



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH 709 779 A2**

(19)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(51) Int. Cl.: **C09D 183/16** (2006.01)
C08G 77/62 (2006.01)
C23C 18/02 (2006.01)
A47J 27/00 (2006.01)

(12) **PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 00855/14

(71) Anmelder:
Kuhn Rikon AG
8486 Rikon im Tösstal (CH)
Industrielack AG, Hämmerli 1
8855 Wangen (CH)
KASAG LANGNAU AG, Hohgantweg
3550 Langnau im Emmental (CH)
Singer International Maschinenbau GmbH,
Karlsdorfer Strasse 56
88069 Tett nang (DE)

(22) Anmeldedatum: 04.06.2014

(72) Erfinder:
Dirk Penner, 8048 Zürich (CH)
Steven Müller, 8180 Bülach (CH)

(43) Anmeldung veröffentlicht: 15.12.2015

(74) Vertreter:
Isler & Pedrazzini AG, Postfach 1772
8027 Zürich (CH)

(54) **Lackdispersion für die Herstellung von Antihafschichten auf Oberflächen.**

(57) Lackdispersionen für die Herstellung einer Antihafschicht auf Oberflächen, insbesondere Kochgeschirrrinnenoberflächen, welche mindestens ein Polysilazanharz, mindestens eine Füllmaterialzusammensetzung, mindestens ein Silikonöl, mindestens ein Dispergierhilfsmittel, mindestens ein aprotisches Lösungsmittel, und wahlweise mindestens einen Radikalstarter beinhaltet, dadurch gekennzeichnet, dass das Silikonöl ein oder mehrere hydridterminierte Poly(organo)siloxane umfasst.

Beschreibung**TECHNISCHES GEBIET**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Lackdispersion für die Herstellung von Antihafschichten auf Oberflächen, insbesondere auf Kochgeschirrrinnenoberflächen, ein Verfahren zum Herstellen einer Antihafschicht auf Oberflächen, insbesondere Kochgeschirrrinnenoberflächen, sowie der so erhaltenen, eine Antihafschicht vorweisenden Gegenstände.

STAND DER TECHNIK

[0002] Seit vielen Jahren sind Schichtsysteme mit fluororganischen Bestandteilen in der Technik und in Gütern des Alltagsgebrauches – wie zum Beispiel Pfannen – im Einsatz. Häufig bestehen diese Systeme aus einer Grund- und einer oder mehreren Deckschichten oder aber aus Kompositen, die auf eine Oberfläche aufgetragen werden können. Eines der meistbekannten Schichtsysteme basiert auf den Eigenschaften von Polytetrafluoroethylen (PTFE), in dem die Wasserstoffatome des Polyethylenmoleküls teilweise oder vollständig durch Fluoratome ersetzt wurden.

[0003] Jedoch wird im Zusammenhang mit PTFE-beschichteten Kochgeschirr, insbesondere bei dessen Benützung auf leistungsfähigen ($>260\text{ }^{\circ}\text{C}$) Induktionsherdplatten, die Bildung von gesundheitsgefährdenden Abbaubestandteilen als signifikanter Nachteil von solchen Kochgeschirr angeführt. Ausserdem werden bei der Herstellung solcher Beschichtungen perfluorierte Carbonsäuren wie Perfluorooctansäure, die krebserregende Eigenschaften haben können, als Emulgatoren eingesetzt.

[0004] In den letzten Jahren sind neue Beschichtungssysteme für Kochgeschirr, sog. «Keramikbeschichtungen» auf Basis von Nanokompositmaterialien mit polymerer Matrix oder Siloxanmatrix und keramischen Partikeln für Küchentechnik entwickelt worden. Metallisierungs-, Email-, Keramik-, Glas-, Lack- und Sol-Gel-Technik werden in verschiedenster Zusammensetzung und auch in unterschiedlichem Schichtaufbau kombiniert (Mehrschichtsysteme).

[0005] Anders als bei PTFE-beschichtetem Kochgeschirr können solche keramikbeschichteten Kochgeschirre ohne Degradation der Beschichtung höheren Temperaturen ausgesetzt werden, da insbesondere die darin enthaltene Siloxanmatrix Temperaturen von mehr als 300 $^{\circ}\text{C}$ schadlos übersteht.

[0006] US Patent US 7 727 637 B2 beschreibt eine Sol-Gel-Beschichtung ausgehend von einer Mischung aus Tetraethoxysilan (TEOS) und Methyltriethoxysilan (MTES), welche mit kolloidaler Kieselsäure, asphärischen mineralischen Füllstoffen und FIR-Strahlung emittierenden mineralischen Füllstoffen gemischt und formuliert sind. Der Antihafteffekt wird durch Zugabe von Silikonöl oder Fluorsilanverbindungen erreicht.

[0007] Internationale Patentanmeldung WO 2008/142 327 beschreibt eine Beschichtung mit Matrix welche aus Polyalkoxysilan (TEOS und Methyltrimethoxysilan MTMS) unter (essig-)säurekatalysierter Vernetzung erhalten wird. Die Matrix enthält weiterhin kolloidale Kieselsäure und Al_2O_3 und der Antihafteffekt wird auch hier durch Beimischen von Silikonöl (Phenyl-, Methyl-Phenyl-, Methyl-Silikone) erreicht. Ein Problem solcher Beschichtungen ist das progressive Auswaschen der Silikonöle.

[0008] Internationale Patentanmeldung WO 97/06 220 beschreibt eine Beschichtung auf Basis einer hydroxy- und/oder alkoxyfunktionellen Polysiloxanharzemulsion und kolloidaler Kieselsäure, in welcher Emailfritte, Pigmente und ein Dispersionsmittel wie Natriumphosphonat und einen Katalysator Dibutylzinndilaurat sowie Aminopropyltrisethoxysilan eingearbeitet werden.

[0009] Europäische Patentanmeldung EP 2 177 580 A1 beschreibt die Herstellung einer 1- oder 2-lagigen Antihafbeschichtung, die durch säurekatalysierte Hydrolyse- und Kondensationsreaktion kolloidaler Kieselsäure mit Organoalkoxysilanen erhalten werden kann, in die Hartstoffpartikel wie SiC und eventuell hydroxyterminierte Silikone in geringer Konzentration eingearbeitet werden können. In diesem Fall wird durch die Zumischung von Silikonöl der Antihafteffekt erreicht. Dabei ist aber die Unbeständigkeit des Antihafteffekts wegen des Auslaugens der Silikonöle im Alltagsgebrauch (Speisenzubereitung und Reinigen) ein bekanntes Problem.

[0010] Internationale Patentanmeldungen WO 2007/028 511 A2 und WO 2008/138 610 A1 offenbaren flüssige Lacksysteme für Kraftfahrzeuge oder Felgen, in denen Pigmente und Füllstoffe wie zum Beispiel Kieselsäurepartikel zusammen mit Polysilazan verwendet werden. Die Lackzusammensetzungen können durch Hitzeeinwirkung bei Temperaturen unterhalb von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet werden, wobei sich eine leicht zu reinigende und kratzfeste Beschichtung ausbildet.

[0011] US Patent US 5 405 655 offenbart ein Verfahren zum Herstellen von hitzebeständigen Beschichtungen für metallische Substrate, in denen Polysilazane, zusammen mit SiC -Partikel und Kieselsäurepartikel Verwendung finden. Hierzu werden vorsynthetisierte Polysilazane, SiC und Kieselsäurepartikel in einem organischen Lösungsmittel aufgenommen, auf ein metallisches Substrat aufgetragen und anschliessend bei Temperaturen von bis zu $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingebrannt.

[0012] US Patentanmeldung US 2003/0 083 453 offenbart eine silikonhaltige Beschichtungen auf Basis von Polysilazanen oder Polysiloxanen, in denen Kieselsäurepartikel und SiC -Partikel eingebettet sind. Die hitzebeständige Beschichtung wird durch wasservermittelter Vernetzen der in einem organischen Lösungsmittel verdünnten Zusammensetzung bei Raumtemperatur erhalten.

