



(11) **EP 1 249 280 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**  
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch: **01.07.2009 Patentblatt 2009/27** (51) Int Cl.: **B05D 5/08 (2006.01)**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung: **27.09.2006 Patentblatt 2006/39**

(21) Anmeldenummer: **02003960.8**

(22) Anmeldetag: **22.02.2002**

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

Self-cleaning surfaces with hydrophobic structures and process for making them

Surfaces auto-nettoyantes avec des structures hydrophobes et procédé pour leur réalisation

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**16.10.2002 Patentblatt 2002/42**

(73) Patentinhaber: **Evonik Degussa GmbH  
45128 Essen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Nun, Edwin, Dr.  
48727 Billerbeck (DE)**

• **Oles, Markus, Dr.  
45525 Hattingen (DE)**  
• **Schleich, Bernhard, Dr.  
45657 Recklinghausen (DE)**

(74) Vertreter: **Polypatent  
Postfach 40 02 43  
51410 Bergisch Gladbach (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO- -02/55446 WO-A-00/39239  
WO-A-00/71834 US- - 5 432 000**

**EP 1 249 280 B2**

## 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  $\mu\text{m}$ -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  $\mu\text{m}$  und einem Abstand von ca. 5 bis 500  $\mu\text{m}$  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 00/58410 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]** In WO 00/39 239, wird es ein Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften beschrieben, bei dem eine mit  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  - Partikeln beschichtet, gegebenenfalls mit einem Haftvermittler überzogen und anschließend mit einem Hydrophoben und/oder oleophoben Überzug versehen wird.

**[0010]** 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.

**[0011]** 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.

**[0012]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb eine selbstreinigende Oberfläche, die eine künstliche, zumindest teilweise hydrophobe Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen auf-

weist, 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 Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich aufweisen.

**[0013]** 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.

**[0014]** 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.

**[0015]** 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.

**[0016]** Im nachfolgenden werden Substanzen, die zur Fixierung von Partikeln auf einer Oberfläche eingesetzt werden, als Träger bezeichnet.

**[0017]** 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.

**[0018]** 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  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von kleiner 30  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt von kleiner 20  $\mu\text{m}$  auf.

**[0019]** Die Partikelweisen eine BET-Oberfläche von

50 bis 600 Quadratmeter pro Gramm auf Ganz besonders bevorzugt weisen die Partikel eine BET-Oberfläche von 50 bis 200  $\text{m}^2/\text{g}$  auf.

**[0020]** Als strukturbildende Partikel können verschiedenste 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,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , mit Aerosil R974 ummanteltes Zinkpulver, vorzugsweise mit einer Teilchengrößen von 1  $\mu\text{m}$  oder pulverförmige Polymere, wie z.B. kryogen gemahlenes oder sprühgetrocknetes Polytetrafluorethylen (PTFE) oder perfluorierte Copolymere bzw. Copolymere mit Tetrafluorethylen, auf.

**[0021]** 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.

**[0022]** 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.

**[0023]** 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.

**[0024]** 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.

**[0025]** Die erfindungsgemäßen selbstreinigenden Oberflächen weisen einen Abrollwinkel von kleiner  $20^\circ$ , besonders bevorzugt kleiner  $10^\circ$  auf, wobei der Abrollwinkel so definiert ist, dass ein aus 1 cm Höhe auf einer auf einer schiefen Ebene ruhenden planen Oberfläche aufgebracht Wassertröpfchen abrollt. Die Fortschrittswinkel und die Rückzugswinkel liegen oberhalb von  $140^\circ$ , bevorzugt oberhalb von  $150^\circ$  und weisen eine Hysterese von kleiner  $15^\circ$ , vorzugsweise kleiner  $10^\circ$  auf. Dadurch, dass die erfindungsgemäßen Oberflächen einen Fortschritt- und Rückzugswinkel oberhalb von zumindest  $140^\circ$ , vorzugsweise oberhalb von  $150^\circ$  aufweisen, werden besonders gute selbstreinigende Oberflächen zugänglich.

**[0026]** 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.

**[0027]** 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.

**[0028]** 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  mit Aerosil R 974 ummanteltes Zn-Pulver oder pulverförmige Polymere, wie z.B. kryogen gemahlenes oder sprühgetrocknetes Polytetrafluorethylen (PTFE), auf.

