

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 525 285 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.12.2006 Patentblatt 2006/51

(21) Anmeldenummer: **03783985.9**

(22) Anmeldetag: **25.06.2003**

(51) Int Cl.:
C09K 3/18 (2006.01) **B08B 17/00 (2006.01)**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/006681

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/015022 (19.02.2004 Gazette 2004/08)

(54) VERFAHREN ZUR FLAMMPULVERBESCHICHTUNG VON OBERFLÄCHEN ZUR ERZEUGUNG DES LOTUS-EFFEKTES

METHOD FOR THE FLAME SPRAY COATING OF SURFACES WITH POWDER TO CREATE THE LOTUS EFFECT

PROCEDE DE REVETEMENT PAR POUDRE A LA FLAMME POUR CREER L'EFFET LOTUS SUR DES SURFACES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **25.07.2002 DE 10233830**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.04.2005 Patentblatt 2005/17

(73) Patentinhaber: **Degussa AG
40474 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **OLES, Markus
45525 Hattingen (DE)**

• **NUN, Edwin
48727 Billerbeck (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 933 388 **EP-A- 1 043 380**
WO-A-96/04123 **US-A- 4 388 373**

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 231
(C-135), 17. November 1982 (1982-11-17) & JP 57
134561 A (HITACHI NETSUKIGU KK), 19. August
1982 (1982-08-19)**

EP 1 525 285 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften mittels eines Verfahrens zur Flamm pulverbeschichtung.

[0002] Die Herstellung selbstreinigender Oberflächen, die durch bewegtes Wasser von Verunreinigungen gereinigt werden können, wurde vielfach vorbeschrieben. Das Wassertropfen auf hydrophoben Oberflächen besonders dann, wenn diese strukturiert sind, abrollen, allerdings ohne Selbstreinigung zu erkennen, wurde bereits 1982 von A.A. Abramson in Chimia i Shisn russ. 11, 38, beschrieben. Für selbstreinigende Oberflächen ist neben einer geeigneten Struktur auch eine Spezielle Oberflächenchemie erforderlich. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die Oberfläche reinigen (WO 96/04123; US 3 354 022, C. Neinhuis, W. Barthlott, Annals of Botany 79, (1997), 667). Diese Kombination aus Struktur und Chemie kann beispielsweise über ein Prägeverfahren in einem hydrophoben Lack erzielt werden. Ebenso sind auch Spritzgussverfahren und Heißprägeverfahren möglich.

[0003] Stand der Technik bezüglich selbstreinigender Oberflächen ist, gemäß EP 0 933 388, dass für solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von > 1 und eine Oberflächenenergie von kleiner 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von mittlerer Höhe zur mittleren Breite der Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben, wachsartigen Material gebildete Oberfläche einer Pflanze weist Erhebungen auf, die bis zu einigen μm voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im wesentlichen nur mit den Spitzen der Erhebungen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben. Ein Beispiel dafür ist ein Artikel in Langmuir 2000, 16, 5754, von Masaaki Miwa et al, der beschreibt, dass Kontaktwinkel und Abrollwinkel mit zunehmender Strukturierung künstlicher Oberflächen, gebildet aus Böhmit, aufgetragen auf eine spingecooatede Lackschicht und anschließend kalziniert, zunehmen.

[0004] Neben diesem Abformen von Strukturen durch geeignete Werkzeuge sind auch partikuläre Systeme entwickelt worden. Die Schweizer Patentschrift CH-PS 268 258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern, wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silicagel, strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden durch Öle und Harze auf Basis von Organosilizium-Verbindungen auf der Oberfläche fixiert. In neuerer Zeit wurden partikuläre Systeme entwickelt, die auf Nanoteilchen mit einer sehr hydrophoben Oberfläche basieren, wie z.B. in DE 101 29 116, DE 101 38 036 und DE 101 34 477 beschrieben. Die Anbindung der Nanoteilchen an das Substrat erfolgt entweder

a) durch eine Trägerschicht oder

b) durch eine direkte Einlagerung der Partikel ins Polymer/Substrat.

[0005] Für den Fall a) sind entsprechende Verfahren beschrieben. Für den Fall b) konnte ein Verfahren entwickelt werden, das ein Lösemittel oder Alkohol verwendet. Bei der Verwendung des Lösemittels wird der Kunststoff angelöst und das Nanoteilchen lagert sich in die Polymermatrix ein. Mit dem Abdampfen des Lösemittels verfestigt sich der Kunststoff wieder und das Nanoteilchen ist fest in der Polymermatrix eingebunden. Auch dieses Verfahren ist vorbeschrieben. Bei der Verwendung einer Suspension aus Alkohol, der das Substrat nicht anlöst und Nanopartikeln wird die Suspension auf das Polymer aufgesprüht. Es findet eine temporäre Anbindung der Nanoteilchen an das Substrat statt. Die genauen Mechanismen, die hinter dieser Technologie stecken, sind noch nicht bekannt. Wahrscheinlich wirkt der Alkohol aber als Antistatika und reduziert die lokal vorhandenen Ladungsgradienten. Auch dieses Verfahren ist bereits vorbeschrieben, z.B. in DE 102 05 007.

