

(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  
8. August 2002 (08.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/061029 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C11D 7/22, (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT (Gebrauchsmuster), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (Gebrauchsmuster), DE (Gebrauchsmuster), DK (Gebrauchsmuster), DM, DZ, EC, EE (Gebrauchsmuster), ES, FI (Gebrauchsmuster), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (Gebrauchsmuster), SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00952
- (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Januar 2002 (30.01.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
- |              |                               |    |
|--------------|-------------------------------|----|
| 101 04 164.0 | 30. Januar 2001 (30.01.2001)  | DE |
| 101 06 342.3 | 12. Februar 2001 (12.02.2001) | DE |
| 101 17 138.2 | 5. April 2001 (05.04.2001)    | DE |
| 101 19 825.6 | 23. April 2001 (23.04.2001)   | DE |
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): NANOGATE TECHNOLOGIES GMBH [DE/DE]; Eschberger Weg 18, 66121 Saarbrücken (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): NASS, Rüdiger [DE/DE]; Normandiering 12, 66292 Riegelsberg (DE). JONSCHKER, Gerhard [DE/DE]; Grünewaldstrasse 12, 66583 Spiesen-Elversberg (DE).
- (74) Anwalt: PIETRUK, Claus, Peter; Heinrich-Lilienfein-Weg 5, 76229 Karlsruhe (DE).
- Veröffentlicht:  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- 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.

(54) Title: METHOD, SUBSTANCE AND OBJECT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN, SUBSTANZ UND GEGENSTAND

(57) Abstract: The invention relates to a composition for producing a surfactant having combined cleaning and impregnating properties, containing a long-chained non-fluorinated silane and a perfluorinated silane. According to the invention, a linear cross-linked polysiloxane network is formed by the oligomer/polymer formed from the two silane compounds by hydrolysis and condensation, comprising free reaction points enabling three-dimensional cross-linking.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Herstellung eines Tensids mit kombinierter Reinigungs- und Imprägnierungswirkung, enthaltend ein langkettiges nichtfluoriertes Silan und ein perfluoriertes Silan. Hierbei ist vorgesehen, dass das aus den beiden Silanverbindungen durch Hydrolyse und Kondensation zu bildende Oligomer/Polymer ein linear vernetztes Polysiloxannetzwerk bildet, das freie, zur dreidimensionalen Vernetzung befähigende Reaktionsstellen aufweist.



WO 02/061029 A2

Titel: Verfahren, Substanz und Gegenstand

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft das Oberbegrifflich Beanspruchte und somit Zusammensetzungen, Verfahren zu deren Verwendung und Gegenstände, die mit den Zusammensetzungen und/oder auf die beschriebene Verfahrensweise modifiziert sind. Damit befaßt sich die Erfindung allgemein mit schmutz-  
10 abweisenden und/oder anders modifizierten Oberflächen und/oder deren Erzeugung insbesondere in Maschinen und Maschinenteilen für die Druckindustrie.

15 Es sind bereits zahlreiche Zusammensetzungen, meist zur Anwendung als Beschichtungen, bekannt, die auf organisch modifizierten anorganischen Polykondensaten, insbesondere solchen auf Si, Al, Ti und Zr, beruhen.

20 So offenbart bspw. die DE-A-38 36 815 ein Verfahren und eine Zusammensetzung zur Herstellung von kratzfesten Materialien, insbesondere Beschichtungen mit verbesserter Elastizität und Haftung. Zu diesem Zweck wird eine Zusammensetzung aus einem durch hydrolytische Polykondensation mindestens einer anor-  
25 ganischen Verbindung erhaltenen Polykondensat und mindestens einer polyfunktionellen organischen Verbindung mit aktivierbaren funktionellen Gruppen auf ein Substrat aufgebracht, worauf sie gehärtet wird und z.B. durch Erhitzen die funktionellen Gruppen der organischen Verbindung aktiviert werden.  
30

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Die EP-B-0 587 667 beschreibt Beschichtungszusammensetzungen auf der Basis von Polykondensaten von einer oder mehreren hydrolysisierbaren Verbindungen von Elementen M der Hauptgruppen III bis V und der Nebengruppen II bis IV des Periodensystems, wobei zumindest ein Teil dieser Verbindungen neben hydrolysisierbaren Gruppen A auch nicht hydrolysisierbare, kohlenstoffhaltige Gruppen B aufweist und das Gesamt-  
5 Molverhältnis von Gruppen A zu Gruppen B in den zugrundeliegenden monomeren Ausgangsverbindungen 10:1 bis 1:2 beträgt, wobei 0,1 bis 100 Mol-% der Gruppen B Gruppen B' sind, die durchschnittlich 5 bis 30 Fluoratome aufweisen, die an ein oder mehrere aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, die durch mindestens zwei Atome von M getrennt sind.  
10

15

Obwohl diese Verfahren zu Ergebnissen führen, die bzgl. vieler Eigenschaften, z.B. Kratzfestigkeit und Transparenz sehr zufriedenstellende Ergebnisse liefern, sind diese Zusammensetzungen für eine Reihe von Anwendungen noch verbesserungsbedürftig. So ist es oftmals erwünscht, einen Gegenstand nicht nur an seiner Oberfläche zu modifizieren, sondern auch, ihn zu reinigen.  
20

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, Neues für die gewerbliche Anwendung bereitzustellen. Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung sollen insbesondere Zusammensetzungen und Verfahren zu deren Herstellung bereitgestellt werden, die verbesserte Eigenschaften gegenüber denen des Standes der Technik aufweisen.  
25

30

Die Erfindung betrifft daher zunächst eine Silanverbindung in einem Reinigungsfluid und zwar kommen hierbei als Reinigungsfluide insbesondere solche Substanzen in Frage, die Schmutz, der quellfähig ist, anzuquellen vermögen, allgemein insbesondere organische Lösungsmittel, insbesondere leichtflüchtige Lösungsmittel (z.B. Reinigungsbenzin, Ethylacetat, Ester, Ketone, etc.), während als Silane hochfluorierte Silane in Betracht kommen. Bevorzugt sind langkettig hochfluorierte Silane in monomerer, oligomerer oder polymerer Form, wobei langkettig hochfluoriert hier bedeutet, das wenigstens fünf C-Atome, an denen jeweils wenigstens ein Fluoratom sitzt, die aber bevorzugt vollfluoriert sind, an einem Monomer vorhanden sind; bei oligomeren oder polymeren Silanen hat es sich als ausreichend erwiesen, wenn eine Menge um oder unter 1% Wirkstoffgehalt, bevorzugt unter 200ppm Wirkstoffgehalt, verwendet wird und die entsprechend geringen Wirkstoffgehalte sind bei Monomeren gleichfalls bevorzugt.

