar, jedoch fallen auch oligomere oder polymere Verbindungen unter den Begriff „organisch funktionalisierte Silane“, wesentlich ist, dass im selben Molekül sowohl zu Silanolgruppen hydrolysierbare $Si-OR''$ -Gruppen sowie nicht hydrolysierbare $Si-R'$ -Gruppen vorliegen. Durch die in der Regel organischen R' -Gruppen der funktionalisierten Silane gelingt es, die ganze Bandbreite zusätzlicher chemischer Funktionalitäten in die hier beschriebenen Beschichtungen einzubauen. Beispielsweise können kationische Haftgruppen (beispielsweise $-NR'''_3^+$ -Gruppen), anionische Haftgruppen (beispielsweise $-SO_3^-$), redoxaktive Gruppen (z.B. Chinon/Hydrochinonreste), Farbstoffgruppen (beispielsweise Azofarbstoffmoleküle, Aufheller auf Stilbenbasis), Gruppen mit biologischer/pharmakologischer Wirksamkeit (beispielsweise auch Saccharid- bzw. Polysaccharidmoleküleinheiten, Peptide bzw. Proteineinheiten und andere organische Strukturmodule), Gruppen zur kovalenten Anbindung an Substrate (beispielsweise Epichlorhydrinreste, Cyanurchlorid Cystin/Cysteineinheiten und dergleichen), Gruppen mit bakterizider Wirksamkeit (beispielsweise NR'''_3^+ -Gruppen mit sehr langen R''' -Alkylresten), katalytisch wirksame Gruppen (beispielsweise Übergangsmetallkomplexe mit organischen Liganden) auf diese Art in die Schicht eingebaut werden. Weitere über den Rest R' eingeführte Gruppen umfassen beispielsweise Epoxy-, Aldehyd-, Acrylat- und Methacrylat-Gruppen, Anhydrid-, Carboxylat- oder Hydroxy-Gruppen. Die hier beschriebenen Funktionalitäten sind im Sinne einer Auswahl von Beispielen zu verstehen keinesfalls als vollständige Auflistung. Die Organosilane dienen daher nicht nur als Vernetzungshilfe, sondern gleichzeitig als Funktionalitätsverleiher. Man erhält auf diese Weise direkt eine erfindungsgemäße Hydrogelbeschichtung mit gewünschten Funktionalitäten.

Zu den Entities gehören ebenfalls nanopartikuläre Metall- oder Halbmetalloxide. Beispielsweise sind diejenigen von Silizium, Zink, Titan, Aluminium, Zirkonium geeignet. Insbesondere Siliziumoxidpartikel mit einem Durchmesser von etwa 1 bis 500 nm sind bevorzugt. Solche SiO_2 -Partikel, einschließlich deren oberflächenmodifizierte bzw. -funktionalisierte Derivate, können zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Schichten beitragen.

Eine weitere Gruppe von Entities stellen anorganische Pigmente dar. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen mit reaktiven Silylgruppen binden leicht über stabile kovalente Bindungen an diese an. Bringt man ein erfindungsgemäßes Hydrogel, das heißt eine erfindungsgemäße Beschichtung, welche mit Pigmenten vermischt, ist auf eine Oberfläche auf, auf der das Hydrogel anbinden kann, so erhält man auf diese Weise gebundene, pigmentierte Oberflächenbeschichtungen. Falls organische Pigmente in das Hydrogel eingebaut werden sollen, beziehungsweise falls eine

Haftung des Hydrogels auf organischen Oberflächen gewährleistet werden soll, so können in die erfindungsgemäße Beschichtung Organosilane mit entsprechenden Haftgruppen eingebunden werden (z.B. kationischen Gruppen, wie oben beschrieben). Auf diese Weise werden Mittel und Verfahren möglich, durch die sich Pigmente beispielsweise auf Haaren gut verankern lassen. Bindet man beispielsweise Glimmer oder Effektpigmente (Perlglanzpigment) auf Haar an, so werden besondere optische Effekte auf Haar ermöglicht („Glitzerhaar“). Durch die Verwendung farbiger anorganischer oder organischer Pigmente (beispielsweise Lapis Lazuli, Pyrolopyrrole) werden besonders intensive, beziehungsweise stabile Haarfarben erhalten.

Der Einbau der Entities erfolgt vorzugsweise durch Co-Adsorption aus Lösungen, die das sternförmige Präpolymer und/oder den sternförmigen Präpolymer-Nanopartikel-Komplex und den Fremdbestandteil enthalten. Außerdem können die sternförmigen Präpolymere und/oder Präpolymer-Nanopartikel-Komplexe mit den genannten bioaktiven Materialien chemisch umgesetzt werden oder als Mischung mit nicht modifizierten sternförmigen Präpolymeren und/oder Präpolymer-Nanopartikel-Komplexen auf der Oberfläche zur Reaktion gebracht werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, die Fremdstoffe gezielt durch Physisorption oder Chemisorption auf die fertige erfindungsgemäße Hydrogel-Beschichtung aufzubringen.

Die mit den erfindungsgemäßen Beschichtungen zu beschichtenden Substrate unterliegen grundsätzlich keinen Einschränkungen. Die Substrate können regelmäßig oder unregelmäßig geformte, glatte oder poröse Oberflächen aufweisen.

Geeignete Oberflächenmaterialien sind beispielsweise glasartige Oberflächen, wie Glas, Quarz, Silicium, Siliciumdioxid oder Keramik, oder Halbleitermaterialien, Metalloxide, Metalle und Metalllegierungen wie Aluminium, Titan, Zirkonium, Kupfer, Zinn und Stahl. Auch Verbundwerkstoffe wie glasfaserverstärkte oder carbonfaserverstärkte Kunststoffe (GFK, CFK), Polymere wie Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polymethylpentene, Polypropylen, allgemein Polyolefine, elastomere Kunststoffe wie Polydimethylsiloxan, Polyester, Fluorpolymere, Polyamide, Polyurethane, Poly(meth)acrylate sowie Copolymere, Blends und Composite der vorgenannten Materialien eignen sich als Substrate. Darüber hinaus können Zellulose und natürliche Fasern wie Baumwollfasern, Wolle und Haare als Substrate eingesetzt werden. Aber auch mineralische Oberflächen, wie Anstriche oder Fugenmaterial können als Substrate dienen. Für Polymersubstrate ist es in einigen Fällen ratsam, die Oberflächen vorzubehandeln. Besonders bevorzugte Substratmaterialien sind glasartige beziehungsweise generell anorganische Oberflächen, da bei diesen unmittelbar eine Anbindung über relativ hydrolysestabile Bindungen beispielsweise Si-O-Si, oder Si-O-Al erfolgt und somit eine Oberflächenvorbehandlung nicht nötig ist. Falls nicht wie oben beschrieben eine direkte Ausbildung (hydrolysestabiler) kovalenter Bindungen zwischen Hydrogel und Substrat gelingt, also beispielsweise beim Vorliegen organischer Substratoberflächen (Si-O-C-Bindungen sind hydrolyselabil), so kann die Anbindung in vorteilhafter Weise durch Zugabe organofunktioneller Silane, die über Haftgruppen verfügen,

erfolgen. Geeignete Haftgruppen sind beispielsweise kationische Trimethylammoniumgruppen oder Aminogruppen. Durch das gleichzeitige Vorliegen von reaktiven Siloxylgruppen werden diese funktionellen Gruppen in das Hydrogel eingebaut und werden gleichsam integraler, kovalent gebundener Bestandteil der Beschichtung.

Insbesondere im Bereich der Glas-, Keramik-, Kunststoff- und Metallsubstrate bietet sich beispielsweise eine Anwendung in der Ausstattung von Duschen, Fenstern, Aquarien, Gläsern, Geschirr, Waschbecken, Toiletten, Arbeitsoberflächen, oder Küchengeräten, wie beispielsweise Kühlschränken oder Herden mit einer leicht reinigbaren temporären oder permanenten Ausstattung an, die ein vollständiges Abfließen von Wasser ermöglicht, sowie Proteine und Bakterien abweist.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungen auf einem Substrat, wobei eine Lösung eines sternförmigen Präpolymeren und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexes (wie oben definiert) auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht wird, und vorher, gleichzeitig oder anschließend eine zumindest teilweise Vernetzungsreaktion der Silyl-Endgruppen und der gegebenenfalls vorhandenen reaktiven Gruppen der nicht Silyl-Endgruppen-tragenden Enden untereinander und/oder mit dem Substrat erfolgt.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in Ansprüchen 24 bis 32 sowie im Folgenden beschrieben.

Bevorzugt wird das Verfahren mit den sternförmigen Präpolymeren und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexen der allgemeinen Formel (II) durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vor, während und/oder nach dem Aufbringen der Lösung des sternförmigen Präpolymeres und/oder des sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexes auf das zu beschichtende Substrat ein Fremdmaterial, beispielsweise ein Entity gewählt aus der Gruppe bestehend aus biologisch aktiven Substanzen, Pigmenten, Farbstoffen, Füllstoffen, Kieselsäureeinheiten, Nanopartikeln, Organosilanen, biologischen Zellen, Rezeptoren oder Rezeptor tragenden Molekülen oder Zellen, oder Vorstufen des vorgenannten Entities mit den sternförmigen Präpolymeren in Kontakt gebracht. Die eingebrachten Entities können hierbei physikalisch in das Netzwerk der vernetzten sternförmigen Präpolymeren und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe eingelagert sein oder an die Oberfläche der Beschichtung ionisch durch van der Waals- oder Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sein, oder aber chemisch über kovalente Bindungen, vorzugsweise über reaktive Endgruppen des sternförmigen Präpolymeren gebunden werden.

Werden beispielsweise Kieselsäureeinheiten als Entities in die Beschichtung eingebracht, so kann dies durch Vermischen einer Lösung der sternförmigen Präpolymere mit einem hydrolysisierbaren

Kieselsäurevorläufer, wie beispielsweise einem Tetraalkoxysilan (zum Beispiel Tetraethoxyorthosilan; TEOS), vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise einer Säure, oder einer Base, erfolgen. Das Gewichtsverhältnis an SiO_2 der eingebrachten Kieselsäureeinheiten bezogen auf den Polyethylen/Polypropylenoxid-Anteil in der Beschichtung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 100, besonders bevorzugt 0,5 bis 50, und ganz besonders bevorzugt 1 bis 10. Die Anbindung der Kieselsäureeinheiten an das sternförmige Präpolymer kann dabei über van der Waals-Bindungen, ionisch oder über Wasserstoffbrücken erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Bindung jedoch kovalent über eine -C-Si-O-Si-Konstellation (Nachweis Raman oder IR) an reaktive Endgruppen des in den erfindungsgemäßen Beschichtungen eingesetzten sternförmigen Präpolymeren und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexes.

Der Wasserkontaktwinkel (advancing wie auch receding) einer erfindungsgemäßen Beschichtung beträgt mittels einer Wilhelmy-Waage nach DIN EN 14370 an einer planaren, glatten Oberfläche gemessen vorzugsweise 0,0001 bis 90°, besonders bevorzugt 0,001 bis 60° und ganz besonders bevorzugt bis 50° oder nicht mehr als 40°. Die Wasserkontaktwinkelhysterese beträgt vorzugsweise nicht mehr als 10°, besonders bevorzugt nicht mehr als 5°.

