



(19)  
**Bundesrepublik Deutschland**  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 197 30 245 B4 2007.08.30**

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **197 30 245.9**  
 (22) Anmeldetag: **15.07.1997**  
 (43) Offenlegungstag: **21.01.1999**  
 (45) Veröffentlichungstag  
 der Patenterteilung: **30.08.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09D 187/00 (2006.01)**  
**C09D 183/02 (2006.01)**  
**C09D 185/00 (2006.01)**  
**D06M 15/657 (2006.01)**  
**C08G 77/02 (2006.01)**  
**C08J 7/04 (2006.01)**  
**B32B 5/18 (2006.01)**  
**B32B 5/24 (2006.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**W.L. Gore & Associates GmbH, 85640 Putzbrunn, DE**

(74) Vertreter:  
**Kador & Partner, 80469 München**

(72) Erfinder:  
**Bürger, Wolfgang, 81825 München, DE;**  
**Kasemann, Reiner, 85625 Glonn, DE; Steffl,**  
**Rudolf, 87466 Oy-Mittelberg, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
 gezogene Druckschriften:  
**EP 07 38 771 A1**  
**EP 05 87 667**  
**WO 97 01 599**  
**WO 97 01 508**

(54) Bezeichnung: **Beschichtungsmaterial, beschichtetes Material und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Beschichtungsmaterial, das Kondensate

mindestens einer Verbindung A der allgemeinen Formel  $R_a M Z_b$  mit  $a = 0-3$ ;  $b = 1-4$ ;  $a + b = 3, 4$ , und mindestens einer Verbindung B der allgemeinen Formel  $R'_x M Z_y$  mit  $x = 1-3$ ;  $y = 1-3$ ;  $x + y = 3, 4$  umfasst,

wobei

R und R' nicht-hydrolysierbare organische Gruppen sind, M ein Element des Periodensystems ausgewählt aus den Hauptgruppen III-V oder aus den Nebengruppen II-IV ist, Z eine hydrolysierbare organische Gruppe ist, und mindestens ein R nicht gleich mindestens einem R' ist, und wobei

mindestens eine Verbindung B der allgemeinen Formel  $R'_x M Z_y$ , mit R' ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $(R_p-X)$  und  $R_m$ , der Formel  $(R_p-X)_a Si R_m b Z_c$  mit  $a + b + c = 3, 4$ ;  $a = 1-3$ ;  $b = 1, 2$  genügt,

wobei

$R_p$  eine Perfluorpolyetherstruktur ist, X ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus...

**Beschreibung**

**[0001]** Allgemein betrifft die Erfindung ein Beschichtungsmaterial auf Basis von modifizierten Polysilsequioxanen (hoch-vernetzte Materialien z.B. mit der empirischen Formel  $\text{RSiO}_{1,5}$ ), dessen Synthese und die Anwendung des Beschichtungsmaterials zur Beschichtung von Oberflächen, insbesondere poröser Polymere, zur Erzielung von oleophoben Eigenschaften mit hoher Temperaturstabilität. Die Erfindung betrifft ein Beschichtungsmaterial gemäß Anspruch 1, das Kondensate mindestens einer Verbindung A der allgemeinen Formel  $\text{R}_a\text{MZ}_b$  mit  $a = 0-3$ ;  $b = 1-4$ ;  $a + b = 3, 4$ , und mindestens einer Verbindung B der allgemeinen Formel  $\text{R}'_x\text{MZ}'_y$  mit  $x = 1-3$ ;  $y = 1-3$ ;  $x + y = 3; 4$  umfasst. Dabei sind R und R' nicht-hydrolysierbare organische Gruppen und M ist ein Element des Periodensystems ausgewählt aus den Hauptgruppen III-V oder aus den Nebengruppen II-IV, und Z ist eine hydrolysierbare organische Gruppe. Ferner ist mindestens ein R nicht gleich mindestens einem R'. Dabei genügt mindestens eine Verbindung B der allgemeinen Formel  $\text{R}'_x\text{MZ}'_y$ , mit R' ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ( $\text{R}_p\text{-X-}$ ) und  $\text{R}_m$ , der Formel  $(\text{R}_p\text{-X-})_a\text{SiR}_{mb}\text{Z}_c$ , mit  $a + b + c = 3, 4$ ;  $a = 1-3$ ;  $b = 1, 2$ , wobei  $\text{R}_p$  eine Perfluorpolyetherstruktur ist, X ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus  $\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ,  $\text{COO}$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}$ ,  $\text{CONH}$ ,  $\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_z$  ( $z = 2-4$ ), und  $\text{R}_m$  eine nicht-hydrolysierbare organische Gruppe ist, oder mindestens eine Verbindung B genügt der allgemeinen Formel  $\text{R}'_x\text{MZ}'_y$ , mit R' ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ( $\text{R}_p\text{-X-}$ ) und  $\text{R}_m$ , der Formel  $(\text{R}_p\text{-X-})_a\text{SiR}_{mb}\text{Z}_c$  mit  $a + b + c = 3, 4$ ;  $a = 1-3$ ;  $b = 1, 2$ , wobei  $\text{R}_p$  eine Perfluorpolyetherstruktur der Formel  $\text{CF}_3[\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]_d(\text{OCF}_2)_e$  mit  $d$  und  $e \geq 0$ , bevorzugt  $d = 1-10$ , ist, X ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus  $(\text{CH}_2)_z$  ( $z = 2-4$ ),  $\text{COO}(\text{CH}_2)_z$  ( $z = 2-4$ ),  $\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_z$  ( $z = 2-4$ ), und  $\text{CONH}(\text{CH}_2)_z$  ( $z = 2-4$ ), und  $\text{R}_m$  eine nicht-hydrolysierbare organische Gruppe ist.