**[0029]** Es 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.

**[0030]** 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.

**[0031]** Das erfindungsgemäße Verfahren weist vorzugsweise die Schritte

- a) Aufbringen einer härtbaren Substanz als Träger auf eine Oberfläche,
- b) Aufbringen von Partikeln, die eine BET-Oberfläche von 50 bis  $600 \text{ m}^2/\text{g}$  und zerklüftete Strukturen aufweisen, auf den Träger und
- c) Fixieren der Partikel durch Härten des Trägers,

auf.

**[0032]** 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 anhängen 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.

**[0033]** 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.

**[0034]** 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.

**[0035]** 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.

**[0036]** 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-ethylper-

fluorooctan-1-sulfonsäureamid aufeinander abgestimmt 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.

**[0037]** 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.

**[0038]** Je nach Dicke der aufgebrachteten 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.

**[0039]** 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.

**[0040]** 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 Sivento 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.

**[0041]** Das erfindungsgemäße Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 17 kann hervorragen

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.

**[0042]** 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.

**[0043]** In den Fig. 1 und 2 sind Rasterelektronenmikroskopische- (REM-) Aufnahmen von als Strukturbildnern eingesetzten Partikeln wiedergegeben.

**[0044]** Fig. 1 zeigt eine REM-Aufnahme des Aluminiumoxids Aluminiumoxide C (Degussa AG).

**[0045]** Fig. 2 zeigt eine REM-Aufnahme der Oberfläche von Partikeln der Kieselsäure Sipernat FK 350 (Degussa AG) auf einem Träger.

**[0046]** 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:

**[0047]** 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 ange-trocknet. Anschließend wurden als Partikel hydropho-bierte, pyrogene Kieselsäure Aerosil VPR 411 (Degussa AG) mittels einer elektrostatischen Sprühpistole aufge-sprüht. Nach 3 min wurde der Träger bei einer Wellen-länge 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 voll-ständig aus. Der Abrollwinkel betrug 2,4°. Gemessen wurden Fortschritt- und Rückzugswinkel zu jeweils grö-ßer als 150°. Die zugehörige Hysterese liegt unterhalb von 10°.

Beispiel 2:

**[0048]** Der Versuch aus Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei Partikel aus Aluminiumoxid C (Degussa AG), ein Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche von 100 m<sup>2</sup>/g, elektrostatisch aufgesprüht wurden. Nach erfolgter Här-tung des Trägers gemäß Beispiel 1 und Abbürsten über-schüssiger Partikel, wurde die gehärtete, abgebürstete Platte zum Hydrophobieren in eine Formulierung von Tri-decafluorooctyltriethoxysilan in Ethanol (Dynasilan 8262, Sivento GmbH) getaucht. Nach Abtropfen von über-schüssigem Dynasilan 8262 wurde die Platte bei einer Temperatur von 80 °C getempert. Die Oberfläche wird mit ++ eingestuft, d.h., die Ausformung der Wassertrop-fen ist nicht ideal, der Abrollwinkel liegt unterhalb von 20°.

Beispiel 3:

**[0049]** 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:

**[0050]** 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 m<sup>2</sup>/g eingesetzt. Die Beurteilung der Oberfläche ist

+++ . Der Abrollwinkel ist zu 1,3° bestimmt worden. Ge-messen wurden außerdem Fortschritt- und Rückzugs-winkel, die jeweils größer als 150° betragen. Die zuge-hörige Hysterese liegt unterhalb von 10°.

Beispiel 5:

**[0051]** Dem Lack aus Beispiel 1, der mit dem UV-Här-ter bereits vermischt wurde, wurden zusätzlich 10 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Lackmischung) 2-(N-Ethylperfluorooctansulfonamido)-ethylacrylat zuge-setzt. 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 ange-trocknet. Anschließend wurden als Partikel hydropho-bierte, pyrogene Kieselsäure Aerosil VPR 411 (Degussa AG) mittels einer elektrostatischen Sprühpistole aufge-sprüht. Nach 3 min wurde der Träger bei einer Wellen-länge 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 voll-ständig aus.

**[0052]** Der Abrollwinkel betrug 0,5°. Gemessen wur-den Fortschritt- und Rückzugswinkel zu jeweils größer als 150°. Die zugehörige Hysterese liegt unterhalb von 10°.