Die Bindung der Kieselsäureeinheiten untereinander kann in der Beschichtung über Wasserstoffbrücken oder über ionische Wechselwirkung erfolgen. Allerdings sind kovalente -Si-O-Si-Brücken bevorzugt (nachweisbar durch IR). Die Wirkung des TEOS innerhalb der Schicht kann als Vernetzerwirkung verstanden werden, wobei Schichten ohne Vernetzer (TEOS) gewöhnlich hydrophiler sind, das heißt sich durch einen niedrigeren Kontaktwinkel, beispielsweise im Bereich von 30° auszeichnen. Generell lässt sich sagen, dass der Einbau zusätzlicher Vernetzer beispielsweise TEOS beziehungsweise funktioneller Alkoxysilane eine weitere Möglichkeit darstellt, die Eigenschaften der Beschichtungen individuell einzustellen.

Das Aufbringen der ultradünnen Hydrogel-Beschichtungen auf das Substrat erfolgt beispielsweise durch Abscheiden der sternförmigen Präpolymeren und/oder sternförmiger Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe nach an sich bekannten Verfahren auf der zu beschichtenden Oberfläche aus einer Lösung der Präpolymere, die darin schon zum Teil vorvernetzt sein können, und gleichzeitigem oder anschließendem Vernetzen der reaktiven Gruppen untereinander und mit der Substratoberfläche.

Generell können alle bekannten Beschichtungsverfahren eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Tauchbeschichtung, Spincoating, Einpolieren und Sprühverfahren. Zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften der Oberflächenschicht wird man die Beschichtungsmaßnahmen so wählen, dass die Beschichtungsdicke, vorzugsweise einen Wert von 500 μm , besonders bevorzugt 200 μm und ganz besonders 100 μm nicht überschreitet. Je nach Anwendungszwecken muss eine Beschichtung gleichzeitig viele unterschiedliche Anforderungen hinsichtlich beispielsweise der

mechanischen Eigenschaften, des Wasserbenetzung- und Wasserentnetzungsverhaltens, der Protein- und Bakterienabweisung und dergleichen erfüllen. Für viele Fälle, insbesondere im Haushaltsbereich, ist eine ultradünne oder dünne Schicht mit einer Schichtdicke von 0,1 bis 100 nm, insbesondere von 1 bis 50 nm oftmals ausreichend, um die gewünschten Effekte zu erzielen, während bei Anwendungen, beispielsweise aufgrund einer hohen mechanischen Beanspruchung der Oberfläche, dickere Schichten mit einer Schichtdicke beispielsweise von 50-500 μm erwünscht sind, wobei für manche Anwendungen, beispielsweise solche, die eine Anwesenheit von Nanopartikeln in der Beschichtung vorsehen auch größere Schichtdicken wie beispielsweise 1000 μm erwünscht sein können. Im Gegensatz zu anderen aus dem Stand der Technik bekannten hydrophilen Hydrogel-Beschichtungen bleibt bei den erfindungsgemäßen Hydrogel-Beschichtungen die Hydrophilie weitestgehend von der Schichtdicke unbeeinflusst. Das heißt die Schmutz-, Protein- und Zellabweisungseigenschaften bleiben schichtdickenunabhängig erhalten.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die sternförmigen Präpolymere der allgemeinen Formel (II) wobei m und n unabhängig voneinander ≥ 1 sind und R^2 nicht für R^1 oder OH steht. Besondere Ausführungsformen dieses Gegenstands sind in den Ansprüchen 34 bis 48 beschrieben.

Zur Herstellung der Lösung des sternförmigen Präpolymeren für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung auf einem Substrat eignen sich generell alle Lösemittel, welche keine oder nur eine geringe Reaktivität gegenüber den reaktiven Endgruppen des sternförmigen Präpolymers aufweisen. Beispiele sind Wasser, Alkohole, Wasser/Alkoholmischungen, aprotisches Lösungsmittel oder Gemische derselben.

Beispiele für geeignete aprotische Lösungsmittel sind beispielsweise Ether und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, Diethylether, tert.-Butylmethylether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylole und Toluol, Acetonitril, Propionitril und Mischungen dieser Lösungsmittel. Werden sternförmige Präpolymere mit OH-, SH-, Carboxyl-, (Meth)acryl- und Oxirangruppen oder ähnlichen Gruppen als Endgruppen eingesetzt sind auch protische Lösungsmittel wie Wasser oder Alkohole, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, 2-Propanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie deren Mischungen mit aprotischen Lösungsmitteln geeignet. Werden sternförmige Präpolymere mit Isocyanat-Gruppen eingesetzt, so sind neben den vorgenannten aprotischen Lösungsmitteln auch Wasser und Mischungen von Wasser mit aprotischen Lösungsmitteln geeignet. Vorzugsweise ist das Lösungsmittel Wasser beziehungsweise eine Mischung von Wasser mit aprotischen Lösungsmitteln.

Geeignete Mengen der sternförmigen Präpolymeren und/oder sternförmiger Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe in den Applikationsmischungen, die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Beschichtung verwendet werden, richten sich nach den Schichtdicken, die für die jeweilige Anwendung am besten geeignet sind. Häufig reichen Mengen von beispielsweise etwa 0,005 bis

50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% aus. Je nach Affinität des Substrates und Art der Applikation können zudem ebenfalls sowohl Applikationsmischungen mit einem höherer oder auch mit niedrigerem Gehalt an sternförmigen Präpolymeren und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexen eingesetzt werden. Die Applikationsmischungen können dabei beispielsweise auch die Form von Pasten oder Cremes besitzen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen sternförmigen Präpolymere der allgemeinen Formel (II), welche in den erfindungsgemäßen Beschichtungen und dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung eingesetzt werden erfolgt durch Funktionalisierung geeigneter sternförmiger Präpolymer-Vorstufen in Analogie zu bekannten Funktionalisierungsverfahren des Standes der Technik.

Die Präpolymer-Vorstufen der erfindungsgemäßen Präpolymere sind auch ihrerseits sternförmige Präpolymere, die bereits die oben beschriebene sternförmige Struktur, das heißt wenigstens drei für sich gesehen wasserlösliche Polymerarme, aufweisen und die an den Enden der Polymerarme je eine geeignete funktionelle Gruppe R^3 aufweisen, die in die vorgenannten reaktiven Gruppen $B-R^1$ bzw. $B-R^2$ umgewandelt werden kann. Die Präpolymer-Vorstufen der erfindungsgemäßen Präpolymere lassen sich durch die allgemeine Formel (III) als $Z-(X-A-R^3)_{m+n}$ darstellen, wobei Z, X, A, m und n die gleiche Bedeutung haben, wie die entsprechenden Reste und Indices der erfindungsgemäßen sternförmigen Präpolymere und R^3 eine funktionelle Gruppe darstellt, die in die vorgenannten reaktiven Gruppen $B-R^1$ bzw. $B-R^2$ umgewandelt werden kann.

Zu den möglichen funktionellen Gruppen R^3 zählen beispielsweise an aliphatische oder aromatische Kohlenstoffatome gebundene OH-Gruppen, Thiol-Gruppen, primäre oder sekundäre Amingruppen und Halogen-Atome wie Chlor, Brom oder Iod. Eine besonders bevorzugte Vorstufe betrifft die primären und sekundären OH-Gruppen, die sogenannten sternförmigen Polyether-Polyole. Diese Präpolymer-Vorstufen werden durch Polymerisation der geeigneten Monomeren unter Verwendung von multifunktionalen kleinen Molekülen wie zum Beispiel Sorbitol als Initiator hergestellt und können gegebenenfalls weiter modifiziert werden, um an ihren Enden eine erfindungsgemäße Gruppe $-R^3$ zu generieren. Aufgrund der statistischen Natur der Polymerisationsreaktion verstehen sich die oben genannten Angaben zu den Polymerarmen der erfindungsgemäßen Präpolymere, insbesondere bezüglich der Armlänge und Armanzahl (m+n) als ein statistisches Mittel.

Als Ausgangsstoffe zur Umwandlung der Endgruppen R^3 der sternförmigen Präpolymer-Vorstufe in die Gruppen $B-R^1$ kommen in der Regel alle funktionellen Silan-Derivate in Frage, die eine funktionelle Gruppe aufweisen, welche gegenüber den Endgruppen der Präpolymer-Vorstufe reaktiv ist. Beispiele sind Amino-Silane wie (3-Aminopropyl)triethoxysilan und N-(2-Aminoethyl)(3-aminopropyl)trimethoxysilan, (Meth)acrylat-Silane wie (3-Methacryloxypropyl)trimethoxysilan, (Methacryloxymethyl)triethoxysilan (Methacryloxymethyl)methyldimethoxysilan und (3-

Acryloxypropyl)trimethoxysilan, Isocyanato-Silane wie (3-Isocyanatopropyl)trimethoxysilan, (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan, (Isocyanatomethyl)methyl-Dimethoxysilan und (Isocyanatomethyl)trimethoxysilan, Aldehyde-Silane wie Triethoxysilylundecanal und Triethoxysilylbutyraldehyde, Epoxy-Silane wie (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan, Anhydridsilane wie 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid, Halogen-Silane wie Chloromethyltrimethoxysilan, 3-Chloropropylmethyldimethoxysilan, Hydroxyl-Silane wie Hydroxymethyltriethoxysilan, sowie Tetraethylsilikat (TEOS), die kommerziell beispielsweise bei der Wacker Chemie GmbH (Burghausen), der Gelest, Inc. (Morrisville, USA) oder ABCR GmbH & Co. KG (Karlsruhe) erhältlich sind oder nach bekannten Verfahren hergestellt werden können. Besonders bevorzugt werden Isocyanato-Silane bzw. Anhydrid-Silane mit hydroxyterminierten ($R^3 = OH$) sternförmigen Polymeren der allgemeinen Formel (III) umgesetzt. Bei einer vollständigen Umsetzung aller Hydroxyenden mit Isocyanatosilanen erhält man erfindungsgemäße sternförmige Präpolymere, welche ausschließlich Reste R^1 tragen. Die Gruppe B enthält in einem solchen Fall eine Urethangruppe sowie die Atomgruppe, die im Ausgangs-Isocyanatosilan zwischen der Isocyanatogruppe und der Silylgruppe steht. Bei einer vollständigen Umsetzung aller Hydroxyenden mit Anhydrid-Silanen, beispielsweise 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid, erhält man erfindungsgemäße sternförmige Präpolymere, welche ausschließlich Reste R^1 tragen. Die Gruppe B enthält in einem solchen Fall eine Estergruppe sowie die Atomgruppe, die im Ausgangs-Anhydridsilan zwischen der Anhydridgruppe und der Silylgruppe steht.