[0006] Bei den genannten Verfahren wurden auch elektrostatische Pulverbeschichtungsverfahren eingesetzt. Insbesondere wurden solche Verfahren bei der Erzeugung von selbstreinigenden Oberflächen unter Verwendung einer Trägerschicht benutzt, wobei die Pulverpartikel mittels elektrostatischer Beschichtung auf den feuchten Kleber aufgebracht wurde. Alternativ wurde dieses Verfahren aber auch genutzt, um auf eine angefeuchtete (in der Regel mit Alkohol) Oberfläche die Nanopartikel aufzustäuben. All diese Verfahren haben gemeinsam, dass das Werkstück durchfeuchtet wird. Dies macht es erforderlich, dass eine sehr aufwendige Trocknung nachgeschaltet werden muss. Insbesondere bei Textilbahnen stellt dies ein Problem dar. Zudem stellen die abdampfenden Lösemittel (Alkohole) ein Umweltproblem dar.

[0007] Es bestand also die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem Nanopartikel trocken auf die Werkstücke aufgetragen werden können.

[0008] Völlig überraschenderweise wurde gefunden, dass hierzu allgemeine Pulverbeschichtungsverfahren geeignet sind. So konnte überraschenderweise durch Aufsprühen von Pulver durch modifizierte Flammenspritzgeräte auf eine Oberfläche diese Oberfläche mit selbstreinigenden Eigenschaften ausgerüstet werden, ohne dass das Pulver mittels eines Träger, Klebers oder Lösemittels an der Oberfläche befestigt werden musste.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften durch Aufbringen von Partikeln auf die Oberfläche und Fixieren der Partikel in der Oberfläche, wodurch Erhebungen, die einen Abstand von 20 nm bis 100 μm und eine Höhe von 20 nm bis 100 μm aufweisen, gebildet werden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Aufbringen der Partikel durch Aufsprühen der Partikel mittels eines heißen Luftstroms er-

folgt, der eine Temperatur aufweist, die das Material der zu behandelnden Oberfläche so weit erweicht, dass die Partikel mit ihrem Umfang zumindest teilweise in das Material der Oberfläche eindringen können und dass die zumindest teilweise in das Material der Oberfläche eingedrungenen Partikel beim Erkalten des Substrates in der Oberfläche fixiert werden.

[0010] Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Beschichtung von Gegenständen, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Outdoor Bereich, Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie zur Beschichtung technischer Textilien, ausgewählt aus Zelten, Markisen, Regenschirmen, Tischdecken, Kabrio-Verdecken, technischen Textilien oder Arbeitskleidung.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass ohne den Einsatz von Lösemitteln Partikel zur Erzeugung selbstreinigender Oberflächen auf Oberflächen aufgebracht werden können. Gleichzeitig werden die Partikel hervorragend an bzw. in der Oberfläche fixiert, da die Partikel beim Erstarren des Materials der Oberfläche in diesem fest verankert werden.

[0012] Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahren bestehen darin, dass es einfach in bestehende Anlagen integriert werden kann und speziell in der Textilfertigung und -veredelung eine hohe Bahngeschwindigkeit zuläßt. Insbesondere in der Textilindustrie sind Flammprozesse bereits etabliert, weshalb die Integration des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Textilindustrie besonders einfach möglich ist.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften werden nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese beschränkt sein soll. Das Verfahren basiert auf dem Prinzip des Flammsprühverfahrens. Bei dieser Technik, die eigentlich zur Kunststoffbeschichtung eingesetzt wird, wird Pulver, welches mit einem Teil der Verbrennungsluft zugeführt wird, in der Flamme schmelzflüssig gemacht und durch die Verbrennungsgase auf die Oberfläche geschleudert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren dahingehend modifiziert, dass Nanoteilchen bzw. Partikel eingesetzt werden, die erst bei einer sehr hohen Temperatur in eine flüssige Phase übergehen. Durch die Hitze der Flamme wird nicht das Pulver schmelzflüssig gemacht, sondern das zu behandelnde Substrat bzw. das Material an der Oberfläche des Substrates. Die Nanoteilchen lagern sich dabei in die Oberfläche des angeschmolzenen Substrates und werden beim Erkalten darin fixiert.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften durch Aufbringen von Partikeln auf die Oberfläche und Fixieren der Partikel in der Oberfläche, wodurch Erhebungen, die einen Abstand von 20 nm bis 100 µm und eine Höhe von 20 nm bis 100 µm aufweisen, gebildet werden, zeichnet sich dadurch aus, dass das Aufbringen

der Partikel durch Aufsprühen der Partikel mittels eines heißen Luftstroms bzw. einer Flamme erfolgt. Die Temperatur des Luftstroms bzw. der Flamme muss so gewählt sein, dass die verwendeten Partikel thermisch nicht