Derartige Reinigungsmittel besitzen eine hohe Reinigungskraft insbesondere gegenüber hartnäckigen Verschmutzungen wie Druckfarbenrückständen auf Druckmaschinen oder Teilen davon, wie Rasterwalzen o.ä.. Es wird noch nicht vollständig verstanden, weshalb die beschriebene Zusammensetzung insbesondere in ihren bevorzugten Formen so gute Ergebnisse liefert. Es wird aber angenommen, daß Schmutz zunächst angequollen wird, sich dabei in zunächst ausgehärteten Schmutzpartikeln Kapillaren bilden, Reinigungsfluid mit den perfluorierten Silanen in diese quasi kriechend eindringt und dann durch die Hydrophobierung und/oder Oleophobierung der Kapillaroberflächen ein weiteres Eindringen der Fluide erleichtert.

In einer Variante der Erfindung wird ein poly-  
res/oligomeres Silan eingesetzt, welches gleichzeitig als  
Tensid und Imprägnierungsmittel für Oberflächen in speziel-  
5 len Reinigungssystemen dienen kann. Aufgebaut ist es aus ei-  
nem Polysiloxannetzwerk, welches vorzugsweise linear ver-  
netzt ist und noch weitere zur drei-dimensionalen Vernetzung  
befähigte Stellen enthält. Das Polymer zeichnet sich insbe-  
sondere dadurch aus, dass die organischen Seitenketten, die  
10 am Siliziumatom gebunden sind, eine gewisse Funktionalität  
aufweisen und in einem besonderen Verhältnis zueinander auf-  
treten.

So wurde ein Polymer aus einem Fluoralkyltriethoxysilan und  
15 einem Octyltriethoxysilan hergestellt, welches in geeigneten  
organischen Lösungsmitteln (z.B. Reinigungsbenzin, Ethylace-  
tat, Ester, Ketone, etc.) löslich ist und sich durch ganz  
besondere Reinigungskraft auszeichnet. Dies kann insbesonde-  
re dann festgestellt werden, wenn man dieses Tensid in Rei-  
20 nigungsbenzin löst, welches in der Druckereiindustrie einge-  
setzt wird. Zum Auflösen des Polymers können gegebenenfalls  
auch geeignete Co-Lösungsmittel verwendet werden (z.B. Ethy-  
lacetat mit Reinigungsbenzin). Bringt man nun das mit dem  
Tensid versetzte Reinigungsbenzin auf verschmutzte Metall-  
25 teile auf und lässt es einige Zeit einwirken, so kann man  
beobachten, dass der vorher unlösliche Schmutz (z.B. Farbre-  
ste) und andere organische und anorganische Verunreinigungen  
schon nach kurzer Zeit (ca. 2 h) unterwandert ist und leicht  
abgereinigt werden kann. Dieser Effekt wird auch schon bei  
30 sehr geringen Zusätzen von deutlich kleiner 1% Wirkstoffge-

halt (z.B. < 200 ppm) beobachtet. Darüber hinaus stellt man nach der Abreinigung der behandelten Fläche fest, dass die Metalloberfläche nachhaltig wasser- und schmutzabweisend imprägniert wurde.

5

Besonders effizient gestaltet sich die Reinigung, wenn sichergestellt ist, daß das Reinigungsmittel mit leichtflüchtigem Lösungsmittel länger auf die verschmutzte Oberfläche einwirkt, indem ein mit dem Reinigungsmittel getränktes, saugfähiges Material wie Fasertücher, Vlies, Schwämme oder dergl. auf die Oberfläche aufgebracht werden, und insbesondere die Oberfläche damit umwickelt wird.

Weshalb der besondere Zusatz seine beobachteten Wirkungen entfaltet, ist gleichfalls noch nicht vollständig verstanden. Bezüglich seines Wirkungsmechanismus wird derzeit auch davon ausgegangen, dass sich sogenannte blockamphiphile Polymere bilden, in denen Domänen vorliegen, in denen sich einzelne Bestandteile des Polymers anreichern. Im Falle des Fluoralkyltriethoxysilan-Octyltriethoxysilan-Polymers würde das bedeuten, dass sich das Polymere in fluorreiche und fluorarme Bereiche separiert. Dadurch entsteht eine tensidähnliche Struktur, was den Reinigungseffekt erklären würde. Darüber hinaus kann das beschriebene Polymer auch als Imprägnierungsmittel wirken, da durch die langkettigen Reste eine vollständige dreidimensionale Vernetzung sterisch gehindert ist. In dem Polymer sind also noch freie SiOH- bzw. SiOR-Gruppen vorhanden, die mit der Metalloberfläche oder anderen Oberflächen wechselwirken können. Nach der Abreinigung des Schmutzes hat somit das Tensid Zugang zu Oberflächenmetall-

30

hydroxidgruppen und kann teilweise sehr feste (kovalente) Bindungen ausbilden. Durch diesen Wirkmechanismus wird eine spätere Reinigung erheblich erleichtert. Das Polymer muss, damit es seine Kriechfähigkeit erhält, eine geringe, ölige Viskosität aufweisen. Das Lösungsmittel, z. B. Benzin, unterstützt das Unterwandern und Lösen des Schmutzes und ist idealerweise so zusammengesetzt, dass es die Kriecheigenschaften des Tensids fördert.

10 Neben dem beschriebenen und ausgiebig untersuchten Co-Polymer aus Fluoralkyl- und Octylsilan ist es auch denkbar, dass andere Co-Polymere, die aus hydrophilen, hydrophoben (Alkyl, Cycloalkyl) und -oleophoben (fluorhaltigen) Resten zusammengesetzt sind, eine vergleichbare tensidische Wirkung besitzen, z.B. hydrophob-oleophob, hydrophil-oleophil, hydrophil-oleophob. Es ist auch denkbar, dass ein hydrophob-oleophob-oleophil gemischtes niedermolekulares Polymer eine besondere Wirkung hat.

20 Allgemein können als hydrophile Silane Alkyl-, Cycloalkyl-, und Arylsilane zur Anwendung kommen, die bevorzugterweise mit weiteren funktionellen Gruppen (Halogen, Amin, Alkohol, Epoxy, Mercapto, Sulfonyl, quartäres Ammonium, Phosphonium, und dgl.) substituiert sein können. Auch Glycidoxypropyl-  
25 (auch ringgeöffnet zum Dialkohol) sowie Aminopropyl- und Polyether-modifizierte Silane können verwendet werden.

Als hydrophob-oleophile Silane kommen ebenfalls Alkyl-, Cycloalkyl-, und Aryl-Silane in Frage. Auch diese Silane können ggf. mit weiteren funktionellen Gruppe, wie z.B. Halo-

30

gen, Amin, Alkohol, Epoxy, Mercapto, Sulfonyl, quartäres Ammonium, Phosphonium, und dgl., substituiert sein. Bevorzugt sind Octyl-, Methyl-, Dimethyl-, Propyl-, und Trimethyl-Silane.

5

Als hydrophob-oleophobe Silane, d.h., fluorierte Silane, sind allgemein (teil-)fluorierte Alkyle, Cycloalkyl, Aryl, ggf. mit Heteroatomen in der Kette (N, O, S, ...) oder in einer Seitenkette, verwendbar. Zwischen dem Fluoralkyl und dem Si-atom sollte ein Abstand von mindestens zwei C-Atomen bestehen. Bevorzugte Gruppen sind hier Trifluorpropyl-, Tridecafluorooctyl-, Trifluorpropyl-methyl- und Tridecafluorocetyl-methyl.