Als Ausgangsstoffe zur Umwandlung der Endgruppen R^3 der sternförmigen Präpolymer-Vorstufe in die Gruppen $B-R^2$, vorzugsweise eine Isocyanat-Gruppe, kommen in der Regel alle Diisocyanate, sowohl aromatische, als auch aliphatische, in Frage. Bevorzugt sind Diisocyanate, deren Isocyanatgruppen sich in ihrer Reaktivität unterscheiden, insbesondere sind aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate wie Isophorondiisocyanat (IPDI) bevorzugt. Bei der Umsetzung hydroxyterminierter sternförmiger Präpolymere mit Diisocyanaten bilden sich ebenfalls Urethangruppen im Rest B. Der Rest „B“ kann innerhalb der erfindungsgemäßen sternförmigen Präpolymere jedoch in jedem der $m+n$ Polymerarme eine unterschiedliche Bedeutung besitzen.

Werden erfindungsgemäße sternförmige Präpolymere der allgemeinen Formel (II) hergestellt, die sowohl $B-R^1$ - als auch $B-R^2$ -Gruppen tragen, so wird vorzugsweise so vorgegangen, dass wie oben beschrieben zunächst $B-R^1$ -Gruppen eingeführt werden, jedoch nicht alle R^3 -Gruppen im sternförmigen Präpolymer der allgemeinen Formel (III) umgesetzt werden. Auf diese Weise erhält man bereits sternförmige Präpolymere, die sowohl $-R^1$ - als auch $-R^2$ -Gruppen tragen, hierbei handelt es sich um den besonderen Fall, in dem $-R^2$ gleich $-R^3$ ist. So erhält man beispielsweise bei einer teilweisen Umsetzung aller Hydroxyenden mit Isocyanatosilanen erfindungsgemäße sternförmige Präpolymere, welche sowohl Reste R^1 , also Silyl-gruppen, als auch OH-Gruppe ($R^2=R^3$) tragen. In einem weiteren Schritt können die restlichen oder ein Teil der restlichen R^3 -Gruppen – wie beschrieben – zu Resten R^2 beziehungsweise $B-R^2$ modifiziert werden.

Beispielsweise erhält man, wenn $-R^2$ eine (Meth)acrylatgruppen darstellt, durch Veresterung der restlichen OH-Gruppen mit (Meth)acrylsäureanhydrid. In den meisten Fällen gelingt dies auch in einer umgekehrten Reaktionsfolge, d.h., man kann die Gruppe $-R^3$ der sternförmigen Präpolymere zunächst in $-R^2$ umwandeln und dann mit einem funktionellen Alkoxysilan umsetzen, um die Gruppe $-R^1$ einzuführen.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Derivate der erfindungsgemäßen Präpolymere, die durch Reaktion der Gruppen R^1 und/oder R^2 mit den oben genannten Entites erhalten werden und in den Ansprüchen 48 und 49 beansprucht sind.

Neben den erfindungsgemäßen sternförmigen Präpolymeren des Anspruchs 33 können auch andere sternförmige Präpolymere zur Bildung der erfindungsgemäßen Beschichtungen eingesetzt werden, solange sie die erfindungsgemäßen Bedingungen, wie sie in Anspruch 1 festgelegt sind, erfüllen.

In den einfachsten Ausführungsformen werden freilich nur die Minimalanforderungen an die erfindungsgemäßen Beschichtungen erfüllt. So sind beispielsweise sternförmige Präpolymere, bei welchen die Silyl-Gruppen tragenden Moleküle über Diisocyanate angeknüpft werden, schlechter geeignet, gleichmäßig dichte Beschichtungen zu bilden als sternförmige Präpolymere der allgemeinen Formel (II), in welcher B maximal eine Urethan- oder Harnstoffbindung enthält. Gerade besonders dichte Schichten erlauben es, die Substrate vor einem sehr viel breiteren Spektrum an Verschmutzungen zu schützen.

Aus der Literatur bekannte sternförmige Präpolymere, können nur unter den oben genannten Voraussetzungen in den erfindungsgemäßen Beschichtungen und im erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eingesetzt werden.

Die EP 0931800 A1 betrifft ein silyliertes Polyurethan, das durch erste Umsetzung eines Polyols mit stöchiometrisch unterschüssigem Diisocyanat und anschließender Umsetzung des erhaltenen Isocyanat-Hydroxy-Polyols mit Isocyanatsilanen hergestellt wurde.

Die US 2003 0153712 A1 beschreibt ein Polyurethan-Präpolymer mit terminalen Alkoxysilan- und Hydroxy-Gruppen. Zur Herstellung wurde ein Polyether-Diol erst mit stöchiometrisch unterschüssigem Diisocyanat umgesetzt, die erhaltene Isocyanat-Hydroxy-Verbindung wurde dann weiter mit einem Aminosilan zur Einführung der Silyl-Gruppen umgesetzt.

Aus der EP 0935627 A1 ist ein auf Polyether basierendes sternförmiges Präpolymer bekannt, das an seinen freien Enden zwei unterschiedlich reaktive funktionelle Gruppen R^1 und R^2 trägt. Hierbei steht R^1 für eine Isocyanat-Gruppe, während R^2 eine unter normalen Bedingungen mit R^1 nichtreaktive Gruppe darstellt. Zur Herstellung solcher Präpolymere wurden alle OH-Gruppen der

Polyether-Polyole zunächst mit stöchiometrisch überschüssigen Diisocyanaten umgesetzt und die so erhaltenen NCO-Präpolymere weiter mit einer stöchiometrisch unterschüssigen bifunktionalen Verbindung, die eine endständige Isocyanat-reaktive Gruppe und eine andere endständige nicht isocyanat-reaktive Gruppe trägt, behandelt. Solche Präpolymere können beispielsweise zur Beschichtung von Oberflächen verwendet werden.

Aus der US 20020042471 A1 und der US 20030027921 A1 sind Präpolymere mit 2 bis 6 Isocyanat-Gruppen bekannt, die mit einer stöchiometrisch unterschüssigen Menge Aminosilan weiter modifiziert wird. Die erhaltenen Präpolymere haben sowohl NCO- als auch Silan-Gruppen und werden zusammen mit einem Polyol als Beschichtungsmaterial verwendet.

In der US 6423661 B1 und WO 9955765 A1 wird ein auf Polyether basierendes silyl-terminiertes Präpolymer beschrieben. Zur Herstellung wurden alle OH-Gruppen eines Polyether-Polyols mit einem stöchiometrisch überschüssigen Isocyanat-Silan umgesetzt. Solche Präpolymere sollen als Klebstoffe verwendet werden.

Eine ähnliche Verbindung, ein sechssarmiges silyl-terminiertes Polyethylenglykol, wurde in der US 2004 0096507 A1 beschrieben.

Die unter Verwendung von sternförmigen Präpolymeren und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexen hergestellten erfindungsgemäßen Hydrogel-Beschichtungen verhindern wirksam die Adsorption von Proteinen und Zellen und können für viele Anwendungen, wie beispielsweise im Hygiene- und bioanalytischen Bereich eingesetzt werden. Daher ist auch eine derartige Verwendung unter anderem Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen sternförmigen Präpolymere, deren Derivate und/oder der in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzten sternförmigen Präpolymere und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe in Anti-Soiling-Mitteln zur temporären oder permanenten Ausrüstung von Oberflächen. Wesentliche Voraussetzung hierfür ist das hydrophile Oberflächenverhalten bei gleichzeitig geringer Kontaktwinkelhysterese. Die Hydrophilie der Oberfläche erschwert einerseits die Adsorption und Anhaftung protein- und fetthaltiger Anschmutzungen und andererseits erlaubt eine effiziente Benetzung mit Reinigungsmittel, wodurch Verunreinigungen leichter als bei hydrophoben Oberflächen vom Substrat getrennt werden können. Die durch die geringe Kontaktwinkelhysterese gekennzeichnete Entnetzung, bzw. das vollständige Abfließen der Reinigungslösung verhindert darüber hinaus effektiv die Wiederanlagerung von Schmutz auf den frisch gereinigten Oberflächen.

Eine weitere erfindungsgemäße Verwendung der erfindungsgemäßen sternförmigen Präpolymere, deren Derivate und/oder der in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzten

sternförmigen Präpolymere und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe besteht in deren Verwendung als Additive in Reinigungsmitteln und Waschmitteln für harte und weiche Oberflächen, wie sie beispielsweise im Sanitär- oder Küchenbereich verwendet werden, um eine Anschmutzung oder Wiederanschmutzung zu verhindern oder zu reduzieren, in Haarpflegemitteln, Textilbehandlungsmitteln, Wand-, Fassaden- und Fugenbehandlungsmitteln, in Mitteln zur Behandlung von Fahrzeugen, wie Automobilen, Flugzeugen, Schiffen oder Booten (Anti-Fouling) und in Mitteln zur Innen- und Außenbeschichtung von Behältern um beispielsweise ein verlustfreies Entleeren der Behälter zu ermöglichen, oder in Mitteln zur Beschichtung von Bioreaktoren und Wärmeaustauschern, um beispielsweise das Anhaften von Mikroorganismen zu verhindern.

Eine weitere erfindungsgemäße Verwendung der erfindungsgemäßen sternförmigen Präpolymere, deren Derivate und/oder der in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzten sternförmigen Präpolymere und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe stellt die Verwendung in Beschichtungen zur Beeinflussung des Aufwachsens beziehungsweise der Aufkristallisation von Feststoffen auf der Oberfläche dar. Durch ihre dichte Struktur, ihre Hydrophilie sowie ihre leichte chemische Funktionalisierbarkeit – beispielsweise durch Entities – kann mit den erfindungsgemäßen Hydrogelschichten im Prinzip die biologische Situation bei Biomineralisationvorgängen nachgestellt werden. Als Beispiel für einen typischen Biomineralisationsvorgang sei die Bildung von Muschelschalen aus Calciumcarbonat genannt, die durch spezifisch strukturierte und funktionalisierte hydrophile Polymerschichten gesteuert wird. Die Natur lehrt dabei, dass durch die Einzelheiten der chemischen Struktur solcher hydrophilen Polymere, das Wachstum von Festkörpern aus Lösung entweder gefördert und/oder gesteuert oder aber verhindert werden kann. Als ein technisch und ökonomisch relevanter Wachstumsprozess ist hierbei Kalkkristallisation auf Oberflächen zu nennen. Durch die erfindungsgemäßen Hydrogelschichten, gegebenenfalls durch Zusatz geeigneter Entities, kann das Aufwachsen von Kalk verhindert werden. Die Kalkabscheidung wird über die hier geschilderte Substratwirkung hinaus auch dadurch verhindert, dass Wasser wie oben erwähnt auf den beschichteten Oberflächen entnetzt und somit aufgrund dieses einfachen physikalischen Effekts eine Kristallisation verhindert wird. Die Antikalkbeschichtung auf Hydrogelbasis kann dabei permanenter oder aber auch temporärer Natur sein.

Durch einen Einbau geeigneter Entities kann allerdings nicht nur die Aufwachsung von Festkörpern verhindert werden, sondern im Gegenteil auch gezielt das gegebenenfalls auch kristallographisch orientierte Aufwachsen von Feststoffen auf Substraten, vorzugsweise von solchen mit technisch nutzbaren Funktionalitäten, induziert werden. Durch die genauen Details der chemischen Zusammensetzung der Beschichtung, insbesondere durch die Entities ist somit eine generelle Steuerung des Aufwachsens von Feststoffen möglich.

