

(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
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 03/014131 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 7/18,
7/08, C09D 5/00, 165/00

84489 Burghausen (DE). ZINGERLE, Helmut [DE/DE];
Brunthalstr. 13d, 84518 Garching (DE). CABRERA,
Ivan [DE/DE]; Mühlweg 14, 63303 Dreieich (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08496

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, ID, JP, MX, US,
ZA.

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Juli 2002 (31.07.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(30) Angaben zur Priorität:
101 37 900.5 2. August 2001 (02.08.2001) DE
101 41 075.1 22. August 2001 (22.08.2001) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstr. 50,
65929 Frankfurt (DE).

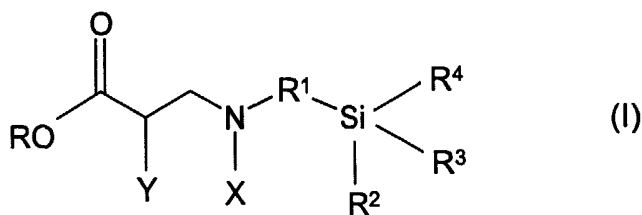
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEINERS, Christian
[DE/DE]; Alt-Sossenheim 25-27, 65936 Frankfurt (DE).
GROTTENMÜLLER, Ralf [DE/DE]; Brucknerstr. 43,

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: FLUOROALKYL-MODIFIED ORGANOSILANES AND THEIR USE IN COATING COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: FLUORALKYLMODIFIZIERTE ORGANOSILANE, VERWENDUNG IN BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to organosilanes of general formula (I), in which R represents a fluorinated or partially fluorinated alkyl group of formula $C_nZ_{2n+1}(CH_2)_m$, where $n \geq 1$, $m \geq 1$ and Z is either a hydrogen atom or a fluorine atom, with the proviso that at least one Z is a fluorine atom, Y represents a hydrogen atom or alkyl group comprising between 1 and 10 C atoms, X is either a hydrogen atom, a linear or branched alkyl group comprising between 1

and 10 C atoms, a group of formula $ROC(O)(CHY)(CH_2)_n$, a phenyl group or a benzyl group, R^1 represents a linear or branched alkylene group comprising between 1 and 20 C atoms and R^2 , R^3 and R^4 represent linear or branched alkyl groups comprising between 1 and 10 C atoms or linear or branched alkoxy groups comprising between 1 and 10 C atoms, which are linked to the silicon atom by means of the oxygen atom. The invention also relates to a method for producing said organosilanes and to the use thereof, in particular in coating compositions for reducing their tendency to accumulate dirt.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Organosilane der allgemeinen Formel (I), wobei R ein fluorierter oder teilfluorierter Alkylrest der Formel $C_nZ_{2n+1}(CH_2)_m$, mit $n \geq 1$, $m \geq 1$ und Z entweder ein Wasserstoffatom oder ein Fluoratom, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Z ein Fluoratom ist, Y ein Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, X entweder ein Wasserstoffatom, ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, ein Rest der Formel $ROC(O)(CHY)(CH_2)_n$, ein Phenyl- oder ein Benzylrest, R^1 ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen und R^2 , R^3 und R^4 lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen oder lineare oder verzweigte Alkoxyreste mit 1 bis 10 C-Atomen, die über das Sauerstoffatom mit dem Siliciumatom gebunden sind, darstellen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung, insbesondere in Beschichtungszusammensetzungen zur Verringerung deren Anschnutzneigung.



WO 03/014131 A1

Beschreibung

FLUORALKYLMODIFIZIERTE ORGANOSILANE, VERWENDUNG IN
BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNGEN

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fluoralkylmodifizierte Organosilane, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung, insbesondere als Additive in Beschichtungszusammensetzungen zur Verringerung deren Anschmutzneigung.

- 10 Die resultierenden Beschichtungszusammensetzungen weisen zugleich eine erhöhte Wasserfestigkeit gegenüber Beschichtungen auf, in die tensidartige Vergleichsverbindungen eingearbeitet wurden. Zudem ist die imprägnierende Wirkung auch bei wiederholter Anschmutzung mit Schmutzdispersionen gegeben.

- 15 Es ist bekannt, dass der Zusatz von niedermolekularen Verbindungen mit Perfluoralkylgruppen in Beschichtungszusammensetzungen zu einer Reduzierung der Anschmutzneigung derselben führt.

- 20 So sind aus der US-A-4,208,496 staubabweisende Farbzusammensetzungen bekannt, die ionische Emulgatoren der Formel $F(CF_2)_nCH_2CH_2SCH_2CH_2COOLi$ als Farbbestandteil enthalten. Diese Emulgatoren weisen jedoch keine funktionellen Gruppen im Molekül auf, die zu einer Verankerung im gebildeten Farbfilm führen könnten.

- 25 Es ist jedoch auch bekannt, dass nicht chemisch-kovalent gebundene Emulgatoren leicht aus Überzügen ausgewaschen werden können. Weiterhin wird die Wasserfestigkeit von Beschichtungen durch nicht chemisch-kovalent gebundene Emulgatoren negativ beeinflusst.

- 30 Ferner sind niedermolekulare Silan-modifizierte Perfluoralkan-Verbindungen der Formel $C_nF_{2n+1}(CH_2)_2Si(OR)_3$ bekannt, wie z.B. $C_6F_{13}(CH_2)_2Si(OEt)_3$. Diese Verbindungen werden unter anderem zur Imprägnierung von mineralischen

Untergründen eingesetzt. Die mit diesen Verbindungen nachträglich zu behandelnden Flächen müssen vor der Applikation jedoch gesäubert, und das Additiv gegebenenfalls wiederholt aufgetragen werden. Diese qualitativ hochwertige Versiegelung gegen Verschmutzung ist durch die hohen Kosten für das Additiv und die mehrfachen Arbeitsgänge sehr teuer. Die Substanzen sind wegen ihrer Synthese durch Hydrosilylierung teuer, da Edelmetallkatalysatoren eingesetzt werden müssen.

In der JP-A-08/109580 wird die Herstellung von aminogruppenhaltigen Siloxanverbindungen zur Faserimprägnierung beschrieben. Es wird ein Diamin-funktionalisiertes, oligomeres oder polymeres Siloxan an (Meth)acrylsäureester addiert. Die Anwesenheit von Diaminen führt jedoch zu einer Erhöhung der Angriffspunkte für einen oxidativen Abbau des Wirkstoffmoleküls und zu erhöhter Polarität und Hydrophilie der Verbindungen.