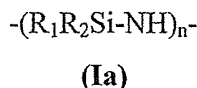
[0013] US Patentanmeldung US 2014/0 011 009 offenbart Zusammensetzungen umfassend ein Polysilazan und gegebenenfalls ein Polydimethylsiloxan in organischen Lösungsmittel, mit welchen die Innenflächen von Guss- oder Spritzformen Auslösungseigenschaften verbessert werden können. Die aufgetragene Zusammensetzung kann durch Trocknung bei Raumtemperatur vernetzt werden.

[0014] Die Kombination aller vorteilhaften Eigenschaften wird von keinem der heute angebotenen Schichtsystemen vollständig erfüllt: Entweder besteht eine Anfälligkeit gegen harte Schläge (Email, Keramik, Glas) oder Abrieb und Kratzer (Lacke/PTFE). Bezüglich Temperaturstabilität besteht ein Kompromiss zwischen hohem Antihafteffekt oder hoher Temperaturstabilität: Letztere wird oft auf Kosten des Antihafteffekts durch Verstärkung mit feinsten keramischen/ultraharter mineralischen Bestandteilen der Hybridbeschichtungen auf Basis der Sol-Gel Chemie erreicht, wobei eine für den Antihafteffekt notwendige niedrige Oberflächenenergie über den Anteil an Fluorsilanen oder Siloxanen erreicht wird. Dabei ist vor allem die Dauerhaftigkeit des Antihafteffekts problematisch.

[0015] Besonders aus diesen Gründen ist erstrebenswert, Lackbeschichtungen, die einen hohen Antihaft-Effekt, ausgesprochene Kratz- und Temperaturstabilität, gute Lebensmittelverträglichkeit, Spülmaschinentauglichkeit, und insbesondere verbesserte Dauerhaftigkeit des Antihafteffekts, bei gleichzeitigem Verzicht auf Fluorverbindungen welche bei Überhitzung toxische Stoffe freisetzen, zu entwickeln

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

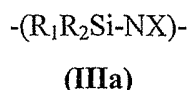
[0016] Die vorliegende Erfindung umfasst neuartige Lackdispersionen für die Herstellung einer Antihaftschicht auf Oberflächen, insbesondere Kochgeschirrrinnenoberflächen, welche mindestens ein Polysilazanharz, welches Einheiten der Formel (I),



wobei R_1 und R_2 gleich oder unterschiedlich sind und unabhängig voneinander für H, Alkyl-, Aryl-, Vinyl- oder (trialkoxysilyl)Alkyl-Rest stehen und n für eine natürliche Zahl zwischen 1 und 100 steht; mindestens eine Füllmaterialzusammensetzung welche mindestens ein erstes, partikelförmiges Füllmaterial mit einer Knoophärte von mindestens 1200, bevorzugt von mehr als 2000 und/oder mindestens ein zweites, partikelförmiges Füllmaterial, ausgesucht aus TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 oder Mischungen davon, umfasst; mindestens ein Silikonöl; wahlweise mindestens ein Dispergierhilfsmittel; und mindestens ein aprotisches Lösungsmittel; und wahlweise mindestens einen Radikalstarter beinhaltet, dadurch gekennzeichnet dass das Silikonöl ein oder mehrere, mindestens eine Si-H Bindung vorweisende, Poly(organo)siloxane umfasst.

[0017] Weiterhin beinhaltet die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Herstellen einer Antihaftschicht auf Oberflächen anhand der eingangs beschriebenen Lackdispersionen, insbesondere auf Kochgeschirrrinnenoberflächen, umfassend die Schritte von Bereitstellen einer Oberfläche, insbesondere Kochgeschirrrinnenoberflächen, wobei die Oberfläche bevorzugt mechanisch oder chemisch aufgeraut ist; Auftragen einer vorbestimmten Menge an Lackdispersion auf der genannten Oberfläche; wahlweise Antrocknen der aufgetragenen Lackdispersion zur Bildung einer handhabungsfesten Lackdispersion, bevorzugt durch mindestens teilweises Abdampfen des aprotischen Lösungsmittels; Einbrennen der Lackdispersion zur Bildung einer Antihaftschicht auf der Oberfläche, bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 250 bis 450 °C während mindestens 30 min., insbesondere bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 250 bis 350 °C während 30 min. bis 240 min.

[0018] Des Weiteren beinhaltet die vorliegende Erfindung ein Gegenstand, insbesondere Kochgeschirr, umfassend eine Oberfläche und eine Antihaftschicht, wobei mindestens ein Teil der Oberfläche mit einer Antihaftschicht beschichtet ist, und wobei die Antihaftschicht mindestens ein vernetztes und funktionalisiertes Polysilazanharz umfasst, wobei das vernetzte Polysilazanharz Einheiten der Formel (Ia) umfasst,



wobei R_1 und R_2 gleich oder unterschiedlich sind und unabhängig voneinander für H, Alkyl-, Aryl-, Vinyl- oder (trialkoxysilyl)Alkyl-Rest stehen und wobei X für einen [poly(organo)siloxanyl]-silyl-Rest steht.

[0019] Weitere Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

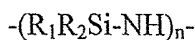
[0020] Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden im Folgenden anhand der Zeichnungen beschrieben, die lediglich zur Erläuterung dienen und nicht einschränkend auszulegen sind. In den Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 zeigt die Oberflächenenergie für die aus den Lackdispersionen nach Beispiel 1, 2 und nach Vergleichsbeispiel 1, 2 erhaltenen Antihaftbeschichtungen (je 2 Proben pro Beispiel) nach verschiedenen langen Hitzebehandlungen

gen bei 350 °C. Jede Probe wurde einmal bei $t = 0$, $t = 1$ 2 Std und $t = 36$ Std. auf Ihre Oberflächenenergie hin getestet.

BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0021] Die vorliegende Erfindung umfasst neuartige Lackdispersionen für die Herstellung einer Antihafschicht auf Oberflächen, insbesondere Kochgeschirrrinnenoberflächen, welche mindestens ein Polysilazanharz, welches Einheiten der Formel (I),



(Ia)

wobei R_1 und R_2 gleich oder unterschiedlich sind und unabhängig voneinander für H, Alkyl-, Aryl-, Vinyl- oder (trialkoxysilyl) Alkyl-Rest stehen und n für eine natürliche Zahl zwischen 1 und 100 steht; mindestens eine Füllmaterialzusammensetzung welche mindestens ein erstes, partikelförmiges Füllmaterial mit einer Knoopphärte von mindestens 1200, bevorzugt von mehr als 2000 und/oder mindestens ein zweites, partikelförmiges Füllmaterial, ausgesucht aus TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 oder Mischungen davon, umfasst; mindestens ein Silikonöl; wahlweise mindestens ein Dispergierhilfsmittel; und mindestens ein aprotisches Lösungsmittel; und wahlweise mindestens einen Radikalstarter beinhaltet, dadurch gekennzeichnet dass das Silikonöl ein oder mehrere, mindestens eine Si-H Bindung vorweisende, Poly(organo)siloxane, umfasst.

[0022] Lackdispersionen sind flüssige Beschichtungsstoffe, die dünn auf Gegenstände aufgetragen werden und durch chemische oder physikalische Vorgänge (zum Beispiel Verdampfen des Lösungsmittels und/oder Vernetzen eines Bindemittels) zu einer durchgehenden, festen Schicht aufgebaut werden können.

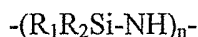
[0023] Antihafschichten sind Beschichtungen welche die Haftung von Substanzen durch die Verringerung der Oberflächenenergie an der beschichteten Oberfläche verhindern oder mindestens verringern. Dies kann zum Beispiel zu einer geringeren Benetzung einer wässrigen Lösung oder aber auch zu chemischer Reaktionsträgheit führen.