5 beschädigt werden, die Flamme bzw. der Luftstrom aber so stark auf das Material einwirkt, dass die Materialoberfläche über ihre Glasübergangstemperatur T_g erwärmt wird, und so das Material der zu behandelnden Oberfläche so weit erweicht, dass die Partikel mit ihrem Umfang zumindest teilweise in das Material der Oberfläche eindringen können und dass die zumindest teilweise in das Material der Oberfläche eingedrungenen Partikel beim Erkalten des Substrates in der Oberfläche fixiert werden. Je nach Viskosität und Material des Substrates muss das

10 Material angeschmolzen oder nur plastifiziert werden. Der benötigte Grad der Erweichung kann leicht durch einfache Vorversuche für das jeweilige Material ermittelt werden. Vorzugsweise werden Oberflächen mit Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 10 µm

15 und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10 µm und ganz besonders bevorzugt mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 4 µm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 4 µm erzeugt. Ganz besonders bevorzugt weisen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte

20 Oberflächen Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 0,25 bis 1 µm und einem mittleren Abstand von 0,25 bis 1 µm auf. Unter dem mittleren Abstand der Erhebungen wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Abstand der höchsten Erhebung einer Erhebung zur nächsten

25 höchsten Erhebung verstanden. Hat eine Erhebung die Form eines Kegels so stellt die Spitze des Kegels die höchste Erhebung der Erhebung dar. Handelt es sich bei der Erhebung um einen Quader, so stellt die oberste Fläche des Quaders die höchste Erhebung der Erhebung dar.

[0015] Vorzugsweise können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Substrate mit einer selbstreinigenden Oberfläche ausgerüstet werden, die als Material der Oberfläche ein Material, ausgewählt aus thermoplastischen Kunststoffen, wie z.B. Polyolefinen, Vinylpolymeren, Polyamiden, Polyestern, Polyacetalen oder Polycarbonaten oder niedrigschmelzenden Metallen oder Legierungen, ausgewählt aus Zinn, Blei, Woodschen Metall, Gallium oder Weichlot, aufweisen. Das Substrat selbst

30 bzw. die Oberfläche kann die Oberfläche einer Folie, eines dreidimensionalen Gegenstandes oder eines Formkörpers, flachen Gewebes oder einer Membrane sein.

[0016] Die für das jeweilige Material notwendige Temperatur des heißen Luftstroms kann elektrisch oder durch

35 Verbrennung (auch katalytische) von brennbaren Gasen erzeugt werden. Geeignete Geräte können nach dem Prinzip der Flammsprühpistole arbeiten. Geeignet sind aber auch modifizierte Heißluftgebläse, die eine Möglichkeit zum Hinzufügen von Partikeln zum Heißluftstrom 40 aufweisen. Typische Luftstromtemperaturen reichen von 35 bis 3150 °C. Bevorzugt Luftstromtemperaturen liegen im Bereich von 50 bis 1250 °C, bevorzugt 90 bis 900 °C und ganz besonders bevorzugt von 90 bis 500 °C. Es

kann vorteilhaft sein, wenn mittels des heißen Luftstroms eine oberflächennahe Erhitzung erzeugt wird, die deutlich über der Glasübergangstemperatur des Oberflächenmaterials liegt. Diese Erhitzung sollte vorzugsweise lokal sehr begrenzt sein, um eine Verformung der Oberfläche zu verhindern. Zur Erzeugung von lokal begrenzten heißen Luftströmen haben sich insbesondere Flammen von Gasbrennern als geeignet erwiesen.

[0017] Um zu Gewährleisten, dass die Oberflächentemperatur der verwendeten Partikel nicht zu hoch wird, können diese abgekühlt in die Flamme bzw. den Luftstrom geblasen werden. Eine solche Vorgehensweise reduziert ebenfalls die Luftstrom- bzw. Flammtemperatur. Die Oberflächentemperatur des zu beschichtenden Werkstoffes kann nicht nur über die Luftstrom- bzw. Flammtemperatur oder den Abstand der Flamme bzw. des Luftstroms zur Oberfläche sondern auch über die Verweildauer der Oberfläche unter dem Luftstrom bzw. der Flamme eingestellt werden.

[0018] Die Partikel können vor oder nach dem Aufheizen des Luftstroms diesem beigefügt werden. Vorzugsweise werden die Partikel vor dem Aufheizen des Luftstroms dem Luftstrom beigefügt. Bei der Erzeugung des heißen Luftstroms mittels der Verbrennung von Gasen kann es vorteilhaft sein, die Partikel zumindest einem Teil der Verbrennungsluft und/oder zumindest einem Teil der zu verbrennenden Gase beizufügen. Das Beifügen der Partikel kann nach dem Saugstrahlprinzip erfolgen. Es ist aber auch möglich das Pulver in einer Verwirbelungskammer dem Luftstrom bzw. den zur Erzeugung des Luftstroms benötigten Teilströmen beizufügen.