15 Als hydrolysierbare Abgangsgruppen kommen Halogen, Alkoxy, (bevorzugt Ethoxy, Methoxy), Acyloxy, -OH und Oxime in Betracht.

Bevorzugt wird ein gleiches Stoffmengenverhältnis (50:50) der beiden Silane. Allgemein ist jedes Verhältnis, das im gegebenen Lösungsmittel zu einer erwünschten Kriech- und Tensidwirkung gegen den zu beseitigenden Schmutz führt, anwendbar.

25 Vorstehende Silane sind hiermit zur Verwendung als Monomere wie auch für Oligomere/Polymere offenbart.

Ebenfalls anwendbar ist eine Mischung von verschiedenen Tensiden mit unterschiedlichen Hydrophilic-lipophilic balance-  
30 Werten (HLB).



Anwendung können solche Tenside in Verbindung mit geeigneten Lösungsmitteln und Co-Lösungsmitteln z.B. als Kaltreiniger für die Motorreinigung oder insbesondere die Reinigung von Druckmaschinenteilen, als Elektronikreiniger bzw. allgemein als Reiniger für schmutz- und ölbelastete Bereiche finden. Das Lösungsmittel kann dabei entweder leicht flüchtig sein, damit eine schnelle Abreinigung gewährleistet wird, oder besonders schwer flüchtig, damit der Wirkstoff lange Zeit hat, Schmutz zu unterwandern.

Die Herstellung der beschriebenen Polymere/Oligomere erfolgt in der Regel nach dem Sol-Gel Prozess. Dabei werden die Alkoxide der entsprechenden Silane mittels Hydrolyse und Polykondensation zu geeigneten Polymeren/Oligomeren verarbeitet. Der dabei entstehende Alkohol kann entweder als Lösungsmittel oder Co-Lösungsmittel dienen bzw. wird, wenn er nachteilig ist, entfernt. Anschließend können die Polymere in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch aufgenommen werden. Dazu kann es vorteilhaft sein, geeignete organische oder anorganische Hilfstoffe oder Stabilisatoren zuzusetzen, um die Löslichkeit/Dispergierfähigkeit der Polymere/Oligomere zu bewirken bzw. zu verbessern.

Solche Stabilisatoren können bspw. quartäre Ammoniumverbindungen, wie Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH), Phosphoniumverbindungen, anorganische Salze/Hydroxide (NaOH, AlCl<sub>3</sub>, etc.), sowie Betaine sein.

30

Auch Tenside (anionisch, kationisch, nichtionisch), Farb- und Duftstoffe, Säuren, wie bspw. Glycolsäure, Zitronensäure oder Essigsäure), Basen (Ammoniak, Amine, Ethanolamine), und Komplexbildner, um den Schmutz bzw. die Metallionen in  
5 Lösung zu halten (z.B. Ethylendiamintetraessigsäure, EDTA) können zugesetzt werden.

Eine weitere, besonders bevorzugte Variante der Herstellung der beschriebenen Polymere/Oligomere ist der sogenannte was-  
10 serfreie Sol-Gel-Prozess, bei dem man wasserfreie Carbonsäuren zu den Silanen gibt und ein Ester als Lösungsmittel entsteht. Im Falle des bereits mehrfach erwähnten Co-Polymers aus Fluoralkylsilan und Octylsilan wurde z. B. wasserfreie  
15 Essigsäure zur Reaktion eingesetzt. Der entstehende Essigsäureethylester stellt ein hervorragendes Lösungsmittel für das entstehende Polymer/Oligomer dar und vermittelt die Löslichkeit des Polymers/Oligomers in geeigneten Reinigungsmitteln, wie z. B. Benzinfraktionen. Eine andere Herstellungsart umfasst auch die Polymer/Oligomer-Herstellung aus den  
20 Chlorsilanen in einem geeigneten inerten Lösungsmittel, z. B. direkt in Benzin, wobei definierte Wassermengen (z.B. durch Durchleiten von wasserhaltiger Luft) zugegeben werden, um unter Abspaltung von Salzsäure eine Polymerisation zu ermöglichen. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass  
25 die abgespaltene Salzsäure korrosiv wirkt und bei einigen Anwendungen daher nicht eingesetzt werden kann, bzw. eine Entfernung/Neutralisation notwendig macht.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung:

## Beispiel 1:

25,5 g Fluoralkyltriethoxysilan (Fa. Degussa-Hüls) werden mit 13,6 g Octyltriethoxysilan gemischt. Parallel dazu werden in einem separaten Gefäß 883 g Eisessig und 0,026 g konzentrierte Salzsäure gemischt.

Beide Mischungen werden unter Rühren vereinigt und 20 Tage bei Raumtemperatur gealtert.

10

50 g des Ansatzes werden in 950 g Benzin (Siedepunktsfraktion 50-80 °C) gelöst.

Eine fettverschmutzte Stahloberfläche wird zuerst mit reinem Benzin grob vorgereinigt und anschließend mit dem modifizierten Benzin und einem fusselfreien Lappen intensiv von Schmutz befreit. Nach erfolgter Reinigung wird die Oberfläche mit einem trockenen, fusselfreien Tuch nachgerieben. Es resultiert eine wasser- und schmutzabweisende Oberfläche.

20

## Beispiel 2:

25,5 g Fluoralkyltriethoxysilan (von Sivento) werden mit 13,8 g Octyltriethoxysilan gemischt. In diese Mischung werden nacheinander 15 g Isopropanol, 2,5 g Wasser und 0,03 g konzentrierte Salzsäure gegeben. Nach 6 h und 12 h Rühren werden erneut 2,5 g Wasser zudosiert. Nach 24 h Rühren wird durch Zugabe von 50 g Wasser eine Phasentrennung bewirkt. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß ein solches

30

Vorgehen zur Abtrennung eines hochfluorierten Silan-  
Produktes bzw. das so erhaltene Produkt schon für sich ge-  
nommen als wesentlich und bedeutsam aufgefaßt wird, unabhän-  
gig vom weiteren Vorgehen und/oder der weiteren Verwendung  
5 der abgetrennten Substanzen. Die Verfolgung eines hierauf  
separat gerichteten Patentbegehrens bleibt daher explizit  
vorbehalten.

Die Silan-Phase wird abgetrennt, in 50 g Essigsäureethyles-  
10 ter aufgenommen und mit 190 g Benzin (Siedepunktsfraktion  
50-80 °C) vermischt.

Eine fettverschmutzte Stahloberfläche wird zuerst mit reinem  
Benzin grob vorgereinigt und anschließend mit dem modi-  
15 fizierten Benzin und einem fusselfreien Lappen intensiv von  
Schmutz befreit. Nach erfolgter Reinigung wird die Ober-  
fläche mit einem trockenen, fusselfreien Tuch nachgerieben.  
Es resultiert eine wasser- und schmutzabweisende Oberfläche.

20

### Beispiel 3:

Die Mischung wird wie in Beispiel 1 hergestellt und mit 2 %  
Aerosil R972 versetzt. Aufgrund der Schleifwirkung des zuge-  
25 setzten Pulvers ist die Reinigungswirkung dieser Mischung  
besser als die im Beispiel 1.