[0024] Die Lackdispersionen gemäss der vorliegenden Erfindung eignen sich für die Herstellung einer Antihafschicht auf Oberflächen. Dabei kann es sich bei besagten Oberflächen um Oberflächen aus Metall, Metalllegierungen, insbesondere Aluminium oder Legierungen hiervon, Keramik wie zum Beispiel Steingut, Porzellan, Tonkeramik, technische Keramik, Glaskeramik, Verbundkeramik, Glas oder Kristall, Borosilikatglas, Kunststoffe, Silikonkautschuk, oder Naturstein handeln. Bevorzugt handelt es sich um Metall- oder Metalllegierungsoberflächen.

[0025] Insbesondere eignen sich die Lackdispersionen gemäss der vorliegenden Erfindung für die Herstellung einer Antihafschicht auf Kochgeschirrobflächen, bevorzugt auf Kochgeschirrrinnenoberflächen, bevorzugt auf metallischen Kochgeschirrrinnenoberflächen.

[0026] Der Begriff «Kochgeschirr» entspricht im vorliegenden Fall einem Sammelbegriff für metallische und nicht-metallische Gefässe mit einer Innenoberfläche und einer Aussenoberfläche, die bei der Zubereitung von Speisen auf ihrer Innenoberfläche meist, aber nicht zwingend, auf ihrer Aussenoberfläche einer Hitzequelle ausgesetzt werden. Beispielsweise können dies Kochtöpfe, Sauteusen, Bratpfannen oder Backformen sein.

[0027] Die Lackdispersionen gemäss der vorliegenden Erfindung beinhalten unter anderem mindestens ein Polysilazanharz, welches Einheiten der Formel (Ia) umfasst,



(Ia)

wobei R_1 und R_2 gleich oder verschieden, und unabhängig voneinander für H, Alkyl-, Aryl-, Vinyl- oder (trialkoxysilyl) Alkyl-Rest stehen und n für eine natürliche Zahl zwischen 1 und 100, bevorzugt von 10 bis 60, steht.

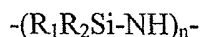
[0028] Die Lackdispersionen gemäss der vorliegenden Erfindung beinhalten das mindestens eine Polysilazanharz, welches Einheiten der Formel (Ia) umfasst in einem Trockengewichtsanteil von 30 bis 75%, bevorzugt von 50 bis 70%, besonders bevorzugt von 55 bis 65%.

[0029] Polysilazane sind polymere Verbindungen, in denen Silicium- und Stickstoffatome in alternierender Anordnung das chemische Grundgerüst bilden.

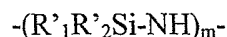
[0030] Der Begriff «Polysilazanharz» bezeichnet Stoffe welche eine Art oder verschiedene Arten von Silazaneinheiten in oligomerer oder polymerer Form umfassen und welche unter Zugabe eines Katalysators und/oder unter Hitzeeinwirkung zu einem vernetzten Polysilazan aushärtbar sind.

[0031] Dabei kann die Vernetzung, abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Polysilazanharzes, auf verschiedenen Reaktionen basieren. Zum einen ist es möglich, dass die N-H und Si-H (falls vorhanden, mindestens R_1 oder R_2 sind H) Gruppen mehrerer, verschiedener Polysilazanketten sich durch Dehydrokupplung unter Bildung einer kovalenten -N-Si- Bindung verbinden, oder dass mehrere Polysilazanmoleküle sich durch Transaminierung miteinander verbinden oder aber dass mehrere, verschiedene Polysilazanketten sich anhand von eventuell vorhandenen Vinylseitenketten (mindestens R_1 oder R_2 sind Vinylreste) radikalisch miteinander verbinden.

[0032] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beinhalten die Lackdispersionen gemäss der vorliegenden Erfindung unter anderem mindestens ein Polysilazanharz, welches Einheiten der Formel (Ia) und (Ib) umfasst,



(Ia)



(Ib)

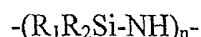
wobei R_1 für Vinyl- und R_2 für einen Methylrest stehen und n für eine natürliche Zahl zwischen 1 bis 100 steht, bevorzugt von 10 bis 60,

wobei R'_1 für H und R'_2 für einen Methylrest stehen und m für

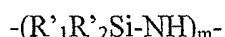
eine natürliche Zahl zwischen 1 bis 100, bevorzugt von 10 bis 60, steht,

wobei n und m für eine natürliche Zahlen sind, deren Summe zwischen 4 und 150 und bevorzugt n und m in einem Verhältnis von 15–25 zu 75–85 stehen.

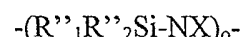
[0033] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beinhalten die Lackdispersionen gemäss der vorliegenden Erfindung unter anderem mindestens ein Polysilazanharz, welches Einheiten der Formel (Ia) (Ib) und (Ic) umfasst,



(Ia)



(Ib)



(Ic)

wobei R_1 für H und R_2 für einen Methylrest stehen und n für eine natürliche Zahl zwischen 1 bis 100, bevorzugt von 10 bis 60, steht,

wobei R'_1 und R'_2 für einen Methylrest stehen und n für eine natürliche Zahl zwischen 1 bis 100, bevorzugt von 10 bis 60, steht,

wobei R''_1 für H oder Methyl- und R''_2 für einen Methylrest stehen, X für einen (trialkoxysilyl)Alkyl-Rest, bevorzugt für (triethoxysilyl)propyl, steht und o für eine natürliche Zahl zwischen 1 bis 100, bevorzugt von 10 bis 60, steht,

wobei die Summe von n , m und o zwischen 4 und 150 und bevorzugt n , m und o in einem Verhältnis von 42–64 zu 19–32 zu 9–36 stehen.

[0034] Bevorzugt haben die in den erfindungsgemässen Lackdispersionen verwendeten Polysilazanharze eine relative Molekülmasse von 500 bis 10000, bevorzugt von 2000 bis 4000.

[0035] Die Lackdispersionen gemäss der vorliegenden Erfindung beinhalten mindestens eine Füllmaterialzusammensetzung. Die Füllmaterialzusammensetzung umfasst bevorzugt mindestens ein erstes, partikelförmiges Füllmaterial mit einer Knoop-Härte von mindestens 1200, bevorzugt von mehr als 2000 und/oder mindestens ein zweites, partikelförmiges Füllmaterial, ausgesucht aus TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 oder Mischungen davon. Weiter bevorzugt umfasst die Füllmaterialzusammensetzung sowohl mindestens ein erstes, partikelförmiges Füllmaterial mit einer Knoop-Härte von mindestens 1200, bevorzugt von mehr als 2000 als auch mindestens ein zweites, partikelförmiges Füllmaterial, ausgesucht aus TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 oder Mischungen davon. Es ist aber auch möglich, die Lackdispersionen gemäss der vorliegenden Erfindung vor allem in anderen Anwendungsbereichen als dem Kochgeschirrbereich mit einer Füllmaterialzusammensetzung, welche nur das zweite, partikelförmige Füllmaterial, ausgesucht aus mindestens TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 oder Mischungen davon umfasst, zu benützen.

[0036] Die mindestens eine Füllmaterialzusammensetzung umfasst also gegebenenfalls mindestens ein erstes, partikelförmiges Füllmaterial mit einer Knoop-Härte von mindestens 1200, bevorzugt von mindestens 2000. Dabei beinhalten die erfindungsgemässen Lackdispersionen das erste, partikelförmige Füllmaterial in einem Trockengewichtsanteil von 1 bis 20%, bevorzugt von 10 bis 20%, falls es in der Füllmaterialzusammensetzung enthalten ist.

[0037] Das erste, partikelförmige Füllmaterial verleiht, besonders bei höherem Füllgrad, den mit den Lackdispersionen der vorliegenden Erfindung beschichteten Oberflächen eine herausragende Abrasions-, Kratz- und Verschleissbeständigkeit, was sich positiv auf die Einsatzmöglichkeiten und die Lebensdauer der beschichteten Oberflächen auswirkt.