**[0002]** Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungsmaterials gemäß Anspruch 14, wobei die Verbindungen A und B gemischt und hydrolysiert werden. Die Erfindung betrifft außerdem ein beschichtetes Material nach Anspruch 21 umfassend ein Substrat und ein auf mindestens einer Oberfläche des Substrates aufgebracht Beschichtungsmaterial. Bevorzugte Ausführungsformen des Beschichtungsmaterials, des Verfahrens zur Herstellung eines solchen Beschichtungsmaterials sowie des beschichteten Materials ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

**[0003]** Polymere Oberflächen haben typischerweise hydrophobe aber nicht oleophobe Eigenschaften und sind für Flüssigkeiten mit niedrigen Oberflächenspannungen (Lösungsmittel) benetzbar. Selbst mikroporöses Polytetrafluoroethylen (PTFE) mit be-

kannt hohen hydrophoben und oleophoben Eigenschaften ist durch Flüssigkeiten mit Oberflächenspannungen  $< 28$  mN/m benetzbar (vgl. EP 0,581,168).

**[0004]** Es sind bereits zahlreiche fluorhaltige Beschichtungszusammensetzungen zur Oleophobierung von polymeren bzw. porösen Oberflächen bekannt, die aber insbesondere bei dem Grad der Oleophobie, der Temperaturstabilität bzw. bei der Oleophobie bei erhöhter Temperatur Raum für Verbesserungen offen lassen. In EP 0,581,168 (Mitsubishi) werden Beschichtungen auf Basis von fluorierten Alkyl (meth-)acrylaten zur Beschichtung von Polyolefinen (PP, PE) beschrieben. In EP 0,561,875 wird die Oleophobbeschichtung von mikroporösem PTFE (ePTFE) mit Teflon AF beschrieben.

**[0005]** WO 92/21715 beschreibt die Verwendung von Perfluorpolyethern als ölabweisende Beschichtung für mikroporöse Polymere.

**[0006]** In der japanischen Anmeldung JP 4-213384 werden Siliziumalkoxide mit Perfluorpolyetherseitenketten zur schmutzabweisenden Beschichtung von Silikonoberflächen beschrieben.

**[0007]** In EP 0 587 667 werden Beschichtungsmaterialien auf Basis von Mischungen von Alkoxysilanen, Alkoxysilanen mit organischen nicht hydrolysierbaren Seitengruppen und Silanen mit perfluorierten Seitengruppen beschrieben, die nach Vernetzung an der Luftoberfläche angereichert perfluorierte Gruppen tragen. R. Kasemann et. al: New J. Chem., 1994, 18, S. 1117 beschreibt derartige funktionelle Beschichtungen, über den Sol Gel Prozess hergestellt.

**[0008]** Aus der WO 97/01508 ist lediglich ein Verfahren zur Herstellung eines Gels aus einem anorganischen Oxid bekannt, bei dem mindestens ein fluorierter anorganischer Oxid-Precursor mit fluorierter Säure gemischt wird. Die Zugabe fluorierter Lösungsmittel ist zwingend erforderlich. Diese sind kostenintensiv und umweltrelevant. Offenbart ist weiterhin, daß eine Schicht des derart hergestellten Materials als "Adhesionshilfe" für eine Fluorpolymer-Schicht verwendet wird. Ein möglicher Einsatz der Beschichtung zur Oleophobierung wird nicht beschrieben. Die WO 97/01599 beschreibt eine Zusammensetzung aus einem Fluorpolymer und einem, wie in der WO 97/01508 beschrieben, hergestellten anorganischen Oxid.

**[0009]** EP 738771A1 offenbart ein wasserlösliches Oberflächen-Behandlungsmittel mit einer spezifischen Perfluorstruktur, welches wasserlösliche Eigenschaften besitzt und zur Verbesserung der Benetzung von Oberflächen verwendet werden kann.

**[0010]** Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht da-

rin, ein Beschichtungsmaterial bereitzustellen, das hohe Oleophobiewerte aufweist.

**[0011]** Eine weitere Aufgabe ist es, ein Beschichtungsmaterial auf Substrat-Oberflächen, insbesondere porösen Polymeren aufgebracht, bereitzustellen, wobei das beschichtete Substrat hohe Oleophobiewerte aufweist.

**[0012]** Eine nächste Aufgabe besteht darin, ein beschichtetes Substrat mit hoher Oleophobie herzustellen, welches hohe Temperaturstabilität aufweist.

**[0013]** Eine weitere Aufgabe ist es, ein beschichtetes Substrat herzustellen, wobei durch die Beschichtung nur eine geringfügige Änderung der Permeabilität des Substrats entsteht, bzw. im Falle von porösen Substraten die Porosität im Wesentlichen nicht beeinträchtigt wird.

**[0014]** Eine letzte Aufgabe ist es, ein derartiges Beschichtungsmaterial herzustellen ohne umweltrelevante, insbesondere fluorierte Lösungsmittel verwenden zu müssen.

**[0015]** Das erfindungsgemäße Beschichtungsmaterial ist zusammengesetzt aus Kondensaten gemäß Anspruch 1.

**[0016]** Das Beschichtungsmaterial kann auf die Oberfläche eines Substrats aufgebracht sein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Substrat ein poröses Polymer, insbesondere ein textiles Flächengebilde oder ein Fluorpolymer- bzw. Fluorpolymerblend, besonders bevorzugt in mikroporöser Form, wie z.B. expandiertes Polytetrafluorethylen (ePTFE).

**[0017]** Die Erfindung stellt außerdem ein Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungsmaterials gemäß Anspruch 14 bereit, wobei mindestens eine Verbindung A und mindestens eine Verbindung B gemischt und hydrolysiert werden.

**[0018]** Mit einem "Kondensat" ist ein Oligomer oder Polymer gemeint, das mindestens eine Metall-Sauerstoff-Metallbindung besitzt, die üblicherweise durch Kondensation von zwei an Metallatome gebundenen OH Gruppen entsteht.

**[0019]** Unter einer "nicht-hydrolysierbaren organischen Gruppe" ist eine beliebige organische Gruppe gebunden an ein Metallatom zu verstehen, wobei im Reaktionsmedium keine hydrolytische Spaltung der Bindung zwischen Metall und der organischen Gruppe (z.B. Si-C Bindung) auftritt.

**[0020]** Eine "hydrolysierbare Gruppe" ist eine beliebige Gruppe, gebunden an ein Metallatom M, die durch Reaktion mit Wasser, ggf. katalysiert durch Säuren oder Basen, M-O-H Gruppen bilden kann.