In gleicher Weise werden in der JP-A-09/279049 siliciumhaltige Verbindungen bestehend aus siliciumgruppenhaltigen Polymeren und Addukten aus Diaminosilanen und per- oder teilfluorierte Alkylreste aufweisenden ethylenisch ungesättigten Verbindungen offenbart. Wie oben dargelegt, ist dem Fachmann aber bekannt, dass Diamine bedingt durch ihre höhere Polarität zu höherer Wasseraufnahme und höherer Vergilbung führen, verglichen mit ansonsten konstitutiv identischen Verbindungen ohne zweite Amingruppe. Die Vergilbung tritt dabei durch oxidativen Angriff auf die Stickstoffatome auf. Weiterhin sind die komplexen Di- oder Oligoamine teurer in der Herstellung als die einfachen Aminosilane. Durch die Anwesenheit von mindestens drei freien Valenzen an den Aminogruppen für die Adduktbildung entsteht bei Diaminosilanen zudem ein komplexes, nicht aufzuarbeitendes Produktgemisch. Die Synthese einer definierten Substanz ist daher wirtschaftlich nicht möglich. Gleiches gilt umso mehr für Oligosilane.

30

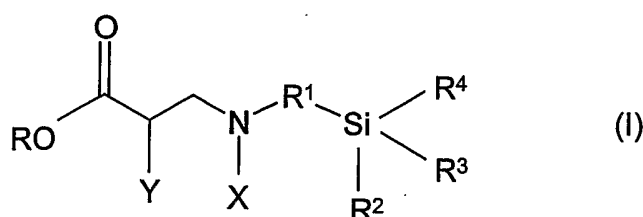
Die Herstellung von hydrophilen Organosiliciumverbindungen durch Addition von aminogruppenhaltigen Silanen bzw. (Poly)siloxanen an mit (Oligo)hydroxy- oder

Zuckerresten modifizierten (Meth)acrylaten wird in der DE-A-198 54 186 beschrieben. Bevorzugt werden Amino-organopolysiloxane an die (Meth)acrylester addiert. Nachteilig an solchen mit hydrophilen Resten ausgestatteten Additiven zur Reduzierung der Anschmutzneigung ist jedoch ihre erhöhte Wasseraufnahme.

Weiterhin haben neueste Untersuchungen gezeigt, dass der Zusatz von Siloxanen zu Außenbeschichtungsmassen deren Verschmutzungsneigung in der Freibewitterung eher erhöht als erniedrigt. Dies wird unter anderem auf die verstärkte Affinität der hydrophoben Schmutzkomponenten (u.a. Ruß) zu der hydrophoben Beschichtung zurückgeführt (O. Wagner in "Farbe und Lack", 2001, 107, 105-134).

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Additive für Beschichtungszusammensetzungen und Polymerdispersionen zu entwickeln, um deren Anschmutzneigung zu reduzieren, die sich durch moderate Synthese- und Rohstoffkosten sowie eine geringe Wasseraufnahme der resultierenden Beschichtungszusammensetzungen auszeichnen. Außerdem sollten die Verbindungen die Vorteile sowohl von polymeren als auch niedermolekularen Additiven in sich vereinen, nämlich einerseits ein hohes Migrationsvermögen bei der Filmkonsolidierung aufweisen, um eine Anreicherung der hydrophoben Gruppen an der hydrophoben Grenzfläche Beschichtung/Luft zu ermöglichen, und andererseits sollten die Additive eine erhöhte Beständigkeit gegenüber Auswaschung durch Regen in der Beschichtung aufweisen, wie sie von polymeren, fluorhaltigen Imprägnierungs-Zusätzen erreicht wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Organosilane der allgemeinen Formel (I),



wobei R ein fluorierter oder teilfluorierter Alkylrest der Formel $C_nZ_{2n+1}(CH_2)_m$, mit $n \geq 1$, $m \geq 1$ und Z entweder ein Wasserstoffatom oder ein Fluoratom, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Z ein Fluoratom ist,

Y ein Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,

- 5 X entweder ein Wasserstoffatom, ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, ein Rest der Formel $ROC(O)(CHY)(CH_2)-$, ein Phenyl- oder ein Benzylrest,

R^1 ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen und

R^2 , R^3 und R^4 lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen oder

- 10 lineare oder verzweigte Alkoxyreste mit 1 bis 10 C-Atomen, die über das Sauerstoffatom mit dem Siliciumatom gebunden sind, darstellen.

Bevorzugt sind Organosilane der allgemeinen Formel (I), wobei

- 15 R ein fluorierter Alkylrest der Formel $C_nF_{2n+1}(CH_2)_m$ ist.

Des weiteren bevorzugt sind Organosilane der allgemeinen Formel (I), wobei $n = 1$ bis 30 und $m = 1$ bis 4 ist.

- 20 Ferner bevorzugt sind Organosilane der allgemeinen Formel (I), wobei X ein Methyl-, ein Ethyl-, ein Propyl-, ein Phenyl- oder ein Benzylrest, Y ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest,

R^1 ein $-(CH_2)_3-$, ein $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ oder ein $-C_2H_4$ -Rest, und

R^2 , R^3 , R^4 ein CH_3O- , ein C_2H_5O- oder ein $CH(CH_3)_2O$ -Rest, darstellen.

25

Besonders bevorzugt sind Organosilane der allgemeinen Formel (I), wobei

R ein fluorierter Alkylrest der Formel $C_nF_{2n+1}(CH_2)_m$, mit $n = 6$ bis 14 und $m = 2$, ist. Alkylreste dieser Formel, mit $n = 6$ bis 14 und $m = 2$, bilden den besten Kompromiss zwischen Synthese- und Rohstoffkosten, (unerwünschter)

- 30 Kristallisationsneigung der Fluoralkankette und imprägnierender Wirkung. Werden (Meth)acrylsäureester mit Fluoralkanresten der genannten Fraktion enthaltend einen Ethylspacer zur Sauerstoff-Esterbindung als Kupplungskomponente

eingesetzt, so sind die resultierenden Fluoralkylsilane bei Raumtemperatur flüssig und damit leicht in Beschichtungszusammensetzungen oder Latexdispersionen einzuarbeiten.