Vergleichsbeispiel 1:

**[0053]** Auf den angetrockneten Träger aus Beispiel 1 aufgetragen in einer Dicke von 200 µ wird eine Suspen-sion von 10 Gew.-% sprühgetrocknete pyrogene Kiesel-säure, Aeroperl 90/30 Degussa AG, eine Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 90 m<sup>2</sup>/g, in Ethanol, aufgera-kelt. Nach Härtung im UV-Licht und Behandlung mit dem Hydrophobierungsmittel Dynasilan 8262 wird die Ober-fläche nur mit + beurteilt, d.h., der Tropfen bildet sich schlecht aus und klebt bis zu hohen Neigungswinkeln an der Oberfläche.

**[0054]** Der schlechte Reinigungseffekt ist auf das Zu-schmieren 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 Selbst-reinigungseffekt deutlich.

## 55 Patentansprüche

1. Selbstreinigende Oberfläche, die aus einer künstli-chen, zumindest teilweise hydrophoben Oberflä-

- chenstruktur besteht, wobei die Oberflächenstruktur durch mittels eines gehärteten Trägers auf der Oberfläche fixierten Partikel gebildet werden,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Partikel eine aus Hohlräumen, Poren, Riefen, Spitzen und/oder Zacken gebildete zerklüftete Struktur mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich und eine BET-Oberfläche von 50 bis 600 m<sup>2</sup>/g aufweisen.
2. Selbstreinigende Oberfläche gemäß Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** der Träger ein mittels thermischer oder chemischer Energie oder Lichtenergie gehärteter Lack ist.
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.
4. Selbstreinigende Oberfläche nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Partikel eine durchschnittliche Größe von kleiner 50 µm aufweisen.
5. Selbstreinigende Oberfläche gemäß Anspruch 4,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Partikel eine durchschnittliche Größe von kleiner 30 µm aufweisen.
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.
7. Selbstreinigende Oberfläche gemäß Anspruch 6,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.
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** es aus den Schritten
- a) Aufbringen einer härtbaren Substanz als Träger auf eine Oberfläche,  
b) Aufbringen von Partikeln, die aus Hohlräumen, Poren, Riefen, Spitzen und/oder Zacken gebildete zerklüftete Strukturen mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich und eine BET-Oberfläche von 50 bis 600 m<sup>2</sup>/g aufweisen, auf den Träger und
- c) Fixieren der Partikel durch Härten des Trägers,
- besteht.
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.
10. Verfahren nach Anspruch 9,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** das Härten des Trägers durch thermische oder chemische Energie und/oder Lichtenergie erfolgt.
11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10,  
**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.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11,  
**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.
13. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 12,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** Partikel eingesetzt werden, die hydrophobe Eigenschaften aufweisen.
14. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 13,  
**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.
15. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 14,  
**dadurch gekennzeichnet,**

**dass** die Partikel nach dem Fixieren auf dem Träger mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Partikel durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Perfluoralkylsilane oder Alkyldisilazane, mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.
17. Verwendung des Verfahrens gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 16, zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf planaren oder nichtplanaren Gegenständen.
18. Verwendung des Verfahrens gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 16, zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf nicht starren Oberflächen von Gegenständen.
19. Verwendung des Verfahrens gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 16, zur Herstellung selbstreinigenden Oberflächen auf flexible oder unflexible Wände im Sanitärbereich.

#### Claims

1. A self-cleaning surface comprising an artificial, at least to some extent hydrophobic, surface structure which is formed by particles secured on the surface by means of a cured carrier, **characterized in that** the particles have a fissured structure formed by cavities, pores, grooves, peaks, and/or protrusions with elevations and/or depressions in the nanometer range and a BET surface area of from 50 to 600 m<sup>2</sup>/g.
2. A self-cleaning surface according to claim 1, **characterized in that** the carrier is a surface coating cured by thermal or chemical energy or by the energy present in light.
3. A self-cleaning surface according to either of claims 1 and 2, **characterized in that** the cured surface coating comprises a mixture made from a mono- and/or polyunsaturated acrylate and/or methacrylate, or polyurethane.
4. A self-cleaning surface according to at least one of claims 1 to 3, **characterized in that** the particles have an average size of less than 50 μm.
5. A self-cleaning surface according to claim 4,

#### characterized in that

the particles have an average size of less than 30 μm.