Alternativ können auch als Abrasivmittel 2% hydrophob silan-  
isierte Neuburger Kieselerde dispergiert werden.

30

Um nun besonders stark verschmutzte Anordnungen bzw. mit besonders hartnäckigem Schmutz behaftete und/oder durch diesen in Funktion, Haltbarkeit und/oder Erscheinung usw. beeinträchtigte Gegenstände besser mit den erfindungsgemäßen Mitteln reinigen zu können, betrifft die vorliegende Erfindung  
5 weiter ein Verfahren zur Auftragung einer Reinigungsflüssigkeit im allgemeinen und eines oben beschriebenen Reinigungsfluids im speziellen.

10 Hierzu ist anzumerken, daß die Reinigung von Gegenständen, z.B. von Druckwalzen und dergleichen, ein massives Problem ist. Es ist daher vorgeschlagen worden, Oberflächen mit Substanzen zu versehen, die den Oberflächen Leichtreinigungseigenschaften vermitteln. Ein Problem ist dann, bei ver-  
15 schmutzten Gegenständen eine Reinigung vor Auftragung zu bewirken beziehungsweise die Leichtreinigungssubstanzen überhaupt an die zu beschichtende Oberfläche zu bringen.

Ein weiterer wesentliche Aspekt der vorliegenden Erfindung  
20 sieht somit vor, daß ein Reinigungsfluid einerseits eine Substanz enthält, die der Oberfläche Leichtreinigungseigenschaften vermittelt und daß dieses andererseits in einem Verunreinigungen unterwandernden Trägermedium beziehungsweise -fluid enthalten ist.

25 Bei einem derartigen Reinigungsfluid werden Verunreinigungen zunächst unterwandert und dann durch einen Teil der perfluorierten Substanzen ummantelt, wobei zugleich auch die Oberfläche durch die hochfluorierte Verbindung bedeckt wird.  
30 Wenn das das Trägerfluid verdampft, verdunstet, oder auf an-

dere Weise entfernt wird, können sich die gegebenenfalls wiederablagernden Verunreinigungen nicht mehr fest mit dem Untergrund verbinden.

- 5 Eine bevorzugte hochfluorierte Verbindung wird durch silan-  
haltige Leichtreinigungskomponenten realisiert, die in Mono-  
mer-, Oligomer- oder Polymerform vorliegen können. Bevorzugt  
ist es, wenn diese Verbindung so gewählt wird, daß eine zwar  
geringe, aber dennoch stattfindende Vernetzung erfolgen  
10 kann. Ohne derartige Vernetzung ist die Ummantelung der Ver-  
unreinigungen und das Anhaften der hochfluorierten Verbin-  
dung auf dem Untergrund beeinträchtigt. Bei zu schneller  
und/oder starker Vernetzung erfolgt eine Vernetzung über den  
Verunreinigungen, bevor diese aufgeweicht und/oder abgelöst  
15 werden. Anstelle einer Ummantelung kann, insbesondere bei  
nichtrunden Gegenständen eine Teilabdeckung vorgenommen wer-  
den. Es sind bevorzugt die vorerwähnten Reinigungsmittel  
verwendbar.
- 20 Bevorzugt ist es, wenn das Reinigungsfluid nicht mechanisch  
aufgerieben wird, sondern mit Einwirkzeiten von z.B. insbe-  
sondere 30 bis 45 Minuten in einem saugfähigen Material um  
den Gegenstand herum bzw. auf diesem angeordnet wird. Danach  
sind die Verunreinigungen weitgehend aufgeweicht und/oder  
25 unterkrochden und/oder abgehoben und ummantelt und der Ge-  
genstand kann als zumindest sehr weitgehend gereinigt nach  
einfachem Abwischen der weiteren Verwendung zugeführt wer-  
den.

Dieser Teil der Erfindung wird im folgenden nur beispielsweise ohne Bezugnahme auf eine Zeichnung beschrieben.

In einer bevorzugten Variante wird eine hochfluorierte Verbindung auf Silanbasis in Waschbenzin aufgenommen. Die Silanverbindung ist so gewählt, daß sie mit den zu entfernenden Verunreinigungen, vorliegend Flexodruckfarben, auch nach deren Verhärtung und Ablagerung gut reagieren kann. Geeignete Substanzen sind vorstehend beschrieben.

10

Dann wird eine Druckwalze mit Papiertüchern umwickelt und die Papiertücher werden mit dem Reinigungsfluid getränkt. Die getränkten Tücher werden für 30 bis 45 Minuten um die Druckwalze belassen. Dann werden sie unter abreibender Bewegung von der Druckwalze entfernt.

15

Das Resultat ist eine gründlich gereinigte Druckwalze.

Wird die Behandlung mehrfach in zeitlichen Abständen, zwischen denen eine Benutzung erfolgen kann, wiederholt, so verbessert sich die Reinigungswirkung. Es sei erwähnt, daß ein derartiges Vorgehen auch für Druckstöcke, -platten und dergl. möglich ist.

20

Eine derart gut zu reinigende Druckwalze kann weiter auf besondere Weise erfindungsgemäß zu gestalten sein. Die vorliegende Erfindung befasst sich dazu weiter mit Gegenständen und deren Oberflächen. Es ist nämlich häufig wünschenswert, einen Gegenstand mit einer hydrophilen oder, allgemeiner, fluidphilen bzw. flüssigkeitsliebenden Oberfläche vorzusehen. Dies ist etwa der Fall, wenn das Fluid von einem ersten zu einem zweiten Ort auf der Oberfläche transferiert werden soll.

30

Ein typischer Fall ist hierbei in Druckmaschinen realisiert, wo Farbe übertragen werden muss.

Es ist vorgeschlagen worden, auf den Oberflächen solcher transferierenden Gegenstände mit aufgeflamnten, aufgesputterten oder ähnlich aufgetragenen Schichten zu versehen, etwa aus  $\text{CrO}_2$ . Bei diesen ergibt sich die Hydrophilie, soweit die Mechanismen verstanden sind, aus der Strukturierung der Oberfläche.

10 Es können dabei beispielsweise in Rasterelektronenaufnahmen fladenförmig wirkende Bereiche entstehen. Die groben Umrisse der Fladen selbst bestimmen dabei eine Mikrostruktur, die aber in den Bereichen, wo zwei oder mehrere Fladen übereinander zu liegen kommen, feiner substrukturiert sind, also feine Substrukturporen aufweisen, an denen die Fladen  
15 nicht dicht gepackt sind. Die Hydrophilie wird nun der schwammartigen und/oder porenartigen, jedenfalls aber strukturierten Oberfläche insofern zugeschrieben, als vermutet wird, dass in die Poren Fluid eindringt und damit die Fluidaufnahmefähigkeit erhöht wird.