[0038] Das mindestens eine erste, partikelförmige Füllmaterial umfasst anorganische Oxide, Carbide, Boride und Nitride, die eine Knoop-Härte von mindestens 1200, bevorzugt mindestens 2000 haben. Bevorzugt werden anorganische Oxide, Nitride, Boride und Carbide von Zirkonium, Tantal, Titan, Wolfram, Bor, Silicium, Aluminium und Beryllium. Besonders bevorzugt sind Siliciumcarbid und Aluminiumoxid. Typische Werte der Knoop-Härte für bevorzugte anorganische Zusammensetzungen sind: Zirkoniumdioxid (1200); Aluminiumnitrid (1225); Berylliumoxid (1300); Zirkoniumnitrid (1510); Zirkoniumborid (1560); Titannitrid (1770); Tantalcarbid (1800); Wolframcarbid (1880); Aluminiumoxid (2025); Zirkoniumcarbid (2150); Titancarbid (2470); Siliciumcarbid (2500); Aluminiumborid (2500); Titanborid (2850).

[0039] Das mindestens eine erste, partikelförmige Füllmaterial hat einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 μm , bevorzugt weniger als 10 μm , bevorzugter weniger als 1 μm . Insbesondere ist die Verwendung von partikelförmigen Siliciumcarbid mit einem mittleren Durchmesser von 0.5 bis 0.75 μm bevorzugt. Die Messung der Durchmesser wurden auf «Laser diffraction particle size analyzer LA-910»-Geräten der Firma HORIBA durchgeführt.

[0040] Das mindestens eine erste, partikelförmige Füllmaterial hat bevorzugt eine nach der BET-Methode gemessene Oberfläche von weniger als 50, bevorzugt 10 bis 20 m^2/g nach ASTM D4567.

[0041] Die mindestens eine Füllmaterialzusammensetzung umfasst also gegebenenfalls mindestens ein zweites, partikelförmiges Füllmaterial, wobei das Füllmaterial aus TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 oder Mischungen davon gewählt ist. Dabei beinhalten die erfindungsgemässen Lackdispersionen das zweite, partikelförmige Füllmaterial in einem Trockengewichtsanteil von 3 bis 10%, bevorzugt von 5 bis 9%, falls es in der Füllmaterialzusammensetzung enthalten ist.

[0042] Das mindestens zweite, partikelförmige Füllmaterial besteht bevorzugt aus SiO_2 , wobei bevorzugt hydrophobe Kieselsäurepartikel zum Einsatz kommen. Dabei kann es sich sowohl um pyrogene als auch kolloidale Kieselsäurepartikel handeln, die vorzugsweise anhand von Alkylketten oder Poly(organo)siloxanketten hydrophobiert wurden. Beispielsweise können die geeigneten hydrophoben Kieselsäurepartikel durch Behandlung der Kieselsäurepartikel mit Dimethyldichlorsilan erhalten werden, was die Kompatibilität der Kieselsäurepartikel mit den restlichen Bestandteilen der Lackdispersion verbessert.

[0043] Durch Variation des Trockengewichtsanteils der hydrophoben, pyrogenen Kieselsäurepartikel innerhalb des oben genannten Bereiches kann die Viskosität der Lackdispersionen auf ein gewünschtes Mass eingestellt werden. Zusätzlich erhöht das mindestens zweite, partikelförmige Füllmaterial die mechanische Belastbarkeit durch Netzbildung innerhalb der aufgrund der vorliegenden Lackdispersion entstehenden Antihafschicht, sowie deren Kratzfestigkeit.

[0044] Das mindestens eine zweite, partikelförmige Füllmaterial hat einen mittleren Durchmesser von weniger als 1000 nm, bevorzugt von 5 bis 100 nm, bevorzugter von 5 bis 50 nm.

[0045] Das mindestens eine zweite, partikelförmige Füllmaterial hat bevorzugt eine nach der BET-Methode gemessene Oberfläche von weniger als mehr als $50 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt von 70 bis $15\,050 \text{ m}^2/\text{g}$ nach ASTM D4567.

[0046] Die Lackdispersionen gemäss der vorliegenden Erfindung beinhalten unter anderem mindestens ein Silikonöl. Dabei beinhalten die Lackdispersionen erfindungsgemäss das mindestens eine Silikonöl in einem Trockengewichtsanteil von 3 bis 9%, bevorzugt von 4 bis 8%.

[0047] Der Begriff «Silikonöl» beschreibt Poly(organo)siloxane oder Mischungen hiervon, welche bei 25°C und 1015 hPa flüssig sind. Dabei kann es sich um lineare oder verzweigte Poly(organo)siloxane handeln.

[0048] Die für die Lackdispersionen der vorliegenden Erfindung geeigneten Silikonöle sind Silikonöle, welche eine Viskosität von 2 bis 15 000 cSt, bevorzugt von 2 bis 1000 cSt, insbesondere bevorzugt von 6 bis 600 cSt, bei 25°C und 1015 hPa vorweisen.

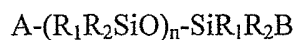
[0049] Die für die Lackdispersionen der vorliegenden Erfindung geeigneten Silikonöle sind Silikonöle, welche ein oder mehrere, mindestens eine Si-H Bindung vorweisende, Poly(organo)siloxane umfassen, wobei bevorzugt Poly(organo)siloxane die mindestens ein terminales Si-Atom mit einer Si-H Bindung vorweisen zum Einsatz kommen.

[0050] Die für die Lackdispersionen der vorliegenden Erfindung geeigneten Silikonöle umfassen im Wesentlichen mehr als 10 Gew.%, bevorzugt mehr als 30 Gew.%, ferner bevorzugt mehr als 50 Gew.%, an einem oder mehreren, mindestens eine Si-H Bindung vorweisenden Poly(organo)siloxanen. Kommerziell erhältliche Silikonöle, welche sich für die vorliegende Erfindung eignen haben enthalten meist mehr als 95 Gew.% an einem oder mehreren, mindestens eine Si-H Bindung vorweisenden Poly(organo)siloxanen.

[0051] Erfindungsgemäss haben die mindestens eine Si-H Bindung vorweisenden Poly(organo)siloxane ein Hydridgehalt von mindestens 0.002 mol%, insbesondere von 0.002 mol% bis 10 mol%, vorzugsweise von 0.01 mol% bis 5 mol%, insbesondere vorzugsweise von 0.01 mol% bis 1 mol%.

[0052] Der Hydridgehalt in mol% eines Poly(organo)siloxans wird wie folgt berechnet:
(Anzahl der an Silizium gebundene Wasserstoffe $\times 100$)/relative Molekülmasse

[0053] Insbesondere für die Lackdispersionen der vorliegenden Erfindung geeignete Silikonöle sind Silikonöle, welche ein oder mehrere hydridterminierte Poly(organo)siloxane gemäss Formel (IIa) umfassen, bevorzugt aus einem oder mehreren hydridterminierten Poly(organo)siloxanen gemäss Formel (IIa) bestehen,:



(IIa)

wobei A für H; und

B für H, einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Aryl-Rest, bevorzugt für einen Methyl oder Ethyl-Rest stehen und R_1 und R_2 gleich oder verschieden, und unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Aryl-Rest, bevorzugt für einen Methyl oder Ethyl-Rest stehen und n eine natürliche Zahl ist.

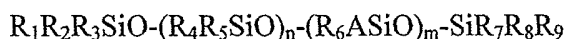
[0054] Weiterhin bevorzugt sind sog. α - ω hydridterminierte Poly(organo)siloxane, also Poly(organo)siloxane gemäss Formel (IIa) in denen A und B für H stehen, wie zum Beispiel α - ω hydridterminiertes Polydialkylsiloxan und insbesondere α - ω hydridterminiertes Polydimethylsiloxan.

[0055] Erfindungsgemäss haben die hydridterminierten Poly(organo)siloxane ein Hydridgehalt von mindestens 0.002 mol%, bevorzugt von 0.002 mol% bis 1 mol%, insbesondere bevorzugt von 0.01 mol% bis 1 mol%.

[0056] Die in den Lackdispersionen der vorliegenden Erfindung geeigneten Silikonöle umfassen im Wesentlichen mehr als 10 Gew.%, bevorzugt mehr als 30 Gew.%, ferner bevorzugt mehr als 50 Gew.%, an einem oder mehreren hydridterminierten Poly(organo)siloxanen gemäss Formel (IIa).