Eine weitere erfindungsgemäße Verwendung der erfindungsgemäßen sternförmigen Präpolymere, deren Derivate und/oder der in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzten

sternförmigen Präpolymere und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe ist bei der Herstellung von Mikroarrays oder Sensoren für bioanalytische Zwecke oder zur Beschichtung mikrofluidischer Bauteile oder zur Beschichtung von Mikrokanülen und Kapillarsystemen, beispielsweise für die Einbringung von genetischem Material in Zellen gegeben. Hierbei erlaubt die Hydrogel-Beschichtung einerseits eine selektive Kopplung von Biomolekülen an die Beschichtung, wenn diese beispielsweise Rezeptoren als Entity gebunden aufweisen, andererseits zeichnet sie sich durch eine besonders geringe Affinität gegenüber unspezifischer Bindung von Biomolekülen aus. Daher sind die Hydrogel-Beschichtungen als Beschichtungsgrundlage von Substraten für Bioanalysesysteme besonders geeignet.

Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind daher auch Anti-Soiling-Mittel, Reinigungsmittel und Waschmittel für harte und weiche Oberflächen, Haarpflegemittel, Textilbehandlungsmittel, Wand-, Fassaden- und Fugenbehandlungsmittel, Mitteln zur Behandlung von Fahrzeugen, Mittel zur Innen- und Außenbeschichtung von Behältern, Bioreaktoren und Wärmeaustauschern enthaltend die erfindungsgemäßen sternförmigen Präpolymere.

Eine weitere erfindungsgemäße Verwendung der sternförmigen Präpolymere, deren Derivate und/oder der in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzten sternförmigen Präpolymere und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe ist die Ausrüstung von Oberflächen mit veränderten, insbesondere verringerten Reibungseigenschaften. Trägt man beispielsweise die Beschichtungen auf Textilien auf, so wird damit ein angenehmerer Griff erzeugt, bei der Anwendung auf Haaren wird beispielsweise die Kämmbarkeit verbessert.

Auch die Verwendung dieser Verbindungen beziehungsweise Komplexe zur Verminderung statischer elektrischer Aufladungen ist Gegenstand dieser Erfindung. Stabile hydrophile Beschichtungen beispielsweise auf Haar verhindern über längere Zeiträume negative elektrostatische Effekte. Dasselbe gilt natürlich auch für Textilien.

Eine weitere erfindungsgemäße Verwendung der sternförmigen Präpolymere, deren Derivate und/oder der in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzten sternförmigen Präpolymere und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe besteht darin, durch die Hydrogelbeschichtung auf Textilien entweder aufgrund der Hydrogelstruktur selbst oder aber durch zusätzliche Funktionalitäten, die vorzugsweise durch die oben genannten Entities eingebracht werden, Farbstoffe auf der Faser zu fixieren bzw. zurückzuhalten. Auf diese Weise wird ein Farbschutzeffekt erzielt, der sich beispielsweise in einem No-Sort-Waschmittel, das heißt einem Waschmittel mit dem bunte und weiße Wäschen gewaschen werden kann, nutzen lässt.

BEISPIELE

Herstellung der Präpolymere:

Beispiel 1: Sechsbarmiger Triethoxysilyl-terminierter Polyether (PP1):

Das verwendete Polyether-Polyol ist ein 6-armiges statistisches Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid) mit einem EO/PO-Verhältnis von 80/20 und mit einem Molekulargewicht von 12000 g/mol, das durch anionische ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid und Propylenoxid unter Verwendung von Sorbitol als Initiator hergestellt wurde. Vor der Umsetzung wurde das Polyol im Vakuum unter Rühren für 1 h auf 80 °C erwärmt.

Eine Lösung von Polyether-Polyol (3 g, 0,25 mmol), Triethylendiamin (9 mg, 0,081 mmol) und Dibutylzinndilaureat (9 mg, 0,014 mmol) in 25 ml wasserfreiem Toluol wurde vorgelegt, dazu wurde eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (0,6 ml, 2,30 mmol) in 10 ml wasserfreiem Toluol tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde weiter bei 50°C über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Toluols unter Vakuum wurde das Rohprodukt wiederholt mit wasserfreiem Ether gewaschen. Nach dem Vakuumtrocknen erhielt man das Produkt, welches jeweils eine Triethoxysilyl-Gruppe an den freien Enden der Polymerarme des sternförmigen Präpolymers aufweist, als eine farblos viskose Flüssigkeit. IR (Film, cm^{-1}): 3349 (m, -CO-NH-), 2868 (s, -CH₂-, -CH₃), 1719 (s, -C=O), 1456 (m, -CH₂-, -CH₃), 1107 (s, -C-O-C-), 954 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (Benzol-d₆, ppm): 1,13 (d, -CH₃ von Polymerarmen), 1,21 (t, -CH₃ von Silan-Endgruppen), 3,47 (s, -CH₂ von Polymerarmen), 3,74 (q, -CH₂ von Silan-Endgruppen).

Beispiel 2: Sechsbarmiger triethoxysilyl-hydroxy-terminierter Polyether (PP2):

Analog zu Beispiel 1 wurde eine Lösung von Polyether-Polyol (10 g, 0,83 mmol), Triethylendiamin (30 mg, 0,27 mmol) und Dibutylzinndilaureat (30 mg, 0,048 mmol) in 50 ml wasserfreiem Toluol vorgelegt, dazu wurde eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (0,65 ml, 2,49 mmol) in 15 ml wasserfreiem Toluol tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde weiter bei 50 °C über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Toluols unter Vakuum wurde das Rohprodukt durch IR analysiert. Die Ergebnisse zeigten, dass die typischen Schwingungen der NCO-Gruppe bei ca. 2270 cm^{-1} vollständig verschwanden und einhergehend verminderte OH-Schwingungen bei ca. 3351 cm^{-1} zu sehen waren, was darauf hindeutet, dass die Isocyanatosilane-Moleküle über eine Urethan-Bindung erfolgreich an den Enden des Polyols angeknüpft sind. Das Rohprodukt wurde dann wiederholt mit wasserfreiem Ether gewaschen. Nach dem Vakuumtrocknen erhielt man das Produkt, das Triethoxysilyl- und Hydroxy-Gruppen mit einem statistischen Verhältnis von 3/3 an den freien Enden der Polymerarme der sternförmigen Präpolymere aufweist, als eine farblos viskose Flüssigkeit. IR (Film, cm^{-1}): 3511, (m, -OH), 3351 (m, -CO-NH-), 2868 (s, -CH₂-, -CH₃), 1720 (s, -C=O), 1456 (m, -CH₂-, -CH₃), 1112 (s, -C-O-C-), 953 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (Benzol-d₆,

ppm): 1,08-1,17 (m, -CH₃ von Polymerarmen und -CH₃ von Silan-Endgruppen), 3,47 (s, -CH₂ von Polymerarmen), 3,74 (q, -CH₂ von Silan-Endgruppen).

Beispiel 3: Sechsbarmiger triethoxysilyl-hydroxy-terminierter Polyether (PP3):

Analog zu Beispiel 1 wurde eine Lösung von Polyether-Polyol (10 g, 0,83 mmol), Triethylendiamin (30 mg, 0,27 mmol) und Dibutylzinndilaureat (30 mg, 0,048 mmol) in 50 ml wasserfreiem Toluol vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (0,22 ml, 0,84 mmol) in 15 ml wasserfreiem Toluol tropfenweise gegeben. Die Lösung wurde weiter bei 50 °C über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Toluols unter Vakuum wurde das Rohprodukt wiederholt mit wasserfreiem Ether gewaschen. Nach dem Vakuumtrocknen erhielt man das Produkt, welches Triethoxysilyl- und Hydroxy-Gruppen mit einem statistischen Verhältnis von 1/5 an den freien Enden der Polymerarme der sternförmigen Präpolymere aufweist, als eine farblos viskose Flüssigkeit. IR (Film, cm⁻¹): 3494, (m, -OH), 3346 (w, -CO-NH-), 2868 (s, -CH₂-, -CH₃), 1722 (m, -C=O), 1456 (m, -CH₂-, -CH₃), 1112 (s, -C-O-C-), 952 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (Benzol-d₆, ppm): 1,08-1,18 (m, -CH₃ von Polymerarmen und -CH₃ von Silan-Endgruppen), 3,49 (s, -CH₂ von Polymerarmen), 3,75 (q, -CH₂ von Silan-Endgruppen).

Analog zu Beispiel 2 und 3 wurden weitere triethoxysilyl-hydroxy-terminierte Polyether hergestellt:

Beispiel 4: Triethoxysilyl- und Hydroxy-Gruppen (Verhältnis Triethoxysilyl/OH = 2/4; PP4): Farblose viskose Flüssigkeit. IR (Film, cm⁻¹): 3496, (m, -OH), 3351 (w, -CO-NH-), 2869 (s, -CH₂-, -CH₃), 1721 (m, -C=O), 1459 (m, -CH₂-, -CH₃), 1107 (s, -C-O-C-), 953 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (Benzol-d₆, ppm): 1,05-1,16 (m, -CH₃ von Polymerarmen und -CH₃ von Silan-Endgruppen), 3,47 (s, -CH₂ von Polymerarmen), 3,74 (q, -CH₂ von Silan-Endgruppen).

Beispiel 5: Triethoxysilyl- und Hydroxy-Gruppen (Verhältnis Triethoxysilyl/OH = 5/1; PP5): Farblose viskose Flüssigkeit. IR (Film, cm⁻¹): 3512, (m, -OH), 3351 (w, -CO-NH-), 2867 (s, -CH₂-, -CH₃), 1715 (m, -C=O), 1457 (m, -CH₂-, -CH₃), 1116 (s, -C-O-C-), 952 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (Benzol-d₆, ppm): 1,08-1,17 (m, -CH₃ von Polymerarmen und -CH₃ von Silan-Endgruppen), 3,47 (s, -CH₂ von Polymerarmen), 3,74 (q, -CH₂ von Silan-Endgruppen).

Beispiel 6: Triethoxysilyl- und Hydroxy-Gruppen (Verhältnis Triethoxysilyl/OH = 4/2; PP6): Farblose viskose Flüssigkeit. IR (Film, cm⁻¹): 3513, (m, -OH), 3351 (w, -CO-NH-), 2867 (s, -CH₂-, -CH₃), 1721 (m, -C=O), 1455 (m, -CH₂-, -CH₃), 1106 (s, -C-O-C-), 954 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (Benzol-d₆, ppm): 1,05-1,16 (m, -CH₃ von Polymerarmen und -CH₃ von Silan-Endgruppen), 3,46 (s, -CH₂ von Polymerarmen), 3,73 (q, -CH₂ von Silan-Endgruppen).