**[0021]** Eine "Perfluorpolyetherstruktur" bedeutet eine Polyfluoroxyalkylen-Gruppe wobei in der Regel poly oder perfluorierte Gruppen über mindestens eine Sauerstoffbrücke verbunden sind.

**[0022]** Eine "Membrane" ist ein poröser Film, im Sinne dieser Anmeldung.

**[0023]** Mit "porös" ist eine Struktur gemeint, die miteinander verbundene Poren oder Hohlräume aufweist, die derart gestaltet sind, daß durchgehende Passagen oder Wege durch das Material gebildet sind.

**[0024]** "Oberfläche" des Substrats bedeutet sowohl die äußere als auch die innere Oberfläche, falls vorhanden. Mit innerer Oberfläche sind die Wände der Poren oder Hohlräume eines porösen Substrats gemeint.

**[0025]** Zufällig wurde gefunden, daß durch Hydrolyse und Kondensation von Mischungen mindestens zweier Verbindungen, nämlich mindestens einer Metallverbindung mit hydrolysierbaren Gruppen, und mindestens einer Metallverbindung mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren organischen Gruppe, wobei mindestens eine nicht hydrolysierbare Gruppe eine Perfluorpolyetherstruktur enthalten muß, Beschichtungsmaterialien zugänglich gemacht werden können, die die erfindungsgemäße Aufgabe lösen.

**[0026]** Derartige Beschichtungen zeichnen sich durch sehr hohe Oleophobie aus. Dabei können Ölwerte der Beschichtung bzw. des beschichteten Substrats von > 3, insbesondere > 5 und vorzugsweise > 7 erzielt werden. Die sehr hohe Oleophobie kann dadurch erklärt werden, daß die an der Schichtoberfläche angereicherten Perfluorpolyetherketten durch den Einfluß der darunterliegenden Matrix, gebildet aus hochvernetzten Polykondensaten, extrem geordnet (kristallin) vorliegen.

**[0027]** Wichtig ist, daß mindestens zwei der genannten Verbindungen, d.h. jeweils eine Verbindung A und eine Verbindung B vorliegen. Wird nur eine Verbindung gewählt können diese hohen Ölwerte nicht erreicht werden.

**[0028]** Die Ölwerte des beschichteten Substrats sind zudem abhängig von der Oberflächenporosität des Substrats.

**[0029]** Zusätzlich haben die Beschichtungen eine hohe Oleophobie bei hohen Temperaturen bzw. sind temperaturbeständig. So bleibt der Ölwert des beschichteten Substrats nach Wärmebehandlung bei 160°C, insbesondere bei 200°C und besonders bevorzugt bei 250°C für 2 Stunden unverändert. Getriebeöl (Automatic Transmission Fluid-ATF Oil, Autran DX II ,BP Hamburg,) benetzt auch bei bis zu 200°C

für 16 h die Struktur nicht. Das bedeutet insbesondere, daß der Kontaktwinkel eines Tropfens Getriebeöl auf der Beschichtung und anschließender Wärmebehandlung bei 160°C für 2 Stunden  $\geq 10^\circ$  ist.

**[0030]** Bevorzugte Beispiele für M sind Al, B, Ge, Sn, Ti, Zr und besonders bevorzugt ist Si.

**[0031]** Beispiele für hydrolysierbare Gruppen Z in den Edukten (monomere Verbindungen oder auch oligomere bzw. polymere Vorkondensate mit ggf. unterschiedlichen Atomen M) sind Halogene und besonders bevorzugt OR"-Gruppen wobei R" eine organische Gruppe ist, z.B. Alkylgruppen besonders bevorzugt mit 1–5 C-Atomen (Methyl, Ethyl, etc), carboxylfunktionalisierte Gruppen wie z.B. C=OCH<sub>3</sub> oder C=OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Arylverbindungen wie z.B. Phenyl, alkoxyfunktionalisierte Alkane wie Alkylmethoxy- oder Alkylethoxyverbindungen. Insbesondere bevorzugt sind organische Gruppen R die bei der Hydrolyse Alkohole mit Siedepunkten < 200°C, besonders bevorzugt < 100°C bilden, da dadurch die Entfernung der flüchtigen Hydrolyseprodukte in einfacher Weise möglich ist. Statt hydrolysierbarer OR" Gruppen können auch andere Gruppen (z.B. Halogen) eingesetzt werden, die durch Hydrolyse MOH-Gruppen bilden. Derartige Gruppen sind allerdings nicht besonders bevorzugt, da die parallel gebildeten Hydrolyseprodukte (Säuren, Salze) in der Regel nicht einfach aus der Schicht entfernt werden können.

**[0032]** Beispiele für nicht fluoridierte Gruppen R oder R', wobei an einem M auch ein oder mehrere verschiedene R oder R' gebunden sein können, sind Alkenyl (insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl), Alkenyl (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), Acryl, Methacryl, Aryl (insbesondere C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) und bevorzugt Alkylgruppen (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl).

**[0033]** Es können neben monomeren Verbindungen der allgemeinen Formel RMZ oder R'MZ auch oligomere bzw. polymere Vorkondensate mit ggf. unterschiedlichen Atomen M und Gruppen R oder R' eingesetzt werden.

**[0034]** Bevorzugte Beispiele für Verbindungen, die eine Perfluorpolyetherseitenkette tragen, werden durch die allgemeine Formel:

$(R_p-X)_aMR_mZ_c$ ; (a + b + c = 3, 4; a = 1–3; b = 1, 2) beschrieben, wobei R<sub>m</sub> eine nicht hydrolysierbare organische Gruppe ist. Besonders bevorzugt ist M=Si und/oder Z=OR".

**[0035]** R<sub>p</sub> steht für eine Perfluorpolyetherstruktur, z.B. CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>[OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>]<sub>x</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>y</sub>- (x und y  $\geq 0$ , bevorzugt x = 1–10) oder CF<sub>3</sub>[OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>]<sub>d</sub>(OCF<sub>2</sub>)<sub>e</sub>- (d und e  $\geq 0$ , bevorzugt d = 1–10).