[0057] Die Poly(organo)siloxane gemäss Formel (IIa) weisen eine relative Molekülmasse von weniger als 25 000, bevorzugt von 500 bis 20 000 vor. Insbesondere sind Polydimethylsiloxane mit einer relativen Molekülmasse von 1000 bis 10 000 nützlich.

[0058] Insbesondere auch für die Lackdispersionen der vorliegenden Erfindung geeigneten Silikonöle sind Silikonöle, welche ein oder mehrere Poly(organo)siloxane gemäss Formel (IIb) umfassen, bevorzugt aus einem oder mehreren Poly(organo)siloxanen gemäss Formel (IIb) bestehen (sog. Poly(organo)siloxan-copolymere):



(IIb)

wobei A für H; und

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 gleich oder verschieden, und unabhängig von einander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Aryl-Rest, bevorzugt für einen Methyl oder Ethyl-Rest stehen und n und m unabhängig voneinander eine natürliche Zahl ist.

[0059] Erfindungsgemäss haben die Poly(organo)siloxane gemäss Formel (IIb) ein Hydridgehalt von mindestens 0.002 mol%, bevorzugt von 1 mol% bis 10 mol%, insbesondere bevorzugt von 5 mol% bis 10 mol%.

[0060] Weiterhin bevorzugt sind Poly(organo)siloxane gemäss Formel (IIb) in denen A für H und R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 für einen Methyl oder Ethyl-Rest, insbesondere für einen Methyl-Rest, stehen.

[0061] Die in den Lackdispersionen der vorliegenden Erfindung geeigneten Silikonöle umfassen im Wesentlichen mehr als 10 Gew.%, bevorzugt mehr als 30 Gew.%, ferner bevorzugt 50 Gew.%, an einem oder mehreren Poly(organo)siloxanen gemäss Formel (IIb).

[0062] Die Poly(organo)siloxane gemäss Formel (IIb) weisen eine relative Molekülmasse von weniger als 25000, bevorzugt von 500 bis 20000 vor. Insbesondere sind Methylhydrosiloxan-Dimethylsiloxan-copolymere mit einer relativen Molekülmasse von 1000 bis 10 000 nützlich.

[0063] Es können auch in den für die Lackdispersionen der vorliegenden Erfindung geeigneten Silikonöle Mischungen der oben genannten Poly(organo)siloxanen gemäss Formel (IIa) und (IIb) vorkommen, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis zwischen 1:99 bis 99:1.

[0064] Der Erfindung liegt zugrunde, dass während des nachfolgenden Einbrennens der Lackdispersionen die Si-H Gruppen der in dem Silikonöl enthaltenen Poly(organo)siloxane, im Gegensatz zu Si-OH oder Si-OR gruppenterminierten Poly(organo)siloxanen, mit denen im jeweiligen Polysilazanharz vorhandenen sekundären Amingruppen (Si-NH-Si) durch Dehydrierungskopplung reagieren, wobei Wasserstoffgas freigesetzt und ein vernetztes Polysilazanharz mit Einheiten der Formel (IIIa-IIIId) gebildet wird. Durch die kovalente Bindung der Poly(organo)siloxane des Silikonöls an das Polysilazanharz wird einerseits eine hervorragender Antihafteffekt erzielt und vor allem das progressive Auswaschen des Silikonöls verhindert oder zumindest stark verlangsamt.

[0065] Die Lackdispersionen gemäss der vorliegenden Erfindung beinhalten unter anderem wahlweise mindestens ein Dispergierhilfsmittel, wobei dieses in einem Trockengewichtsanteil von 0.1 bis 1% beinhaltet ist.

[0066] Das Dispergierhilfsmittel erleichtert die Bereitstellung von homogenen Lackdispersionen mit hohen Füllgraden. Als Dispergierhilfsmittel können beispielsweise durch Phosphorsäureester funktionalisierte Polymere oder Copolymere zum Einsatz kommen, hierzu eignen sich besonders Polymere oder Copolymere auf Basis von Comonomeren, welche mindestens eine Carboxylgruppe vorweisen, wie zum Beispiel Copolymere auf Basis von Acrylsäure oder Methacrylsäure, oder auf Basis von Maleinsäure und deren Derivate.

[0067] Die Lackdispersionen gemäss der vorliegenden Erfindung beinhalten unter anderem mindestens ein aprotisches Lösungsmittel. Dabei kann in Lackdispersionen als Lösungsmittel ein wahlweise halogenierter, linearer oder verzweigter, aromatischer oder aliphatischer Kohlenwasserstoff wie etwa Benzol, Toluol, Pentan, Hexan, Heptan, ein Ester wie Methylacetat, n-Butylacetat, tert-Butylacetat, Isobutylacetat, sec-Butylacetat, Ethylacetat, Amylacetat, Pentylacetat, 2-Methyl-Butylacetat, Isoamylacetat, n-Propylacetat, Isopropylacetat, oder Ethylhexylacetat; ein Keton wie Aceton oder Methyl-ethylketon; ein Ether wie Tetrahydrofuran, Dibutylether; Acetatester, Essigester; und Mono- oder Polyalkylenglykoldialkylether (Glymes); oder Mischungen dieser Lösungsmittel, verwendet werden.

[0068] In Sinne der Erfindung sind auch andere Lösungsmittel möglich, soweit diese keine reaktiven Gruppen wie Hydroxyl- oder Amingruppen enthalten welche mit den Bestandteilen und insbesondere mit den Polysilazanharzen der Lackdispersion reagieren können.

[0069] Lösungsmittel im Sinne der Erfindung sind insbesondere Lösungsmittel die über einen Normalsiedepunkt unterhalb von 300 °C verfügen, bevorzugt einen über einen Normalsiedepunkt unterhalb von 250 °C oder zwischen 80 und 250 °C verfügen.

[0070] Der Begriff «Normalsiedepunkt» entspricht der Siedetemperatur bei Normaldruck, also bei 1013,25 hPa.

[0071] Die Lackdispersionen gemäss der vorliegenden Erfindung beinhalten einen vorbestimmten Gewichtsanteil an Lösungsmittel um die Handhabung, und insbesondere die Viskosität der Lackdispersionen zu steuern. Dabei kann die Viskosität durch Einbringen von Lösungsmittel erhöht und durch Verringerung von Lösungsmittel verringert werden. Die Viskosität der Lackdispersionen kann somit in Abhängigkeit der Art des Beschichtungsverfahrens eingestellt werden. Generell weisen die Lackdispersionen der vorliegenden Erfindung eine Viskosität von 5 bis 500 mPa*s vor.

[0072] Die Lackdispersionen gemäss der vorliegenden Erfindung beinhalten wahlweise mindestens einen Radikalstarter. Der Radikalstarter beschleunigt die Vernetzung des Polysilazanharzes, womit eine Verringerung der Trocknungszeitspanne zwischen dem Auftragen und dem Einbrennen der Lackdispersionen erreicht werden kann. Hierbei kann es sich um Radikalstarter handeln, die durch Hitzeeinwirkung oder Strahleneinwirkung aktiviert werden. Durch die Aktivierung des Radikalstarters bildet sich innerhalb kurzer Zeit eine handhabungsfeste Lackdispersionschicht, welche ein Verlaufen («Bleed») der Lackdispersion verhindert und so eine Weiterverarbeitung erlaubt.

[0073] Die Lackdispersionen gemäss der vorliegenden Erfindung beinhalten wahlweise optisch aufwertende Materialien, wie zum Beispiel farbgebende Pigmente, spiegelnde Plättchen wie zum Beispiel Micapartikel.

[0074] Die Lackdispersionen der vorliegenden Erfindung können durch gleichzeitiges oder gestaffeltes Vermischen der Bestandteile in einem geeigneten Mischgerät erstellt werden. Hierzu werden die Bestandteile bevorzugt gestaffelt vermischt, indem man zuerst eine erste Mischung aus Lösungsmittel, Dispergiermittel, Silikonöl, ersten und zweiten Füllmaterial in einem Mischgerät rührt bis eine homogene Dispersion entsteht, und anschliessend in die so erhaltene homogene Dispersion zum Erhalt der endgültigen Lackdispersion das Polysilazan zugibt. Geeignete Mischgeräte sind zum Beispiel Kugelmöhlen.