5 Insbesondere bevorzugt sind Organosilane der allgemeinen Formel (I), wobei
X ein Ethylrest,

Y ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest,

R¹ ein -CH₂CH(CH₃)CH₂-Rest und

R², R³, R⁴ ein CH₃O-Rest darstellen;

10 oder

X ein Methylrest,

Y ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest,

R¹ ein -(CH₂)₃-Rest und

R², R³, R⁴ ein CH₃O-Rest darstellen.

15

Die erfindungsgemäßen Organosilane sind sowohl hydrophob als auch oleophob und enthalten keine Siloxangruppen. Die einzige Siliciumfunktionalität der erfindungsgemäßen Organosilane, die Silangruppe, dient der Verankerung der hydro- und oleophoben Fluoralkylgruppe auf dem Substrat.

20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Organosilane.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Organosilane erfolgt dabei vorzugsweise

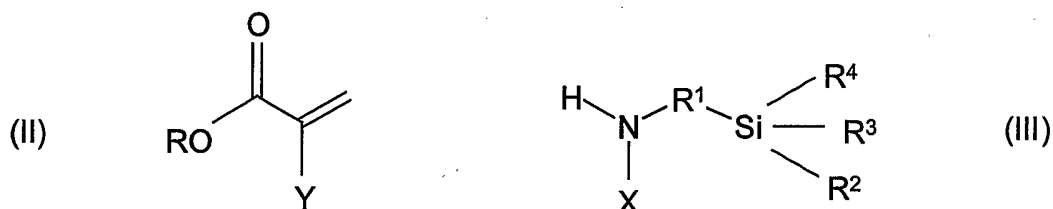
25

durch eine der Michael-Reaktion ähnliche Addition der ω-Aminoalkylsilane mit der Aminogruppe an die Doppelbindung der (Meth)acrylsäureester mit fluorierter Seitenkette. Unter (Meth)acrylsäureester sind dabei sowohl die Ester der Acryl- als auch die Ester der Methacrylsäure zu verstehen.

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Organosilane, das dadurch gekennzeichnet

ist, dass man einen (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel (II) mit einem ω -Aminoalkylsilan der allgemeinen Formel (III) umsetzt,



5

wobei R ein fluorierter oder teilfluorierter Alkylrest der Formel $C_nZ_{2n+1}(CH_2)_m$, mit $n \geq 1$, $m \geq 1$ und Z entweder ein Wasserstoffatom oder ein Fluoratom, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Z ein Fluoratom ist,

Y ein Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,

10 X entweder ein Wasserstoffatom, ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, ein Rest der Formel $ROC(O)(CHY)(CH_2)$ -, ein Phenyl- oder ein Benzylrest,

R^1 ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen und

R^2 , R^3 und R^4 lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen oder

15 lineare oder verzweigte Alkoxyreste mit 1 bis 10 C-Atomen, die über das Sauerstoffatom mit dem Siliciumatom gebunden sind, darstellen.

Die Umsetzung findet dabei entweder ohne Lösungsmittel statt, oder unter Zusatz
 20 von Wasser, organischen Lösungsmitteln oder Mischungen derselben. Die Umsetzung findet vorzugsweise unter Atmosphärendruck (1 bar) statt, sie kann jedoch auch bei erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden. Ferner können Katalysatoren verwendet werden, die die Reaktion beschleunigen.

25 Das Reaktionsprodukt wird, sofern bei der Herstellung ein Lösungsmittel verwendet wird, entweder im Reaktionslösungsmittel eingesetzt, oder das eingesetzte Lösungsmittel wird entfernt. Gegebenenfalls kann das erhaltene Produkt nach der Entfernung des Lösungsmittels in einem anderen Lösungsmittel

gelöst werden, oder in Wasser oder einer anderen Flüssigkeit dispergiert werden. Hierzu können Emulgatoren eingesetzt werden.

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die
5 Verwendung der erfindungsgemäßen Organosilane, insbesondere in Beschichtungszusammensetzungen, zur Behandlung von Oberflächen, um deren Anschmutzneigung zu reduzieren.

Darüber hinaus finden die erfindungsgemäßen Organosilane auch Verwendung
10 als Anti-Block-Mittel, insbesondere in Beschichtungszusammensetzungen (z.B. Klarlacken für die Holzbeschichtung) und Polymerdispersionen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft somit die Verwendung der erfindungsgemäßen Organosilane als Anti-Block-Mittel, insbesondere in Beschichtungszusammensetzungen, zur Behandlung von Oberflächen.

15

Es wurde nämlich überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Organosilane als Additive in Polymerdispersionen die Blockfestigkeit, d.h. die Beständigkeit gegenüber einem Verkleben mit gleichartig behandelten oder anderen Oberflächen, der daraus resultierenden Beschichtungen deutlich
20 erhöhen. So führen beispielsweise im Fall von Styrol-Acrylat-Dispersionen mit Kern-Schale-Morphologie, die normalerweise eine mittelmäßige Blockfestigkeit im Klarlackfilm auf Holzsubstraten aufweisen, bereits geringste Mengen der erfindungsgemäßen Organosilane (z.B. 0,5 Gew.-%) zu exzellenten Blockfestigkeiten (Verblockungsneigung gegenüber gleichartig behandelten
25 Oberflächen, bestimmt bei 50°C und Raumtemperatur).

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Organosilane zur Hydrophobierung und Oleophobierung von Oberflächen.

30

Die Beschichtung der Oberflächen erfolgt bei allen Verwendungszwecken vorzugsweise dadurch, dass man die erfindungsgemäßen Organosilane in

Substanz, Lösung oder Dispersion auf die zu behandelnden Oberflächen aufsprüht, die Oberfläche in die Lösung oder Dispersion der Additive eintaucht, oder mit dem Pinsel oder einer Rolle aufträgt, oder einer zu applizierenden Beschichtungszusammensetzung, enthaltend mindestens ein polymeres Bindemittel, in Substanz, Lösung oder Dispersion zusetzt und die Beschichtungszusammensetzung auf die Oberfläche aufträgt.

Auch eine Verwendung der erfindungsgemäßen Additive als Trennmittel für Oberflächen ist möglich.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind aber auch die Beschichtungszusammensetzungen selbst.