**[0036]** Die Perfluorpolyetherstruktur enthält dabei

vorzugsweise 6–100 Fluoratome.

**[0037]** X beschreibt eine Gruppe die R<sub>p</sub> von Si durch mindestens zwei Atome trennt, Z.B.

-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> (z = 2–4), COOCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>, COO, SO<sub>2</sub>NH, CONH, COOCH<sub>2</sub>CH(OH)(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> (z = 2–4), COO(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> (z = 2–4), SO<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> (z = 2–4), CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> (z = 2–4).

**[0038]** Die Beispiele für hydrolysierbare Gruppen Z und nicht hydrolysierbare Gruppen R<sub>m</sub> für R<sub>p</sub>-Gruppen tragende Komponenten sind identisch mit den oben beschriebenen für RMZ bzw. R'MZ Verbindungen.

**[0039]** Eine bevorzugte Verbindung A ist Si(OR")<sub>4</sub>, eine besonders bevorzugte Verbindung A ist RSi(OR")<sub>3</sub>, wobei R eine nicht-hydrolysierbare organische Gruppe ist und R" ein C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Alkyl.

**[0040]** Bei der Verbindung B ist R'Si(OR)<sub>3</sub> eine bevorzugte Verbindung, wobei R' eine nicht-hydrolysierbare organische Gruppe ist. Eine besonders bevorzugte Verbindung B besteht aus CF<sub>3</sub>[OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>]<sub>d</sub>(OCF<sub>2</sub>)<sub>e</sub>OCONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OR)<sub>3</sub> (d und e  $\geq 0$ , bevorzugt d = 1–10).

**[0041]** Das molare Verhältnis der Gruppen R:R' liegt insbesondere zwischen 0,1:100 und 100:0,1.

**[0042]** Als zusätzliche Komponenten können auch Suspensionen von Metalloxidpartikeln z.B. der Elemente Ti, Zr, Al, Si zugegeben werden. Bevorzugt werden Partikelgrößen von < 1 µm, besonders bevorzugt < 100 nm (z.B. Kieselsole (SiO<sub>2</sub>), Fa. Bayer) eingesetzt. Über die Oberflächen OH-Gruppen werden derartige Komponenten über Kondensationsreaktionen in das anorganische Netzwerk eingebaut und können die mechanischen Eigenschaften der Schichten verbessern.

**[0043]** Vorzugsweise wird die Beschichtung über den Sol-Gel Prozess hergestellt. Der Sol Gel Prozess wird definiert als ein Verfahren, bei dem man ausgehend von Molekülen durch Kondensation kolloiddispers gelöste Partikel (Sol) erzeugt. Nach vollständigem Aufbau der durch Kondensation entstandenen Struktur, wobei ggf. auch weitere Vernetzungsmechanismen (z.B. Polymerisation organischer funktioneller Gruppen) verwendet werden können, sind zu diesem Zeitpunkt die Poren mit Lösungsmitteln gefüllt (Gel). Nach Austreibung des Lösungsmittels (z.B. thermisch, Vakuum) entsteht das Material.

**[0044]** Zur Herstellung der Beschichtungszusammensetzung werden daher die oben näher beschriebenen Edukte gemischt und hydrolysiert. Die Hydrolyse des Gemisches kann, im einfachsten Falle, bei Umgebungstemperatur und -druck erfolgen, ohne Zugabe von weiteren Zutaten und ohne weitere phy-

sikalische Behandlung. Vorzugsweise wird zu den Edukten jedoch Wasser zugegeben (bevorzugt  $> 0,5$  mol pro mol Gruppen Z) bzw. zur Katalyse relativ geringe Mengen Säuren oder Basen. Die bevorzugte Konzentration der Säuren und/oder Basen ist  $> 0,1$  mmol,  $< 10$  mol pro Liter der Mischung. Beispiele sind anorganische bzw. organische Säuren oder Basen, insbesondere Ammoniak, Alkali- und Erdalkalihydroxide (NaOH, KOH), Amine, Ameisen-, Essig-, Propionsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure. Besonders bevorzugt sind flüchtige Verbindungen, die leicht aus der Schicht, z.B. beim thermisch induzierten Aushärteschritt, auszutreiben sind. Es können auch Katalysatormischungen eingesetzt werden, wobei die Gesamtkatalysatorkonzentration bis zu 10 mol pro Liter betragen kann. Bevorzugt wird während der Synthese gerührt, ggfs. bis zur Anwendung der Beschichtung. Um die Reaktionsgeschwindigkeit herabzusetzen ist es möglich, das Gemisch zu kühlen.

**[0045]** In der Regel ist es notwendig, abweichend vom üblichen Stand der Technik, eine schrittweise Hydrolyse durchzuführen, wobei in einem oder mehreren Schritten die nicht  $R_p$ -Gruppen tragenden Komponenten vorhydrolysiert werden z.B. durch Zugabe von Wasser, und im darauffolgenden Schritt die  $R_p$ -Gruppen tragenden Komponenten zugegeben werden. Führt man die Hydrolyse der Mischung aller Komponenten in einem Schritt durch, werden häufig Phasenseparationen in der Beschichtungszusammensetzung beobachtet, die zu inhomogenen Schichten führen können.

**[0046]** Nach oder während der Hydrolyseschritte können geeignete, bevorzugt nicht umweltrelevante, Lösungsmittel (z.B. ein oder mehrfach funktionalisierte Alkohole  $C_1-C_{10}$ , besonders bevorzugt leichtflüchtige wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol) zur Einstellung des geeigneten Feststoffgehaltes (bevorzugt 0,1–50 Gew%) zugegeben werden.

**[0047]** Insbesondere wenn anorganische Säuren als Katalysatoren während der Synthese eingesetzt werden, können Ionenaustauscher nach Hydrolyseschritten oder am Ende der Synthese eingesetzt werden, um Ionen, die zur Reduzierung der chemischen Stabilität bzw. der Topfzeit führen können, abzutrennen. Dabei wird der Ionenaustauscher üblicherweise in fester Form zugegeben und anschließend durch Filtration abgetrennt. Beispiele für verwendbare Ionenaustauscher sind Anionenaustauscher bzw. Kationenaustauscher, z.B. Dowex 50 W X 2, Amberlyst A-21 (Fluka Chemie AG Schweiz).