6. A self-cleaning surface according to at least one of claims 1 to 5, **characterized in that** the particles have been selected from at least one material selected from a silicate, doped silicate, mineral, metal oxide, silica, polymer and metal powder.
7. A self-cleaning surface according to claim 6, **characterized in that** the particles have hydrophobic properties.
8. A process for producing a self-cleaning surface by producing a suitable, at least to some extent hydrophobic, surface structure by securing particles by means of a carrier on a surface, **characterized in that** it comprises the steps of
- a) applying a curable substance as carrier to a surface,
- b) applying, to the carrier, particles which have a fissured structure formed by cavities, pores, grooves, peaks, and/or protrusions with elevations and/or depressions in the nanometer range and a BET surface area of from 50 to 600 m<sup>2</sup>/g, and
- c) curing the carrier to secure the particles.
9. A process according to claim 8, **characterized in that** use is made of particles which comprise at least one material selected from a silicate, doped silicate, mineral, metal oxide, silica, metal powder, and polymer.
10. A process according to claim 9, **characterized in that** the curing of the carrier takes place via thermal or chemical energy and/or the energy present in light.
11. A process according to claim 9 or 10, **characterized in that** the curable substance used comprises a surface coating which at least comprises a mixture made from singly and/or multiply unsaturated acrylates and/or methacrylates, and/or comprises polyurethanes and/or silicone acrylates and/or urethane acrylates.
12. A process according to claim 11, **characterized in that** the curable substance selected comprises a surface coating which has hydrophobic properties if the particles used have hydrophobic properties, and the curable substance selected comprises a surface coating which has hydrophilic properties if the particles

used have hydrophilic properties.

13. A process according to at least one of claims 8 to 12, **characterized in that** the particles used comprise particles having hydrophobic properties.
14. A process according to at least one of claims 8 to 13, **characterized in that** the particles used comprise particles which have hydrophobic properties as a result of treatment with at least one compound selected from the group consisting of the alkylsilanes, perfluoroalkylsilanes and alkyldisilazanes.
15. A process according to at least one of claims 8 to 14, **characterized in that** the particles are equipped with hydrophobic properties after securing to the carrier.
16. A process according to claim 15, **characterized in that** the particles are given hydrophobic properties by treatment with at least one compound selected from the group consisting of the alkylsilanes, perfluoroalkylsilanes and alkyldisilazanes.
17. The use of a process according to at least one of claims 8 to 16, for producing a self-cleaning surface on a planar or nonplanar object.
18. The use of a process according to at least one of claims 8 to 16, for producing a self-cleaning surface on a non-rigid surface of an object.
19. The use of a process according to at least one of claims 8 to 16, for producing a self-cleaning surface on a flexible or inflexible partition in the sanitary sector.

## Revendications

1. Surface auto-nettoyante constituée d'une structure superficielle artificielle, au moins partiellement hydrophobe, la structure superficielle étant formée par des particules fixées sur la surface au moyen d'un support durci, **caractérisée en ce que** les particules comportent une structure fissurée avec des saillies et/ou creux dans le domaine du nanomètre sous la forme de cavités, de pores, de cannelures, de pointes et/ou de dentelures et une surface BET de 50 à 600 m<sup>2</sup>/g.
2. Surface auto-nettoyante selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le support est un vernis durci au moyen d'énergie

thermique ou chimique ou encore d'énergie lumineuse.

3. Surface auto-nettoyante selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le vernis durci comporte des mélanges d'acrylates et/ou de méthacrylates mono- et/ou poly- insaturés, ou encore du polyuréthane.
4. Surface auto-nettoyante selon au moins une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** les particules présentent une taille moyenne inférieure à 50 µm.
5. Surface auto-nettoyante selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** les particules présentent une taille moyenne inférieure à 30 µm.
6. Surface auto-nettoyante selon au moins une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** les particules sont constituées d'un matériau sélectionné parmi les substances suivantes : silicates, silicates dopés, minéraux, oxydes métalliques, acides siliciques, polymères et poudres métalliques.
7. Surface auto-nettoyante selon la revendication 6, **caractérisée en ce que** les particules présentent des propriétés hydrophobes.
8. Procédé de production de surfaces auto-nettoyantes, selon lequel une structure superficielle appropriée, au moins partiellement hydrophobe, est créée par fixation de particules au moyen d'un support sur une surface, **caractérisé par** les étapes suivantes :  
 a) mise en place d'une substance durcissable comme support sur une surface,  
 b) mise en place de particules, comportant une structure fissurée avec des saillies et/ou creux dans le domaine du nanomètre sous la forme de cavités, de pores, de cannelures, de pointes et/ou de dentelures et une surface BET de 50 à 600 m<sup>2</sup>/g, sur le support,  
 c) fixation des particules par durcissement du support.
9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce qu'** on utilise au moins un matériau sélectionné parmi les substances suivantes : silicates, silicates dopés, minéraux, oxydes métalliques, acides siliciques,