Beispiel 7: Sechssarmiger triethoxysilyl-isocyanat-terminierter Polyether (PP7):

Eine Mischung des Produkts aus Beispiel 2 (4 g, 0,32 mmol), Isophorondiisocyanat, (IPDI, 3,2 ml, 15,1 mmol) und 7 ml wasserfreiem Toluol wurde bei 50 °C für 48 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Toluols unter Vakuum wurde das Rohprodukt wiederholt mit wasserfreiem Ether gewaschen. Nach dem Vakuumtrocknen erhielt man das Produkt, das Triethoxysilyl- und Isocyanat-Gruppen mit einem statistischen Verhältnis von 3/3 an den freien Enden der Polymerarme der sternförmigen Präpolymere aufweist, als eine farblose viskose Flüssigkeit. IR (Film, cm^{-1}): 3335 (w, -CO-NH-), 2869 (s, -CH₂-, -CH₃), 2266 (s, -NCO), 1717 (s, -C=O), 1458 (m, -CH₂-, -CH₃), 1111 (s, -C-O-C-), 953 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (Benzol-d₆, ppm): 1,11-1,18 (m, -CH₃ von Polymerarmen und -CH₃ von Silan-Endgruppen), 3,49 (s, -CH₂ von Polymerarmen), 3,75 (q, -CH₂ von Silan-Endgruppen).

Beispiel 8: Sechssarmiger triethoxysilyl-isocyanat-terminierter Polyether (PP8):

Eine Mischung des Produkts aus Beispiel 3 (4,7 g, 0,38 mmol), Isophorondiisocyanat, (IPDI, 5,65 ml, 26,7 mmol) und 5 ml wasserfreiem Toluol wurde bei 50 °C für 48 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Toluols unter Vakuum wurde das Rohprodukt wiederholt mit wasserfreiem Ether gewaschen. Nach dem Vakuumtrocknen erhielt man das Produkt, welches Triethoxysilyl- und Isocyanat-Gruppen mit einem statistischen Verhältnis von 1/5 an den freien Enden der Polymerarme der sternförmigen Präpolymere aufweist, als eine farblose viskose Flüssigkeit. IR (Film, cm^{-1}): 3335 (w, -CO-NH-), 2869 (s, -CH₂-, -CH₃), 2266 (s, -NCO), 1717 (s, -C=O), 1458 (m, -CH₂-, -CH₃), 1112 (s, -C-O-C-), 952 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (Benzol-d₆, ppm): 1,11-1,18 (m, -CH₃ von Polymerarmen und -CH₃ von Silan-Endgruppen), 3,48 (s, -CH₂ von Polymerarmen), 3,75 (q, -CH₂ von Silan-Endgruppen).

Analog zu Beispiel 7 und 8 wurden weitere triethoxysilyl-isocyanat-terminierte Polyether hergestellt:

Beispiel 9: Triethoxysilyl- und Isocyanat-Gruppen (Verhältnis Triethoxysilyl/NCO = 2/4; PP9):

Farblose viskose Flüssigkeit. IR (Film, cm^{-1}): 3335 (w, -CO-NH-), 2869 (s, -CH₂-, -CH₃), 2265 (s, -NCO), 1718 (s, -C=O), 1460 (m, -CH₂-, -CH₃), 1112 (s, -C-O-C-), 952 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (Benzol-d₆, ppm): 1,11-1,17 (m, -CH₃ von Polymerarmen und -CH₃ von Silan-Endgruppen), 3,48 (s, -CH₂ von Polymerarmen), 3,75 (q, -CH₂ von Silan-Endgruppen).

Beispiel 10: Triethoxysilyl- und Isocyanat-Gruppen (Verhältnis Triethoxysilyl/NCO = 5/1; PP10):

farblose viskose Flüssigkeit. IR (Film, cm^{-1}): 3342 (w, -CO-NH-), 2869 (s, -CH₂-, -CH₃), 2265 (s, -NCO), 1719 (s, -C=O), 1460 (m, -CH₂-, -CH₃), 1114 (s, -C-O-C-), 954 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (Benzol-d₆, ppm): 1,09-1,17 (m, -CH₃ von Polymerarmen und -CH₃ von Silan-Endgruppen), 3,48 (s, -CH₂ von Polymerarmen), 3,75 (q, -CH₂ von Silan-Endgruppen).

Beispiel 11: Triethoxysilyl- und Isocyanat-Gruppen (Verhältnis Triethoxysilyl/NCO = 4/2; PP11): farblose viskose Flüssigkeit. IR (Film, cm^{-1}): 3340 (w, -CO-NH-), 2869 (s, -CH₂-, -CH₃), 2265 (s, -NCO), 1719 (s, -C=O), 1459 (m, -CH₂-, -CH₃), 1109 (s, -C-O-C-), 953 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (Benzol-d₆, ppm): 1,12-1,17 (m, -CH₃ von Polymerarmen und -CH₃ von Silan-Endgruppen), 3,49 (s, -CH₂ von Polymerarmen), 3,75 (q, -CH₂ von Silan-Endgruppen).

Herstellung der Hydrogel-Beschichtungen:

Beispiel 12:

Als Substrate wurden Glasplättchen und Silizium-Wafer (Si [100]) eingesetzt. Die Substrate wurden vor der Beschichtung 1 h bei 60 °C in einer Mischung aus konzentriertem wässrigem Ammoniak, Wasserstoffperoxid (25 gew.-%ig) und Wasser in einem Volumenverhältnis von 1:1:5 gelagert und danach mehrmals mit Wasser abgespült. Nach dem Trocknen wurden sie zum Beschichten eingesetzt.

Zur Beschichtung wurde das Präpolymer (PP7 und PP8) in Wasser (pH = 2,5 eingestellt mit Salzsäure) gelöst. Nach 5 min wurde das Präpolymer mit Hilfe eines Spincoaters (4000 U/min für 40 Sekunden) auf das gereinigte Substrat aufgebracht. Die beschichteten Substrate wurden bei RT in einer Atmosphäre mit ca. 50 % relativer Luftfeuchtigkeit für 24 h gelagert und dann für die weiteren Untersuchungen eingesetzt.

Beispiel 13:

Eine Hydrogel-Beschichtung aus einem sechsarmigen isocyanat-terminierten Polyether-Präpolymer (PP12, Vergleichspräpolymer) wird analog zur Literatur (J. Groll et al., Biomacromolecules 2005, 6, 956-962) direkt auf dem wie in Beispiel 12 gereinigten Substrat hergestellt. Zur Beschichtung wurde das Präpolymer (PP2 und PP7) in Wasser (pH = 1,0 eingestellt mit Salzsäure) gelöst. Nach 5 min wurde das Präpolymer mit Hilfe eines Spincoaters (2500 U/min für 40 Sekunden) auf das gereinigte Substrat aufgebracht. Die beschichteten Substrate wurden bei Raumtemperatur (RT) in einer Atmosphäre mit ca. 50 % relativer Luftfeuchtigkeit für 24 h gelagert und dann für die weiteren Untersuchungen eingesetzt.

Untersuchungen an Hydrogel-Beschichtungen:

Beispiel 14 Stabilitätsuntersuchung der Hydrogel-Beschichtungen:

Die in Beispiel 13 hergestellten Hydrogel-Beschichtungen PP12 (Vergleichspräpolymer), PP2 und PP7 wurden in Wasser gelagert und nach einer bestimmten Zeitdauer herausgenommen, um die Beschichtungen hinsichtlich ihres Ablöseverhaltens zu bewerten. Nach ca. 2 Tagen beobachtete man, dass die Beschichtung PP12 komplett von der Oberfläche abgelöst war, während die Beschichtungen PP2 und PP7 unverändert bleiben. Dieses Ergebnis wurde auch durch ellipsometrische Schichtdickemessung bestätigt.

Beispiel 15: Fluoreszenzmikroskopische Untersuchung der Proteinadsorption auf Hydrogel-Oberflächen:

Die Hydrogel-Beschichtung wurde wie in Beispiel 12 beschrieben mit dem Präpolymer PP7 auf einem Silizium-Wafer hergestellt. Proteinadsorptionsversuche wurden analog der Literatur (J. Groll et al., Biomacromolecules 2005, 6, 956-962) durchgeführt. Eine Hälfte der mit Hydrogel beschichteten Substrate wurde mittels Tauchbeschichtung mit Polystyrol beschichtet (aus einer 2 %-igen Lösung von Polystyrol in Toluol und mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min). Die Probe wurde anschließend in einer Lösung von Streptavidin-Rhodaminrot-Konjugat (5 µg / ml) in PBS-Puffer (pH 7,4) für 20 min inkubiert. Nach gründlichem Abspülen mit PBS-Puffer und demineralisiertem Wasser wurde die Probe mittels Fluoreszenzmikroskopie untersucht. Das Ergebnis zeigte, dass die Hydrogel-Beschichtung proteinabweisend ist, da die fluoreszenzmarkierten Proteine nur auf der mit Polystyrol behandelten Oberfläche adsorbierten, nicht aber auf der hydrogelbeschichteten Seite des Substrats.

Beispiel 16: Massenspektroskopische Untersuchung der Proteinadsorption auf Hydrogel-Oberflächen:

Die Hydrogel-Beschichtungen wurden wie in Beispiel 12 beschrieben mit den Präpolymeren PP7 und PP8 auf einem Silizium-Wafer hergestellt, Proteinadsorptionsversuche wurden analog zur Literatur (J. Groll et al., Biomacromolecules 2005, 6, 956-962) durchgeführt. Die Proben wurden in einer Lösung von Lysozym beziehungsweise Insulin (1 mg/ml) in 0,1 M Carbonatpuffer (pH 8,3) bei 37°C für 1 h inkubiert. Nach gründlichem Abspülen mit Puffer und demineralisiertem Wasser wurden die Proben mit einem für diese Zwecke eingerichteten oberflächensensitiven MALDI-ToF-Massenspektrometer untersucht. Die charakteristischen Peaks für Lysozym beziehungsweise Insulin lassen sich in den auf gereinigten Siliziumwafern gemessenen Referenzspektren leicht identifizieren. Die Ergebnisse zeigten, dass keine Adsorption von Lysozym oder Insulin auf den erfindungsgemäßen Hydrogel-Oberflächen nachweisbar war.

Beispiel 17: Array mit streifenförmigen Bereichen eines Biotin-Streptavidin-Systems

Die Hydrogel-Beschichtung wurde wie in Beispiel 12 beschrieben mit dem Präpolymer PP7 auf einem Silizium-Wafer hergestellt. Ein rechteckiger Polydimethyldisiloxanstempel, hergestellt und aktiviert nach Groll et al., Langmuir 2005, 21, 3076, mit einer Fläche von ca. 15 mm x 15 mm und einer regelmäßigen Anordnung von streifenförmigen Erhebungen (Breite 5 µm, Höhe 2 µm, mittlerer Abstand 10 µm) wurde mit einer Lösung von Biotinamidocaprinsäure-N-hydroxysuccinimid-Ester (Molecular Probes) in absolutem Dimethylformamid (1 mg/ml) benetzt und anschließend getrocknet. Der so erhaltene Stempel wurde 5 min mit der obengenannten Hydrogel-Beschichtung in Kontakt gebracht. Nach Ablösen des Stempels wurde die so erhaltene Oberfläche zum Entfernen von nicht-gebundenem Ester ausgiebig mit Wasser gewaschen und im gefilterten Argonstrom getrocknet. Auf diese Weise erhielt man eine Oberfläche mit streifenförmigen Bereichen immobilisierten Biotins. Die so hergestellte Biotin-Oberfläche wurde 20 min mit einer Lösung von fluoreszenzmarkiertem Streptavidin (Streptavidin-Rhodaminrot-Konjugat, Molecular Probes, 5 µg /mL in PBS Puffer (pH = 7.4)) inkubiert. Anschließend wurde mit PBS-Puffer und

Wasser nachgewaschen, im Argonstrom getrocknet und mittels Fluoreszenzmikroskopie untersucht. Das Ergebnis zeigt einen rot leuchtenden Streifen mit dunklem Hintergrund. Dies zeigt, dass sich die Biotin-Streptavidin-Komplexe selektiv auf der Oberfläche bilden und belegt einerseits die erfolgreich orts aufgelöste Immobilisierung von Biotin auf Hydrogel-Oberflächen und andererseits die proteinabweisende Eigenschaft der nicht funktionalisierten Hydrogel-Oberflächen, da fluoreszenzmarkiertes Streptavidin auf den biotinfreien Stellen nicht zu beobachten ist.