Bevorzugt sind dabei Beschichtungszusammensetzungen, die

- a) mindestens ein polymeres Bindemittel,
- b) mindestens ein erfindungsgemäßes Organosilan, sowie
- c) gegebenenfalls Pigmente, Füllstoffe, Dispergiermittel, Verdicker, Schutzkolloide, Netzmittel, Konservierungsmittel, Algizide, Rostschutzpigmente, UV-Filterstoffe, UV-Initiatoren und/oder weitere Hilfsstoffe enthalten.

Die Beschichtungszusammensetzung enthält hierbei das (oder die) polymere(n) Bindemittel in Lösung, Dispersion oder Emulsion in Flüssigkeiten, oder in Substanz (letzteres z.B. bei Pulverlacken als Beschichtungszusammensetzung).

Als polymere Bindemittel können alle dem Fachmann bekannten polymeren Bindemittel eingesetzt werden. Bevorzugte polymere Bindemittel sind Poly(acrylate), Poly(styrolacrylate), Poly(urethane), Poly(ester), Polyesterpolyole, Aminoplaste, Epoxidharze, Epoxyaminharze, Alkydharze, Hybriddispersionen aus Poly(styrolacrylaten) oder Poly(acrylaten) mit Poly(urethanen) bzw. Alkydharzen. Es können auch Mischungen dieser Polymere verwendet werden.

Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Organosilane zur Reduzierung der frühen Anschmutzneigung in pigmenthaltigen

Außenbeschichtungen mit polymeren Bindemitteln eingesetzt, die UV-Initiatoren (wie z.B. Benzophenonderivate) enthalten. Dabei kann der UV-Initiator entweder in dem polymeren Bindemittel enthalten sein oder der Beschichtungszusammensetzung bei deren Herstellung zugesetzt werden.

- 5 Bevorzugte Anwendungen dieser Beschichtungen sind z.B. elastische Außenanstriche und Straßenmarkierungsfarben.

Besonders bevorzugt sind deshalb Beschichtungszusammensetzungen die zusätzlich mindestens einen UV-Initiator enthalten.

10

Die schmutzabweisenden Organosilane wandern an die Oberfläche der Beschichtungszusammensetzung bzw. des Polymerfilms und verhindern ein Verkleben des weichen, polymeren Bindemittels mit Schmutzpartikeln, bis das polymere Bindemittel durch die UV-Initiatoren oberflächlich gehärtet ist. Je nach Sonneneinstrahlung kann nämlich eine beträchtliche Zeit vergehen, bis die Oberflächen der Beschichtungen durch den UV-Initiator ausgehärtet sind.

15

Ferner reagieren die reaktiven Gruppen des Organosilans nach der Wanderung zur Oberfläche der Beschichtungszusammensetzung bzw. des Polymerfilms mit den reaktiven Gruppen des Polymers und gegebenenfalls, sofern anwesend, mit den reaktiven Gruppen der Pigmente und/oder Füllstoffe. Hierdurch kann die Auswaschung des Organosilans von der Oberfläche der Beschichtung verhindert werden.

20

- 25 Darüber hinaus wurde überraschend gefunden, dass die schmutzabweisende Wirkung der erfindungsgemäßen Organosilane verstärkt wird, wenn man sie in Beschichtungszusammensetzungen (auch Klarlacken) einsetzt, welche Polymerdispersionen enthalten, die ethylenisch ungesättigte ω -Hydroxyalkylacrylate oder ω -Hydroxyalkylmethacrylate (wie z.B. 2-Hydroxyethylmethacrylat) und zugleich Epoxyalkylsilane (z.B. β -(3,4-Epoxycyclo-hexyl)ethyltriethoxysilan oder γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan) enthalten.
- 30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das mindestens eine polymere Bindemittel der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung mindestens ein ω -Hydroxyalkyl(meth)acrylat als monomeren Baustein (Comonomer) und mindestens ein Epoxyalkylsilan der Formel BSiR_3 , wobei es
5 sich bei dem Rest B um einen organischen Rest mit mindestens einer Oxiranfunktionalität und bei den Resten R um Alkyl- oder Alkoxygruppen der Formel $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ bzw. $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ handelt, wobei $n = 1$ bis 10 ist.

Als ω -Hydroxyalkyl(meth)acrylat wird dabei besonders bevorzugt
10 2-Hydroxyethylmethacrylat eingesetzt und als Epoxyalkylsilan wird besonders bevorzugt β -(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltriethoxysilan oder γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan verwendet.

Werden die Organosilane in Beschichtungszusammensetzungen eingesetzt, so
15 können sie entweder direkt dem polymeren Bindemittel (in Lösung oder Dispersion) zugesetzt werden, oder aber bei der Herstellung des Überzugs bzw. der Farbe zugesetzt werden.

Werden die Additive direkt zur Imprägnierung von Oberflächen eingesetzt, so
20 werden sie vorzugsweise in Lösung oder Dispersion aufgetragen.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne dadurch jedoch beschränkt zu werden.

25 A) Beschreibung der Untersuchungsmethoden:

Die Hydro- und Oleophobizität sowie schmutzabweisende Wirkung der imprägnierten Flächen wurde wie folgt bestimmt:

30 Bestimmung der Wasseraufnahme:

15 g Beschichtungszusammensetzung werden mit 9 g entsalztem Wasser versetzt und auf der Unterseite eines Kunststoffbechers mit Stellrand (ca. 11 cm

Durchmesser) ausgegossen. Es wird 7 Tage bei Raumtemperatur getrocknet, wobei der Beschichtungsfilm täglich abgelöst und einmal gewendet wird. Dann werden 3 x 3 cm große Prüflinge aus dem Film herausgeschnitten und vom Substrat abgelöst. Die Filme werden gewogen (Doppelbestimmung) und anschließend 24 Stunden in Wasser in einer Petrischale gelagert. Dann wird mit einem Zellstofftuch das Wasser abgetupft und der Film wiederum ausgewogen. Die Gewichtserhöhung in Prozent auf die Einwaage entspricht der ersten Wasseraufnahme. Die Prüfkörper werden nun 2 Tage getrocknet und der Film anschließend gewogen; 24 Stunden gewässert, mit einem Zellstofftuch abgetupft und erneut gewogen. Die zweite Wasseraufnahme in Prozent wird analog der ersten bestimmt.