20 Problematisch ist aber, etwa im Druckmaschinenbereich, dass nicht reines Lösungsmittel und/oder reines Fluid aufgetragen wird, das vollständig abgelöst werden kann, sondern oftmals Pigmente und dergleichen vorhanden sind. Diese setzen sich dann in oder vor die Poren und führen sowohl zu einer schlechter werdenden Fluidphilie als auch zur Verschmutzung insgesamt.  
25

Vorgeschlagen wird daher weiter ein Gegenstand mit einer Oberfläche, welche zur Erhöhung ihrer Fluidtrage- und/oder -aufnahme- und/oder -transferfähigkeit mikrokonstruiert vergrößert ist, dadurch  
30 gekennzeichnet, dass die Mikrostruktur Substrukturen aufweist und eine Substruktur-Versiegelung vorgesehen ist.

Grundlegend ist somit die per se paradox erscheinende Erkenntnis, dass, obwohl die Strukturierung vorgenommen wurde, um die Fluidtrage- und/oder  
35 -aufnahme- und/oder -transferfähigkeit mikrostrukturiert zu vergrößern, die Fluidmenge bei wiederholtem Transfer durch Versiegeln erhöht werden



kann. Erreicht werden dabei trotzdem Vorteile, indem eine Substruktur-Versiegelung erzielt wird. Es wurde erkannt, dass zwar so kleine Kapillaröffnungen womöglich verschlossen werden, dass aber bei geeigneter Ausbildung der Versiegelung dennoch im Eingangsbereich der Kapillare genug Fluid an der gegebenenfalls und im Idealfall nur sehr kleine und kleinste Poren versiegelnden Versiegelung fixiert werden kann, wobei die kleinen und kleinsten Poren insbesondere einen Faktor zwei, insbesondere einen Faktor 5, insbesondere bevorzugt eine Größenordnung kleiner als die Makrostrukturierung sein kann, welche allerdings ihrerseits mit versiegelt sein kann.

Die Mikrostruktur muss nicht periodisch, sondern kann stochastisch und/oder quasistochastisch ausgebildet sein. Insbesondere kann zunächst eine nichtglatte Oberfläche vorgesehen sein, insbesondere mit einer Grundstruktur höherer Amplitude und geringeren räumlichen Frequenz, auf welcher eine Feinstruktur mit geringerer Amplitude und höherer räumlicher Frequenz aufgebaut ist und/oder wird.

Es ist möglich und bevorzugt, wenn die Mikrostruktur durch Bereiche flach und/oder fladenförmig übereinander liegenden Materials gebildet ist. Dies kann erzielt werden, wenn die Mikrostruktur durch bei der Herstellung auf die Oberfläche prallendes Material gebildet ist. Die Mikrostruktur kann dabei durch Aufspritzen und/oder Aufflammen von Material gebildet sein, insbesondere durch ein Metalloxid, insbesondere  $\text{CrO}_2$ .

Die Substruktur-Versiegelung kann oleophobe Eigenschaften aufweisen und/oder vollkommen oleophob sein. Zugleich kann die Versiegelung hydrophil sein und/oder hydrophob. Erstaunlich ist hierbei, dass insbesondere eine hydrophobe Versiegelung einer hydrophilen Struktur dauerhaft bessere Ergebnisse liefern kann als eine unversiegelte Oberfläche.

Es ist auch möglich, die Oberflächenenergie des Gegenstandes anzupassen an das Fluid und benachbarte Gegenstände, von denen oder auf die transferiert wird. Diese Einstellung der Oberflächenenergie kann insbesondere durch eine Beschichtung der beteiligten, etwa im Betrieb aneinander angrenzenden teile erzielt werden. Eine Beschichtungszusammensetzung mit

sehr geringer Oberflächenenergie ist beispielsweise aus der EP 0 587 667 B1 bekannt. Im Hauptanspruch dieses vorveröffentlichten Dokumentes wird eine metallorganische Beschichtungszusammensetzung angegeben, die eine mit im Mittel 5 bis 30 Fluoratomen perfluorierte Gruppe aufweist, welche  
5 an ein oder mehrere aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, die durch mindestens zwei Atome von M getrennt sind. Eine solche Beschichtungszusammensetzung weist eine geringe Oberflächenenergie auf. Werden statt einiger oder aller der Fluoratome z.B. Alkylgruppen eingebaut, steigt die Oberflächenenergie der resultierenden Zusammensetzung respektive  
10 tive der mit der Zusammensetzung behandelten Oberflächen, und zwar um so weiter, je weniger Fluoratome ausgetauscht werden. Die Oberflächenenergien werden typisch zwischen  $10\text{mJ/m}^2$  und  $80\text{mJ/m}^2$  eingestellt, bevorzugt zwischen  $15\text{mJ/m}^2$  und  $70\text{mJ/m}^2$ . Dabei wird bevorzugt darauf geachtet, dass die zur Beschichtung verwendete Zusammensetzung besonders niederviskos  
15 ist, also gut in die Poren fließt und so primär dort wirken kann, wo es erwünscht ist, nämlich im Substrukturbereich.

Die Zusammensetzung wird zudem bevorzugt sehr verdünnt auf die strukturierte Oberfläche aufgetragen. Hintergrund ist, dass die zu versiegelnden Substrukturen, da sie nur gering abrasiv belastet sind, auch nur geringe Schichtdicken benötigen und zugleich die dünnen Schichten die Versiegelung nur feinsten Poren und/oder Substrukturen ermöglichen, dabei nicht aber auch solche Poren, die aufgrund ihrer Größe nicht so leicht durch Pigmentablagerungen oder dergleichen selbst verschmutzen daher  
25 auch keiner Versiegelung bedürfen, da sie dauerhaft zur Fluidphilie des Gegenstandes beitragen.

Die Versiegelung kann mit fluorierten, insbesondere mit mehrfach fluorierten Substanzen erfolgen. Solche können Beschichtungszusammensetzungen sein auf der Basis von Polykondensaten von einer oder mehreren hydrolysierbaren Verbindungen mindestens eines Elements M aus den Hauptgruppen III bis V und den Nebengruppen II bis IV des Periodensystems, wobei zumindest ein Teil dieser Verbindungen neben den hydrolysierbaren Gruppen A auch nichthydrolisierbare kohlenstoffhaltige Gruppen B aufweist  
30 und das Gesamt-Molverhältnis von Gruppen A zu Gruppen B in den zugrunde liegenden monomeren Ausgangsverbindungen 10:1 bis 1:2 beträgt, wobei bei  
35

einem vorgegebenen Anteil der Zusammensetzung Gruppen B Gruppen B' sind, die durchschnittlich 5 bis 30 Fluoratome aufweisen, die an ein oder mehrere aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, die durch mindestens zwei Atome von M getrennt sind, und wobei weiter bei einem zweiten Anteil der Zusammensetzung die Gruppen B solche Gruppen B'' sind, die so gewählt sind, dass sich für diesen eine höhere Oberflächenenergie ergibt, die über 25 mJ/m<sup>2</sup>, insbesondere über 60 mJ/m<sup>2</sup> beträgt. Der untere Wert von 25 mJ/m<sup>2</sup> unterscheidet sich vergleichsweise wenig von dem der hoch fluorierten Zusammensetzungsanteile, was eine feine Einstellung erlaubt, während der zweite höhere Wert ein breiteres Spektrum an Einstellmöglichkeiten schafft. Insbesondere kann die Oberflächenenergie des zweiten Anteils auch noch höher liegen, wie z.B. bei 70 oder 80 mJ/m<sup>2</sup>. Es sei erwähnt, dass bei der Wahl des zweiten Zusammensetzungsanteils vor allem und primär von Bedeutung ist, dass einerseits die erforderliche hohe Oberflächenenergie gegeben ist und sich andererseits in der Mischung mit dem perfluorierten erstem Anteil noch eine hinreichende beständige und damit insbesondere gut auf einem Substrat vernetzende Zusammensetzung ergibt.