Beispiel 18: Stabilität einer durch Sprühverfahren hergestellten Beschichtung in Wasser

Eine Mischung aus dem erfindungsgemäßen Präpolymer (PP1, 3,1 Gew.-%), Wasser (1,6 Gew.-%) und Essigsäure (1,6 Gew.-%) in Ethanol wurde bei Raumtemperatur für 2 Tage gerührt. Anschließend wurde diese mit Wasser zehnfach verdünnt und auf gereinigte Kacheloberflächen gesprüht. Nach dem Trocken (ca. 10 min) erhielt man eine Beschichtung, die hydrophil (Wasserkontaktwinkel 40°) und gleichzeitig wasserabweisend ist (die Wassertropfen laufen bei einem Kippwinkel von ca. 10° schnell ab). Die beschichtete Kachel wurde anschließend in Wasser eingetaucht und hinsichtlich ihrer zeitlichen Veränderung bewertet. Nach einer Woche konnte keine Änderung hinsichtlich des Wasserablaufverhaltens auf der Oberfläche festgestellt werden, was darauf hindeutet, dass die Beschichtung unter den angegebenen Bedingungen stabil ist.

Beispiel 19: Wasserkontaktwinkel- und Hysterese einer durch ein Sprühverfahren hergestellten Beschichtung

Eine Mischung aus dem erfindungsgemäßen Präpolymer (PP1, 3,0 Gew.-%), TEOS (6,0 Gew.-%), Wasser (1,5 Gew.-%) und Essigsäure (1,5 Gew.-%) in Ethanol wurde bei Raumtemperatur 2 Tage gerührt. Anschließend wurde sie mit Wasser zweifach verdünnt und auf eine gereinigte Glasoberfläche gesprüht. Nach dem Abspülen mit Wasser erhielt man eine Beschichtung, deren Wasserkontaktwinkel mittels einer Wilhelmy-Waage bestimmt wurde und 39° (advancing) beziehungsweise 34° (receding) betrug. Die Wasserkontaktwinkelhysterese beträgt somit 5°.

Beispiel 20: Einarbeitung als Additiv in Reinigungsmittel

Eine Mischung aus dem erfindungsgemäßen Präpolymer (PP1, 3,1 Gew.-%), Wasser (1,6 Gew. %) und Essigsäure (1,6 Gew. %) in Ethanol wurde bei Raumtemperatur für 2 Tage gerührt. Anschließend wurde sie mit einem handelsüblichen flüssigen Badreiniger zehnfach verdünnt und auf Kachel- bzw. Glasoberflächen gesprüht. Nach dem Abwischen mit einem weichen Tuch wurde die Oberfläche mit Wasser abgespült. Auf diese Weise erhielt man eine Beschichtung, die sich genau so verhält wie die Beschichtung in Beispiel 18.

Eine Beschichtung mit gleichen Eigenschaften und Wirkungen kann ebenfalls direkt aus dem erfindungsgemäßen Präpolymer – beispielsweise wie im Folgenden beschrieben – hergestellt werden: Eine Lösung des erfindungsgemäßen Präpolymers (PP1, 0,3 Gew.-%) in einem handelsüblichen flüssigen Badreiniger wurde bei Raumtemperatur zwei Tage gerührt. Anschließend wurde sie auf Kachel- beziehungsweise Glasoberflächen gesprüht. Nach dem

Abwischen mit einem weichen Tuch wurde die Oberfläche mit Wasser abgespült. Auf diese Weise erhielt man eine Beschichtung, die sich wie oben beschrieben verhält.

Beispiel 21: Herstellung einer Beschichtung auf Glas:

Eine Mischung aus Präpolymer (jeweils PP1 und PP2, 1,0 Gew.-%), TEOS (2,0 Gew.-%), Wasser (0,5 Gew.-%) und Essigsäure (0,5 Gew.-%) in Ethanol wurde bei Raumtemperatur 2 Tage gerührt. Anschließend wurde sie entweder direkt oder nach Zugabe von Dimethylbenzylamin (DMBA, 0,1 Gew.-% bezüglich der obengenannten Mischung) auf gereinigte Glasoberflächen aufgebracht (Tauchbeschichtung, mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min). Die Wasserkontaktwinkel und deren Hysteresen auf den erhaltenen Beschichtungen wurden mittels der Wilhelmy-Waage nach DIN EN 14370 bestimmt. Die Ergebnisse sind in unten stehender Tabelle gezeigt.

Beschichtungen	$\Theta_{\text{advancing}}$ (grad)	Θ_{receding} (grad)	Hysterese
PP2	40,1	38,7	1,4
PP2 mit DMBA	42,0	39,2	2,8
PP1	44,7	41,1	3,6
PP1 mit DMBA	46,6	41,8	4,8

Dynamische Kontaktwinkel wurden mit einer Wilhelmy-Waage (rechnergesteuertes Kontaktwinkelmeßgerät der Fa. Lemke & Partner, Kaarst, mit Auswertungssoftware "Kontaktwinkel", Version 3.60) wie oben angegeben bestimmt. Die tatsächliche Oberflächenspannung des dazu verwendeten doppelt destillierten Wassers wurde vor den Messungen mit Hilfe eines Platin-Standards (Krüss) bestimmt. Danach wurde das beschichtete Substrat vermessen (20 mm breit, 1 mm dick) und mit der Wilhelmy-Waage langsam über einen Zeitraum von 90 min mit konstanter Geschwindigkeit 0,5 cm in dieses Wasser getaucht und wieder herausgezogen. Die dabei auftretenden Kräfte führen im Zusammenhang mit der Geometrie des Substrates, der Oberflächenspannung des Wassers und der Zuggeschwindigkeit zu den Werten für den advancing und den receding Kontaktwinkel.

Beispiel 22: Herstellung einer Beschichtung auf Kacheln

Eine Mischung aus Präpolymer (PP1, 1,0 Gew.-%), TEOS (2,0 Gew. %), Wasser (0,5 Gew. %) und Essigsäure (0,5 Gew. %) in Ethanol wurde bei Raumtemperatur 2 Tage gerührt. Anschließend wurde sie mit Wasser zehnfach verdünnt und auf gereinigte Kacheloberflächen gesprüht. Nach dem Trocken (ca. 10 min) erhielt man eine Beschichtung, die hydrophil (Wasserkontaktwinkel 40°) und gleichzeitig wasserentnetzend (geringe Hysterese) ist. Aufgrund dieser einzigartigen Eigenschaften zeigt diese Beschichtung einen erleichterten Reinigungseffekt, was durch den Standard IKW-Ballastschmutztest Lit. SÖFW-Journal, 1998,124,1029 bewiesen werden konnte. Da die Wassertröpfchen auf dieser Beschichtung schnell ablaufen, kann die Kalkablagerung darauf effektiv verhindert werden, was wiederum experimentell unter realitätsnahen Bedingungen nachgewiesen wurde.

Eine Beschichtung mit ähnlichen Eigenschaften und Wirkungen kann ebenfalls, jedoch ohne Zugabe von TEOS, aus der obengenannten Mischung hergestellt werden. Hierzu wird beispielsweise eine Mischung aus Präpolymer (PP1, 1,0 Gew.-%), Wasser (0,5 Gew.-%) und Essigsäure (0,5 Gew.-%) in Ethanol bei Raumtemperatur für 2 Tage gerührt. Anschließend wird mit Wasser zehnfach verdünnt und auf gereinigte Kacheloberflächen gesprüht. Nach dem Trocknen (ca. 10 min) erhielt man eine Beschichtung, die sich wie die zuvor beschriebene Beschichtung verhält.

Beispiel 23: Easy-to-Clean-Effekt auf Glas

Eine nach Beispiel 22 hergestellte Beschichtung PP1 auf einer Glasoberfläche wurde mit IKW-Ballastschmutz, hergestellt nach SÖFW-Journal, 1998,124,1029, überschichtet und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet, als Referenz dient eine nicht behandelte Glasoberfläche. Nach dem Trocknen wurden die Oberflächen mit fließendem Wasser abgewaschen. Unter identischen Waschbedingungen ließ sich feststellen, dass der IKW-Ballastschmutz auf PP1-Beschichtung vollständig entfernt ist, während auf unbeschichteten Glasoberflächen eine weiße fetthaltige Schicht zurückbleibt. Der erleichterte Reinigungseffekt auf der Beschichtung ist weithin durch einen Edding®-Test bestätigt: man schreibt mit einem wasserfesten Edding®-Stift auf der oben genannten Beschichtung und auf der Referenz. Nach dem Trocknen wurden die Oberflächen mit fließendem Wasser abgewaschen. Schon nach kurzer Zeit (weniger als 1 min.) wurden die Edding®-Schriften auf PP1-Beschichtung vollständig entfernt, während sie auf unbeschichteten Glasoberflächen, auch nach längerer Zeit (mehr als 10 min.) unverändert blieben.

Beispiel 24: Easy-to-Clean-Effekt auf Kacheln

Eine nach Beispiel 23 hergestellte Beschichtung auf einer Kacheloberfläche wurde mit IKW-Ballastschmutz, hergestellt nach SÖFW-Journal, 1998,124,1029, überschichtet und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet, als Referenz dient eine unbehandelte Kacheloberfläche. Nach dem Trocknen wurden die Oberflächen mit fließendem Wasser abgewaschen. Unter identischen Waschbedingungen ließ sich feststellen, dass der IKW-Ballastschmutz auf der Beschichtung vollständig entfernt ist, während auf unbeschichteten Kacheloberflächen eine weiße fetthaltige Schicht zurückbleibt.

Beispiel 25: Anti-Kalk-Wirkung

Eine nach Beispiel 23 hergestellte Beschichtung auf einer Kacheloberfläche wurde auf einer leicht verkippten (ca. 30°) Testapparatur aufgestellt. Leitungswasser wurde tropfenweise und kontinuierlich auf der Kacheloberfläche aufgebracht, als Referenz dient eine unbehandelte Kacheloberfläche. Aufgrund der geringen Kontaktwinkelhysterese laufen die Wassertropfen auf der Beschichtung mit einer kaum veränderten Form schnell ab, während sie auf den unbehandelten Kacheloberflächen eine lange Wassernase hinterlassen. Nach einer Woche ist eindeutig feststellbar, dass sich Kalk auf den unbehandelten Oberflächen anlagert, nicht aber auf den behandelten Oberflächen.