**[0048]** Soll Wasser als Lösungsmittel verwendet werden kann nach erfolgten Hydrolyse- bzw. Teilkondensationsschritten der Hauptteil der gebildeten flüchtigen Komponenten z.B. durch Destillation abgetrennt werden. Anschließend wird Wasser zugegeben, wobei eine Suspension entsteht, zu der dann

ggf. oberflächenaktive Substanzen (Tenside) zur Erniedrigung der Oberflächenspannung bzw. zur verbesserten Benetzung zugegeben werden können.

**[0049]** Sämtliche Materialien können als Substrat für die Beschichtung dienen, so z.B. Metall, Glas oder Polymere.

**[0050]** Als Substrat geeignete Polymere umfassen Fluorpolymere, wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE), insbesondere mikroporöses gerecktes PTFE, wie es in den US Patentschriften 3,953,566 und 4,187,390 beschrieben ist; gerecktes PTFE, das mit hydrophilen Imprägniermitteln und/oder Schichten versehen ist, wie es in der US Patentschrift 4,194,041 beschrieben ist; Polyolefine wie z.B. Polyethylen oder Polypropylen; Polyamide; Polyester; Polycarbonate; Polyurethane; Elastomere, wie Copolyetherester; und ähnliche, sowie Polymerblends.

**[0051]** Das Substrat kann in unterschiedlichen Formen z.B. als Membrane oder Film, als Dichtung oder als textiles Flächengebilde vorliegen. Unter textilen Flächengebilden versteht man im allgemeinen Gestricke, Gewirke, Gewebe oder Vliese. Das Substrat kann auch ein Laminat sein, bei dem mindestens eine Lage aus einer Membran oder einem Film gebildet ist und mindestens eine Lage aus einem textilen Flächengebilde besteht. Die Lagen können miteinander verbunden sein, z.B. in Form einer Verklebung, Verschweißung oder Kaschierung. Sollte das Substrat in Form eines Laminats oder Films vorliegen, so kann dieses z.B. auch nach Behandlung mit der Beschichtung mit einem textilen Flächengebilde verbunden werden.

**[0052]** Nach Aufbringung des Beschichtungsmaterials durch übliche Beschichtungstechniken auf die Oberfläche des Substrats und bevorzugt thermisch induzierter Vernetzung bzw. Austreibung der flüchtigen Komponenten (Wasser, bei der Hydrolyse entstandene bzw. zugesetzte Alkohole) werden homogene dünne Beschichtungen erhalten. Im Falle von porösen Strukturen muß eine homogene sehr dünne (im Nanometer- bis Micrometer-Bereich) Beschichtung der inneren Oberfläche erreicht werden um die Porosität bzw. Porengrößen nicht signifikant zu reduzieren, d.h. zum Beispiel um Filmbildung bzw. Füllen der Poren zu vermeiden, was zu einer signifikanten Verringerung der Permeabilität führen würde. Die Dicke der Beschichtung ist dabei selbstverständlich abhängig von der Auftragsmenge, d.h. bei zunehmender Auftragsmenge wird in der Regel eine Reduzierung der Permeabilität beobachtet. Durch die Beschichtung wird die Permeabilität bevorzugt nur geringfügig beeinflusst, d. h. die Permeabilität ist im Vergleich zum unbeschichteten Substrat um höchstens 40%, bevorzugt um höchstens 20% reduziert.

**[0053]** Zur Erzeugung von polaren Oberflächen-

gruppen auf dem Substrat, insbesondere OH-Gruppen, kann das Substrat vorbehandelt werden, wie z.B. durch Corona- oder Plasma-Vorbehandlung, um eine chemische Anbindung des Beschichtungsmaterials durch Kondensation der Oberflächen-OH-Gruppen mit OH-Gruppen von Sol-Bestandteilen zu ermöglichen.

**[0054]** Es können alle bekannten Beschichtungsmethoden zur Applizierung flüssiger Medien z.B. Sprühen, Tauchen, Rakeln, Siebdruck, insbesondere Walzenauftragstechniken angewendet werden. Dabei können die Konzentration, der Feststoffgehalt der Lösung und/oder der Druck oder die Temperatur variiert werden.

**[0055]** Im Anschluß an den Beschichtungsschritt kann das beschichtete Substrat ausgehärtet werden. Dies kann z.B. durch Wärmebehandlung, IR-Bestrahlung oder Vakuum geschehen. So kann die Beschichtung z.B. 0,1–60 Minuten bei 50°C–250°C, vorzugsweise bei 120°C–180°C ausgehärtet werden. Eine solche Behandlung kann auch zur Verdampfung der Lösungsmittel vorgenommen werden.

#### Ölabweisung

**[0056]** Der Ölwert wird nach AATCC 118-1983 (American National Standard) bestimmt.

**[0057]** Dabei werden bei Raumtemperatur Tropfen von 8 definierten Flüssigkeiten mit definierten Oberflächenspannungen (abnehmend von Flüssigkeit 1 bis 8) auf die Oberfläche aufgetragen. Die Ölwertbestimmung erfolgt derart, das bestimmt wird welche Flüssigkeit (1–8) innerhalb von 30 Sekunden die Oberfläche bzw. Struktur nicht benetzt. Umso höher die Flüssigkeitsnummer (Ölwert) desto höher die Ölabweisung (Oleophobie).

**[0058]** Zur Messung des Ölwertes des Beschichtungsmaterials an sich kann ein Film des Materials derart hergestellt werden, das z.B. eine Aluminiumfolie beschichtet wird und das Aluminium nach z.B. thermischer Aushärtung der Schicht mittels verdünnter Säure abgeätzt wird um einen Film des Materials zu erhalten. Im Falle nichtporöser Oberflächen wird nicht benetzt derart definiert, daß der fortschreitende Kontaktwinkel für die entsprechende Flüssigkeit  $\geq 50^\circ$  beträgt.