[0019] In der Figur Fig. 2 wird das Prinzip einer Flamspritze wiedergegeben. Hersteller von geeigneten Flamspritze ist z.B. die Firma Baumann Plasma Flame Technic AG in der Schweiz.

[0020] Mittels der Strömungsgeschwindigkeit des heißen Luftstroms und somit mit der Geschwindigkeit der darin befindlichen Partikel kann die Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Viskosität des Materials der Oberfläche beim Auftreffen der Partikel auf die Oberfläche bestimmt werden. Typische Gasgeschwindigkeiten sind z.B. 1000 bis 5000 m/s. Die Teilchengeschwindigkeit ist üblicherweise aber wesentlich langsamer und kann z.B. von 20 m/s bis 600m/s betragen. Vorzugsweise beträgt die Geschwindigkeit der Teilchen vor dem Auftreffen auf die zu behandelnde Oberfläche von 30 m/s bis 200 m/s. Vorzugsweise werden Temperatur des Luftstromes und Geschwindigkeit des Luftstromes bzw. der Partikel so eingestellt, dass die Partikel mit 10 bis 90 %, bevorzugt 20 bis 50 % und ganz besonders bevorzugt von 30 bis 40 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in die Oberfläche eindringen und somit nach dem Erkalten des Materials fest in der Oberfläche verankert sind.

[0021] Als Partikel können solche eingesetzt werden, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder hochtemperaturbeständige (HT-)Polymere aufweisen. Besonders bevorzugt können die Partikel

Silikate, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder Aerosole oder pulverförmige Polymere, wie z.B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE sein. Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Besonders bevorzugt werden als hydrophobe Partikel, Kieselsäuren eingesetzt.

[0022] Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 0,01 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 µm aufweisen. Geeignet sind aber auch Partikel, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 bis 100 µm zusammenlagern.

[0023] Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel eine strukturierte Oberfläche haben. Vorzugsweise werden Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich, also im Bereich von 1 bis 1000 nm, vorzugsweise von 2 bis 750 nm und ganz be-

sonders bevorzugt von 10 bis 100 nm, auf der Oberfläche aufweisen, eingesetzt. Unter Feinstruktur werden Strukturen verstanden, die Höhen, Breiten und Abstände in den genannten Bereichen aufweisen. Solche Partikel weisen vorzugsweise zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, pyrogenen und/oder dotierten Silikaten oder pulverförmige hochtemperaturbeständige Polymeren auf. Die Partikel mit der unregelmäßigen, luftig-zerklüfteten Feinstruktur im Nanometer-

bereich weisen vorzugsweise Erhebungen mit einem Aspektverhältnis in den Feinstrukturen von größer 1, besonders bevorzugt größer 1,5 auf. Das Aspektverhältnis ist dabei definiert als Quotient aus maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebung. In Fig. 1 wird der Unterschied der Erhebungen, die durch die Partikel gebildet werden und die Erhebungen, die durch die Feinstruktur gebildet werden schematisch verdeutlicht. Die Figur zeigt die Oberfläche eines Substrates X, die Partikel P aufweist (Zur Vereinfachung der Darstellung ist nur ein

Partikel abgebildet). Die Erhebung, die durch den Partikel selbst gebildet wird, weist ein Aspektverhältnis von ca. 0,71 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe des Partikels mH, die 5 beträgt, da nur der Teil des Partikels einen Beitrag zur Erhebung leistet, der aus der

Oberfläche des Spritzgusskörpers X herausragt, und der maximalen Breite mB, die im Verhältnis dazu 7 beträgt. Eine ausgewählte Erhebung der Erhebungen E, die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden sind, weist ein Aspektverhältnis von 2,5 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe der Erhebung mH', die 2,5 beträgt und der maximalen Breite mB', die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

[0024] Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein, wie beispielsweise beim Polytetrafluorethylen (PTFE). Es können aber auch hydrophobe Partikel eingesetzt werden, die nach einer geeigneten Behandlung hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wie

z.B. mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane behandelte Partikel. Als Partikel eignen sich im Besonderen hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile. Beispiel für hydrophobe Partikel sind z.B. das Aerosil VPR 411 oder Aerosil R 8200. Beispiele für durch eine Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließende Temperung hydrophobierbare Partikel sind z.B. Aeroperl 90/30, Sipernat Kieselsäure 350, Aluminiumoxid C, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder VP Aeroperl 25/20. Ein Einsatz solcher hydrophobierten Partikel ist üblicherweise bis zu einer Temperatur von 350 °C problemlos möglich, ohne dass die Hydrophobizität wesentlich beeinträchtigt wird. Als Partikel, insbesondere als Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, werden vorzugsweise solche Partikel eingesetzt, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Aluminiumoxid, Siliziumoxid oder pulverförmige HT-Polymeren oder Metallen aufweisen. Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Ganz besonders eignen sich als Partikel unter anderem hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, so genannte Aerosile.

