

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 249 280 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

16.10.2002 Patentblatt 2002/42

(51) Int Cl.7: **B05D 5/08**

(21) Anmeldenummer: **02003960.8**

(22) Anmeldetag: **22.02.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **12.04.2001 DE 10118352**

(71) Anmelder: **Creavis Gesellschaft für Technologie
und Innovation mbH
45772 Marl (DE)**

(72) Erfinder:

- **Nun, Edwin, Dr.
48727 Billerbeck (DE)**
- **Oles, Markus, Dr.
45525 Hattingen (DE)**
- **Schleich, Bernhard, Dr.
45657 Recklinghausen (DE)**

(54) **Selbstreinigende Oberflächen durch hydrophobe Strukturen und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft selbstreinigende Oberflächen und Verfahren zu deren Herstellung.

Die wirtschaftliche Bedeutung von mit selbstreinigenden Oberflächen ausgestatteten Gegenständen nimmt immer mehr zu. Es ist deshalb Ziel der Weiterentwicklungen auf diesem Gebiet, auf einfache Weise selbstreinigende Oberflächen bereitzustellen, die eine bessere selbstreinigende Wirkung aufweisen als die

bisher bekannten Oberflächen.

In der vorliegenden Erfindung wird dieses Ziel dadurch erreicht, dass selbstreinigende hydrophobe Oberflächen hergestellt werden, die Partikel mit einer Größe im Mikrometerbereich bis Submikrometerbereich aufweisen, welche wiederum eine zerklüftete Struktur im Nanometerbereich aufweisen.

EP 1 249 280 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft selbstreinigende Oberflächen und Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Gegenstände mit extrem schwer benetzbaren Oberflächen weisen eine Reihe von wirtschaftlich bedeutsamen Merkmalen auf. Das wirtschaftlich bedeutendste Merkmal ist dabei die selbstreinigende Wirkung von schwerbenetzbaren Oberflächen, da die Reinigung von Oberflächen zeit- und kostenintensiv ist. Selbstreinigende Oberflächen sind somit von höchstem wirtschaftlichen Interesse. Haftmechanismen werden in der Regel durch grenzflächenenergetische Parameter zwischen den beiden sich berührenden Oberflächen bedingt. In der Regel versuchen dabei die Systeme ihre freie Grenzflächenenergie zu erniedrigen. Liegen die freien Grenzflächenenergien zwischen zwei Komponenten von sich aus schon sehr niedrig, so kann allgemein davon ausgegangen werden, dass die Haftung zwischen diesen beiden Komponenten schwach ausgeprägt ist. Wichtig ist dabei die relative Erniedrigung der freien Grenzflächenenergie. Bei Paarungen mit einer hohen und einer niedrigen Grenzflächenenergie kommt es sehr oft auf die Möglichkeiten der Wechselwirkungen an. So ist beispielsweise beim Aufbringen von Wasser auf eine hydrophobe Oberfläche nicht möglich, eine merkliche Erniedrigung der Grenzflächenenergie herbeizuführen. Dies ist daran erkennbar, dass die Benetzung schlecht ist. Aufgebrachtes Wasser bildet Tropfen mit sehr hohem Kontaktwinkel. Perfluorierte Kohlenwasserstoffe, z.B. Polytetrafluorethylen, haben sehr niedrige Grenzflächenenergie. Auf solchen Oberflächen haften kaum irgendwelche Komponenten bzw. auf solchen Oberflächen abgelagerte Komponenten können sehr leicht wieder entfernt werden.

[0003] Der Einsatz von hydrophoben Materialien, wie perfluorierten Polymeren, zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen ist bekannt. Eine Weiterentwicklung dieser Oberflächen besteht darin, die Oberflächen im μm -Bereich bis nm-Bereich zu strukturieren. US-PS 5 599 489 offenbart ein Verfahren, bei dem eine Oberfläche durch Beschuss mit Partikeln einer entsprechenden Größe und anschließender Perfluorierung besonders abweisend ausgestattet werden kann. Ein anderes Verfahren beschreiben H. Saito et al in "Service Coatings International" 4, 1997, S. 168 ff. Hier werden Partikel aus Fluorpolymeren auf Metalloberflächen aufgebracht, wobei eine stark erniedrigte Benetzbarkeit der so erzeugten Oberflächen gegenüber Wasser mit einer erheblich reduzierten Vereisungsneigung festgestellt wurde.

[0004] In US-PS 3 354 022 und WO 96/04123 sind weitere Verfahren zur Erniedrigung der Benetzbarkeit von Gegenständen durch topologische Veränderungen der Oberflächen beschrieben. Hier werden künstliche Erhebungen bzw. Vertiefungen mit einer Höhe von ca. 5 bis 1 000 μm und einem Abstand von ca. 5 bis 500

μm auf hydrophobe oder nach der Strukturierung hydrophobierte Werkstoffe aufgebracht. Oberflächen dieser Art führen zu einer schnellen Tropfenbildung, wobei die abrollenden Tropfen Schmutzteilchen aufnehmen und somit die Oberfläche reinigen.