#### Permeabilität

**[0059]** Zur Bestimmung der Permeabilität wurde das Gerät der Fa. Coulter Electronics Limited, Luton England, Typ Porometer II verwendet. Dabei wird bei einem definierten Druck (1 bar) die durchtretende Luftmenge in Litern pro Minute und  $\text{cm}^2$  bestimmt.

#### Kontaktwinkel

**[0060]** Zur Messung der Kontaktwinkel wird ein Goniometermikroskop (Krüss GmbH, Hamburg, Typ G40) eingesetzt. Dabei wird der Kontaktwinkel des auf die beschichtete Oberfläche aufgetragenen Tropfens bei Raumtemperatur optisch gemessen.

#### Porengrößenbestimmung

**[0061]** Zur Bestimmung der Porengrößen wurde das Gerät der Firma Coulter Electronics Limited, Luton England, Typ Porometer II verwendet. Das Gerät misst automatisch Porengrößenverteilungen in porösen Materialien durch die definierte Austreibung von Flüssigkeiten, beschrieben in ASTM Std. F316-86 (American National Standard). Die nominale Porengröße ist die mittlere Porengröße.

**[0062]** Die Erfindung soll im folgenden anhand der Beispiele näher erläutert werden. Selbstverständlich sind auch alle anderen, der erfindungsgemäßen Lehre entsprechenden, Beschichtungskomponenten sowie Substrate verwendbar.

#### Beispiele

**[0063]** Beispiele 1 und 2 beschreiben die Synthese von erfindungsgemäßen Beschichtungen, die Beschichtung eines Substrats mit einer derartigen Beschichtung und die Eigenschaften des beschichteten Substrats. Beide beispielhaft beschichtete Substrate weisen einen Ölwert von 7 auf.

**[0064]** In Vergleichsbeispiel 1 wurden statt der erfindungsgemäß mit einer hydrolyisierbaren Gruppe funktionalisierte Perfluorpolyether, gemäß der Lehre der EP-PS 0 587 667, Alkoxide mit perfluorierten n-Alkanen, verwendet. Mit dieser Beschichtung konnte auf dem selben Substrat, wie in Beispielen 1 und 2 verwendet, nur ein Ölwert von 2 erreicht werden.

**[0065]** Für Vergleichsbeispiel 2 wurde ein alkoxyfunktionalisierter Perfluorpolyether als Einzelkomponente, wie in JP-OS 4-213384 oder auch in den meisten Beispielen der WO 97/01508 offenbart, hydrolysiert und als Beschichtungsmaterial verwendet. Hier wurde ebenfalls nur ein Ölwert von 2 erhalten. Dies zeigt, daß sich nur bei Verwendung von zwei Komponenten die gewünschten hohen Ölwerte erzielen lassen.

**[0066]** Bei Vergleichsbeispiel 3 wurden zwei Komponenten (Tetraethoxysilan und  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) im Prinzip entsprechend der Lehre aus Beispiel 4 der WO 97/01508 zur Herstellung der Beschichtung verwendet. Auch hier lies sich nur ein Ölwert von 2 erzielen. Dies zeigt wiederum, daß nicht nur die Verwendung von mindestens zwei Komponenten zwingend erforderlich ist, son-

dem auch die spezifische Auswahl der erfindungsgemäßen Komponenten, um eine hohe Oleophobie zu erreichen. Bei diesem Beispiel wurden fluorierte Lösungsmittel, entsprechend der Lehre der WO 97/01508 verwendet.

**[0067]** Vergleichsbeispiel 4 entspricht im Prinzip Vergleichsbeispiel 3, nur daß in diesem Fall ein Gemisch aus Wasser und Isopropanol als Lösungsmittel verwendet wurde, wie es in der vorliegenden Erfindung als vorteilhaft beschrieben ist. Auch in diesem Fall wurde nur ein Ölwert von 2 erreicht.

#### Beispiel 1

**[0068]** Zu einer Mischung aus 357 g Methyltriethoxysilan (Hüls), 113 g Tetraethoxysilan (Hüls) und 200 g Kieselöl (Bayer Levasil 300/30) werden unter starkem Rühren 4 g Salzsäure (37%) zugegeben. Innerhalb von 2 h kühlt das Reaktionsgemisch ab und 1348 g Isopropanol werden unter Rühren zugegeben. Nach 14 h Rühren werden zu 100 g der oben genannten Mischung (Mischung A) 89 g Isopropanol und 11,25 g perfluorpolyetherfunktionalisiertes Triethoxysilan  $(CF_3[OCF(CF_3)CF_2]_d(OCF_2)_eOCONHCH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3)$ , Molekulargewicht: 800–900; MF407 von Ausimont) zugegeben.

**[0069]** Das Beschichtungsmaterial wird mittels Walzenauftragstechnik auf eine mikroporöse Polymermembran, beschrieben in US-Patent 4,194,041, (nominale Porengröße 0,2 µm) appliziert. Die Auftragsmenge ergibt sich durch den Feststoffgehalt sowie durch Spalteinstellungen und Drücke der Walzen.

**[0070]** Zum Verdampfen der Lösungsmittel bzw. thermischen Aushärtung der Beschichtung wird die Membrane im Anschluß an den Beschichtungsschritt in einem Durchlaufofen bei 150°C und einer Verweilzeit des beschichteten Materials von 1,5 Minuten behandelt.

**[0071]** Die Auftragsmenge an Feststoff wird durch Differenzwägung zu 4,4 g/m<sup>2</sup> bestimmt.

**[0072]** Der Ölwert beträgt auf beiden Seiten 7. Nach Auslagerung der Membran bei 250°C/2 h wird der Ölwert zu 7 bestimmt. Die Permeabilität der beschichteten Membran beträgt 4,8 L/min pro cm<sup>2</sup>.

**[0073]** Nach Aufbringen eines Tropfens ATF-Öl auf die beschichtete Oberfläche und anschließender Auslagerung bei 160°C für 12 Stunden beträgt der Kontaktwinkel des Tropfens > 10°.