[0075] Weiterhin beschreibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Herstellen einer Antihafschicht auf Oberflächen, insbesondere Kochgeschirrinnenoberflächen, umfassend die Schritte von Bereitstellen einer Oberfläche, insbesondere Kochgeschirrinnenoberflächen, wobei die Oberfläche bevorzugt mechanisch oder chemisch aufgeraut ist; Auftragen einer vorbestimmten Menge an Lackdispersion auf der genannten Oberfläche zur Bildung einer Lackdispersionsschicht; wahlweise Antrocknen der aufgetragenen der Lackdispersion zur Bildung einer handhabungsfesten Lackdispersionschicht, bevorzugt durch mindestens teilweises Abdampfen des aprotischen Lösungsmittels; Einbrennen der Lackdispersionsschicht zur Bildung einer Antihafschicht auf der Oberfläche, bevorzugt bei einer Temperatur von 250 bis 450 °C während mindestens 30 min., weiter bevorzugt bei einer Temperatur von 250 bis 350 °C während 30 min. bis 240 min.

[0076] Im Verfahren zum Herstellen einer Antihafschicht auf Oberflächen gemäss der vorliegenden Erfindung wird in einem ersten Schritt eine Oberfläche, insbesondere Kochgeschirrinnenoberfläche bereitgestellt, wobei die Oberfläche bevorzugt mechanisch oder chemisch aufgeraut ist.

[0077] Geeignete Verfahren zum Aufräumen der Oberfläche sind zum Beispiel das Bestrahlen mit Hartstoffpartikel wie Sand oder Korundpartikel, Scheuern oder Formstanzen, Ätzen und dergleichen. Wahlweise kann die Adhäsion der Oberfläche zum aufgetragenen Dispersionslack durch eine chemische Behandlung erhöht werden.

[0078] Wahlweise kann in einem zusätzlichen Verfahrensschritt eine haftvermittelnde Basislackschicht aufgetragen werden. Hierzu kann insbesondere eine Lackdispersion gemäss der vorangehenden Beschreibung verwendet werden, wobei diese bevorzugt keine Silikonöle beinhaltet.

[0079] Im Verfahren zum Herstellen einer Antihafschicht auf Oberflächen gemäss der vorliegenden Erfindung wird in einem darauffolgenden Schritt eine vorbestimmte Menge an Lackdispersion gemäss der vorangehenden Beschreibung auf die genannte Oberfläche aufgetragen, welche vorab wahlweise aufgeraut oder mit Basislackschicht behandelt worden ist. Durch das Auftragen der Lackdispersion entsteht eine Lackdispersionsschicht auf der Oberfläche des Gegenstandes.

[0080] Dabei kann die vorbestimmte Menge an Lackdispersion zur Bildung einer Lackdispersionsschicht auf verschiedene, dem Fachmann bekannte Art und Weise aufgetragen werden. Als Beispiel für solche Oberflächenauftragungsverfahren seien maschinelles Lackieren, Tauchlackierung, Rotationsbeschichtung oder Spritzlackieren genannt.

[0081] In einem darauffolgenden Schritt kann die aufgetragene Lackdispersion wahlweise zur Bildung einer handhabungsfesten Lackdispersionsschicht angetrocknet werden. Diese kann bevorzugt durch mindestens teilweises Abdampfen des aprotischen Lösungsmittels bewerkstelligt werden; Dabei wird das Abdampfen entweder durch Erhitzen der Lackdispersion, bevorzugt auf eine Temperatur von 60 bis 100 °C oder durch eine Senkung des Umgebungsdruckes, insbesondere auf weniger als 900 hPa oder von 0.1 hPa bis 900 hPa, erreicht.

[0082] Im Verfahren zum Herstellen einer Antihafschicht auf Oberflächen gemäss der vorliegenden Erfindung wird in einem darauffolgenden Schritt die Lackdispersionsschicht zur Bildung einer Antihafschicht auf der Oberfläche eingebrannt.

[0083] Das Einbrennen erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 250 bis 450 °C während mindestens 30 min., weiter bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 300 bis 400 °C, während 30 min. bis 240 min., und kann in einem geeigneten Autoklaven oder Ofen bewerkstelligt werden.

[0084] Beim Einbrennen sollte ein Anstieg auf eine Temperatur oberhalb von 450 °C möglichst unterbunden werden, da sich die erfindungsgemässe Antihafschicht oberhalb von 450 °C chemisch zersetzt und somit zerstört wird.

[0085] Die vorliegende Erfindung beschreibt einen Gegenstand, umfassend eine Oberfläche und eine Antiliaftschicht, wobei mindestens ein Teil seiner Oberfläche mit der Antihafschicht beschichtet ist, und die Antihafschicht durch das oben beschriebene Einbrennen der erfindungsgemässen Lackdispersionen erhältlich ist.

[0086] Weiterhin beschreibt die vorliegende Erfindung einen Gegenstand, umfassend eine Oberfläche und eine Antihafschicht, wobei mindestens ein Teil der Oberfläche mit der Antihafschicht beschichtet ist, und wobei die Antihafschicht mindestens ein funktionalisiertes und vernetztes Polysilazanharz umfasst, wobei das funktionalisierte und vernetzte Polysilazanharz Einheiten der Formel (IIIa) oder (IIIb) umfasst,



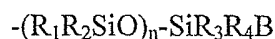
(IIIa)



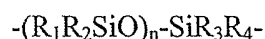
(IIIb)

wobei R_1 und R_2 gleich oder verschieden, und unabhängig voneinander für H, Alkyl-, Aryl-, Vinyl- oder (trialkoxysilyl)Alkyl-Rest stehen und

wobei X entweder für einen [poly(organo)siloxanyl]-silyl-Rest, insbesondere der Formel (Via) in Fall von (IIIa) oder (VIb) im Fall von (IIIb)



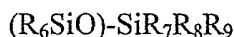
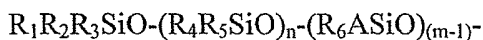
(IVa)



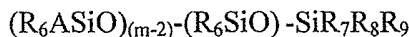
(IVb)

bei dem R_3 und R_4 gleich oder unterschiedlich sind und unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Aryl-Rest, bevorzugt für einen Methyl oder Ethyl-Rest stehen und B für H, einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Aryl-Rest steht, und n für eine natürliche Zahl steht so dass sich eine relative Molekülmasse von weniger als 15 000, bevorzugt von 1000 bis 10 000 ergibt; oder

für einen [poly(organo)siloxanyl]-silyl-Rest der Formel (IVc) in Fall von (IIIa) oder (IVd) im Fall von (IIIb) steht



(IVc)



(IVd)

bei dem A für H; und

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 gleich oder verschieden und unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Aryl-Rest, bevorzugt für einen Methyl oder Ethyl-Rest stehen und n und m unabhängig voneinander eine natürliche Zahl sind so dass sich eine relative Molekülmasse von weniger als 25 000, bevorzugt von 500 bis 20 000 ergibt.

[0087] Der Art an Gegenständen und deren Oberflächen, die mindestens teilweise mit einer Antihafschicht versehen werden können, sind keine Grenzen gesetzt. Exemplarisch seien nur PKW-Oberflächen, Glasscheiben, Werkzeuge, Kugellagergleitflächen und der gleichen genannt. Jedoch handelt es sich beim Gegenstand bevorzugt um Kochgeschirr, bei dem mindestens die Kochgeschirrinnenfläche mit einer Antihafschicht versehen ist.

[0088] Die Lackdispersionen können auch Verwendung in Mehrschichtsystemen finden, in denen das Gewichtsverhältnis der beiden Füllstoffe zu Polysilazanharz von Schicht zu Schicht variiert werden kann.