20 Es kann vorgesehen sein, dass die Versiegelung insbesondere antistatische Eigenschaften aufweist, was die Pigmententfernung beim Transfer besonders begünstigt und/oder dass die Kratzfestigkeit erhöht ist. Dies kann durch Verwendung geeigneter Nanoteilchen in der Versiegelungszusammensetzung bewirkt sein.

25 Es sei erwähnt, dass in die Versiegelung - insbesondere durch hochfrequente Wirbelströme erwärmbare - Teilchen eingebracht werden können, vorzugsweise Nanoteilchen, die in der Beschichtung verbleiben. Wenn die Teilchen durch die hochfrequente elektromagnetischen Wechselfelde erwärmt werden, erwärmt sich die gesamte Schicht mit. So kann eine Aushärtung der Zusammensetzung erreicht werden, ohne den gesamten Gegenstand aufwärmen zu müssen. Alternativ kann die Beschichtung auch mit einem hinreichend leistungsfähigen und für die Erzielung hinreichend hoher Temperaturen ausgelegten Heissluftgebläse und/oder einer Infrarotlichtquelle erwärmt werden.

30

35

Die Versiegelung kann mit einer Lösung vorgenommen werden, die kein Fluorsilan enthält, was den Vorteil hat, dass eine lokale Micellenbildung in den Poren sicher vermieden wird und die Versiegelung verbessert wird. Statt dessen können erfindungsgemäß Nanoteilchen und aktive Bindephasen  
5 enthalten sein.

Als Versiegelungslösung wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, eine Lösung, die folgende Komponenten enthält: Kieselöl, Kieselsäureester, welche anhydrolisiert oder teilhydrolysiert sind und/oder kondensiert sind  
10 und/oder organisch modifizierte Kieselsäureester, wobei die organische Modifikation durch Gruppen bewirkt wird, die eine Ankopplung des Monomers ermöglichen, welches später aufgebracht wird, um die Oberflächeneigenschaften zu erzielen. Das Anhydrolisieren, Kondensieren usw. der Kieselsäureverbindung hat zur Folge, dass erstens die Poren besser ver-  
15 schlossen werden können und zweitens eine chemisch stabile Verbindung zum Untergrund, beispielsweise Chromdioxid, wie es auf verchromten Oberflächen von Druckmaschinen zu finden ist, erhalten werden kann.

Als Nanoteilchen, die in der Versiegelungslösung gleichfalls enthalten  
20 sein können, können Yttriumsalze oder Nanoteilchen ITO, ATO, FTO oder Metallteilchen in Nanogröße eingesetzt werden. Daneben sind auch andere Nanoteilchen einsetzbar. Der Grund für die Verwendung von Nanoteilchen ist, dass die Bulkkomponente beim trocknen schrumpft, was nach Eindringen in die auszufüllenden Poren neuerliche Risse zur Folge hätte. Die  
25 Nanoteilchen verhindern die Rissbildung beim schrumpfen der Versiegelungslösung, dienen also als Füllmaterial. Dazu ist bevorzugt, wenn sie Durchmesser von z.B. 1/10 der typisch auszufüllenden Poren haben, so dass sie gut in diese eindringen können.

30 Es ist auch möglich, Monomere, insbesondere fluorierende Monomere nicht auf eine zugrundeliegende Versiegelung aufzutragen, sondern direkt auf z.B. in einer Druckmaschine vorhandene Gegenstände, insbesondere Walzen, Rasterwalzen etc. Dabei ist dies möglich, obwohl viele Walzen Metalloberflächen aufweisen. Ursächlich dafür, dass dies möglich ist, ist die  
35 Tatsache, dass Metalloberflächen, soweit es sich nicht um Edelmetalle handelt, regelmäßig oberflächlich oxidiert sind, d.h., Oxide/Hydroxide

und dergleichen aufweisen. Bei kinetischer Aktivierung (Erwärmung) der aufzutragenden Substanz und/oder der zu beschichtenden Oberfläche steht dann genügend Energie zur Verfügung, um eine Kondensation zu bewirken. Bei der Kondensation bilden sich einerseits Bindungen zwischen der Metalloberfläche und dem Monomer aus und andererseits unter den kondensierenden Monomermolekülen, so dass es zu einer zumindest partiellen Vernetzung auf der Oberfläche kommt, was die Beständigkeit der sich bildenden Beschichtung aus dem durch das Monomer erzeugten Schicht erhöht. Bevorzugt ist dabei, dass die Oberfläche zuvor gesäubert wird, insbesondere fettfrei ist, was mit herkömmlichen, fettlösenden Lösungsmitteln und/oder Verfahren erreicht werden kann.

Das Monomer kann aktiviert oder nicht aktiviert verwendet werden. Die Aktivierung erfolgt durch Einbau/Umbau reaktiver Gruppen, was beispielsweise durch Zugabe von Wasser oder dergleichen zum Monomer erfolgen kann. Als Monomer sind hier denkbar Fluorverbindungen, und zwar insbesondere mit folgenden Eigenschaften: An Silicium gebundene perfluorierte Gruppen mit 2C-Atomen Spacer-Abstand, wobei die Verwendung von fluorierten Si-Verbindungen den Vorteil hat, dass sich besonders haltbare Beschichtungen ergeben, und zwar aufgrund des Umstandes, dass sich zwischen Si und dem oberflächlich vorhandenen Metallhydroxid Bindungen ausbilden und über diese eine sehr gute dreidimensionale Vernetzung der Monomere erfolgt. Es ist auch möglich, fluorierte organische Verbindungen zu verwenden, wobei sich allerdings weniger haltbare Verbindungen ergeben, so dass eine häufigere Beschichtung und Erneuerung der Beschichtung erforderlich ist; der Vorteil ist dabei, dass sich die organisch fluorierten Verbindungen ggf. preiswerter herstellen lassen und damit die einzelne Beschichtung kostengünstiger durchzuführen ist, was insgesamt zu einem Kostenvorteil führen kann.

Bei den fluorierten Verbindungen ist es bevorzugt, aliphatische, langkettige, resp. zyklische aliphatische oder aromatische Verbindungen zu verwenden. Es ist bevorzugt,  $\text{CF}_2$ -Gruppen in den Verbindungen zu verwenden, da  $\text{CFH}$ -Gruppen und dergleichen hoch toxisch sind.

Die Erfindung ist auch beim Flexodruck einsetzbar.