[0025] Es kann vorteilhaft sein, wenn Partikel eingesetzt werden, die hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein. Es können aber auch hydrophobierte Partikel eingesetzt werden, die z.B. durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Perfluoralkylsilane, Paraffine, Wachse, Fettsäureestern, funktionalisierte langketige Alkanderivate oder Alkyldisilazane, hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

[0026] Es kann vorteilhaft sein, die Oberflächen, die mit der Oberflächenstruktur ausgestattet worden sind, nachträglich (nochmals) zu hydrophobieren. Dies kann durch eine Behandlung der Oberflächen mit den für die Hydrophobierung der Partikel angegebenen Verbindungen erfolgen.

[0027] Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können selbstreinigende Oberflächen hergestellt werden, die vorzugsweise Erhebungen gebildet aus Partikeln aufweisen, wobei die Erhebungen einen Abstand von 20 nm bis 100 µm und eine Höhe von 20 nm bis 100 µm aufweisen.

[0028] Das erfindungsgemäße Verfahren kann z.B. zur Beschichtung von Gegenständen, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Outdoor Bereich, Skisport, Alpensport, Motorsport, Motorradsport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie zur Bebeschichtung technischer Textilien, ausgewählt aus Zelten, Markisen, Regenschirmen, Tischdecken, Kabrio-Verdecken, technischen Textilien oder Arbeitskleidung verwendet werden.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren wird an

Hand der Figuren 1 bis 4 näher erläutert, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsarten beschränkt sein sollen.

[0030] In Fig. 1 wird der Unterschied der Erhebungen, die durch die Partikel gebildet werden und die Erhebungen, die durch die Feinstruktur gebildet werden schematisch verdeutlicht. Die Figur zeigt die Oberfläche eines Substrates **X**, die Partikel **P** aufweist (Zur Vereinfachung der Darstellung ist nur ein Partikel abgebildet). Die Erhebung, die durch den Partikel selbst gebildet wird, weist ein Aspektverhältnis von ca. 0,71 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe des Partikels **mH**, die 5 beträgt, da nur der Teil des Partikels einen Beitrag zur Erhebung leistet, der aus der Oberfläche des Spritzgusskörper **X** herausragt, und der maximalen Breite **mB**, die im Verhältnis dazu 7 beträgt. Eine ausgewählte Erhebung der Erhebungen **E**, die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden sind, weist ein Aspektverhältnis von 2,5 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe der Erhebung **mH'**, die 2,5 beträgt und der maximalen Breite **mB'**, die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

[0031] Fig. 2 zeigt schematisch einen Flammesprühkopf. Dieser weist eine Brenngaszufuhr **BZ**, eine Brennkammer **BK** und eine Partikelzufuhr **PZ** auf. Aus der Brennkammer tritt die Flamme **FI** aus, die die Partikel enthält. Die in der Flamme vorhandenen Partikel werden vom Luftstrom der Flamme auf die Oberfläche des Werkstoffes **WS** getragen und dort nach dem Erkalten fixiert.

[0032] Fig. 3 und Fig. 4 zeigen rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen einer gemäß Beispiel 1 hergestellten beschichteten Polypropylenplatte in unterschiedlichen Vergrößerungen. Der im Bild abgebildete Referenzbalken hat in Fig. 3 eine Länge von 100 µm und in Fig. 4 eine Länge von 5 µm.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand der folgenden Beispiele beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll.

40 Beispiel 1

[0034] Eine Polypropylenplatte mit den Dimensionen 0,1 m x 0,1 m x 0,005 m wurde mit einer Propan-Flamme behandelt. Als Partikel wurde Aerosil R 8200 der Firma Degussa AG eingesetzt. Die Flammttemperatur betrug 500 - 1200 °C. Die Luftstromgeschwindigkeit für den Teilchentransport betrug ca. 120 m/s. Die Behandlung wurde so durchgeführt, dass zuerst die Flamme für ca. 5 Sekunden auf die Polypropylenplatte gerichtet wurde. Nach diesen 5 Sekunden wurden der Flamme für 2 Sekunden Partikel (10 g/s) zugefügt. Nach dieser Behandlung wurde die Flamme abgestellt und die Platte auf Raumtemperatur abgekühlt und untersucht.

[0035] Es wurde eine Platte mit einer nahezu dichten Partikelbeschichtung erhalten, wobei die Partikel mit 30 bis 50 % ihres Umfangs in der Oberfläche verankert waren. Die Figuren Fig. 3 und Fig. 4 zeigen REM Bilder der so behandelten Polypropylenplatte in unterschiedlicher

Auflösung. Anschließend wurde das Verhalten der behandelten Polypropylen charakterisiert. Die behandelte Platte zeigte einen sehr guten Lotus-Effekt. Wassertropfen perlten sehr gut ab. Der Abrollwinkel, also der Winkel zur Horizontalen, bei der ein Tropfen selbstständig abrollt, betrug für einen 60 µl-Wassertropfen 5° und der Fortschreitwinkel eines auf die Oberfläche pipettierten Wassertropfens betrug 131,3°, der Rückzugswinkel betrug 120,6°.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften durch Aufbringen von Partikeln auf die Oberfläche und Fixieren der Partikel in der Oberfläche, wodurch Erhebungen, die einen Abstand von 20 nm bis 100 µm und eine Höhe von 20 nm bis 100 µm aufweisen, gebildet werden,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Aufbringen der Partikel durch Aufsprühen der Partikel mittels eines heißen Luftstroms erfolgt, der eine Temperatur aufweist, die das Material der zu behandelnden Oberfläche so weit erweicht, dass die Partikel mit ihrem Umfang zumindest teilweise in das Material der Oberfläche eindringen können und dass die zumindest teilweise in das Material der Oberfläche eingedrungenen Partikel beim Erkalten des Substrates in der Oberfläche fixiert werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Material der Oberfläche ausgewählt ist aus thermoplastischen Kunststoffen, oder niedrigschmelzenden Metallen oder Legierungen, ausgewählt aus Zinn, Blei, Woodsches Metall, Gallium oder Weichlot.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberfläche die Oberfläche einer Folie, eines dreidimensionalen Gegenstandes oder eines Formkörpers ist.
4. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der heiße Luftstrom elektrisch oder durch Verbrennung von brennbaren Gasen erzeugt wird.
5. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel vor oder nach dem Aufheizen des Luftstroms diesem beigefügt werden.
6. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,

5 **dadurch gekennzeichnet,**
dass Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf ihrer Oberfläche aufweisen, eingesetzt werden.

7. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm aufweisen, eingesetzt werden.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
15 **dass** Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,1 bis 30 µm aufweisen, eingesetzt werden.
9. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,
20 **dadurch gekennzeichnet,**
dass Partikel, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metall-pulvem, Kieselsäuren, Pigmenten, HT-Polymeren, eingesetzt werden.
10. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,
25 **dadurch gekennzeichnet,**
dass Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kiesel-säuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Sili-ziumdioxid, dotierten Silikaten oder pulverförmigen HT-Polymeren, eingesetzt werden.
11. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10,
30 **dadurch gekennzeichnet,**
dass die Partikel durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsila-ne, Fluoralkylsilane und/oder Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.
12. Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Beschichtung von Gegenständen, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Outdoor Bereich, Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie zur Beschichtung technischer Textilien, ausgewählt aus Zelten, Markisen, Regenschirmen, Tischdecken, Kabrio-Verdecken, technischen Textilien oder Arbeitskleidung.

Claims

- 55 1. Process for producing surfaces with self-cleaning properties by applying particles to the surface and securing the particles within the surface, thus forming elevations whose separation is from 20 nm to

- 100 µm and whose height is from 20 nm to 100 µm,
characterized in that
applying the particles is effected through spray-application of the particles by means of a hot air stream
whose temperature softens the material of the surface to be treated to a degree such that at least part
of the periphery of the particles can penetrate the material of the surface, and such that the particles
which have penetrated, at least to some extent, the material of the surface, are secured within the surface on cooling of the substrate.
2. Process according to Claim 1,
characterized in that
the material of the surface has been selected from
thermoplastics, or from low-melting-point metals or
alloys selected from tin, lead, Wood's metal, gallium,
or soft solder.
3. Process according to Claim 1 or 2,
characterized in that
the surface is the surface of a film, of a three-dimensional article, or of a moulding.
4. Process according to at least one of Claims 1 to 3,
characterized in that
the hot air stream is produced electrically or by combustion of combustible gases.
5. Process according to at least one of Claims 1 to 4,
characterized in that
the particles are added to the air stream before or
after it is heated.
6. Process according to at least one of claims 1 to 5,
characterized in that
use is made of particles whose surface has an irregular fine structure in the nanometer range.
7. Process according to at least one of Claims 1 to 6,
characterized in that
use is made of particles whose average particle diameter is from 0.02 to 100 µm.
8. Process according to Claim 7,
characterized in that
use is made of particles whose average particle diameter is from 0.1 to 30 µm.
9. Process according to at least one of Claims 1 to 8,
characterized in that
use is made of particles selected from silicates, minerals, metal oxides, metal powders, silicones, pigments, HT polymers.
10. Process according to at least one of Claims 1 to 8,
characterized in that
use is made of particles selected from fumed silicones,
- 5 precipitated silicones, aluminium oxide, silicon dioxide, doped silicones, and pulverulent HT polymers.
11. Process according to at least one of Claims 1 to 10,
characterized in that
the particles are equipped with hydrophobic properties through treatment with at least one compound selected from the group consisting of the alkyl silanes, fluoroalkyl silanes, and/or disilazanes.
12. Use of the process according to any of Claims 1 to 11 for the coating of articles exposed to high levels of contamination by dirt and water, in particular for the outdoor sector, ski sports, alpine sports, motor sports, motorcycle sports, motocross sports, sailing sports, textiles for the leisure sector, or for coating technical textiles selected from tenting, awnings, umbrellas, table covers, cabriolet covers, and work-wear.

Revendications

1. Procédé de préparation de surfaces avec des propriétés autonettoyantes par l'application de particules sur la surface et la fixation des particules dans la surface, ce qui forme des élévations, qui sont distancées de 20 nm à 100 µm et présentent une hauteur de 20 nm à 100 µm, **caractérisé en ce que** l'application des particules est réalisée par pulvérisation des particules au moyen d'un flux d'air chaud, qui présente une température qui ramollit le matériau de la surface à traiter de manière telle que les particules peuvent pénétrer avec leur circonférence, au moins partiellement, dans le matériau de la surface et les particules pénétrées au moins partiellement dans le matériau de la surface sont fixées dans la surface lors du refroidissement du substrat.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau de la surface est choisi parmi les matériaux synthétiques thermoplastiques ou les métaux ou alliages à bas point de fusion, choisis parmi l'étain, le plomb, le métal de Wood, le gallium ou le plomb à braser.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la surface est la surface d'une feuille, d'un objet tridimensionnel ou un corps façonné.
4. Procédé selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le flux d'air chaud est produit électriquement ou par combustion de gaz combustibles.
5. Procédé selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les particules sont ajoutées au flux d'air avant ou après le

réchauffement de celui-ci.

6. Procédé selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'**on utilise des particules qui présentent une structure fine irrégulière dans la plage des nanomètres sur leur surface.

7. Procédé selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'**on utilise des particules qui présentent un diamètre moyen des particules de 0,02 à 100 µm.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce qu'**on utilise des particules qui présentent un diamètre moyen des particules de 0,1 à 30 µm.

9. Procédé selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'**on utilise des particules choisies parmi les silicates, les minéraux, les oxydes métalliques, les poudres métalliques, les silices, les pigments, les polymères HT.

10. Procédé selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'**on utilise des particules choisies parmi les silices pyrogènes, les silices précipitées, l'oxyde d'aluminium, le dioxyde de silicium, les silicates dopés ou les polymères HT sous forme de poudre.

11. Procédé selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** les particules sont apprêtées avec des propriétés hydrophobes par un traitement avec au moins un composé du groupe formé par les alkylsilanes, les fluoroalkylsilanes et/ou les disilazanes.

12. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour le revêtement d'objets qui sont exposés à des sollicitations élevées par des salissures et de l'eau, en particulier destinés au domaine extérieur, au ski, au sport alpin, au sport moteur, au sport moto, au sport motocross, à la voile, aux textiles pour le domaine des loisirs ainsi que pour le revêtement de textiles techniques, choisis parmi les tentes, les stores, les parapluies, les nappes, les capotes de cabriolet, les textiles techniques ou les vêtements de travail.

50

55

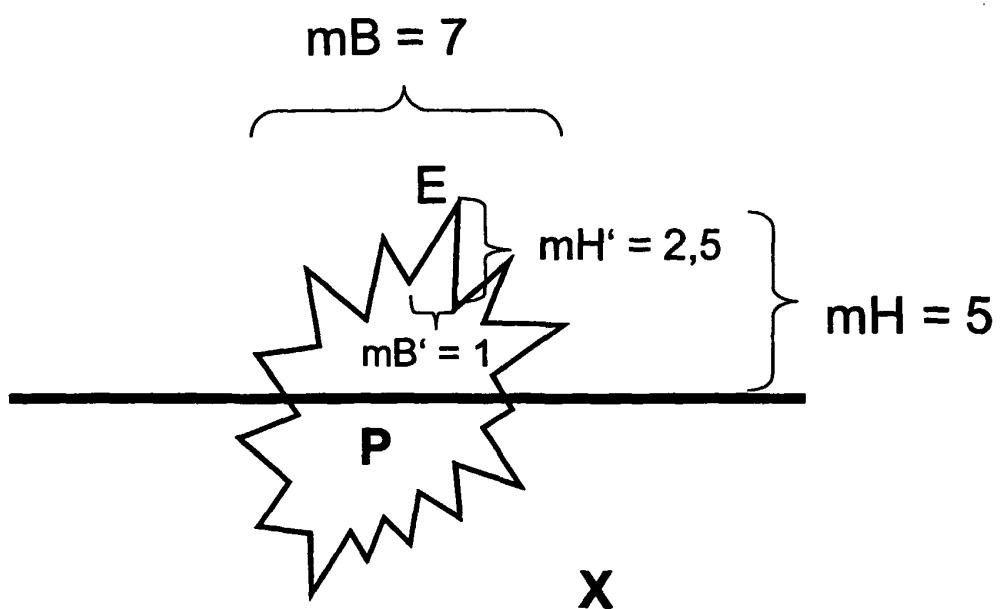


Fig. 1

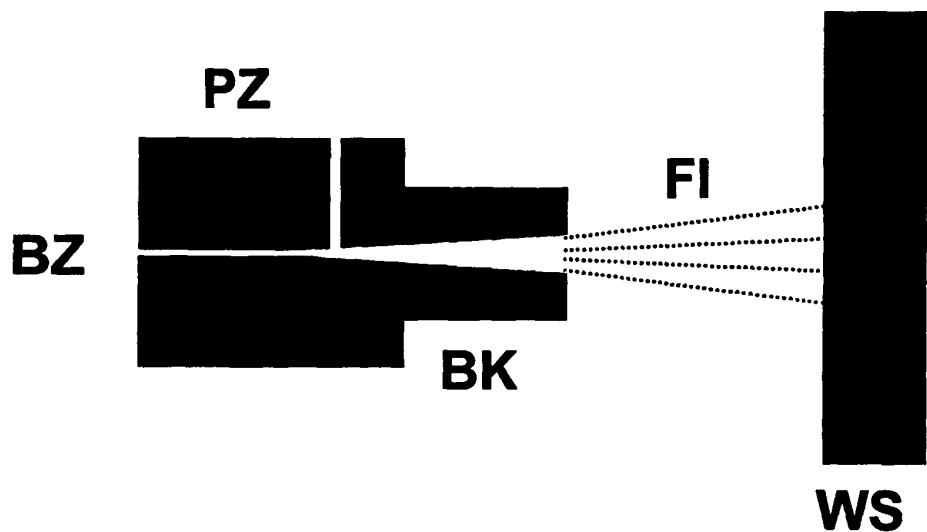


Fig. 2

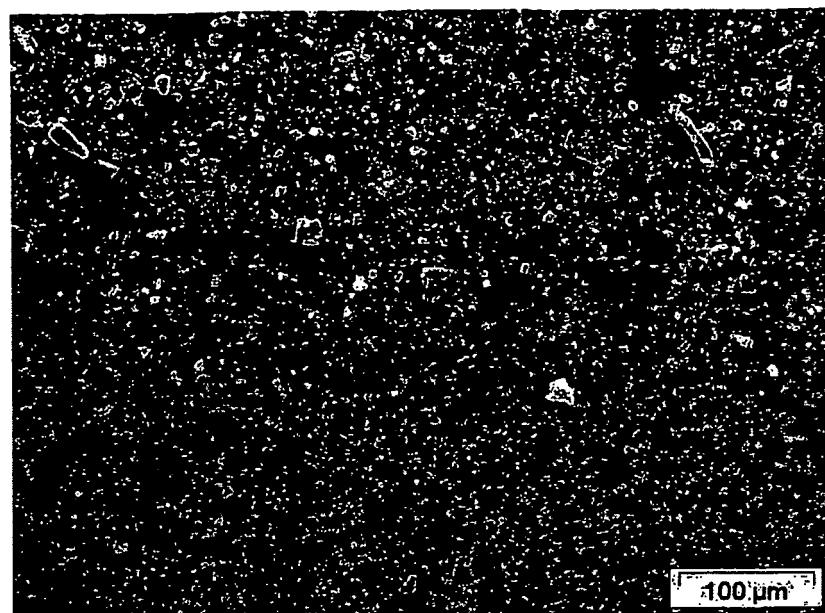


Fig. 3

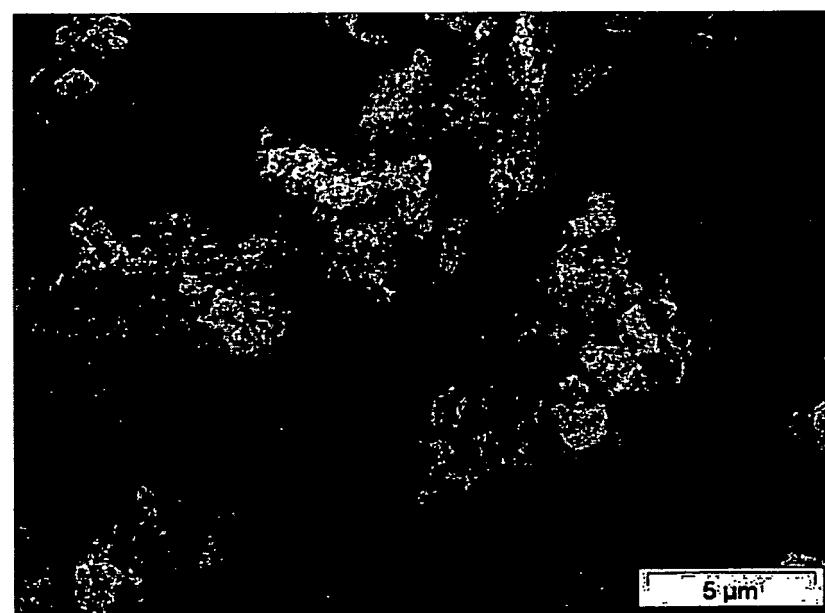


Fig. 4