BEISPIELE

[0089] Beispiel 1

[0090] 14.5 g n-Butylacetat wird zusammen mit dem 0.140 g Dispergierhilfsmittel (LPC 22121, Byk) vorgelegt und verrührt. Anschliessend wird 1.4 g hydridterminiertes Polydimethylsiloxan (DMS-H21 ca. 95% Reinheit, Bezema/ABCR) bei-

gegeben und ebenfalls verrührt. Die Füllmaterialien SiC je 2.31 g (total 4.6 g SiC) (490N, Superior Graphite und FI200, ESK) und SiO₂ 1.79 (Aerosil R972, Evonik Industries AG) werden abgewogen und vorvermischt. Das Gemisch wird unter Rühren beigegeben. Die Lösung wird für ca. 10 min gerührt. Die Mischung wird in einer Planetenkugelmühle (Fritsch Pulverisette 7) dispergiert. In einem verschliessbaren Glasgefäss wird 13.30 g vom Polysilazanharz (HTA 1500 rc, AZ Electronic Materials) vorgelegt und die dispergierte Mischung zugegeben. Die entstandene Zusammensetzung wird nach der Zugabe von Mahlperlen während zwei Stunden weiter durch Rühren homogenisiert und anschliessend (60 µm, um Perlen und allfällige Agglomerate abzusieben) abgesiebt und in einem gasdichten Gefäss unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

[0091] Die so erhaltene Lackdispersion wird einseitig per Sprühbeschichten auf 25 mm x 75 mm Stahlplatten aus 1.4301 Edestahl aufgetragen. Die beschichteten Edelstahlplättchen wurden zuvor durch Sandbestrahlung aufgeraut, anschliessend gereinigt und getrocknet.

[0092] Die beschichteten Substrate werden bei 25 °C und einer Luftfeuchtigkeit von ca. 60% relativer Feuchte für 2 h angetrocknet. Anschliessend werden die Substrate mit ca. 7 K/min auf 300 °C erhitzt und für 2 h eingebrannt.

[0093] Beispiel 2

[0094] Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird ein anderes Polysilazanharz verwendet (HTT1800, AZ Electronic Materials) eingesetzt welches zusätzlich mit 0.4 g Dicumylperoxid als Radikalstarter versetzt ist.

[0095] Die beschichteten Substrate werden ca. 5 min bei 25°C und einer Luftfeuchtigkeit von ca. 60% abgelüftet und dann während 10 min. bei 90 °C angetrocknet, um dann während 6 min. bei 150 °C und anschliessend während 45 min. bei 300 °C eingebrannt zu werden.

[0096] Vergleichsbeispiel 1 (Weiss pigmentiert)

[0097] Eine kommerziell erhältliche Lackdispersion auf Basis von hydroxyterainierten Poly(organo)siloxanen wurde aufgetragen und vorschriftsgemäss für 20 min. bei 200 °C eingebrannt.

[0098] Vergleichsbeispiel 2 (Schwarz pigmentiert)

[0099] Eine kommerziell erhältliche Lackdispersion auf Basis von hydroxyterminierten Poly(organo)siloxanen wurde aufgetragen und vorschriftsgemäss für 20 min. bei 200 °C eingebrannt.

[0100] Auswertung

[0101] Die Proben wurden anhand des Kontaktwinkels von Wasser und Diiodmethan auf ihre Oberflächenenergie hin untersucht.

[0102] Vor den jeweiligen Oberflächenenergiebestimmungen wurden die Proben jeweils mit handelsüblichen Abwaschmittel und Handbürste gereinigt, mit Wasser ausgespült und getrocknet.

[0103] Die Oberflächenenergie wurde über den Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan berechnet. Hierzu wurden Tropfen von je 8 ml auf der Oberfläche deponiert und dann der Kontaktwinkel tangential gemessen. Pro Probe wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt, sowie jedes System auf zwei Proben gemessen. Es wurde das Tropfenkonturanalysesystem Krüss DSA 10-Mk2 verwendet.

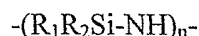
[0104] Anschliessend wurden die Proben für 12 Std. einer Temperatur von 350 °C ausgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde die Oberflächenenergie ein zweites Mal gemessen. Anschliessend wurden die Proben für 24 Std. einer Temperatur von 350 °C ausgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde die Oberflächenenergie ein drittes Mal gemessen.

[0105] Die Resultate der beiden Messungsreihen finden sich in Abbildung 1. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen. Aus den Resultaten ist ersichtlich dass die aus den erfindungsgemässen Lackdispersionen nach Beispiel 1 und Beispiel 2 erhaltenen Antihafbeschichtungen noch nach 36 Std. Wärmebehandlung niedrige Oberflächenenergien von weniger als 20 mN/m vorweisen, während die aus der kommerziellen Lackdispersionen von Vergleichsbeispiel 1 und 2 gewonnenen Antihafbeschichtungen bereits nach 12 Std. bei 350 °C hohe Oberflächenenergien zwischen 30 und 40 mN/m ansteigen.

Patentansprüche

1. Lackdispersion für die Herstellung einer Antihafschicht auf Oberflächen, insbesondere Kochgeschirrinnenoberflächen, welche

- a) mindestens ein Polysilazanharz welches Einheiten der Formel (Ia)

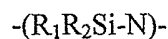
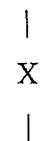
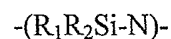


(Ia)

wobei R₁ und R₂ gleich oder unterschiedlich sind und unabhängig voneinander für H, Alkyl-, Aryl-, Vinyl- oder (trialkoxysilyl)Alkyl-Rest stehen und n für eine natürliche Zahl ist zwischen 1 und 100, bevorzugt von 10 bis 60, ist;

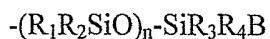
- b) mindestens eine Füllmaterialzusammensetzung welche bevorzugt mindestens ein erstes, partikelförmiges Füllmaterial mit einer Knoop Härte von mindestens 1200 und/oder mindestens ein zweites, partikelförmiges Füllmaterial, ausgesucht aus TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ oder Mischungen davon, umfasst;

