

Abriebfeste Antibeschlagschichten für die Architektur- und Automobilverglasung

H. Schirra, G. Jonschker, H. Schmidt

Institut für Neue Materialien, gem. GmbH, Im Stadtwald, Gebäude 43, 66123 Saarbrücken
Finanzielle Förderung durch das BMBF, Förderkennzeichen 03M2113B9

Unmittelbar nach der Produktion zeigt die Glasoberfläche eine relativ gute Benetzbarkeit durch Wasser mit Kontaktwinkeln von kleiner 40° . Dies wird durch den hohen Anteil an polaren Silanolgruppen verursacht [1]. Durch ihre Polarität kann diese hydrophile Oberfläche sehr schnell und dauerhaft durch hydrophobe Verunreinigungen aus der Umwelt (z.B. Fette, Öle etc.) kontaminiert werden. Dabei ändern sich die Benetzungseigenschaften der Oberfläche und es resultieren Kontaktwinkel gegen Wasser von über 70° . Wird eine solche Glasoberfläche beregnet, formen sich daher Wassertropfen, an welchen das einfallende Licht stark gestreut wird. Auf einer KFZ-Frontscheibe reißt der vom Scheibenwischer zurückgelassene Wasserfilm auf, bildet kleine, aber stark streuende Tröpfchen und beeinträchtigt die Sicht. Im Fahrzeuginneren oder im Inneren von Gebäuden kondensiert Wasserdampf bei Taupunktunterschreitung an den Scheibeninnenseiten ebenfalls zu sichtvermindernden Tröpfchen. Bleibt der Film als solcher aufrechterhalten oder bildet sich ein geschlossener Wasserfilm während der Kondensation, dann wird die Sicht nicht beeinträchtigt.

Ziel der Untersuchungen war es daher, die Scheibenoberfläche so zu gestalten, daß eine permanente Benetzbarkeit gegeben ist. Abhängig von der Anwendung entweder als Architekturverglasung oder als Automobilverglasung sollte der Beschichtungswerkstoff noch weitere Anforderungen wie UV-Stabilität, Abriebfestigkeit sowie Feuchtigkeitsstabilität erfüllen.

Aus früheren Untersuchungen [2] war bekannt, daß anorganisch-organische Nanokomposit-Beschichtungen eine sehr hohe Kratz- und Abriebbeständigkeit in Kombination mit guter Naß- und Trockenhaftung aufweisen können. Daher wurde diese Werkstoffgruppe als Ausgangsbasis für die Untersuchungen ausgewählt. Der experimentelle Ansatz zur Realisierung einer permanenten Benetzbarkeit durch Wasser sah den Ersatz stark polarer Silanolgruppen durch weniger polare alkoholische Hydroxyl- oder Polyethergruppen vor.

Eine erste experimentelle Realisierung dieses Konzeptes konnte durch den Einsatz einer Kombination aus methacrylmodifizierten (MPTS) und glycidylmodifizierten Silanen (GPTS) erreicht werden (SH-System) [3]. Das GPTS konnte in der Synthese dieses Komposits zum einen als anorganischer Netzwerkbildner agieren, zum anderen war es ebenso in der Lage, nach kontrollierter hydrolytisch durchgeführter Ringöffnungsreaktion des Oxirans zum Diolsilan zu reagieren und somit die benötigten Hydroxylgruppen auszubilden [4 - 5]. Die resultierenden Beschichtungen zeigten Kontaktwinkel gegen Wasser unter 30° .

Eine weitere Verringerung konnte durch Einführen weiterer hydrophiler Komponenten, entweder in diffusibler und somit extrahierbarer Form oder in nicht diffusibler, d.h. chemisch angebundener Form erreicht werden. Es gelang langzeithydrophile Beschichtungen mit Kontaktwinkeln kleiner 10° und Antibeschlageffekt hergestellt werden [6]. Die zu geringe 75°C Wasserauslagerungsstabilität dieses Systems (nach 2 Tagen Verschlechterung der Abriebfestigkeit von ca. 6 % Streulichtzunahme nach 100 Zyklen Taber-Abraser-Test (CS 10 F, 500 g) auf über 20 %) konnte durch Erhöhung der organischen Quervernetzung durch Einbau aromatischer Bisphenole auf mehr als 7 Tagen erhöht werden [6].

Zum Erzielen der hydrophilen Eigenschaften mußten für dieses System reaktive Tenside synthetisiert werden, da kommerziell erhältliche Tenside nicht im bisphenolisch quervernetzten System anbindbar sind. Erfolgreich, auch hinsichtlich der Verbesserung der Oberflächenhydrophilie, war die anorganische Modifizierung OH-endständiger Tenside durch Verknüpfung mit einem bernsteinsäureanhydridmodifizierten Silan [7].