poudres métalliques ou polymères.

10. Procédé selon la revendication 9,  
**caractérisé en ce que**  
le durcissement du support s'effectue au moyen d'énergie thermique ou chimique et/ou d'énergie lumineuse. 5
11. Procédé selon la revendication 9 ou 10,  
**caractérisé en ce que**  
comme substance durcissable on utilise un vernis qui comporte au moins des mélanges d'acrylates et/ou de méthacrylates insaturés une fois ou plusieurs fois et/ou des polyuréthanes et/ou des acrylates de silicone et/ ou des acrylates d'uréthane. 10 15
12. Procédé selon la revendication 11,  
**caractérisé en ce que**  
comme substance durcissable on sélectionne un vernis qui présente des propriétés hydrophobes lorsque les particules utilisées présentent des propriétés hydrophobes, et qui présente des propriétés hydrophiles lorsque les particules utilisées présentent des propriétés hydrophiles. 20 25
13. Procédé selon au moins une des revendications 8 à 12,  
**caractérisé en ce qu'**  
on utilise des particules présentant des propriétés hydrophobes. 30
14. Procédé selon au moins une des revendications 8 à 13,  
**caractérisé en ce qu'**  
on utilise des particules qui, par traitement à l'aide d'au moins un composé du groupe formé par les alkylsilanes, les perfluoralkylsilanes ou les alkyldisilazanes, présentent des propriétés hydrophobes. 35
15. Procédé selon au moins une des revendications 8 à 14,  
**caractérisé en ce que**  
les particules, après fixation sur le support, sont pourvues de propriétés hydrophobes. 40 45
16. Procédé selon la revendication 15,  
**caractérisé en ce que**  
par traitement à l'aide d'au moins un composé du groupe formé par les alkylsilanes, les perfluoralkylsilanes ou les alkyldisilazanes, les particules sont pourvues de propriétés hydrophobes. 50
17. Utilisation du procédé selon au moins une des revendications 8 à 16, pour la production de surfaces auto-nettoyantes sur des objets plans ou non plans. 55
18. Utilisation du procédé selon au moins une des re-

vendications 8 à 16, pour la production de surfaces auto-nettoyantes sur des surfaces non rigides d'objets.

19. Utilisation du procédé selon au moins une des revendications 8 à 16, pour la production de surfaces auto-nettoyantes sur des parois flexibles ou rigides dans le domaine sanitaire.