- c) mindestens ein Silikonöl;
 d) wahlweise mindestens ein Dispergierhilfsmittel;
 e) mindestens ein aprotisches Lösungsmittel;
 f) und wahlweise mindestens einen Radikalstarter;
 beinhaltet, dadurch gekennzeichnet dass das Silikonöl ein oder mehrere, mindestens eine Si-H Bindung vorweisende Poly(organo)siloxane umfasst.
2. Lackdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass die Lackdispersion:
 - a) das Polysilazan welches Einheiten der Formel (Ia) umfasst in einem Trockengewichtsanteil von 30 bis 75%,
 - b) das erste, partikelförmige Füllmaterial in einem Trockengewichtsanteil von 1 bis 20%,
 - c) das zweite, partikelförmige Füllmaterial in einem Trockengewichtsanteil von 3 bis 10%,
 - d) das Silikonöl in einem Trockengewichtsanteil von 3 bis 9%,
 - e) das Dispergierhilfsmittel in einem Trockengewichtsanteil von 0.1 bis 1%,
 - f) und falls vorhanden, den Radikalstarter in einem Trockengewichtsanteil von 0.1 bis 5%, umfasst.
 3. Lackdispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet dass es sich beim mindestens eine Si-H Bindung vorweisenden Poly(organo)siloxan um ein Poly(organo)siloxan nach Formel (IIa), bevorzugt um ein α -ro hydridterminiertes Poly(dialkyl)siloxan, bevorzugter um ein α - ω hydridterminiertes Poly(dimethyl)siloxan handelt.
 4. Lackdispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet dass es sich beim mindestens eine Si-H Bindung vorweisenden Poly(organo)siloxan um ein Poly(organo)siloxan nach Formel (IIb) handelt.
 5. Lackdispersion nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass das mindestens eine Polysilazan gemäss der Formel (Ia) eine relative Molekülmasse von 500 bis 10000, bevorzugt von 2000 bis 4000, vorweist.
 6. Lackdispersion nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass das mindestens eine Si-H Bindung vorweisende Poly(organo)siloxan eine relative Molekülmasse von weniger als 25 000, bevorzugt von 500 bis 20 000 hat, bevorzugter von 1000 bis 15 000 vorweist.
 7. Lackdispersion nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass das mindestens eine oder mehrere, mindestens eine Si-H Bindung vorweisende Poly(organo)siloxan einen Hydridgehalt von 0.002 mol% bis 10 mol%, vorzugsweise von 0.01 mol% bis 5 mol%, insbesondere vorzugsweise von 0.01 mol% bis 1 mol% vorweist.
 8. Lackdispersion nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass das mindestens eine erste, partikelförmige Füllmaterial mit einer Knoop Härte von mindestens 1200 aus anorganischen Oxiden, Carbiden, Boriden und Nitriden, bevorzugt aus Siliciumcarbid- und Aluminiumoxid mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 100 μ m, ausgesucht ist.
 9. Lackdispersion nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass das mindestens zweite, partikelförmige Füllmaterial SiO_2 ist, und bevorzugt partikelförmige, hydrophobe Kieselsäure ist.
 10. Lackdispersion nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass das aprotische Lösungsmittel über einen Normalsiedepunkt unterhalb von 300 °C verfügt, bevorzugt einen Normalsiedepunkt unterhalb von 250 °C oder zwischen 80 °C und 250 °C verfügt.
 11. Verfahren zum Herstellen einer Antihafschicht auf Oberflächen, insbesondere Kochgeschliirinnenoberflächen, umfassend die Schritte von
 - a) Bereitstellen einer Oberfläche, insbesondere Kochgeschliirinnenoberflächen, wobei die Oberfläche bevorzugt mechanisch oder chemisch aufgeraut ist,
 - b) Auftragen einer vorbestimmten Menge an Lackdispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 auf der genannten Oberfläche zur Bildung einer Lackdispersionsschicht,
 - c) wahlweise Antrocknen der aufgetragenen Lackdispersion zur Bildung einer handhabungsfesten Lackdispersionsschicht, bevorzugt durch mindestens teilweises Abdampfen des aprotischen Lösungsmittels,
 - d) Einbrennen der Lackdispersionsschicht zur Bildung einer Antihafschicht auf der genannten Oberfläche, bevorzugt bei einer Temperatur von 250 °C bis 450 °C während mindestens 30 min., und weiter bevorzugt bei einer Temperatur von 250 °C bis 350 °C während 30 min. bis 240 min.
 12. Gegenstand, insbesondere Kochgeschirr, umfassend eine Oberfläche und eine Antihafschicht, wobei mindestens ein Teil seiner Oberfläche mit der Antihafschicht beschichtet ist, und die Antihafschicht anhand des Verfahrens nach Anspruch 11 erhältlich ist.
 13. Gegenstand, insbesondere Kochgeschirr, umfassend eine Oberfläche und mindestens eine Antihafschicht, wobei mindestens ein Teil der Oberfläche mit der Antihafschicht beschichtet ist, und wobei die Antihafschicht mindestens ein vernetztes Polysilazanharz umfasst, wobei das vernetzte Polysilazanharz Einheiten der Formel (IIIa) oder (IIIb) umfasst,

**(IIIa)****(IIIb)**

wobei R_1 und R_2 gleich oder unterschiedlich sind und unabhängig voneinander für H, Alkyl-, Aryl-, Vinyl- oder (trialkoxysilyl)Alkyl-Rest stehen und wobei X für einen [poly(organo)siloxanyl]-silyl-Rest steht.

14. Gegenstand gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet dass der [poly(organo)siloxanyl]-silyl-Rest X die Formel (IVa) hat,

**(IVa)**

wobei B für H, einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Aryl-Rest, bevorzugt für einen Methyl oder Ethyl-Rest steht und

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleich oder verschieden, und unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Aryl-Rest, bevorzugt für einen Methyl oder Ethyl-Rest stehen, und

n für eine natürliche Zahl steht so dass sich eine relative Molekülmasse von weniger als 15 000, bevorzugt von 1000 bis 10 000 ergibt.

15. Gegenstand gemäss Anspruch 12, 13 oder 14 dadurch gekennzeichnet dass es sich beim Gegenstand um Kochgeschirr und bei der Oberfläche bevorzugt um die Kochgeschirrrinnenfläche handelt.

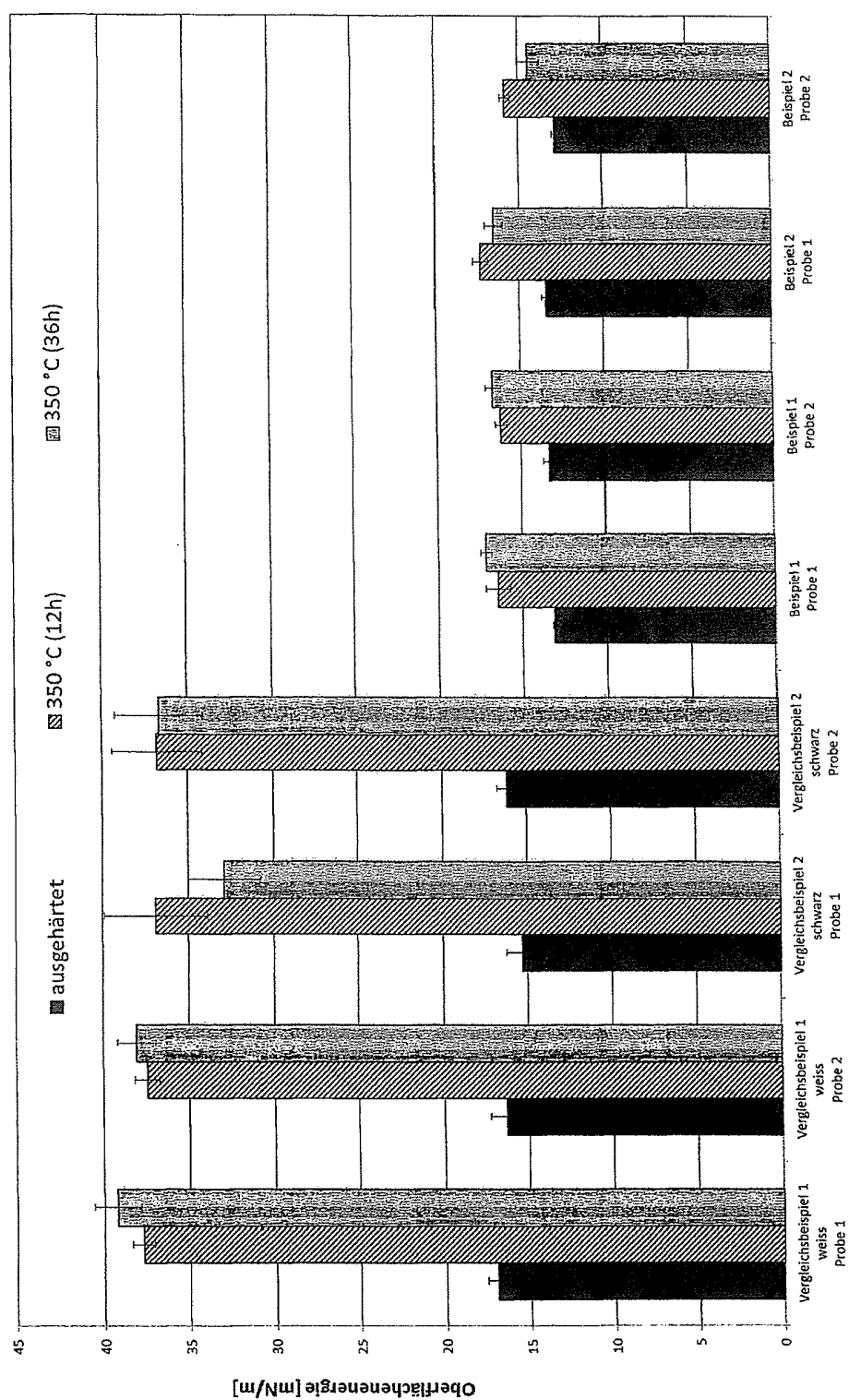


Fig.1