In Praxistests wurde nun gezeigt, daß hydrophile Beschichtungen, die lediglich fixierte Hydrophilkomponenten besaßen, nur sehr schwer zu reinigen waren, wenn die Oberfläche mit hydrophoben Verunreinigungen kontaminiert war. Lediglich die Kombination diffusibler und nicht diffusibler Hydrophilkomponenten konnte bewirken, daß hydrophobe Kontaminationen der Oberfläche in einem Mechanismus der kontrollierten Abgabe der diffusiblen Komponenten leichter wieder unter Erhalt der ursprünglichen hydrophilen Oberfläche zu reinigen waren. Es resultierten Beschichtungen mit dem bisphenolisch quervernetzten System mit Kontaktwinkeln um 30° und Streulichtzunahmen nach 100 Zyklen Taber-Abraser-Test von 3-4%.

UV-Bestrahlung führte allerdings zu Vergilbung der Beschichtungen, was sich selbst durch Einbau verschiedener UV-Absorber (anorganisch und organisch) nicht ausreichend beheben ließ. Die Anwendung als Innenbeschichtung wird dadurch allerdings nicht limitiert. Die hohe Instabilität der Bisphenolguppierung gegen UV-Bestrahlung machte die Entwicklung einer aliphatisch und somit UV-inerten quervernetzenden Komponente notwendig. Durch die Synthese des Precursors Amidocarboxydisilan (ACDS) konnten hydrophile und UV-stabile Beschichtungen verbesserter Härte und Haftung hergestellt werden (ΔH ca. 3-4 % nach 100 Zyklen Taber-Abraser-Test, Kontaktwinkel $< 30^\circ$).

Zur Erhöhung der Abriebfestigkeit wurde in das ACDS-basierende Beschichtungsmaterial ein perkulierendes anorganisches Netzwerk mittels vordispersierter SiO_2 -Nanopartikel eingebracht. Die Abriebfestigkeit wurde dadurch deutlich gesteigert. Es resultierten bei einem SiO_2 -Füllgrad von ca. 15 % des Gesamtfeststoffgehaltes Haze-Werte von ca. 16 % nach 1000 Zyklen Taber-Abraser-Test, wobei die hydrophilen und optischen Eigenschaften des Beschichtungswerkstoffes unverändert blieben. Die UV-Stabilität betrug bei diesen Schichten über 7 Tage ohne sichtbare Veränderung im ungefilterten Licht eines Xenonstrahlers bei einer Leistung von 765 W/m^2 .

Durch Anwendung einer im INM entwickelten Basistechnologie zum Ersatz organischer Lösungsmittel durch Wasser (Patent wird derzeit erstellt) konnten die Beschichtungssysteme auf Wasserbasis umgestellt werden. Dazu mußten die Reaktionsparameter der Vorhydrolyse und Kondensationsreaktion kontrolliert werden, um die Ausgangsverbindungen wasserkompatibel zu machen. Es resultierten wasserbasierte Beschichtungsmaterialien auf der Basis von mit SiO_2 hochgefüllten Epoxysilansystemen, die nach hydrophiler Modifizierung 8-10 % Streulichtzunahme nach 1000 Zyklen Taber-Abraser-Test bei Kontaktwinkeln von unter 30° gegen Wasser zeigten. Die Schichten zeigten nach 3-4 Tagen UV-Stabilitätstest eine leichte Mikrorißbildung, aber ohne jegliche Vergilbung. Die Verbesserung der UV-Stabilität ist Gegenstand weiterer Arbeiten.

Literatur:

- [1] Dunken Helga Hildegard; Physikalische Chemie der Glasoberfläche, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981
- [2] R. Kasemann and H. Schmidt; European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials: Synthesis, Properties, Applications, 1, 1993; Chateau de Bierville, France, S. 171-180. Coatings for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic sol-gel nanocomposites
- [3] Gottfried Philipp and Helmut Schmidt; J. Non-Crystalline Solids, 63 (1984) 283-292. New Materials for contact lenses prepared from Si- and Ti-alkoxides by the sol-gel process
- [4] Reiner Kasemann, Helmut Schmidt and Stefan Brück; *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.*, 31-C (1992) 75-80. Functional coatings on glass surfaces by the sol-gel process.
- [5] Reiner Kasemann and Helmut Schmidt; In Proc. of the "First european workshop on hybrid organic-inorganic materials (synthesis, properties, applications)". Chateau de Bierville- France, 8-10. November 1993. Pp 171-180.
- [6] H. Schirra, T. Benthien, V. Gerhard, G. Jonschker, E. Arpac, H. Schmidt; To be published in the Proceedings of the International Conference on Coatings on Glass, Saarbrücken, Germany, Oct 27-31, 1996. New Coatings with Antifogging and Permanent Wettability Properties for Automotive Glazing.
- [7] Meyer, G.; Hoyer, T.; Schmidt, H.; Gerhard, V.; Jonschker, G.; Schirra, H.; Kahane, P.; Ott, A.; Schmidt-Ihn, E.; Kuhn, U.; Blüher, H; Wird veröffentlicht im Tagungsband der Werkstoffwoche, Stuttgart, Deutschland, Mai 1996. Funktionsangepaßte Beschichtungswerkstoffe für die Architektur- und Automobilverglasung.