Eine antistatische Beschichtung ist insbesondere von Bedeutung, wenn Gummwalzen beschichtet werden, die besonders empfindlich für Papierstaub sind und bei Vorhandensein desselben ein schlechteres Druckbild geben. Die Verwendung einer Beschichtung mit antistatischen Eigenschaften hat jedoch auch positive Effekte an anderen Teilen einer Druckmaschine. Dies gilt in gleichem Maße insbesondere auch für Walzen aus oder mit Keramikmaterial. Es ist weiter möglich, eine elektrostatische Beschichtung insbesondere einer primären Versiegelungsschicht vorzunehmen, d.h., die Beschichtung elektrostatisch aufzusprühen, damit ein besonders gutes Eindringen erfolgt. Dabei verbessert die elektrostatische Beschichtung auch dann die Eigenschaften des Gegenstandes positiv, wenn nur und ausschließlich die Substrukturen versiegelt wurden.

Die erforderlichen elektrostatischen Eigenschaften der Beschichtung können durch Nanoteilchen / -strukturen mit dissoziationsfähigen Gruppen, insbesondere OH-Gruppen, geprägt und erreicht werden, wobei durch die Dissoziation eine Ladungstrennung und Aufladbarkeit resultiert.

Eine poröse Walze kann bevorzugt in angefeuchtetem Zustand beschichtet werden. Die Anfeuchtung kann dabei insbesondere mit dem selben Lösungsmittel erfolgen, wie es für die Beschichtungszusammensetzung verwendet wird. Die Folge der Anfeuchtung ist dann, dass Lösungsmittel in die Kapillaren der porösen Strukturen, etwa überlagerter Materialfladen eindringt. Wenn nun die Beschichtung austrocknet, wird Lösungsmittel von der Beschichtungsoberfläche weg abdampfen. Es lässt sich nicht vermeiden, dass in den Kapillaren der Mikrostruktur Lösungsmittel verbleibt, da die Kapillarkräfte größer als der Dampfdruck des Lösungsmittels sind. Wenn die Beschichtung dann zu Zwecken der Aushärtung oder dergleichen erwärmt wird, steigt der Dampfdruck des in den Kapillaren verbliebenen Lösungsmittels so stark an, dass sich Dampf bildet. Bei herkömmlichen Beschichtungen kann dieser eventuell nicht entweichen, da die oberflächliche Austrocknung dampfdicht ist. Im Gegensatz hierzu ist bei den verwendeten Beschichtungen mit Nanostrukturen und/oder -teilchen innerhalb der Substrukturen eine jedenfalls zum Abdampfen noch ausreichende Porosität gegeben, um Abdampfen der Lösungsmittelrückstände aus den Kapilla-

ren zu ermöglichen, ohne dass die Oberfläche des bereits ausgehärteten oder zumindest angehärteten Beschichtungsmaterials aufplatzt oder die Versiegelung beeinträchtigt ist.

5 Die Erfindung wird nur beispielsweise beschrieben:

Eine mit warziger Chromstruktur versehene Walze einer Druckmaschine wird mit einer Beschichtung gemäß EP 0587 667 B1 beschichtet. Es ergibt sich eine Druck-Walze, die die ersten 14 Betriebstage gar nicht gereinigt  
10 werden muss und anschließend etwa ein halbes Jahr mit einem Öllappen leicht zu säubern ist. Dies wird auf die gute Übertragbarkeit der Farbe aufgrund der veränderten Oberflächenenergie zurückgeführt.

Es sei darauf hingewiesen, dass bei glatten Walzen, also nicht warzig  
15 beschichteten Walzen, der Effekt vergleichsweise schnell verschwindet. So war nach 1700 Druckexemplaren kein Effekt mehr zu bemerken. Bei einer sand- bzw. kugelgestrahlten, aber ansonsten glatten Walze war es möglich, bis zu 11.000 Exemplare bis zum Verschwinden des Effektes zu drucken. Beides ist im Vergleich zu der Chrom-Warzen-Struktur womöglich auf  
20 die sehr hohe Abrasion der Beschichtung bei einer glatten oder nahezu glatten Walze zurückzuführen, ist aber noch nicht vollständig verstanden.

Werden keine noch unbenutzten Walzen beschichtet sondern bereits betrie-  
25 bene, z.B. lange nach einer vorhergehenden Beschichtung, müssen diese gereinigt werden. Diese Reinigung ist per se im Stand der Technik bekannt. Es ist möglich, durch Abstrahlen mit Sand, Backpulver, Kugelstrahlen, Cryostrahlen, Coronastrahlen, Ultraschall usw.. Weiter können die aus dem Flugzeugentlacken bekannten Laserscanner verwendet werden. Für  
30 Rasterwalzen ist aufgrund der feinen Näpfchen-Strukturen auch die Reinigung durch Abstrahlen mit insbesondere in einem zumindest quasigeschlossenen Kreislauf zu führenden Nanopulver möglich. Die gereinigten Walzen können dann beschichtet werden.

35 Es sei erwähnt, dass während vorliegend die Erfindung anhand von Druckmaschinen und zu übertragender Farbe beschrieben wurde, sich entspre-

chende Vorteile seltener erforderlich werdender Reinigung auch bei anderen kontinuierlich und/oder zyklisch arbeitenden Maschinen ergeben, bei welchen gut haftende, schwer entfernbare Materialien übertragen oder übergeben werden sollen. Ein Beispiel hierfür sind PVC-Folien erzeugende  
5 Maschinen, bei denen derzeit auf den durch das Ausgangsfluid geführten Heizwalzen in großem Maße Silikonöle aufgebracht werden müssen, um den Transfer des PVC-Materials zu gewährleisten. Auch hier ist eine erfindungsgemäße Beschichtung vorteilhaft. Weiter ist eine erfindungsgemäße Beschichtung vorteilhaft bei den dort verwendeten Bandsieben usw..

10



## Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur Herstellung eines Tensids mit kombi-  
5 nierter Reinigungs- und Imprägnierungswirkung, enthaltend  
ein langkettiges nichtfluoriertes Silan und ein perflu-  
oriertes Silan, wobei das aus den beiden Silanverbindungen  
durch Hydrolyse und Kondensation zu bildende Oligo-  
mer/Polymer ein linear vernetztes Polysiloxannetzwerk bil-  
10 det, das freie, zur dreidimensionalen Vernetzung befähig-  
ende Reaktionsstellen aufweist.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
dass es sich bei dem nicht fluorierten Silan um ein hydro-  
15 philes oder hydrophobes Silan handelt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
dass es sich bei dem fluorierten Silan um ein oleophobes  
Silan handelt.
- 20 4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass das nicht fluorierte Silan Octyltriethoxysilan ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,  
25 dass das fluorierte Silan ein Fluoralkyltriethoxysilan  
ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
dass das aus den beiden Silanverbindungen zu bildende Oli-