Bestimmung des Weißanlaufs (Wassersuszeptibilität):

Die Dispersion wird mit einem 200 µm-Kastenraker auf eine Glasplatte (5 x 8 cm) gerakelt und eine Stunde bei 40°C getrocknet, anschließend über Nacht bei Raumtemperatur weitergetrocknet. Dann wird die Probe in eine mit deionisiertem Wasser gefüllte Petrischale gelegt und nach etwa 15 Minuten das Weißanlaufen des Polymerfilms auf einer relativen Skala von 1 bis 5 bewertet (1 = sehr gut, 5 = mangelhaft).

Bestimmung der Trockenanschmutzneigung:

Mit einem 200 µm-Kastenraker wird die Beschichtung auf eine Glasplatte aufgezogen und im Klimaraum bei 23°C und 50 % rel. Luftfeuchte 24 Stunden gelagert. Dann wird mit einem Erichsen Colorimeter Modell Nr. 526 (Messgeometrie 45°/0°) der Helligkeitswert L^* des CIELAB-Farbsystems gegen einen externen Weißstandard ($L^* = 94,33$) gemessen. Anschließend wird die Probeplatte mit einem trockenen Pinsel mit Flugasche oder einer Mischung aus 99,5 Gew.-Teilen Flugasche und 0,5 Gew.-Teilen Ruß eingerieben und anschließend mit dem Pinsel kräftig abgebürstet. Die Messung des Helligkeitswerts L^* wird mit der verschmutzten Platte wiederholt. Die Differenz zum ursprünglichen L^* -Wert wird im folgenden als ΔL^* -Wert bezeichnet.

Bestimmung der Nassanschmutzneigung:

Die Probenherstellung erfolgt wie bei der Trockenanschmutzneigung, jedoch wird als Substrat eine Faserzementplatte, Eterplan 300 x 150 x 4 mm, verwendet. Die Nassschichtdicke des Films beträgt 300 µm. Die getrocknete Probe wird nach

5 Messung des L*-Wertes (Erichsen Colorimeter Nr. 526, s.o.) mit der Beschichtung nach oben zeigend über einer Auffangschale auf einer Unterlage in 60° Neigung gegen die Horizontale fixiert.

500 ml einer wässrigen Dispersion aus Normschmutz wird nun mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe im Kreislauf über die Probe geleitet. Die Förderleistung

10 beträgt hierbei ca. 500 ml/min. Die ablaufende Schmutzdispersion wird in der Schale aufgefangen und wieder über die Probe geführt. Hierbei wird die Dispersion mit einem Magnetrührer gerührt. Nach 30 Minuten wird der Zyklus unterbrochen und die Probe 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Der Helligkeitswert L* wird nun mit dem Erichsen Colorimeter Nr. 526 bestimmt. Dann

15 wird die Probe erneut Anschmutz- und Trocknungszyklen unterworfen. Jedes Mal wird der L*-Wert nach dem Trocknungszyklus ermittelt. Der ΔL^* -Wert ergibt sich hieraus jeweils durch die Differenz zum ursprünglichen L*-Wert vor der Anschmutzung. Bei jedem Zyklus wird eine frische Schmutzlösung verwendet. Die Schmutzlösung wird dabei wie folgt hergestellt:

20 17 g Gasruß FW 200, 70 g japanischer Normstaub Nr. 8 und 13 g Special Pitch No.5 (Fa. Worlee) werden in eine 1000 ml Pulverflasche eingewogen und 400 cm³ Glasperlen zugesetzt. Es wird 24 Stunden am Rollbocken vermischt und die Glasperlen abgesiebt. Das Pulver wird mit Mörser und Pistill homogenisiert. 1 g Normschmutzpulver wird mit 1 g Butylglykol in ein Glasgefäß gegeben und

25 998 g Wasser zugesetzt. Die Dispersion wird mit einem Magnetrührer gerührt.

B) Beschreibung der Beispiele:

Beispiel 1

30 Herstellung der fluoralkylmodifizierten Organosilane

Der Reaktionsverlauf wird analytisch über die Aminzahl und über $^1\text{H-NMR}$ anhand der Intensitäten der Protonen der Acrylat-Doppelbindung verfolgt.

a) Produkt A

- 5 50 g Silquest[®] A-Link 15 (N-Ethyl-3-trimethoxysilyl-2-methylpropanamin, Fa. Crompton) und 125 g Fluowet[®] AC 812 ($\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{F}$, $n = 3$ bis 6, Fa. Clariant) werden in einem 250 ml Kolben unter N_2 -Atmosphäre bei 75°C unter Rühren 6 Stunden lang umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 175 g des Produkts in Form einer orange-braunen Masse, mit festen
10 und flüssigen Anteilen.

b) Produkt B

- 50 g Silquest[®] A-Link 15 und 117 g Fluowet[®] AC 800 ($\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{F}$, Fa. Clariant) werden in einem 250 ml Kolben
15 unter N_2 -Atmosphäre bei 75°C unter Rühren 6 Stunden lang umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 167 g des Produkts in Form einer teilkristallinen, teilweise noch fließfähigen, orange-braunen Masse.

c) Produkt C

- 20 50 g Silquest[®] A-Link 15 und 125 g Fluowet[®] AC 812 werden in einem 500 ml Kolben unter N_2 -Atmosphäre in 150 g wasserfreiem Butylacetat bei 75°C unter Rühren 8 Stunden lang umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 325 g des Produkts in Form einer klaren, orange-farbenen Lösung.

25 d) Produkt D

- 30 30 g Silquest[®] A 1100 (3-Triethoxysilyl-1-propanamin, Fa. Crompton) und 153 g Fluowet[®] MA 812 werden in einem 250 ml Kolben unter N_2 -Atmosphäre bei 75°C unter Rühren 10 Stunden lang umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 183 g des Produkts in Form einer teilkristallinen, teilweise noch
30 fließfähigen, orange-braunen Masse.

e) Produkt E

40 g Silquest® A 1100 und 152 g Fluowet® AC 600

(CH₂=CHCOOCH₂CH₂(CF₂CF₂)₃F, Fa. Clariant) werden in einem 500 ml Kolben unter N₂-Atmosphäre in 150 g wasserfreiem Butylacetat bei 75°C unter Rühren

5 8 Stunden lang umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 342 g des Produkts in Form einer klaren, gelb-orange-farbenen Lösung.

f) Produkt F

50 g Silquest® A 1100 und 142 g Fluowet® AC 600 werden in einem 500 ml

10 Kolben unter N₂-Atmosphäre in 150 g wasserfreiem Butylacetat bei 75°C unter Rühren

8 Stunden lang umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 342 g des Produkts in Form einer klaren, gelb-orange-farbenen Lösung.