[0005] Dieses Prinzip ist der Natur entlehnt. Kleine Kontaktflächen erniedrigen die Van-der-Waal's-Wechselwirkung, die für die Haftung an ebenen Oberflächen mit niedriger Oberflächenenergie verantwortlich ist. Beispielsweise sind die Blätter der Lotus-Pflanze mit Erhebungen aus einem Wachs versehen, die die Kontaktfläche zu Wasser herabsetzen. WO 00/584 10 beschreibt die Strukturen und beansprucht die Ausbildung selbiger durch Aufsprühen von hydrophoben Alkoholen, wie Nonakosan-10-ol, oder Alkandiolen, wie Nonakosan-5,10-diol. Nachteilig hieran ist die mangelhafte Stabilität der selbstreinigenden Oberflächen, da Detergentien zur Ablösung der Struktur führen.

[0006] Eine weitere Methode, leicht reinigbare Oberflächen zu erzeugen, ist in DE 199 17 367 A1 beschrieben. Überzüge auf Basis fluorhaltiger Kondensate sind aber nicht selbstreinigend. Die Kontaktfläche zwischen Wasser und Oberfläche ist zwar reduziert, jedoch nicht in ausreichendem Maße.

[0007] EP 1 040 874 A2 beschreibt das Abprägen von Mikrostrukturen und beansprucht die Verwendung solcher Strukturen in der Analytik (Mikrofluidik). Nachteilig an diesen Strukturen ist die ungenügende mechanische Stabilität.

[0008] In JP 11171592 wird ein Wasser abweisendes Produkt und dessen Herstellung beschrieben, wobei die Schmutz abweisende Oberfläche dadurch hergestellt wird, dass ein Film auf die zu behandelnde Oberfläche aufgetragen wird, der feine Partikel aus Metalloxid und das Hydrolysat eines Metallalkoxids oder -chelats aufweist. Zur Verfestigung dieses Films muss das Substrat, auf welches der Film aufgebracht wurde, bei Temperaturen oberhalb 400 °C gesintert werden. Das Verfahren ist deshalb nur für Substrate einsetzbar, welche auch bei Temperaturen oberhalb von 400 °C stabil sind.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung von besonders gut selbstreinigenden Oberflächen mit Strukturen im Nanometerbereich, sowie ein einfaches Verfahren zur Herstellung solcher selbstreinigenden Oberflächen.

[0010] Außerdem war Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen bereitzustellen, bei denen das beschichtete Material nur geringen chemischen oder physikalischen Belastungen ausgesetzt werden muss.

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb eine selbstreinigende Oberfläche, die eine künstliche, zumindest teilweise hydrophobe Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen aufweist, wobei die Erhebungen und Vertiefungen durch mittels eines Trägers auf der Oberfläche fixierten Partikel gebildet werden, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die Partikel eine zerklüftete Struktur mit Erhe-

bungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich aufweisen.

[0012] Ebenfalls ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen, bei dem eine geeignete, zumindest teilweise hydrophobe Oberflächenstruktur durch Fixieren von Partikeln mittels eines Trägers auf einer Oberfläche geschaffen wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass Partikel, die zerklüftete Strukturen mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich aufweisen, eingesetzt werden.

[0013] Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind selbstreinigende Oberflächen zugänglich, die Partikel mit einer zerklüfteten Struktur aufweisen. Durch die Verwendung von Partikeln, welche eine zerklüftete Struktur aufweisen, werden auf einfache Weise Oberflächen zugänglich, die bis in den Nanometerbereich strukturiert sind. Um diese Struktur im Nanometerbereich zu erhalten ist es notwendig, dass die Partikel nicht durch den Träger, mit welchem sie an der Oberfläche fixiert sind, benetzt sind, da sonst die Struktur im Nanobereich verloren gehen würde.

[0014] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass kratzempfindliche Oberflächen beim Auftragen der Partikel nicht durch in dem Träger vorhandenen Partikeln beschädigt wird, da bei der Verwendung von Lacken und anschließendem Aufbringen der Partikel auf den Träger die kratzempfindliche Oberfläche bereits durch den Träger geschützt ist.

[0015] Im nachfolgenden werden Substanzen, die zur Fixierung von Partikeln auf einer Oberfläche eingesetzt werden, als Träger bezeichnet.

[0016] Die erfindungsgemäße selbstreinigende Oberfläche, die eine künstliche, zumindest teilweise hydrophobe Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen aufweist, wobei die Erhebungen und Vertiefungen durch mittels eines Trägers auf der Oberfläche fixierten Partikel gebildet werden, zeichnet sich dadurch aus, dass die Partikel eine zerklüftete Struktur mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich aufweisen. Vorzugsweise weisen die Erhöhungen im Mittel eine Höhe von 20 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 50 bis 200 nm auf. Der Abstand der Erhöhungen bzw. Vertiefungen auf den Partikeln beträgt vorzugsweise weniger als 500 nm, ganz besonders bevorzugt weniger als 200 nm.

[0017] Die zerklüfteten Strukturen mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich können z. B. über Hohlräume, Poren, Riefen, Spitzen und/oder Zacken gebildet werden. Die Partikel selbst weisen eine durchschnittliche Größe von kleiner 50 µm, vorzugsweise von kleiner 30 µm und ganz besonders bevorzugt von kleiner 20 µm auf.

[0018] Bevorzugt weisen die Partikel eine BET-Oberfläche von 50 bis 600 Quadratmeter pro Gramm auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die Partikel eine BET-Oberfläche von 50 bis 200 m²/g auf.

[0019] Als strukturbildende Partikel können verschie-

denste Verbindungen aus vielen Bereichen der Chemie eingesetzt werden. Vorzugsweise weisen die Partikel zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Kieselsäuren, Polymeren und mit Kieselsäure beschichteten Metallpulvern, auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die Partikel pyrogene Kieselsäuren oder Fällungskieselsäuren, insbesondere Aerosile, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, mit Aerosil R974 ummanteltes Zinkpulver, vorzugsweise mit einer Teilchengrößen von 1 µm oder pulverförmige Polymere, wie z.B. kryogen gemahlenes oder sprügetrocknetes Polytetrafluorethylen (PTFE) oder perfluorierte Copolymere bzw. Copolymere mit Tetrafluorethylen, auf.

[0020] Vorzugsweise weisen die Partikel zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen neben den zerklüfteten Strukturen auch hydrophobe Eigenschaften auf. Die Partikel können selbst hydrophob sein, wie z. B. PTFE aufweisende Partikel, oder die eingesetzten Partikel können hydrophobiert worden sein. Das Hydrophobieren der Partikel kann auf eine dem Fachmann bekannte Weise erfolgen. Typische hydrophobierte Partikel sind z.B. Feinstpulver wie Aerosil-R 8200 (Degussa AG), die käuflich zu erwerben sind.

[0021] Die vorzugsweise verwendeten Kieselsäuren weisen vorzugsweise eine Dibutylphthalat-Adsorption, angelehnt an DIN 53 601, von zwischen 100 und 350 ml/100 g, bevorzugt Werte zwischen 250 und 350 ml/100 g.

[0022] Die Partikel werden an der Oberfläche mittels eines Trägers fixiert. Durch Auftrag der Partikel auf die Oberfläche in einer dicht gepackten Schicht, lässt sich die selbstreinigende Oberfläche generieren.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsart der erfindungsgemäßen selbstreinigenden Oberfläche ist der Träger ein mittels thermischer Energie und/oder Lichtenergie gehärteter Lack, ein Zweikomponenten-Lacksystem oder ein anderes reaktives Lacksystem, wobei die Härtung vorzugsweise durch Polymerisation oder Vernetzung erfolgt. Besonders bevorzugt weist der gehärtete Lack Polymerisate und/oder Copolymerisate aus einfach und/oder mehrfach ungesättigten Acrylaten und/oder Methacrylaten auf. Die Mischungsverhältnisse können in weiten Grenzen variiert werden. Ebenso ist es möglich, dass der gehärtete Lack Verbindungen mit funktionellen Gruppen, wie z.B. Hydroxy-Gruppen, Epoxid-Gruppen, Amin-Gruppen, oder fluorhaltige Verbindungen, wie z.B. perfluorierte Ester der Acrylsäure, aufweist. Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn die Verträglichkeit von Lack und hydrophoben Partikeln wie beispielsweise von Aerosil R 8200 mittels N-[2-(Acryloyloxy)-ethyl]-N-ethylperfluorooctan-1-sulfonsäureamid aufeinander abgestimmt werden. Als Lacke sind nicht nur Lacke auf Acrylharz-Basis einsetzbar, sondern auch Lacke auf Polyurethan-Basis oder aber Lacke, die Polyurethanacrylate oder Siliconacrylate aufweisen.

[0024] Die erfindungsgemäßen selbstreinigenden Oberflächen weisen einen Abrollwinkel von kleiner 20°,

besonders bevorzugt kleiner 10° auf, wobei der Abrollwinkel so definiert ist, dass ein aus 1 cm Höhe auf eine auf einer schiefen Ebene ruhenden planen Oberfläche aufgebracht Wassertröpfchen abrollt. Die Fortschreitwinkel und die Rückzugswinkel liegen oberhalb von 140° , bevorzugt oberhalb von 150° und weisen eine Hysterese von kleiner 15° , vorzugsweise kleiner 10° auf. Dadurch, dass die erfindungsgemäßen Oberflächen einen Fortschreit- und Rückzugswinkel oberhalb von zumindest 140° , vorzugsweise oberhalb von 150° aufweisen, werden besonders gute selbstreinigende Oberflächen zugänglich.

[0025] Je nach verwendetem Lacksystem und je nach Größe und Material der eingesetzten Partikel kann erreicht werden, dass die selbstreinigenden Oberflächen semitransparent sind. Insbesondere können die erfindungsgemäßen Oberflächen kontaktransparent sein, dass heißt das nach Erstellen einer erfindungsgemäßen Oberfläche auf einem beschrifteten Gegenstand diese Beschriftung, in Abhängigkeit von der Größe der Schrift, weiterhin lesbar ist.

[0026] Die erfindungsgemäßen selbstreinigenden Oberflächen werden vorzugsweise durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung dieser Oberflächen hergestellt. Diese erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen, bei dem eine geeignete, zumindest teilweise hydrophobe Oberflächenstruktur durch Fixieren von Partikeln mittels eines Trägers auf einer Oberfläche geschaffen wird, zeichnet sich dadurch aus, dass Partikel, die zerklüftete Strukturen mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich aufweisen, eingesetzt werden.