gomer/Polymer in einem organischen Lösungsmittel löslich ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,  
5 dass das Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Estern, Ketonen, Alkanen, Aromaten, Cycloalkanen, Ethern, Alkoholen sowie Mischungen daraus.
8. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, da-  
10 durch gekennzeichnet, dass die Silanverbindungen im gleichen Stoffmengenverhältnis vorliegen.
9. Verfahren zum Reinigen und Imprägnieren von schmutz- und  
ölbelasteten Bereichen, insbesondere Stahloberflächen, ge-  
15 kennzeichnet durch die Schritte
10. Herstellen eines Oligomers/Polymers aus einem langkettigen Silan und einem perfluorierten Silan; und
11. Aufbringen des Oligomers/Polymers auf die zu behandelnde  
20 Oberfläche.
12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer/Polymer vor dem Aufbringen auf die zu behandelnde Oberfläche in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst  
25 wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer/Polymer mittels eines Sol-Gel-Prozesses durch Verarbeitung der Alkoxide der entsprechenden Silane mittels Hydrolyse und Polykondensation  
30

hergestellt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer/Polymer mittels eines wasserfreien Sol-Gel-Prozesses hergestellt wird, bei dem wasserfreie Carbonsäuren zu den Ausgangssilanen gegeben wird.
15. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbonsäure wasserfreie Essigsäure verwendet wird.
16. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Lösung geeignete organische oder anorganische Hilfsstoffe und/oder Stabilisatoren zugesetzt werden.
17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Hilfsstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus quartären Ammoniumverbindungen, Phosphoniumverbindungen, anorganischen Salzen, Hydroxiden und Betainen.
18. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) handelt.
19. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Hilfsstoffen um anionische, kationische oder nichtionische Tenside oder Tensidgemische handelt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Lösung weitere Stoffe wie bspw. Farb- und Duftstoffe, Säuren, Basen oder Komplexbildner

zugesetzt werden.

21. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Oligomers/Polymers im Lösungsmittel kleiner als 1 Vol-% ist.
22. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Reinigung und Imprägnierung von schmutz- und ölbelasteten Bereichen, insbesondere Stahloberflächen.
23. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Kaltreinigung von Motoren und zur Reinigung von Druckmaschinen- und Elektronikteilen.
24. *Reinigungsfluid mit einer hochfluorierten Komponente und einem diese enthaltenden Basisfluid, worin das Basisfluid dann angeordnet ist, Verschmutzungen anzuquellen und/oder an- beziehungsweise abzulösen und die insbesondere langkettige insbesondere perfluorierte Verbindung mit einer funktionellen Gruppe versehen ist, die ein Anhaften der hochfluorierten Komponente an partikuläre Verunreinigungen ermöglicht.*
25. *Reinigungsfluid nach dem vorherigen Anspruch, worin die fluorierte Verbindung ein hochfluoriertes Silan ist.*
26. *Reinigungsfluid, worin die hochfluorierte Verbindung eine Verbindung gemäß der EP 0 587 667 B1 betreffend Beschichtungszusammensetzungen auf der Basis von fluorhaltigen anorganischen Polykondensaten ist.*

27. *Reinigungsfluid nach einem der Ansprüche 22 bis 24, worin das Trägerfluid ein insbesodnere leichtflüchtiges organisches Lösungsmittel ist.*
- 5
28. *Reinigungsfluid, worin das Trägerfluid durch eine Mineralölfraktion dargestellt ist, insbesondere eine leicht flüchtige.*
- 10 29. *Verfahren zur Reinigung von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstand mit einem saugfähigen Material umwickelt wird und/oder ein solches auf dem Gegenstand aufgebracht wird, wobei dieses geeignet ist, ein langsames Abdampfen von Lösungsmitteln zu gewährleisten, das saugfähige Material mit Reinigungsfluid insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche vor ode nach dem Auflegen oder Umwickeln getränkt wird, das saugfähige Material um den zu reinigenden Gegenstand für wenigstens 3, bevorzugt wenigstens 30, insbesondere bevorzugt 45 Minuten belassen wird und dann vom Gegenstand entfernt wird.*
- 15
30. *Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstand mit dem getränkten saugfähigen Material nach der vorgegebenen Einwirkzeit abgerieben wird.*
- 20
31. *Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als saugfähiges Material faserförmiges saugfähiges Material, insbesondere zellulosehaltige Tücher gewählt werden.*
- 30

32. Gegenstand mit einer Oberfläche, welche zur Erhöhung ihrer Fluidtrage- und/oder -aufnahmefähigkeit mikrostrukturiert vergrößert ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrostruktur Substrukturen aufweist und eine Substruktur-Versiegelung vorgesehen ist.
33. Gegenstand nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrukturen um wenigstens den Faktor fünf kleiner sind als die Mikrostrukturen.
34. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Gegenstands-Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrostruktur stochastisch und/oder quasistochastisch ausgebildet ist.
35. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Gegenstands-Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst eine nichtglatte Oberfläche vorgesehen wird, insbesondere mit einer Grundstruktur höherer Amplitude und geringeren räumlichen Frequenz, auf welcher eine Feinstruktur mit geringerer Amplitude und höherer räumlicher Frequenz aufgebaut ist und/oder wird.
36. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Gegenstands-Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrostruktur durch Bereiche flach und/oder fladenförmig übereinander liegenden Materials gebildet ist.
37. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Gegenstands-Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrostruktur durch bei der Herstellung auf die Oberfläche prallendes Material gebildet ist.
38. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Gegenstands-Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrostruktur durch Aufspritzen und/oder Aufflammen von Material gebildet ist.
39. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Gegenstands-Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrostruktur durch ein Metalloxid, insbesondere  $\text{CrO}_2$ , gebildet ist.

40. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Gegenstands-Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Substruktur-Versiegelung eine oleo-  
phobe Versiegelung darstellt.
- 5
41. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Gegenstands-Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Substruktur-Versiegelung eine hydro-  
phile Versiegelung darstellt.
- 10
42. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Gegenstands-Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Substruktur-Versiegelung eine hydro-  
phobe Versiegelung darstellt.
- 15
43. Anordnung mit wenigstens einem Gegenstand nach einem der vorherge-  
henden Gegenstands-Ansprüche und einem Fluidtransfermittel zur Über-  
gabe von Fluid auf den und/oder zur Übernahme von Fluid von dem Ge-  
genstand, wobei das Fluidtransfermittel eine vorgegebene Oberfläche-  
nenergie bezüglich des zu transferierenden Fluids aufweist, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Substruktur-Versiegelung eine den gewünsch-  
ten Fluidtransfer begünstigende Oberflächenenergie aufweist.
- 20
44. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Gegenstands-Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrukturen mit fluorierten Sub-  
stanzen versiegelt sind.
- 25
45. Gegenstand nach dem vorhergehenden Gegenstands-Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrukturen mit mehrfach fluorierten Sub-  
stanzen versiegelt sind.
- 30
46. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Gegenstands-Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die versiegelnden Substanzen antistati-  
sche Eigenschaften aufweisen.
- 35
47. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Gegenstands-Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die versiegelnden Substanzen die Kratz-  
festigkeit erhöhen.

48. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Gegenstands-Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dieser Teil einer Druckmaschine, insbesondere einer Walze, insbesondere einer Rasterwalze, verkörpert.
- 5
49. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Gegenstands-Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Versiegelung hochtemperaturbeständig ist, insbesondere bis über 60°C, bevorzugt über 80°C beständig ist.
- 10 50. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Gegenstands-Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Versiegelung thermisch ausgehärtet ist.