15 Tabelle 1.

	Produkt A	Produkt B	Produkt C	Produkt D	Produkt E	Produkt F
Aminosilan	A-Link 15	A-Link 15	A-Link 15	A 1100	A 1100	A 1100
Fluoracrylat	AC 812	AC 800	AC 812	MA 812	AC 600	AC 600
Verhältnis*	1:1	1:1	1:1	1:2	1:2	1:1,5
Lösemittel	--	--	Butylacetat	--	Butylacetat	Butylacetat

*molares Verhältnis von Aminosilan zu Fluoracrylat

20 Beispiel 2

Herstellung von elastischen Fassadenbeschichtungen

In 100 g Wasser werden unter Rühren nacheinander 5 g einer 10 %igen Lösung von Calgon® N und 1,4 g Coatex® P 90 sowie 2 g Foammaster® 111FA

25 zugegeben. Dann werden 80 g Titandioxid (Kronos® L 2310) und 380 g Calciumcarbonat (Durcal® 2) nacheinander zugegeben und mit einem Dissolver 15 Minuten bei 5000 UpM gerührt. Anschließend werden 382,3 g einer Dispersion (Feststoffgehalt ca.

60 %) bei 500 UpM zugegeben sowie 1 g 20 %iges Ammoniakwasser und 5 Minuten gerührt. Schließlich gibt man 2 g Mergal® K9, 2 g Butyldiglykol, 10 g Propylenglykol, 5 g White Spirit® 17/18 und abschließend eine Lösung aus 7,5 g Coatex® BR 100 und 23,2 g Wasser hinzu. Es wird dann noch ca. 5 Minuten weitergerührt.

Vor der Verwendung lagert man die Farbe noch mindestens einen Tag bei Raumtemperatur.

10 Der Dispersion wird vor Zugabe zur Farbpaste hierbei folgendes Additiv zugesetzt:

Tabelle 2

Beispiel	Dispersion	Additiv/Zusatzmenge Aktivsubstanz in Gew.-% auf Dispersion
a	Mowilith® LDM 7977 (Clariant)	-/-
b	Mowilith® LDM 7977 (Clariant)	Fluowet® OTL / 0,1
c	Mowilith® LDM 7977 (Clariant)	Zonyl® FSA / 0,1
d	Mowilith® LDM 7977 (Clariant)	Beispiel 1a / 0,1
e	Mowilith® LDM 7977 (Clariant)	Beispiel 1b / 0,1
f	Mowilith® LDM 7977 (Clariant)	Fluowet® OTL / 0,2
g	Mowilith® LDM 7977 (Clariant)	Zonyl® FSA / 0,2
h	Mowilith® LDM 7977 (Clariant)	Beispiel 1a / 0,2
i	Mowilith® LDM 7977 (Clariant)	Beispiel 1b / 0,2

15

Beispiel 3

Bestimmung der Trockenanschmutzneigung der Fassadenbeschichtungen

Zur Anschmutzung wurde die oben im Rahmen der Meßmethoden beschriebene

20 Flugasche-Ruß-Mischung benutzt.

Tabelle 3

Beschichtungsmittel	ΔL^*
Beispiel 2a	26,4
Beispiel 2b	24,5
Beispiel 2d	23,6

- 5 Wie Tabelle 3 zu entnehmen ist, zeigen bereits sehr geringe Zusatzmengen eine deutliche Verbesserung der Trockenanschmutzneigung.

Beispiel 4

Bestimmung der Wasseraufnahme der Fassadenbeschichtungen

10

Tabelle 4

Beschichtungsmittel	1. Wasseraufnahme [%]	2. Wasseraufnahme [%]
Beispiel 2a	17,4	10,6
Beispiel 2f	18,7	12,1
Beispiel 2h	15,4	10,3
Beispiel 2i	17,0	9,8

- 15 Wie Tabelle 4 zeigt, weisen die Beschichtungen mit den erfindungsgemäßen Organosilanen gegenüber denjenigen mit nicht-reaktivem Fluoremulgator als Zusatz eine reduzierte Wasseraufnahme auf.

Beispiel 5

- 20 Bestimmung der Nassanschmutzneigung der Fassadenbeschichtungen

Tabelle 5

Beschichtungs- mittel	1. Zyklus [ΔL^*]	2. Zyklus [ΔL^*]	3. Zyklus [ΔL^*]	4. Zyklus [ΔL^*]	5. Zyklus [ΔL^*]
Beispiel 2a	1,1	2,5	3,7	4,8	6,0
Beispiel 2f	1,1	2,7	3,2	4,4	5,0
Beispiel 2h	1,1	1,7	3,1	4,2	4,4
Beispiel 2i	0,8	1,3	3,0	4,0	3,9

- 5 Wie Tabelle 5 zeigt, führen die erfindungsgemäßen Organosilane zu einer verbesserten frühen Nassanschmutzungsneigung in den Beschichtungen verglichen mit Additiven mit Tensidcharakter aber ohne reaktive Funktionalität.

Beispiel 6

- 10 Zu einer Dispersion Mowilith® LDM 6636 (Fa. Clariant) werden verschiedene Additive zur Reduzierung der Anschmutzneigung hinzugegeben und die Mischung 10 Minuten mit einem Flügelrührer homogenisiert. Danach wird die jeweilige Mischung mit einem 300 μ m-Kastenraker auf eine Glasplatte aufgezogen und 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet.

15

Tabelle 6

Mischung	Zusatzmenge (Gew.-% Aktivsubstanz auf Dispersion)	Weißanlaufen
LDM 6636/ -	-	3
LDM 6636 / Beispiel 1b	0,2	3
LDM 6636 / Beispiel 1b	5	2
LDM 6636 / Zonyl® FSA	0,2	3-4
LDM 6636 / Zonyl® FSA	5	5
LDM 6636 / Fluowet® OTL	0,2	4
LDM 6636 / Zonyl® FSA	5	5

Wie Tabelle 6 zeigt, bewirken die erfindungsgemäßen Organosilane eine Erhöhung und nicht, wie die Additive des Standes der Technik, eine Reduzierung der Wasserfestigkeit.