[0027] Vorzugsweise werden solche Partikel, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Kieselsäuren oder Polymeren aufweisen, eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt weisen die Partikel pyrogene Silikate oder Kieselsäuren, insbesondere Aerosile, Mineralien wie Magadiit Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 mit Aerosil R 974 ummanteltes Zn-Pulver oder pulverförmige Polymere, wie z.B. kryogen gemahlenes oder sprühtrocknet Polytetrafluorethylen (PTFE), auf.

[0028] Besonders bevorzugt werden Partikel mit einer BET-Oberfläche von 50 bis $600 \text{ m}^2/\text{g}$ eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die eine BET-Oberfläche von 50 bis $200 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen.

[0029] Vorzugsweise weisen die Partikel zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen neben den zerklüfteten Strukturen auch hydrophobe Eigenschaften auf. Die Partikel können selbst hydrophob sein, wie z. B. PTFE aufweisende Partikel, oder die eingesetzten Partikel können hydrophobiert worden sein. Das Hydrophobieren der Partikel kann auf eine dem Fachmann bekannte Weise erfolgen. Typische hydrophobierte Partikel sind z.B. Feinstpulver wie Aerosil R 974 oder Aerosil R 8200 (Degussa AG), die käuflich zu erwerben sind.

[0030] Das erfindungsgemäße Verfahren weist vor-

zugsweise die Schritte

- a) Aufbringen einer härtbaren Substanz als Träger auf eine Oberfläche,
- b) Aufbringen von Partikeln, die zerklüftete Strukturen aufweisen, auf den Träger und
- c) Fixieren der Partikel durch Härten des Trägers,

auf.

[0031] Das Aufbringen der härtbaren Substanz kann z.B. durch Aufsprühen, Aufrakeln, Aufstreichen oder Aufspritzen erfolgen. Vorzugsweise wird die härtbare Substanz in einer Dicke von 1 bis $100 \mu\text{m}$, vorzugsweise in einer Dicke von 5 bis $50 \mu\text{m}$ aufgebracht. Je nach Viskosität der härtbaren Substanz kann es vorteilhaft sein, die Substanz vor dem Aufbringen der Partikel anhäften bzw. antrocknen zu lassen. Idealerweise wird die Viskosität der härtbaren Substanz so gewählt, dass die aufgetragenen Partikel zumindest teilweise in die härtbare Substanz einsinken können, die härtbare Substanz bzw. die auf ihr aufgetragenen Partikel aber nicht mehr verlaufen, wenn die Oberfläche senkrecht gestellt wird.

[0032] Das Aufbringen der Partikel kann durch gängige Verfahren wie Aufsprühen oder Bepudern erfolgen. Insbesondere kann das Aufbringen der Partikel durch Aufsprühen unter Verwendung einer elektrostatischen Sprühpistole erfolgen. Nach dem Aufbringen der Partikel können überschüssige Partikel, also Partikel die nicht an der härtbaren Substanz haften, durch Schütteln, Abbürsten oder Abblasen von der Oberfläche entfernt werden. Diese Partikel können gesammelt und wieder eingesetzt werden.

[0033] Als härtbare Substanz kann als Träger ein Lack, der zumindest Mischungen aus einfach und/oder mehrfach ungesättigten Acrylaten und/oder Methacrylaten aufweist, eingesetzt werden. Die Mischungsverhältnisse können in weiten Grenzen variiert werden. Besonders bevorzugt wird ein mittels thermischer oder chemischer Energie und/oder Lichtenergie härtbarer Lack eingesetzt.

[0034] Als härtbare Substanz wird ein Lack oder ein Lacksystem ausgewählt, die hydrophobe Eigenschaften aufweist, wenn die eingesetzten Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Umgekehrt wird als härtbare Substanz ein Lack ausgewählt der hydrophile Eigenschaften aufweist, wenn die eingesetzten Partikel hydrophile Eigenschaften aufweisen.

[0035] Es kann vorteilhaft sein, wenn die als Lack eingesetzten Mischungen Verbindungen mit funktionellen Gruppen, wie z.B. Hydroxy-Gruppen, Epoxid-Gruppen, Amin-Gruppen oder fluorhaltige Verbindungen, wie z.B. perfluorierte Ester der Acrylsäure, aufweist. Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn die Verträglichkeit (in Bezug auf die hydrophoben Eigenschaften) von Lack und hydrophoben Partikeln wie beispielsweise von Aerosil VPR 411 mittels N-[2-(Acryloyloxy)-ethyl]-N-ethylperfluorooctan-1-sulfonsäureamid aufeinander abge-

stimmt werden. Als härtbare Substanzen können nicht nur Lacke auf Acrylharz-Basis eingesetzt werden, sondern auch Lacke auf Polyurethan-Basis, oder aber Polyurethanacrylate oder Siliconacrylate. Ebenfalls sind als härtbare Substanzen Zweikomponentenlacksysteme oder andere reaktive Lacksysteme einsetzbar.

[0036] Das Fixieren der Partikel auf dem Träger erfolgt durch Härten des Trägers, wobei dieses, je nach verwendetem Lacksystem, vorzugsweise durch thermische und/oder chemische Energie und/oder Lichtenergie erfolgt. Das Härten des Trägers, ausgelöst durch chemische oder thermische Energie und/oder Lichtenergie, kann z.B. durch Polymerisation oder Vernetzung der Bestandteile der Lacke bzw. Lacksysteme erfolgen. Besonders bevorzugt erfolgt das Härten des Trägers durch Lichtenergie und ganz besonders bevorzugt erfolgt das Polymerisieren des Trägers durch Licht einer Hg-Mitteldrucklampe im UV-Bereich. Vorzugsweise erfolgt das Härten des Trägers unter einer Inertgas-Atmosphäre, ganz besonders bevorzugt unter einer Stickstoffatmosphäre.

[0037] Je nach Dicke der aufgetragenen härtbaren Substanz und Durchmesser der verwendeten Partikel kann es notwendig sein, die Zeit, die zwischen Aufbringen der Partikel und Härten der härtbaren Substanz verstreicht, zu begrenzen, um ein vollständiges Eintauchen der Partikel in die härtbare Substanz zu vermeiden. Vorzugsweise wird die härtbare Substanz innerhalb von 0,1 bis 10 min, vorzugsweise innerhalb von 1 bis 5 min nach dem Aufbringen der Partikel gehärtet.

[0038] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorteilhaft sein, Partikel einzusetzen, die hydrophobe Eigenschaften aufweisen und/oder die durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Alkyldisilazane oder Perfluoralkylsilane, hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Die Hydrophobierung von Partikeln ist bekannt und kann z.B. in der Schriftenreihe Pigmente, Nummer 18, der Degussa AG nachgelesen werden.

[0039] Es kann ebenso vorteilhaft sein, die Partikel nach dem Fixieren auf dem Träger mit hydrophoben Eigenschaften auszustatten. Dies kann z.B. dadurch erfolgen, dass die Partikel der behandelten Oberfläche durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Perfluoralkylsilane, die z.B. bei der Sivent GmbH zu beziehen sind, mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden. Vorzugsweise erfolgt die Behandlung dadurch, dass die Partikel aufweisende Oberfläche, die hydrophobiert werden soll, in eine Lösung, die ein Hydrophobierungsreagenz wie z.B. Alkylsilane aufweist, getaucht wird, überschüssiges Hydrophobierungsreagenz abgetropft wird und die Oberfläche bei einer möglichst hohen Temperatur getempert. Die maximal anwendbare Temperatur ist durch die Erweichungstemperaturen von Träger oder Substrat limitiert.

[0040] Das erfindungsgemäße Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 17 kann hervor-

gend zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf planaren oder nichtplanaren Gegenständen, insbesondere auf nichtplanaren Gegenständen verwendet werden. Dies ist mit den herkömmlichen Verfahren nur eingeschränkt möglich. Insbesondere über Verfahren, bei denen vorgefertigte Filme auf eine Oberfläche aufgebracht werden oder bei Verfahren, bei denen eine Struktur durch Prägen erstellt werden soll, sind nichtplanare Gegenstände, wie z.B. Skulpturen, nicht oder nur eingeschränkt zugänglich. Naturgemäße kann das erfindungsgemäße Verfahren aber auch zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf Gegenständen mit planaren Oberflächen, wie z.B. Gewächshäusern oder öffentlichen Verkehrsmitteln verwendet werden. Insbesondere die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen an Gewächshäusern weist Vorteile auf, da mit dem Verfahren selbstreinigende Oberflächen z.B. auch auf transparenten Materialien wie Glas oder Plexiglas® hergestellt werden können und die selbstreinigende Oberfläche zumindest soweit transparent ausgebildet werden kann, dass für das Wachstum der Pflanzen im Gewächshaus genügend Sonnenlicht durch die mit einer selbstreinigenden Oberfläche ausgerüstete transparente Oberfläche dringen kann. Im Gegensatz zu herkömmlichen Gewächshäusern, die regelmäßig von Laub-, Staub-, Kalk- und biologischem Material, wie z.B. Algen, gereinigt werden müssen, können Gewächshäuser, die eine erfindungsgemäße Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, aufweisen, mit längeren Reinigungsintervallen betrieben werden.

[0041] Das erfindungsgemäße Verfahren kann außerdem zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf nicht starren Oberflächen von Gegenständen, verwendet werden, wie z.B. Schirmen oder anderen Oberflächen die flexibel gehalten sind. Ganz besonders bevorzugt kann das erfindungsgemäße Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 17, zur Herstellung selbstreinigender Oberflächen auf flexiblen oder unflexiblen Wänden im Sanitärbereich verwendet werden. Solche Wände können z.B. Trennwände in öffentlichen Toiletten, Wände von Duschkabinen, Schwimmbädern oder Saunen, aber auch Duschvorhänge (flexible Wand) sein.

[0042] In den Fig. 1 und 2 sind Rasterelektronenmikroskopische- (REM-) Aufnahmen von als Strukturbildnern eingesetzten Partikeln wiedergegeben.

[0043] Fig. 1 zeigt eine REM-Aufnahme des Aluminiumoxids Aluminiumoxide C (Degussa AG).

[0044] Fig. 2 zeigt eine REM-Aufnahme der Oberfläche von Partikeln der Kieselsäure Sipernat FK 350 (Degussa AG) auf einem Träger.

[0045] Die nachfolgenden Beispiele sollen die erfindungsgemäßen Oberflächen bzw. das Verfahren zur Herstellung der Oberflächen näher erläutern, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsarten beschränkt sein soll.

Beispiel 1:

[0046] 20 Gew.-% Methylmethacrylat, 20 Gew.-% Pentaeritritetraacrylat und 60 Gew.-% Hexandioldimethacrylat wurden miteinander vermischt. Bezogen auf diese Mischung werden 14 Gew.-% Plex 4092 F, ein acrylisches Copolymerisat der Röhm GmbH und 2 Gew.-% UV-Härter Darokur 1173 zugesetzt und mindestens 60 min lang gerührt. Diese Mischung wurde als Träger auf eine 2 mm dicken PMMA-Platte in einer Dicke von 50 µm aufgetragen. Die Schicht wurde für 5 min angetrocknet. Anschließend wurden als Partikel hydrophobierte, pyrogene Kieselsäure Aerosil VPR 411 (Degussa AG) mittels einer elektrostatischen Sprühpistole aufgesprüht. Nach 3 min wurde der Träger bei einer Wellenlänge von 308 nm unter Stickstoff gehärtet. Nach dem Härten des Trägers wurde überschüssiges Aerosil VPR 411 abgebürstet. Die Charakterisierung der Oberfläche erfolgte anfänglich visuell und ist mit +++ protokolliert. +++ bedeutet, Wassertropfen bilden sich nahezu vollständig aus. Der Abrollwinkel betrug 2,4°. Gemessen wurden Fortschritt- und Rückzugswinkel zu jeweils größer als 150°. Die zugehörige Hysterese liegt unterhalb von 10°.

Beispiel 2:

[0047] Der Versuch aus Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei Partikel aus Aluminiumoxid C (Degussa AG), ein Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche von 100 m²/g, elektrostatisch aufgesprüht wurden. Nach erfolgter Härtung des Trägers gemäß Beispiel 1 und Abbürsten überschüssiger Partikel, wurde die gehärtete, abgebürstete Platte zum Hydrophobieren in eine Formulierung von Tridecafluorooctyltriethoxysilan in Ethanol (Dynasilan 8262, Sivent GmbH) getaucht. Nach Abtropfen von überschüssigem Dynasilan 8262 wurde die Platte bei einer Temperatur von 80 °C getempert. Die Oberfläche wird mit ++ eingestuft, d.h., die Ausformung der Wassertropfen ist nicht ideal, der Abrollwinkel liegt unterhalb von 20°.

Beispiel 3:

[0048] Auf die mit dem Träger behandelte Platte aus Beispiel 1 wird Kieselsäure Sipernat 350 der Degussa AG gestreut. Nach 5 min Eindringzeit wird die behandelte Platte unter Stickstoff im UV-Licht bei 308 nm gehärtet. Überschüssige Partikel werden wiederum abgebürstet und die Platte wird anschließend wiederum in Dynasilan 8262 getaucht und anschließend bei 80 °C getempert. Die Oberfläche wird mit +++ eingestuft.

Beispiel 4:

[0049] Der Versuch aus Beispiel 1 wird wiederholt, aber an Stelle von Aerosil VPR 411 wird Aerosil R 8200 (Degussa AG), welches eine BET-Oberfläche von 200

± 25 m²/g eingesetzt. Die Beurteilung der Oberfläche ist +++. Der Abrollwinkel ist zu 1,3° bestimmt worden. Gemessen wurden außerdem Fortschritt- und Rückzugswinkel, die jeweils größer als 150° betragen. Die zugehörige Hysterese liegt unterhalb von 10°.

Beispiel 5:

[0050] Dem Lack aus Beispiel 1, der mit dem UV-Härter bereits vermischt wurde, wurden zusätzlich 10 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Lackmischung) 2-(N-Ethylperfluorooctansulfonamido)-ethylacrylat zugesetzt. Auch dieses Gemisch wurde wieder mindestens 60 min lang gerührt. Diese Mischung wurde als Träger auf eine 2 mm dicken PMMA-Platte in einer Dicke von 50 µm aufgetragen. Die Schicht wurde für 5 min angetrocknet. Anschließend wurden als Partikel hydrophobierte, pyrogene Kieselsäure Aerosil VPR 411 (Degussa AG) mittels einer elektrostatischen Sprühpistole aufgesprüht. Nach 3 min wurde der Träger bei einer Wellenlänge von 308 nm unter Stickstoff gehärtet. Nach dem Härten des Trägers wurde überschüssiges Aerosil VPR 411 abgebürstet. Die Charakterisierung der Oberfläche erfolgte anfänglich visuell und ist mit +++ protokolliert. +++ bedeutet, Wassertropfen bilden sich nahezu vollständig aus.

[0051] Der Abrollwinkel betrug 0,5°. Gemessen wurden Fortschritt- und Rückzugswinkel zu jeweils größer als 150°. Die zugehörige Hysterese liegt unterhalb von 10°.

Vergleichsbeispiel 1:

[0052] Auf den angetrockneten Träger aus Beispiel 1 aufgetragen in einer Dicke von 200 µ wird eine Suspension von 10 Gew.-% sprühgetrocknete pyrogene Kieselsäure, Aeroperl 90/30 Degussa AG, eine Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 90 m²/g, in Ethanol, aufgerakelt. Nach Härtung im UV-Licht und Behandlung mit dem Hydrophobierungsmittel Dynasilan 8262 wird die Oberfläche nur mit + beurteilt, d.h., der Tropfen bildet sich schlecht aus und klebt bis zu hohen Neigungswinkeln an der Oberfläche.

[0053] Der schlechte Reinigungseffekt ist auf das Zuschmieren der zerklüfteten Strukturen zurückzuführen. Dies geschieht vermutlich durch Lösen von Monomeren des noch nicht gehärteten Lacksystems in Ethanol. Vor dem Härten verdampft das Ethanol und die Monomeren bleiben in den zerklüfteten Strukturen zurück, in der sie beim Vorgang des Härtens ebenfalls aushärten, wodurch die zerklüfteten Strukturen zugeschmiert bzw. ausgefüllt werden. Auf diese Weise verschlechtert sich der Selbstreinigungseffekt deutlich.

Patentansprüche

1. Selbstreinigende Oberfläche, die eine künstliche,

- zumindest teilweise hydrophobe Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen aufweist, wobei die Erhebungen und Vertiefungen durch mittels eines Trägers auf der Oberfläche fixierten Partikel gebildet werden, 5
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel eine zerklüftete Struktur mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich aufweisen. 10
2. Selbstreinigende Oberfläche gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,**
dass der Träger ein mittels thermischer oder chemischer Energie oder Lichtenergie gehärteter Lack ist. 15
3. Selbstreinigende Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet,**
dass der gehärtete Lack Mischungen aus einfach und/oder mehrfach ungesättigten Acrylaten und/oder Methacrylaten oder Polyurethan aufweist. 20
4. Selbstreinigende Oberfläche nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,**
dass die Partikel eine durchschnittliche Größe von kleiner 50 µm aufweisen. 25
5. Selbstreinigende Oberfläche gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet,**
dass die Partikel eine durchschnittliche Größe von kleiner 30 µm aufweisen. 30
6. Selbstreinigende Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet,**
dass die Partikel aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Kieselsäuren, Polymeren und Metallpulvern ausgewählt sind. 40
7. Selbstreinigende Oberfläche gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet,**
dass die Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen. 45
8. Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen, bei dem eine geeignete, zumindest teilweise hydrophobe Oberflächenstruktur durch Fixieren von Partikeln mittels eines Trägers auf einer Oberfläche geschaffen wird, **dadurch gekennzeichnet,**
dass Partikel, die zerklüftete Strukturen mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich aufweisen, eingesetzt werden. 50
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet,**
dass Partikel, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Kieselsäuren, Metallpulvern oder Polymeren aufweisen, eingesetzt werden. 55
10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet,**
dass es die Schritte
a) Aufbringen einer härtbaren Substanz als Träger auf eine Oberfläche,
b) Aufbringen von Partikeln, die zerklüftete Strukturen aufweisen, auf den Träger und
c) Fixieren der Partikel durch Härten des Trägers, aufweist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet,**
dass das Härten des Trägers durch thermische oder chemische Energie und/oder Lichtenergie erfolgt.
12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet,**
dass als härtbare Substanz ein Lack der zumindest Mischungen aus einfach und/oder mehrfach ungesättigten Acrylaten und/oder Methacrylaten und/oder Polyurethane und/oder Silikonacrylate und/oder Urethanacrylate aufweist, eingesetzt wird.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet,**
dass als härtbare Substanz ein Lack ausgewählt wird der hydrophobe Eigenschaften aufweist, wenn die eingesetzten Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweist und als härtbare Substanz ein Lack ausgewählt wird der hydrophile Eigenschaften aufweist, wenn die eingesetzten Partikel hydrophile Eigenschaften aufweist.
14. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 13, **dadurch gekennzeichnet,**
dass Partikel eingesetzt werden, die hydrophobe Eigenschaften aufweisen.
15. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 14, **dadurch gekennzeichnet,**
dass Partikel eingesetzt werden, die durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Perfluoralkylsilane oder Alkyldisilazane, hydrophobe Eigenschaften aufweisen.
16. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche

8 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel nach dem Fixieren auf dem Träger
mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet wer-
den.

5

17. Verfahren gemäß Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel durch eine Behandlung mit zumin-
dest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsila- 10
ne, Perfluoralkylsilane oder Alkyldisilazane, mit hy-
drophoben Eigenschaften ausgestattet werden.
18. Verwendung des Verfahrens gemäß zumindest ei-
nem der Ansprüche 8 bis 17, zur Herstellung von 15
selbstreinigenden Oberflächen auf planaren oder
nichtplanaren Gegenständen.
19. Verwendung des Verfahrens gemäß zumindest ei-
nem der Ansprüche 8 bis 17, zur Herstellung von 20
selbstreinigenden Oberflächen auf nicht starren
Oberflächen von Gegenständen.
20. Verwendung des Verfahrens gemäß zumindest ei-
nem der Ansprüche 8 bis 17, zur Herstellung selbst- 25
reinigenden Oberflächen auf flexible oder unflexible
Wände im Sanitärbereich.

30

35

40

45

50

55

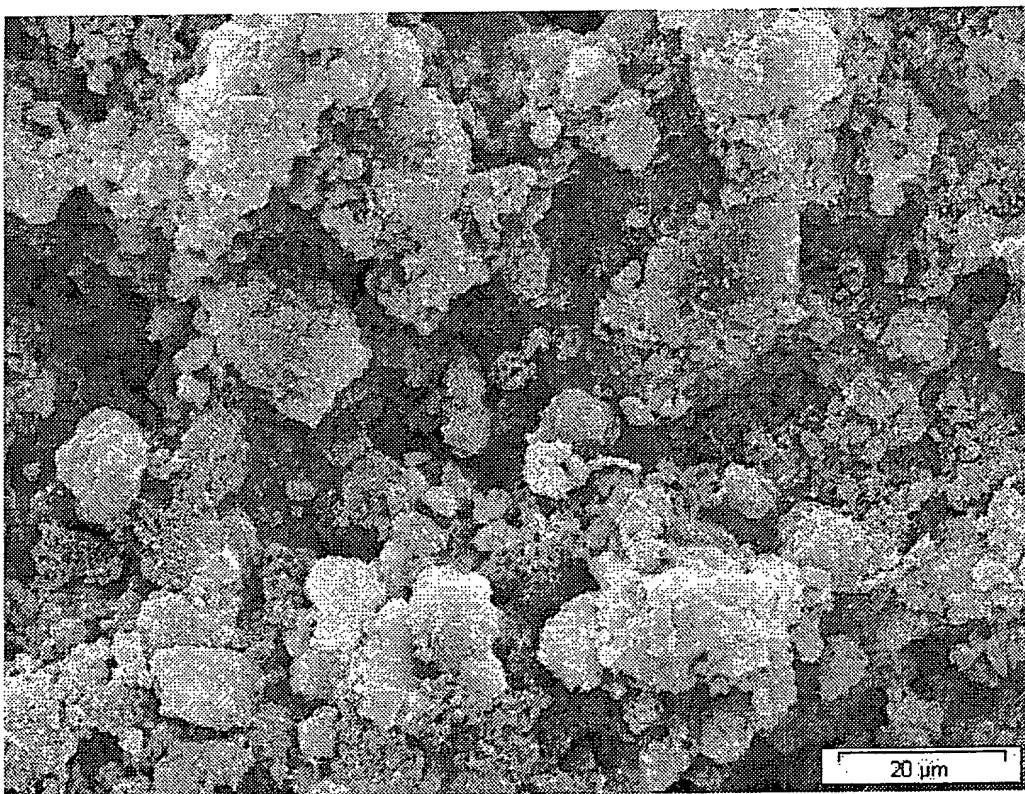


Fig. 1

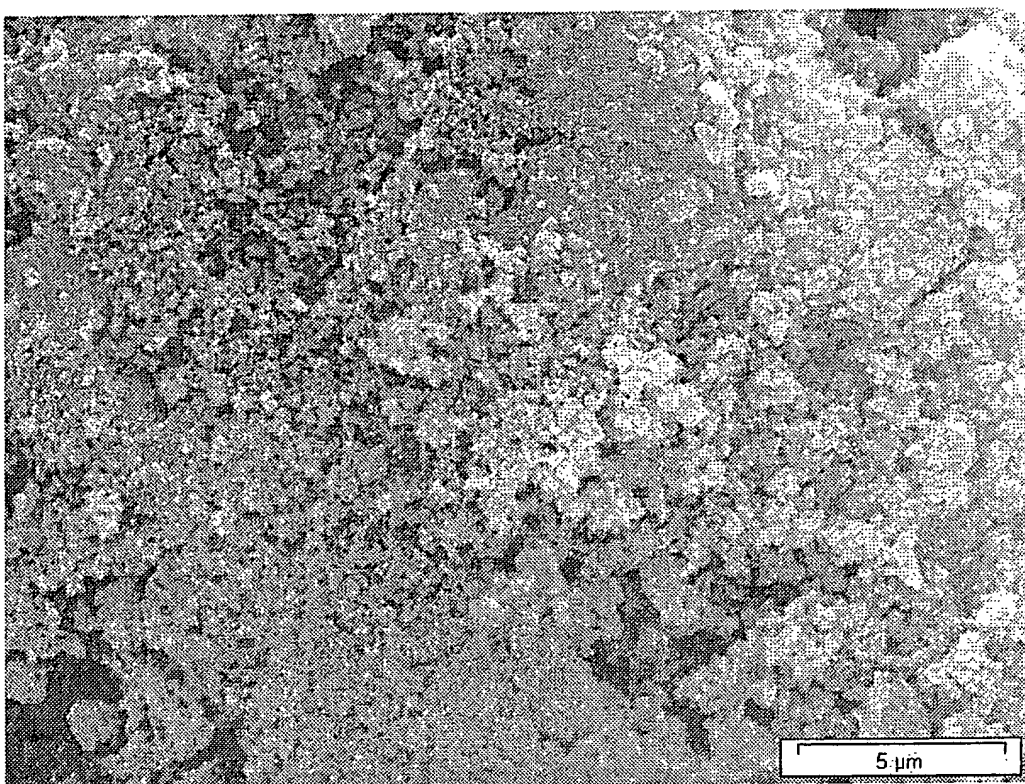


Fig. 2