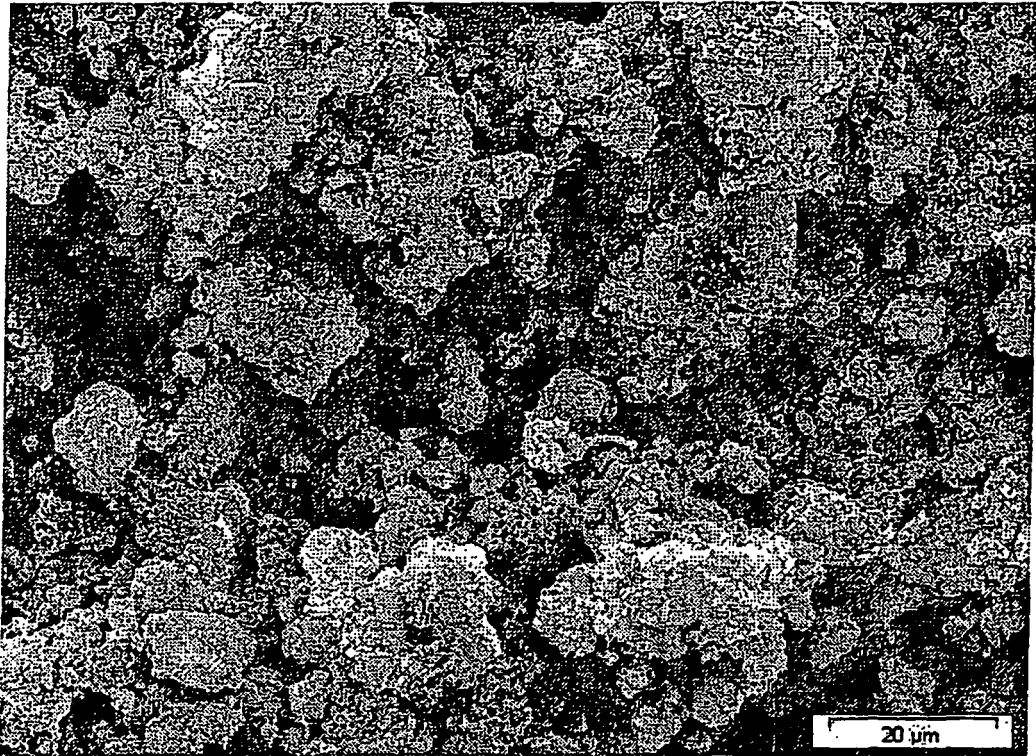


Fig. 1

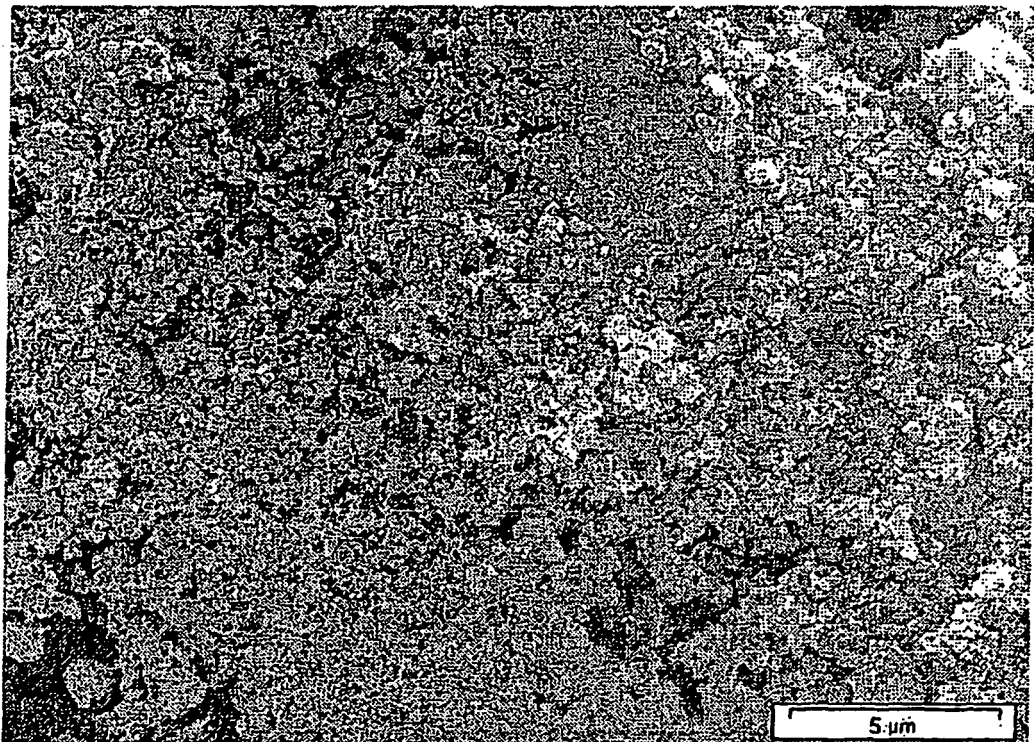


Fig. 2

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- US 5599489 A [0003]
- US 3354022 A [0004]
- WO 9604123 A [0004]
- WO 0058410 A [0005]
- DE 19917367 A1 [0006]
- EP 1040874 A2 [0007]
- JP 11171592 B [0008]
- WO 0039239 A [0009]