5 Beispiel 7

Herstellung einer Außenfarbe

- In 130 g Wasser werden nacheinander 2 g Tylose[®] MH 4000 KG 4 (Fa. Clariant), 3 g Mowiplus[®] XW 330 (Fa. Clariant), 11 g Calgon[®] N (10 gew.-%ig) und 2 g 25 %iges Ammoniakwasser gelöst. Nach Zugabe von 2 g Mergal[®] K10N (Fa. Troy) werden 4 g Agitan[®] 232 (Fa. Münzing), dann 226 g Titandioxid Kronos[®] 2065 (Fa. Kronos Titan), 168 g Omyacarb[®] 5 GU, 38 g Micro Talc AT1 und 20 g China Clay zugesetzt und mit der Dissolverzscheibe bei 5000 UpM für 15 Minuten geschert. Sodann werden bei 500 UpM 375 g Mowilith[®] LDM 6636 (Fa. Clariant) eingetragen. Gegebenenfalls wird die Dispersion mit einem schmutzabweisendem Additiv versetzt, das vorher mit einem Flügelrührer in die Dispersion eingearbeitet wird. Schließlich werden 11 g Testbenzin und 8 g Butyldiglykolacetat zugegeben und noch ca. 10 Minuten weitergerührt.

Tabelle 7

20

Farbe	Additiv/Zusatzmenge [Gew.-% Aktivsubstanz auf Dispersion]
7a	-/-
7b	Beispiel 1b / 5
7c	Zonyl [®] FSA / 5
7d	Fluowet [®] OTL / 5

Die Farbe wird vor der Verwendung mindestens einen Tag gelagert.

Beispiel 8

- 25 Messung der Trocken-Anschmutzneigung der Außenfarbe (Flugasche mit Rußzusatz)

Tabelle 8

Farben	ΔL^*
7a	19,7
7b	5,2
7c	10,0
7d	17,3

5 Beispiel 9

Bestimmung der Trockenanschmutzneigung (Flugasche mit Rußzusatz) einer Styrol-Butylacrylat-Polymerdispersion im Klarlack

Eine durch Emulsionspolymerisation bei 80°C in Wasser hergestellte Styrol-

- 10 Butylacrylat-Polymerdispersion (Feststoffgehalt: 50 %, T_g : 20°C), die 3,8 Gew.-% 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), bezogen auf die Monomere, einpolymerisiert enthält, wird

- a) mit keinem Additiv,
- b) mit 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion,
- 15 γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, und
- c) mit 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion, γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und 1 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion, Organosilan des Beispiels 1b als Nachgaben, versetzt.

20

Die resultierenden Dispersionsabmischungen werden mit einem Kastenraker (300 μ m Nassfilmdicke) auf Glasplatten aufgezogen und 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Dann wird die Trockenanschmutzneigung (Flugasche-Rußmischung) bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 9.

Beispiel 10

Bestimmung der Trockenanschmutzneigung (Flugasche mit Rußzusatz) einer Styrol-Butylacrylat-Polymerdispersion im Klarlack

- 5 Eine Styrol-Butylacrylat-Polymerdispersion derselben Zusammensetzung wie derjenigen von Beispiel 9, die jedoch kein 2-Hydroxyethylmethacrylat enthält, wird
- a) mit keinem Additiv,
 - b) mit 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion, γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, und
 - 10 c) mit 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion, γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und 1 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion, Organosilan des Beispiels 1b, versetzt.
- Die resultierenden Dispersionen werden mit einem Kastenraker (300 μ m Nassfilmdicke) auf Glasplatten aufgezogen und 24 Stunden bei Raumtemperatur
- 15 getrocknet. Dann wird die Trockenanschmutzneigung (Flugasche-Rußmischung) bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 9.

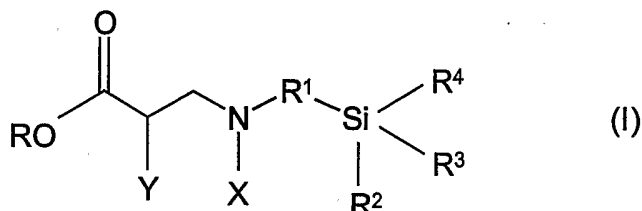
Tabelle 9: Trockenanschmutzneigungen der Styrol-Butylacrylat-Polymerdispersionen im Klarlack der Beispiele 9 und 10 (Flugasche mit 0,5 % Rußzusatz)

Bei- spiel	HEMA	γ -Glycidyloxypropyl- trimethoxysilan	Additiv Beispiel 1b	ΔL^* -Wert Trockenschmutzneigung Flugasche/Ruß
9a	+	-	-	13,2
9b	+	+	-	11,5
9c	+	+	+	9,7
10a	-	-	-	12,7
10b	-	+	-	13,8
10c	-	+	+	11,3

Wie Tabelle 9 zeigt, bewirkt die Kombination von ω -Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und den erfindungsgemäßen fluoralkylmodifizierten Organosilanen eine Verstärkung des schmutzabweisenden Effekts.

Patentansprüche

1. Organosilane der allgemeinen Formel (I)



5

wobei R ein fluorierter oder teilfluorierter Alkylrest der Formel $C_nZ_{2n+1}(CH_2)_m$, mit $n \geq 1$, $m \geq 1$ und Z entweder ein Wasserstoffatom oder ein Fluoratom, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Z ein Fluoratom ist,

10 Y ein Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,

X entweder ein Wasserstoffatom, ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, ein Rest der Formel $ROC(O)(CHY)(CH_2)-$, ein Phenyl- oder ein Benzylrest,

R^1 ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen und

15 R^2 , R^3 und R^4 lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen oder lineare oder verzweigte Alkoxyreste mit 1 bis 10 C-Atomen, die über das Sauerstoffatom mit dem Siliciumatom gebunden sind, darstellen.

20 2. Organosilane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R ein fluorierter Alkylrest der Formel $C_nF_{2n+1}(CH_2)_m$ ist.

3. Organosilane gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass $n = 1$ bis 30 und $m = 1$ bis 4 ist.

25

4. Organosilane gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

X ein Methyl-, ein Ethyl-, ein Propyl-, ein Phenyl- oder ein Benzylrest,

Y ein Wasserstoffatom oder Methylrest

R^1 ein $-(CH_2)_3-$, ein $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ oder ein $-C_2H_4-$ -Rest, und
 R^2, R^3, R^4 ein CH_3O- , ein C_2H_5O- oder ein $CH(CH_3)_2O-$ -Rest ist.

5. Organosilane gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
 5 dadurch gekennzeichnet, dass $n = 6$ bis 14 und $m = 2$ ist.

6. Organosilane gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass
 X ein Ethylrest,

R^1 ein $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ -Rest und

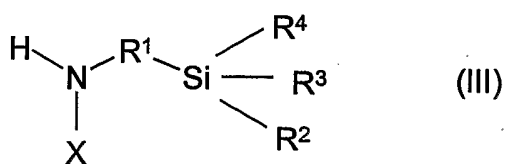
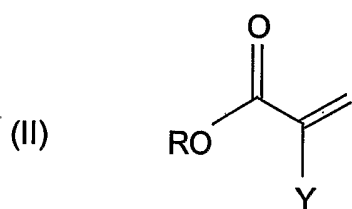
10 R^2, R^3, R^4 ein CH_3O- -Rest ist.

7. Organosilane gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass
 X ein Methylrest,

R^1 ein $-(CH_2)_3-$ -Rest und

15 R^2, R^3, R^4 ein CH_3O- -Rest ist.

8. Verfahren zur Herstellung von Organosilanen der allgemeinen Formel (I)
 gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
 gekennzeichnet, dass man einen (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel
 20 (II) mit einem ω -Aminoalkylsilan der allgemeinen Formel (III) umsetzt,



wobei R ein fluorierter oder teilfluorierter Alkylrest der Formel $C_nZ_{2n+1}(CH_2)_m-$, m
 25 mit $n \geq 1$, $m \geq 1$ und Z entweder ein Wasserstoffatom oder ein Fluoratom, mit der
 Maßgabe, dass mindestens ein Z ein Fluoratom ist,
 Y ein Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,

X entweder ein Wasserstoffatom, ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, ein Rest der Formel $\text{ROC(O)(CHY)(CH}_2\text{)-}$, ein Phenyl- oder ein Benzylrest,

R^1 ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen und

- 5 R^2 , R^3 und R^4 lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen oder lineare oder verzweigte Alkoxyreste mit 1 bis 10 C-Atomen, die über das Sauerstoffatom mit dem Siliciumatom gebunden sind, darstellen.

- 10 9. Verwendung von Organosilanen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Verringerung der Anschmutzneigung von Oberflächen.

10. Verwendung von Organosilanen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 als Anti-Block-Mittel zur Behandlung von Oberflächen.

15

11. Verwendung von Organosilanen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Hydrophobierung und Oleophobierung von Oberflächen.

12. Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen, dadurch gekennzeichnet,
20 dass man Organosilane gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 in Substanz, Lösung oder Dispersion auf die zu behandelnden Oberflächen aufsprüht, die Oberfläche in die Lösung oder Dispersion der Additive eintaucht, oder mit dem Pinsel oder einer Rolle aufträgt, oder einer zu applizierenden Beschichtungszusammensetzung in Substanz, Lösung oder Dispersion zusetzt
25 und die Beschichtungszusammensetzung auf die Oberfläche aufträgt.

13. Verwendung von Organosilanen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 in Beschichtungszusammensetzungen zur Verringerung der Anschmutzneigung von Oberflächen.

30

14. Verwendung von Organosilanen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 als Anti-Block-Mittel in Beschichtungszusammensetzungen zur Behandlung von Oberflächen.

5 15. Verwendung von Organosilanen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 in Beschichtungszusammensetzungen zur Hydrophobierung und Oleophobierung von Oberflächen.

16. Beschichtungszusammensetzung enthaltend:

- 10 a) mindestens ein polymeres Bindemittel,
b) mindestens ein Organosilan gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,
und
c) gegebenenfalls Pigmente, Füllstoffe, Dispergiermittel, Verdicker, Schutzkolloide, Netzmittel, Konservierungsmittel, Algizide, Rostschutzpigmente, UV-Filterstoffe,
15 UV-Initiatoren und/oder weitere Hilfsstoffe.

17. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen UV-Initiator enthält.

20 18. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine polymere Bindemittel mindestens ein ω -Hydroxyalkyl(meth)acrylat als monomeren Baustein (Comonomer) und mindestens ein Epoxyalkylsilan der Formel BSiR_3 enthält, wobei es sich beim Rest B um einen organischen Rest mit mindestens einer Oxiranfunktionalität und bei
25 den Resten R um Alkyl- oder Alkoxygruppen der Formel $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ bzw. $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ handelt, wobei $n = 1$ bis 10 ist.

19. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass als ω -Hydroxyalkyl(meth)acrylat 2-Hydroxyethylmethacrylat
30 eingesetzt wird.

20. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass als Epoxyalkylsilan β -(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyltriethoxysilan oder γ -Glycidyloxy-propyltrimethoxysilan eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/08496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F7/18 C07F7/08 C09D5/00 C09D165/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C09D

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

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

CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 657 959 A (BRYAN, T.T. ET AL.) 14 April 1987 (1987-04-14) table 1 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

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

E earlier document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 January 2003

Date of mailing of the international search report

13/01/2003

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08496

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4657959	A	14-04-1987	AT 191734 T 15-04-2000
		AU 593877 B2	22-02-1990
		AU 6731987 A	02-06-1987
		BR 8606977 A	03-11-1987
		CA 1296828 A1	03-03-1992
		DE 3650745 D1	18-05-2000
		DE 3650745 T2	23-11-2000
		DE 244478 T1	25-02-1988
		EP 0244478 A1	11-11-1987
		JP 2505185 B2	05-06-1996
		JP 63501368 T	26-05-1988
		WO 8703001 A1	21-05-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08496

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F7/18 C07F7/08 C09D5/00 C09D165/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F C09D

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

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

CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 657 959 A (BRYAN, T.T. ET AL.) 14. April 1987 (1987-04-14) Tabelle 1 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Januar 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/01/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08496

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4657959 A	14-04-1987	AT 191734 T	15-04-2000
		AU 593877 B2	22-02-1990
		AU 6731987 A	02-06-1987
		BR 8606977 A	03-11-1987
		CA 1296828 A1	03-03-1992
		DE 3650745 D1	18-05-2000
		DE 3650745 T2	23-11-2000
		DE 244478 T1	25-02-1988
		EP 0244478 A1	11-11-1987
		JP 2505185 B2	05-06-1996
		JP 63501368 T	26-05-1988
		WO 8703001 A1	21-05-1987