#### Beispiel 2

**[0074]** Zu einer Mischung aus 22,6 g Tetraethoxysilan und 20 g Isopropanol werden unter Rühren 85 g

MF407 zugegeben. Anschließend werden 6,3 g 0,1 mol HCl zugegeben und über Nacht gerührt. Das Material wird vor Beschichtung im Verhältnis 1:4 Gewichtsteilen mit Isopropanol verdünnt.

**[0075]** Das weitere Vorgehen ist analog zu Beispiel 1. Die unbeschichtete Membran hat eine Permeabilität von 4,4 L/min pro cm<sup>2</sup>.

**[0076]** Die Auftragsmenge an Feststoff wird zu 6,8 g/m<sup>2</sup> bestimmt.

**[0077]** Der Ölwert beträgt auf beiden Seiten 7. Die Permeabilität der beschichteten Membran beträgt 3,0 L/min pro cm<sup>2</sup>.

**[0078]** Nach Aufbringen eines Tropfens ATF-Öl auf die beschichtete Oberfläche und anschließender Auslagerung bei 160°C für 12 Stunden beträgt der Kontaktwinkel des Tropfens > 10°.

#### Beispiel 3

**[0079]** Beschichtungsmaterial, Beschichtungstechnik und Aushärtung werden analog Beispiel 1 durchgeführt. Als Substrat wird ein Laminat aus ePTFE, beschrieben in US-Patent 4,194,041 (nominale Porengröße 0,5 µm), und einem Nylon Taffeta Textil verwendet.

**[0080]** Die Auftragsmenge an Feststoff wird durch Differenzwägung zu 5 g/m<sup>2</sup> bestimmt. Der Ölwert beträgt sowohl auf dem ePTFE als auch auf der Nylon Taffeta Oberfläche 7. Die Permeabilität der beschichteten Membran beträgt bei einem Druck von 0,1 bar 0,6 L/min pro cm<sup>2</sup> und ist damit unverändert im Vergleich zum unbeschichteten Laminat.

**[0081]** Nach Aufbringen eines Tropfens ATF-Öl auf die beschichtete ePTFE Oberfläche und anschließender Auslagerung bei 160°C für 12 Stunden tritt das Öl nicht in die poröse Struktur ein, d.h. der Kontaktwinkel des Tropfens ist > 10°.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0082]** Es wird analog Beispiel 1 vorgegangen, allerdings wird zu 100 g von Mischung A statt MF407 14 g  $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)$  (Fa.ABCR) sowie 188 g Isopropanol zugegeben.

**[0083]** Das weitere Vorgehen ist analog zu Beispiel 1. Die unbeschichtete Membran hat eine Permeabilität von 4,4 L/min pro cm<sup>2</sup>.

**[0084]** Die Auftragsmenge an Feststoff wird zu 2 g/m<sup>2</sup> bestimmt.

**[0085]** Der Ölwert beträgt auf beiden Seiten 2. Die Permeabilität der beschichteten Membran beträgt 3

L/min pro cm<sup>2</sup>.

#### Vergleichsbeispiel 2

**[0086]** 15 g MF407 werden mit 185 g Isopropanol verdünnt und unter Rühren mit 0,95 g 0,1 molarer HCl versetzt und über Nacht gerührt.

**[0087]** Das weitere Vorgehen ist analog zu Beispiel 1. Die unbeschichtete Membran hat eine Permeabilität von 4,2 L/min pro cm<sup>2</sup>.

**[0088]** Die Auftragsmenge an Feststoff wird zu 2 g/m<sup>2</sup> bestimmt.

**[0089]** Der Ölwert beträgt auf beiden Seiten 2. Die Permeabilität der beschichteten Membran beträgt 3,0 L/min pro cm<sup>2</sup>.

#### Vergleichsbeispiel 3

**[0090]** 5 g Tetraethoxysilan, 5 g C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und 50 g FC 75 (Perfluor-naphthyl-Tetrahydrofuran, erhältlich unter dem Markennamen Fluorinert FC 75, PCR, Inc. Gainesville, Florida) werden gemischt und unter Rühren mit 14,9 g Trifluoressigsäure versetzt und 3 Stunden gerührt. Anschließend werden 75,9 g FC 75 zugegeben und darauffolgend analog zu Beispiel 1 ePTFE mittels Walzenauftrag beschichtet. Die Aushärtung erfolgt für 30 Minuten bei 150°C. Der Ölwert beträgt 2. Die Auftragsmenge beträgt 10 g/m<sup>2</sup>. Die Permeabilität wird zu 1,2 L/min pro cm<sup>2</sup> bestimmt.

#### Vergleichsbeispiel 4

**[0091]** 208,8 g Tetraethoxysilane und 200 g Isopropanol werden unter Rühren mit 27 g 0,1 n HCl versetzt. Nach 17 Stunden Rühren werden zu 10 g des Reaktionsgemisches 12,5 g C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und 75 g Isopropanol zugegeben. Anschließend wird analog zu Beispiel 1 ePTFE mittels Walzenauftrag beschichtet. Die Aushärtung erfolgt für 30 Minuten bei 140°C. Der Ölwert beträgt 2. Die Auftragsmenge beträgt 3,5 g/m<sup>2</sup>. Die Permeabilität wird zu 3,7 L/min pro cm<sup>2</sup> bestimmt.