Patentansprüche

1. Beschichtungen, die eine mittels einer Wilhelmy-Waage nach DIN EN 14370 gemessene dynamische Kontaktwinkelhysterese in Wasser von höchstens 15° besitzen und herstellbar sind aus untereinander und mit der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates vernetzbaren sternförmigen Präpolymeren und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexen, wobei die sternförmigen Präpolymere und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe vor ihrer Vernetzung mindestens drei hydrophile Polymerarme besitzen, die für sich gesehen in Wasser löslich sind und die an allen oder einem Teil ihrer freien Enden Silyl-Endgruppen R^1 der folgenden allgemeinen Formel (I)

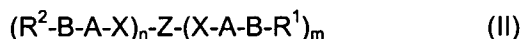


tragen, wobei R^a für Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, OR^b für eine hydrolysierbare Gruppe steht, R^c für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und r für eine Zahl von 1 bis 3 steht,

wobei die Silyl-Endgruppen R^1 nicht über ein Polyisocyanat am Ende des Polymerarms angebunden sind,

und an den gegebenenfalls vorhandenen nicht Silyl-Endgruppen-tragenden Enden reaktive Gruppen tragen, welche gegenüber sich selbst, dem zu beschichtenden Substrat, optional in die Beschichtung eingebrachten Entities und/oder mit den Silyl-Endgruppen reaktiv sind.

2. Beschichtungen nach Anspruch 1, wobei das sternförmige Präpolymer und/oder der sternförmige Präpolymer-Nanoteilchen-Komplex mehrere an eine Zentraleinheit gebundene Polymerketten aufweist, wobei die Zentraleinheit im Falle des sternförmigen Präpolymers eine niedermolekulare organochemische Zentraleinheit und im Falle des sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexes ein anorganisches oxidisches Nanoteilchen darstellt, und welches die nachfolgende allgemeine Formel (II) besitzt:



worin

Z für die Zentraleinheit steht, wobei diese im Fall der sternförmigen Präpolymere die Armanzahl der mehrarmigen Präpolymere festlegt,

A für einen hydrophilen, für sich gesehen in Wasser löslichen Polymerarm steht,

B und X unabhängig voneinander für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen, niedermolekularen organischen Rest mit vorzugsweise 1 bis 50 Kohlenstoffatomen steht,

R^2 ungleich R^1 ist und für eine mit R^1 , dem Substrat, den optional in die Beschichtung eingebrachten Entities und/oder mit sich selbst vernetzbare Gruppe steht, und

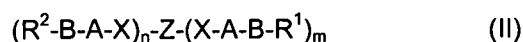
m und n jeweils ganze Zahlen sind, wobei $m \geq 1$ und $n \geq 0$ und $m+n$ einen Wert von 3 bis 100 besitzt und mit der Armanzahl von Z übereinstimmt, und die m $X-B-R^1$ -Gruppen sowie die n $X-B-R^2$ -Gruppen voneinander unabhängig verschiedene Bedeutung besitzen können.

3. Beschichtungen nach Anspruch 1 oder 2, wobei sowohl der fortschreitende als auch der rückziehende Wasserkontaktwinkel, der mittels einer Wilhelmy-Waage nach DIN EN 14370 bestimmt wird, höchstens 65° beträgt.
4. Beschichtungen nach Anspruch 3, wobei sowohl der fortschreitende als auch der rückziehende Wasserkontaktwinkel, der mittels einer Wilhelmy-Waage nach DIN EN 14370 bestimmt wird, höchstens 45° beträgt.
5. Beschichtungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die mittels einer Wilhelmy-Waage nach DIN EN 14370 gemessene dynamische Kontaktwinkelhysterese in Wasser höchstens 10° beträgt.
6. Beschichtungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei die mittels einer Wilhelmy-Waage nach DIN EN 14370 gemessene dynamische Kontaktwinkelhysterese in Wasser höchstens 6° beträgt.
7. Beschichtungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Rest OR^b ein Alkoxy-Rest und r = 1, 2, oder 3 ist.
8. Beschichtungen nach Anspruch 7, wobei der Alkoxy-Rest ein Methoxy- oder Ethoxy-Rest ist.
9. Beschichtungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 8, wobei der Rest B in der Gruppe B-R¹ höchstens eine Urethan-, Ester-, Ether-, Amin- oder Harnstoffgruppe enthält.
10. Beschichtungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9, wobei der Rest B des mehrarmigen Präpolymers in der Gruppe B-R¹ höchstens eine Urethan- oder Ester-, oder Harnstoffgruppe enthält.
11. Beschichtungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 10, wobei der Rest R² gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Isocyanat-Resten, (Meth)acrylat-Resten, Oxiran-Resten, alkoholischen OH-Gruppen, primären und sekundären Aminogruppen, Thiolgruppen und Silangruppen.
12. Beschichtungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 11, wobei die Polymerarme A ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Poly-C₂-C₄-alkylenoxiden, Polyoxazolidonen, Polyvinylalkoholen, Homo- und Copolymeren, die wenigstens 50 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon einpolymerisiert enthalten, Homo- und Copolymeren, die wenigstens 30 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid einpolymerisiert enthalten, Homo- und Copolymeren, die wenigstens 30 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten.
13. Beschichtungen nach Anspruch 12, wobei die Polymerarme A ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenoxid oder Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymeren.

14. Beschichtungen nach Anspruch 13, wobei die Polymerarme A aus Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymeren bestehen, die einen Propylenoxidanteil von 60 Gew.% oder weniger besitzen.
15. Beschichtungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 14, wobei $m+n = 3$ bis 10 ist.
16. Beschichtungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, wobei das zahlenmittlere Molekulargewicht des sternförmigen Präpolymeren 200 bis 50000 g/mol beträgt.
17. Beschichtungen nach Anspruch 16, wobei das zahlenmittlere Molekulargewicht des sternförmigen Präpolymeren 2000 bis 20000 g/mol beträgt.
18. Beschichtungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, wobei das sternförmige Präpolymer wenigstens 0,05 Gew.-% Si enthält.
19. Beschichtungen nach Anspruch 18, wobei das sternförmige Präpolymer wenigstens 0,15 Gew.-% Si enthält.
20. Beschichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, wobei in die Beschichtung zusätzlich ein oder mehrere Entities, gewählt aus der Gruppe bestehend aus biologisch aktiven Substanzen, Pigmenten, Farbstoffen, Füllstoffen, Kieselsäureeinheiten, Nanopartikeln, funktionellen Organosilanen, biologischen Zellen, Rezeptoren oder Rezeptor tragenden Molekülen oder Zellen physikalisch eingelagert und/oder an diese oder in dieser kovalent gebunden, enthält.
21. Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, wobei diese herstellbar ist aus untereinander und mit der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates vernetzbaren sternförmigen Präpolymeren.
22. Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 15 oder nach Anspruch 20, wobei diese herstellbar ist aus untereinander und mit der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates vernetzbaren sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexen.
23. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung wie sie in Ansprüchen 1 bis 22 definiert ist, auf einem Substrat, wobei eine Lösung eines sternförmigen Präpolymeren und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexes wie in einem der Ansprüche 1 bis 22 definiert auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht wird und vorher, gleichzeitig oder anschließend eine zumindest teilweise Vernetzungsreaktion der Silyl-Endgruppen und der gegebenenfalls vorhandenen reaktiven Gruppen der nicht Silyl-Endgruppen-tragenden Enden untereinander und/oder mit dem Substrat erfolgt.
24. Verfahren nach Anspruch 23 wobei vor, während und/oder nach dem Aufbringen der Lösung des sternförmigen Präpolymeren und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexes auf das zu beschichtende Substrat ein oder mehrere Entities gewählt aus der Gruppe bestehend aus biologisch aktiven Substanzen, Pigmenten, Farbstoffen, Füllstoffen,

Kieselsäureeinheiten, Nanopartikeln, Organosilanen, biologischen Zellen, Rezeptoren oder Rezeptor tragenden Moleküle oder Zellen, oder Vorstufen des vorgenannten Entities mit den sternförmigen Präpolymeren und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexen in Kontakt gebracht werden.

25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei durch das in Kontakt bringen eine kovalente Bindung zwischen dem sternförmigen Präpolymer und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexes und dem oder den Entities oder deren Vorstufen aufgebaut wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei als Vorstufe der Kieselsäureeinheiten ein oder mehrere funktionelle Organosilane, wie Tetraethoxyorthosilikat (TEOS) vor, während oder nach dem Aufbringen der Lösung des sternförmigen Präpolymers und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexes auf das zu beschichtende Substrat mit dem sternförmigen Präpolymer und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexes in Kontakt gebracht wird.
27. Verfahren nach Anspruch 26, wobei das in Kontakt bringen in Gegenwart eines vorzugsweise sauren Katalysators erfolgt.
28. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 23 bis 27, wobei das Aufbringen durch Tauchbeschichtung, Spincoating, Sprühverfahren, Einpolieren, Aufpinseln, Streichen, Rollen oder Rakeln erfolgt.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 28, wobei die Schichtdicke der Beschichtung nach der Vernetzungsreaktion 1 mm nicht überschreitet.
30. Verfahren nach Anspruch 29, wobei die Schichtdicke 1 bis 500 nm beträgt.
31. Verfahren nach Anspruch 30, wobei die Schichtdicke 5 bis 50 nm beträgt.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 31, wobei zur Herstellung der Lösung des sternförmigen Präpolymeren und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexes Wasser, Alkohole, Wasser/Alkoholmischungen, ein aprotisches Lösungsmittel oder ein Gemisch der genannten Lösungsmittel eingesetzt wird.
33. Sternförmige Präpolymere, die mehrere an eine niedermolekulare Zentraleinheit gebundene Polymerketten aufweisen, und welche die nachfolgende allgemeine Formel (II) besitzen:



worin

Z für die niedermolekulare Zentraleinheit steht, welche die Armanzahl der sternförmigen Präpolymere festlegt,

A für einen hydrophilen, für sich gesehen in Wasser löslichen Polymerarm steht,

B und X unabhängig voneinander für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen, niedermolekularen organischen Rest mit vorzugsweise 1 bis 50, insbesondere 2 bis 20 C-Atomen steht,

R¹ für eine Silyl-Gruppe der folgenden allgemeinen Formel (I)



steht, wobei R^a für Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, OR^b für eine hydrolysierbare Gruppe steht, R^c für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und r für eine Zahl von 1 bis 3 steht,

wobei die Silyl-Endgruppen R¹ nicht über ein Polyisocyanat am Ende des Polymerarms angebunden sind,

R² ungleich R¹ und OH ist und für eine mit R¹, Substraten, Entities und/oder mit sich selbst vernetzbare oder reaktive Gruppe steht, und

m und n jeweils ganze Zahlen sind, wobei m ≥ 1 und n ≥ 1 und m+n einen Wert von 4 bis 100, besitzt und mit der Armanzahl von Z übereinstimmt,

und die m X-B-R¹-Gruppen sowie die n X-B-R²-Gruppen voneinander unabhängig verschiedene Bedeutung besitzen können.

34. Sternförmige Präpolymere nach Anspruch 33, wobei der Rest OR^b ein Alkoxy-Rest ist.
35. Sternförmige Präpolymere nach Anspruch 34, wobei der Alkoxy-Rest ein Methoxy- oder Ethoxy-Rest ist.
36. Sternförmige Präpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 33 bis 35, wobei der Rest B des sternförmigen Präpolymers in der Gruppe B-R¹ höchstens eine Urethan-, Ester-, Ether-, Amin- oder Harnstoff-Gruppe enthält.
37. Sternförmige Präpolymere nach Anspruch 36, wobei der Rest B des sternförmigen Präpolymers in der Gruppe B-R¹ höchstens eine Urethan-, oder Ester-, oder Harnstoff-Gruppe enthält.
38. Sternförmige Präpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 33 bis 37, wobei der Rest R² gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Isocyanat-Resten, (Meth)acrylat-Resten, Oxiran-Resten, alkoholischen OH-Gruppen, primären und sekundären Aminogruppen, Thiolgruppen und Silangruppen.
39. Sternförmige Präpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 33 bis 38, wobei die Polymerarme A ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Poly-C₂-C₄-alkylenoxiden, Polyoxazolidonen, Polyvinylalkoholen, Homo- und Copolymeren, die wenigstens 50 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon einpolymerisiert enthalten, Homo- und Copolymeren, die wenigstens 30 Gew.-%

Acrylamid und/oder Methacrylamid einpolymerisiert enthalten, Homo- und Copolymeren, die wenigstens 30 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten.

40. Sternförmige Präpolymere nach Anspruch 39, wobei die Polymerarme A ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenoxid oder Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymeren.
41. Sternförmige Präpolymere nach Anspruch 40, wobei die Polymerarme A aus Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymeren bestehen, die einen Propylenoxidanteil von 60 Gew.% oder weniger besitzen.
42. Sternförmige Präpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 33 bis 41, wobei $m+n = 4$ bis 10 ist.
43. Sternförmige Präpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 33 bis 42, wobei das zahlenmittlere Molekulargewicht 200 bis 50000 g/mol beträgt.
44. Sternförmige Präpolymere nach Anspruch 43, wobei das zahlenmittlere Molekulargewicht 2000 bis 20000 g/mol beträgt.
45. Sternförmige Präpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 33 bis 44, wobei das sternförmige Präpolymer wenigstens 0,05 Gew.-% Si enthält.
46. Sternförmige Präpolymere nach Anspruch 45, wobei das sternförmige Präpolymer wenigstens 0,15 Gew.-% Si enthält.
47. Sternförmige Präpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 33 bis 46, die zu Beschichtungen entsprechend einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22 aushärtbar sind.
48. Derivate sternförmiger Präpolymere, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 33 bis 47 definiert sind, wobei über die Gruppe R^1 oder R^2 ein Entity gewählt aus der Gruppe bestehend aus biologisch aktiven Substanzen, Pigmenten, Farbstoffen, Füllstoffen, Kieselsäureeinheiten, Nanopartikeln, Organosilanen, biologischen Zellen, Rezeptoren oder Rezeptor tragenden Molekülen oder Zellen, oder Vorstufen des vorgenannten Entities kovalent gebunden ist.
49. Derivate sternförmiger Präpolymere nach Anspruch 48, wobei die Bindung des Entities an eine oder mehrere der Gruppen R^2 oder R^1 erfolgt.
50. Verwendung sternförmiger Präpolymere, deren Derivate und/oder der in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzten sternförmigen Präpolymere und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe wie sie nach den Ansprüchen 1 bis 22 und

33 bis 49 definiert sind in Anti-Soiling-Mitteln zur temporären oder permanenten Ausrüstung von Oberflächen.

51. Verwendung sternförmiger Präpolymere, deren Derivate und/oder der in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzten sternförmigen Präpolymere und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe wie sie nach den Ansprüchen 1 bis 22 und 33 bis 49 definiert sind als Additive in Reinigungsmitteln und Waschmitteln für harte und weiche Oberflächen, Haarpflegemitteln, Textilbehandlungsmitteln, Wand-, Fassaden- und Fugenbehandlungsmitteln, Mitteln zur Behandlung von Fahrzeugen und Mitteln zur Innen- und Außenbeschichtung von Behältern, Bioreaktoren und Wärmeaustauschern.
52. Verwendung sternförmiger Präpolymere, deren Derivate und/oder der in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzten sternförmigen Präpolymere und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe wie sie nach den Ansprüchen 1 bis 22 und 33 bis 49 definiert sind zur Herstellung von Mikroarrays und Mikrosensoren für analytische Zwecke oder zur Beschichtung von Mikrokanülen oder Kapillaren.
53. Verwendung sternförmiger Präpolymere, deren Derivate und/oder der in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzten sternförmigen Präpolymere und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe wie sie nach den Ansprüchen 1 bis 22 und 33 bis 49 definiert sind zur Reibungsverringerung von Oberflächen, Verringerung der elektrostatischen Aufladung von Oberflächen oder Fixierung von Farbstoffen auf Oberflächen.
54. Verwendung nach Anspruch 53, wobei es sich bei den Oberflächen um textile Oberflächen, Faseroberflächen oder Haaroberflächen handelt.
55. Verwendung sternförmiger Präpolymere, deren Derivate und/oder der in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzten sternförmigen Präpolymere und/oder sternförmigen Präpolymer-Nanoteilchen-Komplexe wie sie nach den Ansprüchen 1 bis 22 und 33 bis 49 definiert sind zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen, die ein gezieltes Aufwachsen von Feststoffen auf der beschichteten Oberfläche ermöglichen.
56. Anti-Soiling-Mittel, Reinigungsmittel und Waschmittel für harte und weiche Oberflächen, Haarpflegemittel, Textilbehandlungsmittel, Wand-, Fassaden- und Fugenbehandlungsmittel, Mittel zur Behandlung von Fahrzeugen, Mittel zur Innen- und Außenbeschichtung von Behältern, Bioreaktoren und Wärmeaustauschern enthaltend sternförmige Präpolymere wie sie in einem oder mehreren der Ansprüche 33 bis 49 definiert sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/001056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G65/336 C09D171/02 C08F8/42

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)

C08G C08L C09D C08F

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 practical, 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	DE 10 2004 031938 A1 (SUSTECH GMBH & CO KG [DE]) 27 January 2005 (2005-01-27) cited in the application claims	1-56
X	WO 2004/113407 A1 (POSTECH FOUNDATION [KR]; REE MOONHOR [KR]; OH WEONTAE [KR]; HWANG YONG) 29 December 2004 (2004-12-29) claims	1-56
X	EP 0 449 413 A1 (ICI PLC [GB]) 2 October 1991 (1991-10-02) claims	1-56
	----- -/-	

☒ 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 document 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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 May 2007

Date of mailing of the international search report

21/05/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deraedt, Gilbert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/001056

G(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEN H ET AL: "Silicone elastomers for reduced protein adsorption" BIOMATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS BV., BARKING, GB, vol. 25, no. 12, May 2004 (2004-05), pages 2273-2282, XP004485146 ISSN: 0142-9612 page 2273 - page 2282 -----	1-56
X	D.J. IRVINE, E.A.: "Comparison of tethered star and linear poly(ethylene oxide) for control of biomaterials surface properties" JOURNAL OF BIOMEDICAL MATERIALS RESEARCH, vol. 40, 1998, pages 498-509, XP002432215 page 498 - page 509 -----	1-56
X	PETER HAUSSMANN, E.A.: "Über die Synthese von Polymergelen mit einheitlicher Maschenweite" DIE ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, vol. 16/17, 1971, pages 325-344, XP002432216 page 326 -----	1-56
P,X	WO 2006/099107 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]; DOW CORNING [US]; RUTLEDGE GREGORY) 21 September 2006 (2006-09-21) claims -----	1-56

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/001056

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102004031938 A1	27-01-2005	NONE	
WO 2004113407 A1	29-12-2004	DE 112004001135 T5 KR 20050000831 A US 2006142504 A1	24-05-2006 06-01-2005 29-06-2006
EP 0449413 A1	02-10-1991	AT 131834 T AU 647089 B2 AU 7355491 A CA 2037365 A1 DE 69115535 D1 DE 69115535 T2 ES 2082128 T3 IE 910590 A1 JP 5017536 A PT 97113 A US 5274064 A ZW 1591 A1	15-01-1996 17-03-1994 03-10-1991 24-09-1991 01-02-1996 13-06-1996 16-03-1996 25-09-1991 26-01-1993 29-11-1991 28-12-1993 30-10-1991
WO 2006099107 A	21-09-2006	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/001056

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G65/336 C09D171/02 C08F8/42

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G C08L C09D C08F

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	DE 10 2004 031938 A1 (SUSTECH GMBH & CO KG [DE]) 27. Januar 2005 (2005-01-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-56
X	WO 2004/113407 A1 (POSTECH FOUNDATION [KR]; REE MOONHOR [KR]; OH WEONTAE [KR]; HWANG YONG) 29. Dezember 2004 (2004-12-29) Ansprüche	1-56
X	EP 0 449 413 A1 (ICI PLC [GB]) 2. Oktober 1991 (1991-10-02) Ansprüche	1-56
	----- -/-	



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 älteres Dokument, 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 anderen 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

9. Mai 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/05/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Deraedt, Gilbert

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/001056

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEN H ET AL: "Silicone elastomers for reduced protein adsorption" BIOMATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS BV., BARKING, GB, Bd. 25, Nr. 12, Mai 2004 (2004-05), Seiten 2273-2282, XP004485146 ISSN: 0142-9612 Seite 2273 - Seite 2282 -----	1-56
X	D.J. IRVINE, E.A.: "Comparison of tethered star and linear poly(ethylene oxide) for control of biomaterials surface properties" JOURNAL OF BIOMEDICAL MATERIALS RESEARCH, Bd. 40, 1998, Seiten 498-509, XP002432215 Seite 498 - Seite 509 -----	1-56
X	PETER HAUSSMANN, E.A.: "Über die Synthese von Polymergelen mit einheitlicher Maschenweite" DIE ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, Bd. 16/17, 1971, Seiten 325-344, XP002432216 Seite 326 -----	1-56
P,X	WO 2006/099107 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]; DOW CORNING [US]; RUTLEDGE GREGORY) 21. September 2006 (2006-09-21) Ansprüche -----	1-56

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/001056

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102004031938 A1	27-01-2005	KEINE	
WO 2004113407 A1	29-12-2004	DE 112004001135 T5	24-05-2006
		KR 20050000831 A	06-01-2005
		US 2006142504 A1	29-06-2006
EP 0449413 A1	02-10-1991	AT 131834 T	15-01-1996
		AU 647089 B2	17-03-1994
		AU 7355491 A	03-10-1991
		CA 2037365 A1	24-09-1991
		DE 69115535 D1	01-02-1996
		DE 69115535 T2	13-06-1996
		ES 2082128 T3	16-03-1996
		IE 910590 A1	25-09-1991
		JP 5017536 A	26-01-1993
		PT 97113 A	29-11-1991
		US 5274064 A	28-12-1993
		ZW 1591 A1	30-10-1991
WO 2006099107 A	21-09-2006	KEINE	