#### Patentansprüche

1. Beschichtungsmaterial, das Kondensate mindestens einer Verbindung A der allgemeinen Formel R<sub>a</sub>MZ<sub>b</sub> mit a = 0–3; b = 1–4; a + b = 3, 4, und mindestens einer Verbindung B der allgemeinen Formel R'<sub>x</sub>MZ<sub>y</sub> mit x = 1–3; y = 1–3; x + y = 3, 4 umfasst, wobei R und R' nicht-hydrolysierbare organische Gruppen sind, M ein Element des Periodensystems ausgewählt aus den Hauptgruppen III–V oder aus den Nebengruppen II–IV ist, Z eine hydrolysierbare organische Gruppe

ist, und mindestens ein R nicht gleich mindestens einem R' ist, und

wobei

mindestens eine Verbindung B der allgemeinen Formel R'<sub>x</sub>MZ<sub>y</sub>, mit R' ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (R<sub>p</sub>-X-) und R<sub>m</sub>, der Formel (R<sub>p</sub>-X-)<sub>a</sub>SiR<sub>mb</sub>Z<sub>c</sub> mit a + b + c = 3, 4; a = 1–3; b = 1, 2 genügt, wobei

R<sub>p</sub> eine Perfluorpolyetherstruktur ist, X ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus COOCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>, COO, SO<sub>2</sub>NH, CONH, COOCH<sub>2</sub>CH(OH)(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> (z = 2–4), und R<sub>m</sub> eine nicht-hydrolysierbare organische Gruppe ist, oder

mindestens eine Verbindung B der allgemeinen Formel R'<sub>x</sub>MZ<sub>y</sub>, mit R' ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (R<sub>p</sub>-X-) und R<sub>m</sub>, der Formel (R<sub>p</sub>-X-)<sub>a</sub>SiR<sub>mb</sub>Z<sub>c</sub> mit a + b + c = 3, 4; a = 1–3; b = 1, 2 genügt, wobei

R<sub>p</sub> eine Perfluorpolyetherstruktur der Formel CF<sub>3</sub>[OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>]<sub>d</sub>(OCF<sub>2</sub>)<sub>e</sub> mit d und e ≥ 0, bevorzugt d = 1–10, ist, X ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> (z = 2–4), COO(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> (z = 2–4), SO<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> (z = 2–4), und CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> (z = 2–4), und R<sub>m</sub> eine nicht-hydrolysierbare organische Gruppe ist.

2. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 1, wobei M Si ist.

3. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei Z OR" ist und wobei R" eine organische Gruppe ist.

4. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 1 bis 3, wobei mindestens eine Verbindung B R'Si(OR)<sub>3</sub> ist und R' eine nicht-hydrolysierbare organische Gruppe ist.

5. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei mindestens eine Verbindung B CF<sub>3</sub>[OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>]<sub>d</sub>(OCF<sub>2</sub>)<sub>e</sub>OCONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OR)<sub>3</sub> ist (d und e > 0, bevorzugt d = 1–10).

6. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Perfluorpolyetherstruktur 6–100 Fluoratome enthält.

7. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das molare Verhältnis der Gruppen R:R' zwischen 0,1:100 und 100:0,1 liegt.

8. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei mindestens eine Verbindung A Si(OR")<sub>4</sub> ist und R" ein C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Alkyl ist.

9. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei mindestens eine Verbindung A RSi(OR")<sub>3</sub> ist, R eine nicht-hydrolysierbare organi-

sche Gruppe ist und R" ein C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Alkyl ist.

10. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Material auch SiO<sub>2</sub> Partikel enthält.

11. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einem Ölwert  $\geq 3$ .

12. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einem Ölwert  $\geq 5$ .

13. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einem Ölwert  $\geq 7$ .

14. Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungsmaterials nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1–13, wobei die Verbindungen A und B gemischt und hydrolysiert werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die Verbindungen A und B mit Wasser gemischt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die zugegebene Wassermenge  $> 0,5$  mol pro mol Gruppen Z ist.

17. Verfahren nach Anspruch 14 bis 16, wobei Säuren oder Basen zugegeben werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die Konzentration der Säuren oder Basen  $> 0,1$  mmol pro Liter der Mischung ist.

19. Verfahren nach Anspruch 14 bis 18, wobei Metalloxid-Partikel zugegeben werden.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Metalloxid-Partikel Kieselol sind.

21. Beschichtetes Material, umfassend: ein Substrat und ein auf mindestens einer Oberfläche des Substrates aufgebracht Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1–13.

22. Beschichtetes Material nach Anspruch 21, wobei das Substrat ein poröses Polymer ist.

23. Beschichtetes Material nach Anspruch 22, wobei das Polymer aus einer Gruppe bestehend aus mindestens einem Fluorpolymer ausgewählt ist.

24. Beschichtetes Material nach Anspruch 23, wobei das Polymer expandiertes Polytetrafluorethylen (ePTFE) ist.

25. Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 24, wobei das Substrat oder das poröse Polymer in Form einer Membrane, einer Dichtung oder eines textilen Flächengebildes vorliegt.

26. Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 24, wobei das Substrat oder das poröse Polymer in Form eines Laminats, bestehend aus mindestens einer Lage einer Membrane und mindestens einer Lage eines textilen Flächengebildes, vorliegt.

27. Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 25, wobei das Substrat oder poröse Polymer eine Membran ist und mit einem textilen Flächengebilde verbunden ist.

28. Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 27 mit einem Ölwert  $\geq 3$ .

29. Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 27 mit einem Ölwert  $\geq 5$ .

30. Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 27 mit einem Ölwert  $\geq 7$ .

31. Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 30, wobei der Ölwert des beschichteten Substrats oder des porösen Polymers nach Wärmebehandlung bei 160°C für 2 Stunden unverändert bleibt.

32. Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 30, wobei der Ölwert des beschichteten Substrats oder des porösen Polymers nach Wärmebehandlung bei 200°C für 2 Stunden unverändert bleibt.

33. Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 30, wobei der Ölwert des beschichteten Substrats oder des porösen Polymers nach Wärmebehandlung bei 250°C für 2 Stunden unverändert bleibt.

34. Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 33, wobei der Kontaktwinkel eines Tropfens Getriebeöl (ATF Öl) auf der Beschichtung  $> 10^\circ$  nach Wärmebehandlung bei 160°C für 2 Stunden beträgt.

35. Verfahren zur Beschichtung eines Substrats, wobei ein Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1–13 auf das Substrat aufgebracht und ausgehärtet wird.

36. Verfahren zur Beschichtung eines Substrats nach Anspruch 35, wobei das Substrat ein poröses Polymer ist.

37. Verfahren nach Anspruch 35 oder 36, wobei die Beschichtung durch Wärmebehandlung ausgehärtet wird.

38. Verfahren nach Anspruch 35 oder 36, wobei die Beschichtung 0,1–60 Minuten bei 50°C–250°C,

vorzugsweise bei 120°C–180°C ausgehärtet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen