



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : D06M	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/22648 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Mai 1998 (28.05.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06370 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. November 1997 (14.11.97) (30) Prioritätsdaten: 196 47 368.3 15. November 1996 (15.11.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Gebäude 43a, Im Stadtwald, D-66123 Saarbrücken (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D-66130 Saarbrücken (DE). MENNIG, Martin [DE/DE]; Mittelstrasse 5, D-66287 Quirschied (DE). JONSCHKER, Gerhard [DE/DE]; Grünwaldstrasse 12, D-66583 Spiesen-Elversberg (DE). (74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: COMPOSITE MATERIALS (54) Bezeichnung: VERBUNDWERKSTOFFE (57) Abstract A composite material is characterised by a substrate and by a nanocomposite in functional contact therewith obtained by surface modification of (a) colloidal inorganic particles with (b) one or several silanes of the general formula (I): R_x-Si-A_{4-x}, in which the radicals A are the same or different and represent hydroxyl groups or hydrolytically splittable groups, except for methoxy, the radicals R are the same or different and represent non hydrolytically splittable groups and x equals 0, 1, 2 or 3, $x \geq 1$ in at least 50 % by volume of the silanes, in the conditions of a sol-gel process with a substoichiometric amount of water, in relation to the available hydrolysable groups, so as to form a nanocomposite sol. If required, the nanocomposite sol is further hydrolysed and condensed before being brought into contact with the substrate and then hardened. The substrate is not a glass or mineral fibre, nor a vegetable material. (57) Zusammenfassung Beschrieben wird ein Verbundwerkstoff, der gekennzeichnet ist durch ein Substrat und ein damit in funktionellem Kontakt stehendes Nanokomposit, das erhältlich ist durch Oberflächenmodifizierung von a) kolloidalen anorganischen Partikeln mit b) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I) R_x-Si-A_{4-x}, worin die Reste A gleich oder verschieden sind und Hydroxylgruppen oder hydrolytisch abspaltbare Gruppen darstellen, ausgenommen Methoxy, die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen und x den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane $x \geq 1$ ist; unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge, bezogen auf die vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, unter Bildung eines Nanokomposit-Sols, gegebenenfalls weitere Hydrolyse und Kondensation des Nanokomposit-Sols vor dem Inkontaktbringen mit dem Substrat und anschließende Härtung, wobei das Substrat keine Glas- oder Mineralfaser und kein Pflanzenmaterial ist.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

VERBUNDWERKSTOFFE

Die Erfindung betrifft Verbundwerkstoffe, die gekennzeichnet sind durch ein Substrat und ein damit in funktionellem Kontakt stehendes Nanokomposit, das erhältlich ist durch Oberflächenmodifizierung von

- a) kolloidalen anorganischen Partikeln mit
- b) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste A gleich oder verschieden sind und Hydroxylgruppen oder hydrolytisch abspaltbare Gruppen darstellen, ausgenommen Methoxy, die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen und x den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane $x \geq 1$ ist;

unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge, bezogen auf die vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, unter Bildung eines Nanokomposit-Sols, gegebenenfalls weitere Hydrolyse und Kondensation des Nanokomposit-Sols vor dem Inkontaktbringen mit dem Substrat und anschließende Härtung, wobei das Substrat keine Glas- oder Mineralfaser und kein Pflanzenmaterial ist.

Das Substrat kann die verschiedensten physikalischen Formen aufweisen und z.B. teilchen-, flocken-, faser-, band-, blatt-, folien-, platten- oder blockförmig sein, eine Schichtstruktur aufweisen oder einen Formkörper von beliebiger Gestalt darstellen. Der Ausdruck "teilchenförmig" soll Pulver, Mehle, Granulate, Späne, Schnitzel, Kügelchen, Perlen und allgemein alle Teilchen mit regelmäßiger oder unregelmäßiger Gestalt umfassen.

Auch das Nanokomposit kann in unterschiedlichen Verteilungsformen vorliegen. Beispielsweise kann das Nanokomposit als kontinuierliche Beschichtung oder Überzug das Substrat ganz oder teilweise bedecken oder laminatartig zwischen mehreren Substraten vorliegen. Spezielle Beispiele für Verbundwerkstoffe dieser Art sind Faserverbundwerkstoffe auf Basis von Aramiden oder Kohlenstofffasern, mit Hochtemperatur-Korrosionsschutzschichten versehene Metallsubstrate, mit einer temperaturbeständigen Imprägnierung versehene Fasern, Zwirne, Garne und Halbzeuge wie Gewebe, Gewirke, Gestricke, Geflechte, Vliese und Filze, oder Formkörper aus Glas oder Keramik, die über das Nanokomposit mit einer Metall- (z.B. Aluminium-) Folie verbunden (kaschiert) sind. Das Nanokomposit kann auch als Appretur bzw. Versteifung, Diffusionssperrschicht, Auslaugssperrschicht, Oxidationsschutzschicht, Elektroisolationschicht oder zur Planarisierung eingesetzt sein.

Alternativ kann das Nanokomposit diskontinuierliche oder auch punktförmige Kontaktstellen zwischen mehreren Substraten bilden und z.B. matrixartig ein teilchen-, flocken- oder faserförmiges Substrat verbinden, wie dies z.B. bei Dämmstoffen der Fall ist.

Als Substratmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe eignen sich die verschiedensten anorganischen oder organischen, natürlichen oder synthetischen Materialien.

Beispiele für geeignete Substratmaterialien sind Nichtmetalle wie Bor und Silicium sowie Metalle wie Eisen, Chrom, Kupfer, Nickel, Aluminium, Titan, Zinn, Zink und Silber und entsprechende Legierungen (z.B. Messing Stahl, Bronze) in Form von Pulvern, Fasern, Folien, Geweben, Blechen und Formstücken; Glasmaterialien in Form von Pulvern, Flocken, Platten oder Formstücken; Keramikmaterialien in Form von Pulvern, Fasern, Geweben, Vliesstoffen, Flocken, Platten und Formstücken; Kohlenstoff (Ruß, Graphit, Fullerene) in Form von Pulvern, Fasern, Schichten, Platten und Formstücken; Oxide wie SiO_2 ,

Al₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cr₂O₃, CuO, Cu₂O, In₂O₃, Mn₂O₃, PbO, PdO, SnO₂, TiO₂, ZnO und ZrO₂, Nitride wie BN, Si₃N₄ und TiN, Carbide wie SiC, TiC und B₄C, Silicide, nicht-stöchiometrische Verbindungen (z.B. SiO_xC_yN_z), Komposite und Hybride in Form von Pulvern und Fasern; vorzugsweise temperaturbeständige Kunststoffe wie Polyolefine, Fluorpolymere wie Teflon, Homo- und Copolymerisate von Vinylhalogeniden oder Vinylestern, Polycarbonate, Polyester, Polyurethane, Aramide, Polyamide, Acrylharze, Silicone und Ormocere in Form von Fasern, Granulat, Folien, Filzen, Geweben, Vliesstoffen, Platten und Formstücken; tierische Naturfasern und -stoffe wie Wolle, Pelze oder Leder; und Mineralien wie Montmorillonite, Bentonite, Glimmer, Vermiculit, Perlit, Ferrit, Spinelle, z.B. Magnetit oder Kupferchromspinnell, Schwerspat, Flußspat, Asbest, Talkum, Aerogele, Sande und Tone.

Unter faserförmigen Substraten werden sowohl Einzelfasern, einschließlich Hohlfasern und Whisker, als auch entsprechende Faserbündel, Schnüre, Taue, Zwirne und Garne sowie Halbzeuge wie Gewebe, Gewirke, Gestricke, Geflechte, Textilien, Vliesstoffe, Filze, Bahnen und Matten verstanden. Konkrete Beispiele hierfür sind Kohlenstofffasern, Gewebe aus Kunststofffasern, Metallfasern und Metallgewebe.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Nanokomposit wird hergestellt durch Oberflächenmodifizierung von kolloidalen anorganischen Partikeln (a) mit einem oder mehreren Silanen (b) gegebenenfalls in Gegenwart von anderen Zusatzstoffen (c) unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses.

Einzelheiten des Sol-Gel-Prozesses sind bei C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990) und in den DE 1941191, DE 3719339, DE 4020316 und DE 4217432 beschrieben.

Dort sind auch spezielle Beispiele für die erfindungsgemäß einsetzbaren Silane (b) sowie deren hydrolytisch abspaltbare Reste A und hydrolytisch nicht abspaltbare Reste R angegeben.

5 Bevorzugte Beispiele für hydrolytisch abspaltbare Gruppen A sind Wasserstoff, Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C₂₋₄-Alkoxy, wie z.B. Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy, z.B. Phenoxy), Alkaryloxy (z.B. Benzyloxy),
10 Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z.B. Acetyl). Ebenfalls geeignete Reste A sind Aminogruppen (z.B. Mono- oder Di-alkyl-, -aryl- und -aralkylamingruppen mit den oben genannten Alkyl-, Aryl- und Aralkylresten), Amidgruppen (z.B. Benz-
15 amido) und Aldoxim- oder Ketoximgruppen. Zwei oder drei Reste A können zusammen auch eine das Si-Atom komplexierende Gruppierung bilden, wie dies z.B. bei Si-Polyolkomplexen der Fall ist, die sich von Glykol, Glycerin oder Brenzkatechin ableiten. Besonders bevorzugte Reste A sind C₂₋₄-Alkoxygruppen,
20 insbesondere Ethoxy. Methoxygruppen sind für die Zwecke der Erfindung weniger geeignet, da sie zu hohe Reaktivität aufweisen (kurze Verarbeitungszeit des Nanokomposit-Sols) und zu Nanokompositen bzw. Verbundmaterialien mit ungenügender Flexibilität führen können.

25 Die genannten hydrolysierbaren Gruppen A können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten tragen, z.B. Halogenatome oder Alkoxygruppen.

30 Die hydrolytisch nicht abspaltbaren Reste R sind vorzugsweise ausgewählt aus Alkyl (insbesondere C₁₋₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C₂₋₄-Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkinyl (insbesondere C₂₋₄-Alkinyl, wie Acetylenyl und Propargyl), Aryl (insbesondere C₆₋₁₀-Aryl, wie z.B.
35 Phenyl und Naphthyl) und den entsprechenden Alkaryl- und

Arylalkylgruppen. Auch diese Gruppen können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten, z.B. Halogen-, Alkoxy-, Hydroxy-, Amino- oder Epoxidgruppen, aufweisen.

5 Die oben genannten Alkyl-, Alkenyl- und Alkinyllgruppen schließen die entsprechenden cyclischen Reste, wie z.B. Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, ein.

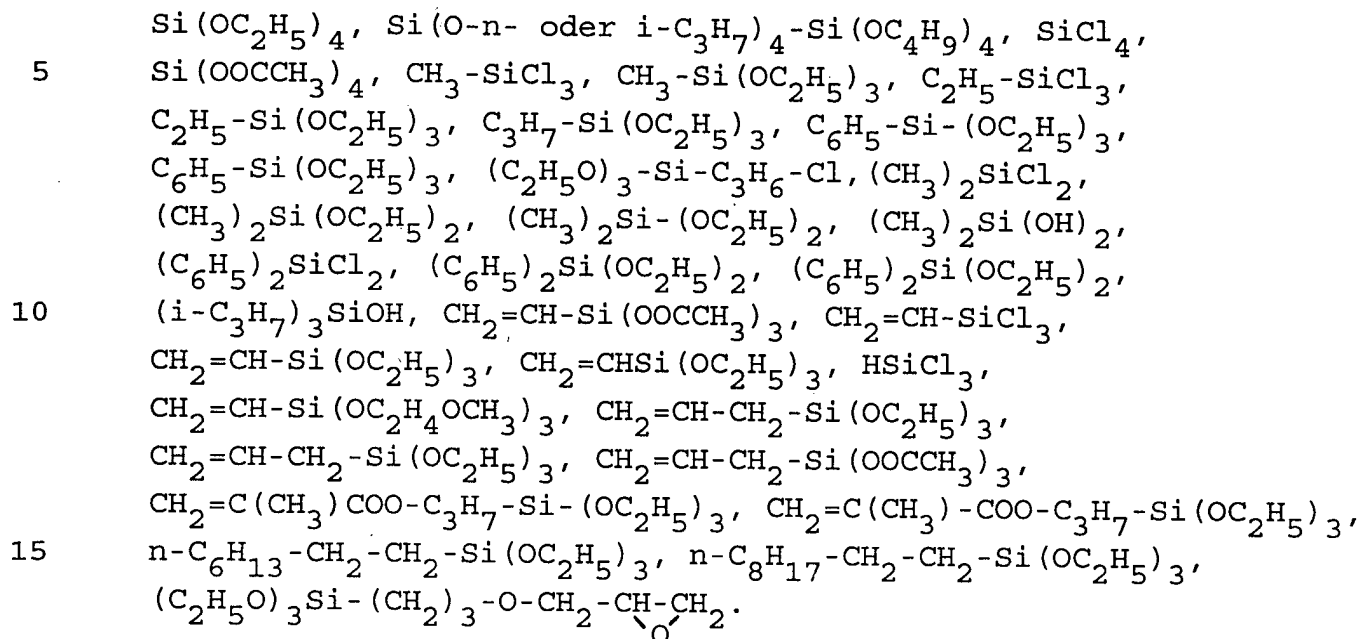
10 Besonders bevorzugte Reste R sind gegebenenfalls substituierte C₁₋₄-Alkylgruppen, insbesondere Methyl und Ethyl, und gegebenenfalls substituierte C₆₋₁₀-Alkylgruppen, insbesondere Phenyl.

15 Weiter ist es bevorzugt, daß in der obigen Formel (I) x den Wert 0, 1 oder 2, und besonders bevorzugt 0 oder 1, aufweist. Ferner weisen vorzugsweise mindestens 60 und insbesondere mindestens 70 Stoffmengen-% der Silane der Formel (I) den Wert x = 1 auf. In bestimmten Fällen kann es noch günstiger sein, wenn mehr als 80 oder sogar mehr als
20 90 Stoffmengen-% (z.B. 100%) der Silane der Formel (I) den Wert x = 1 aufweisen.

25 Die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe können z.B. aus reinem Methyltriethoxysilan (MTEOS) oder aus Mischungen von MTEOS und Tetraethoxysilan (TEOS) als Komponente (b) hergestellt werden.

30 Die Verwendung von Silanen mit einer oder mehreren Gruppen R, die substituiert sind, empfiehlt sich insbesondere dann, wenn dem Verbundmaterial besondere Eigenschaften verliehen werden soll. Beispielsweise kann durch Einführung von Fluoratomen (z.B. in Form von substituierten aliphatischen (insbesondere Alkyl-) Resten) ein Verbundwerkstoff erhalten werden, der
35 Wasser-, Schmutz-, Staub- und Öl-abweisende Eigenschaften aufweist.

Konkrete Beispiele für Silane der allgemeinen Formel (I) sind Verbindungen der folgenden Formeln:



20 Diese Silane lassen sich nach bekannten Methoden herstellen;
 vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag
 Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

25 Bezogen auf die oben genannten Komponenten (a), (b) und (c)
 beträgt der Anteil der Komponente (b) gewöhnlich 20 bis 95,
 vorzugsweise 40 bis 90 und besonders bevorzugt 70 bis 90 Mas-
 se-%, ausgedrückt als Polysiloxan der Formel: $\text{R}_x\text{SiO}_{(2-0,5x)}$,
 welches bei der Kondensation entsteht.

30 Die erfindungsgemäß verwendeten Silane der allgemeinen Formel
 (I) können ganz oder teilweise in Form von Vorkondensaten
 eingesetzt werden, d.h. Verbindungen, die durch teilweise
 Hydrolyse der Silane der Formel (I), entweder allein oder im
 Gemisch mit anderen hydrolysierbaren Verbindungen, entstanden
 sind. Derartige, im Reaktionsmedium vorzugsweise lösliche
 35 Oligomere können geradkettige oder cyclische niedermolekulare
 Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensations-
 grad von z.B. etwa 2 bis 100, insbesondere 2 bis 6, sein.

Die zur Hydrolyse und Kondensation der Silane der Formel (I) eingesetzte Wassermenge beträgt vorzugsweise 0,1 bis 0,9, und besonders bevorzugt 0,25 bis 0,75 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen. Oft werden besonders gute Ergebnisse mit 0,35 bis 0,45 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen erzielt.

Spezielle Beispiele für kolloidale anorganische Partikel (a) sind Sole und nanoskalige dispergierbare Pulver (Teilchengröße vorzugsweise bis zu 300, insbesondere bis zu 100 nm und besonders bevorzugt bis zu 50 nm) von SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , SnO_2 , ZnO , Eisenoxiden oder Kohlenstoff (Ruß und Graphit), insbesondere von SiO_2 .

Der Anteil der Komponente (a), bezogen auf die Komponenten (a), (b) und (c), beträgt gewöhnlich 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 40 und besonders bevorzugt 10 bis 20 Masse-%.

Zur Herstellung des Nanokomposits können als Eventualkomponenten (c) andere Zusatzstoffe in Mengen von bis zu 20 Masse-%, vorzugsweise bis zu 10 und insbesondere bis zu 5 Masse-% eingesetzt werden, z.B. Härtungskatalysatoren wie Metallsalze und Metallalkoxide (z.B. Aluminium-, Titan-, Zirkonalkoxide), organische Bindemittel wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Stärke, Polyethylenglykol und Gummi arabicum, Pigmente, Farbstoffe, flammhemmende Zusätze, Verbindungen glasbildender Elemente (z.B. Borsäure, Borsäureester, Natriummethylat, Kaliumacetat, Aluminium-*sec*-butylat, etc.), Korrosionsschutzmittel und Beschichtungshilfsmittel. Die Verwendung von Bindemitteln ist erfindungsgemäß weniger bevorzugt.

Die Hydrolyse und Kondensation wird unter Sol-Gel-Bedingungen in Gegenwart saurer Kondensationskatalysatoren (z.B. Salzsäure) bei einem pH-Wert von vorzugsweise 1 bis 2 durchgeführt, bis ein viskoses Sol entsteht.

Vorzugsweise wird neben dem Lösungsmittel, das bei der Hydrolyse der Alkoxygruppen entsteht, kein zusätzliches Lösungsmittel angewandt. Falls gewünscht, können jedoch z.B. alkoholische Lösungsmittel, wie Ethanol, oder andere polare, protische oder aprotische Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylformamid oder Butylglykol, eingesetzt werden.

Um eine günstige Solpartikel-Morphologie und Sol-Viskosität einzustellen, unterwirft man das erhaltene Nanokomposit-Sol vorzugsweise einem gezielten Nachreaktionsschritt, bei dem die Reaktionsmischung mehrere Stunden bis mehrere Tage auf Temperaturen von 40 bis 120°C erwärmt wird. Besonders bevorzugt ist eine eintägige Lagerung bei Raumtemperatur oder eine mehrstündige Erwärmung auf 60-80°C. Hierbei entsteht ein Nanokomposit-Sol mit einer Viskosität von vorzugsweise 5 bis 500 mPas, besonders bevorzugt 10 bis 50 mPas. Selbstverständlich kann die Viskosität des Sols auch durch Zusatz von Lösungsmitteln oder Entfernung von Reaktions-Nebenprodukten (z.B. Alkoholen) auf für den speziellen Anwendungszweck geeignete Werte eingestellt werden. Der Nachreaktionsschritt kann auch vorzugsweise mit einer Reduktion des Lösungsmittelanteils gekoppelt werden.

Der Masseanteil des Nanokomposits am Verbundwerkstoff beträgt vorzugsweise 0,1 bis 80, insbesondere 1 bis 40 und besonders bevorzugt 1 bis 20 Masse-%.

Die Vereinigung von Substrat und Nanokomposit bzw. Nanokomposit-Sol erfolgt nach einer zumindest anfänglichen Hydrolyse der Komponente (b) und auf jeden Fall vor der abschließenden Härtung. Vorzugsweise wird das Nanokomposit-Sol vor dem Inkontaktbringen mit dem Substrat durch Zufuhr einer weiteren Wassermenge aktiviert.

Das Inkontaktbringen kann auf jede dem Fachmann bekannte und für den gegebenen Fall als sinnvoll erachtete Art und Weise erfolgen, z.B. durch einfaches Vermischen von Substrat und

Nanokomposit-Sol, Tauchen, Sprühen, Rakeln, Spritzen, Schleudern, Gießen, Streichen, Bürsten usw. in das bzw. mit dem Nanokomposit-Sol. Um die Haftung zwischen Substrat und Nanokomposit zu verbessern, kann es sich in manchen Fällen als vorteilhaft erweisen, das Substrat vor dem Kontaktieren mit dem Nanokomposit bzw. dessen Vorstufe einer üblichen Oberflächen-Vorbehandlung zu unterziehen, z.B. Korona-Entladung, Entfetten, Behandlung mit Primern wie Aminosilanen, Epoxysilanen, Schlichten aus Stärke oder Siliconen, Komplexbildnern, Tensiden etc.

Der abschließenden Härtung kann eine Trocknungsstufe bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur (z.B. bis zu ca. 50°C) vorangehen.

Die eigentliche Härtung bzw. eine Vorhärtung kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden, erfolgt jedoch vorzugsweise durch Wärmebehandlung bei Temperaturen über 50°C, vorzugsweise über 100°C und besonders bevorzugt bei 150°C oder darüber. Die maximale Härtungstemperatur hängt u.a. vom Schmelzpunkt bzw. der Temperaturbeständigkeit des Substrats ab, liegt aber in der Regel bei 250 bis 300°C. Bei metallischen oder mineralischen Substraten sind aber auch wesentlich höhere Härtungstemperaturen möglich, z.B. 400 bis 500°C und darüber. Die Härtung kann gegebenenfalls in einer Schutzgasatmosphäre (z.B. N₂, Argon) durchgeführt werden, insbesondere wenn das Substrat oxidationsempfindlich ist. Übliche Härtungszeiten liegen im Bereich von Minuten bis Stunden, z.B. 2 bis 30 Minuten.

Neben der konventionellen thermischen Härtung (z.B. im Umluftofen) kommen als weitere Härtungsmethoden z.B. die photochemische Härtung (UV-VIS), die Elektronenstrahl-Härtung, Rapid Annealing und die Härtung mit IR- und Laserstrahlen in Frage.

Vor der Härtung kann der hergestellte Verbund gegebenenfalls auch noch einer Formgebung unterzogen werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des obigen Nanokomposits für die Beschichtung und/oder Konsolidierung der obigen Substrate. Der Begriff "Konsolidierung" soll hier alle Maßnahmen einschließen, die geeignet sind, das Substrat in verfestigter bzw. kompaktierter Form bereitzustellen und umfaßt somit z.B. eine Imprägnierung des Substrats mit Nanokomposit, eine Einlagerung des Substrats in eine Matrix aus Nanokomposit oder eine Verklebung bzw. Verbindung von Substraten bzw. Substratteilen mit Nanokomposit. Unter "Beschichtung" wird insbesondere eine teilweise oder vollständige Umhüllung eines Substrats mit einem Nanokomposit verstanden, um diesem Substrat oder Teilen davon besondere Eigenschaften zu verleihen, wie z.B. Oxidationsbeständigkeit, Flammverzögerung, Hydrophobie, Oleophobie, Härte, Undurchlässigkeit, elektrische oder thermische Isolation.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

In den folgenden Beispielen handelt es sich bei dem darin eingesetzten Kieselöl um ein wäßriges Kieselöl der Firma BAYER ("Levasil 300/30") mit einem Feststoffgehalt von 30 Masse-% und einer Teilchengröße von 7 bis 10 nm. In den Beispielen werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

MTEOS = Methyltriethoxysilan
TEOS = Tetraethoxysilan
PTEOS = Phenyltriethoxysilan.
ETEOS = Ethyltriethoxysilan

BEISPIEL 1

184 ml MTEOS und 51,4 ml TEOS werden gemischt und die Hälfte dieser Mischung wird mit 62,8 ml Kieselöl und 1,71 ml konzentrierter (37%) Salzsäure stark gerührt. Nach 5 Minuten

wird die zweite Hälfte des Alkoxid-Gemisches zu dem Ansatz gegeben, worauf noch 5 Minuten weiter gerührt wird. Anschließend wird das entstandene Sol einem Nachreaktionsschritt (15minütiges Stehenlassen bei Raumtemperatur) unterzogen. Der Feststoffgehalt des Sols beträgt 327 g/l.

Vor der Anwendung werden dem Sol ca. 2,5 ml Wasser zugesetzt, um auf einen Wassergehalt von 0,5 Mol Wasser pro Mol hydrolysierbarer Gruppe zu kommen.

Mit dem erhaltenen Sol werden Kohlefasergewebe durch Foulardieren getränkt und anschließend in mehreren Lagen in einer Heißpresse 20 Minuten bei 140°C unter einem Druck von 100 kN gehärtet. Man erhält ein festes, elastisches Kohlefaser-Verbundmaterial, das aufgrund des anorganischen Bindemittels auch temperaturstabil ist. So kann ein 10 x 1 cm großer Streifen aus diesem Material mit zwei Bunsenbrennern mehr als 30 Minuten erhitzt werden, ohne daß die Kohlefasern verglühen. Im Vergleich dazu brennt ein Epoxidharz-gebundener Gewebestreifen bei Beflammung und reißt nach 10 Minuten ab.

BEISPIEL 2

Mit dem Bindemittel aus Beispiel 1 werden Aramid-Gewebe durch Foulardieren getränkt und anschließend in mehreren Lagen in einer Heißpresse 20 Minuten bei 140°C unter einem Druck von 100 kN gehärtet. Man erhält ein festes, elastisches Faserverbundmaterial, das gegenüber organisch gebundenen Aramidgeweben erhöhte thermische Beständigkeit aufweist.

BEISPIEL 3

22 g Aluminiumpulver werden mit dem Bindemittel aus Beispiel 1 versetzt, so daß 15 Masse-% des Gesamt-Feststoffgehalts aus Bindemittel besteht. Anschließend wird die feuchte Masse in ein Preßbesteck (Durchmesser 4 cm) eingefüllt und 30 Minuten bei 50 kN Druck verpreßt. Die Aushärtung erfolgt im Preßbesteck 1 Stunde bei 80°C.

Man erhält einen Preßling aus einem Metall-Glas-Komposit, der bis zu Temperaturen von 550°C thermisch nachgehärtet werden kann und dann glasartige Härte bei hoher thermischer Leitfähigkeit aufweist.

5

BEISPIEL 4

Entsprechend Beispiel 1 wird ein Bindemittel dadurch hergestellt, daß man 670 ml MTEOS und 186 ml TEOS mischt und im Verhältnis 1:1 aufteilt. Die Hälfte der Mischung wird mit 10 192 g Kieselöl (SNOWTEX 50 von Nissan Chemicals) intensiv gerührt und mit 4,4 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 5 Minuten wird die zweite Hälfte der Silanmischung zugegeben.

Nach einer Nachreaktionsphase von 12 Stunden wird das Nanokomposit-Sol mit 10 Vol-% Wasser intensiv vermischt und noch weitere 5 Minuten gerührt. Hierauf mischt man Flammruß in einer Menge zu, daß das Bindemittel 20% des Feststoffgehaltes ausmacht. Die Masse wird in ein beheiztes Preßwerkzeug (4 cm Durchmesser) gegeben und 30 Minuten bei 140°C unter einem 20 Druck von 20 kN gehärtet.

Man erhält einen festen Formkörper aus einem SiO₂-Kohlenstoff-Komposit, der bis zu Temperaturen von 1000°C mechanisch stabil ist.

25

BEISPIEL 5

Mit dem Bindemittel aus Beispiel 4 werden Aramid-Gewebe durch Foulardieren getränkt und anschließend in mehreren Lagen in einer Heißpresse 20 Minuten bei 140°C unter einem Druck von 30 100 kN gehärtet.

Man erhält ein im Vergleich zu dem Material aus Beispiel 2 flexibleres Faserverbundmaterial, das gegenüber organisch gebundenen Aramid-Geweben erhöhte thermische Beständigkeit 35 aufweist.

BEISPIEL 6

803 ml MTEOS und 223 ml TEOS werden gemischt und im Verhältnis 1:1 aufgetrennt. Eine Hälfte der Silanmischung wird mit 165 g ZrO_2 -Sol (NZS-30A von Nissan Chemicals) und 4,4 g konzentrierter Salzsäure intensiv gerührt und nach 5 Minuten mit der zweiten Hälfte der Silanmischung vermischt.

Nach einer Nachreaktionsphase von 12 Stunden wird das Bindemittel mit 10 Vol-% Wasser intensiv vermischt und noch weitere 5 Minuten gerührt. Zu der erhaltenen Mischung wird Bornitrid einer mittleren Korngröße von 1 μm in einer solchen Menge gegeben, daß 85% der Gesamtmasse aus Bornitrid bestehen. Die resultierende Masse wird in einer Dicke von ca. 0,5 mm auf eine Glasplatte aufgestrichen. Nach 12-stündigem Trocknen bei Raumtemperatur wird die Schicht entfernt und als freistehender Formkörper bei 500°C gesintert. Man erhält einen festen Formkörper.

BEISPIEL 7**1. Herstellung des Sols**

Zu einer Mischung von 65,4 ml MTEOS und 18,3 ml TEOS werden unter starkem Rühren 16,7 ml Kieselsol und 0,49 ml konzentrierte Salzsäure gegeben. Nach der Umsetzung der Silane wird das Sol in einem Eisbad gekühlt und mit einem Glasfaserfilter (Firma Schleicher und Schüll, Rezyst 40 GF) filtriert.

2. Anwendung des Sols

100 g Glasschaumperlen werden mit 20 ml des obigen Sols vermischt und bei einem Druck von 4,4 MPa in einer Preßform mit einem Durchmesser von 12 cm 5 Minuten lang verpreßt. Anschließend wird der Preßling in einem Umluft-Trockenschrank 8 Stunden lang einer Temperatur von 80°C ausgesetzt. Man erhält einen Formkörper, der bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Rohmaterials formstabil bleibt (Anteil der Glasperlen im Formkörper 6 Masse-%).

BEISPIEL 8

Ein gereinigtes Edelstahlblech (1.4301) wird mit einem wie in Beispiel 7 hergestellten Sol mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s tauchbeschichtet. Das Substrat wird 5 Minuten an Luft getrocknet und anschließend in einer N₂-Atmosphäre mit einer Heizrate von 1 K/Minute auf 600°C erhitzt. Hierbei wird ein glasartiger Überzug mit einer Dicke von 3 µm auf dem Edelstahlblech erhalten. Das beschichtete Edelstahlblech kann an Luft bis zu einer Temperatur von 500°C thermisch belastet werden, ohne daß eine Verfärbung des Bleches auftritt.

BEISPIEL 9

Ein gereinigtes Aluminiumblech wird wie in Beispiel 8 beschrieben beschichtet und nach dem Trocknen 1 Stunde lang an Luft bei einer Temperatur von 500°C gehalten. Hierdurch wird eine glasartige Schicht mit einer Dicke von 3 µm erhalten. Das so beschichtete Blech zeigt in konzentrierter Salzsäure keine Gasentwicklung, während sich ein unbeschichtetes Blech unter starker Gasentwicklung auflöst.

BEISPIEL 10

Ein gereinigtes Edelstahlblech (1.4301) wird mit einer Mischung aus 2,5 ml Natriumwasserglas (37/40) und 47,5 ml Wasser tauchbeschichtet (Primer) und bei 80°C getrocknet. Anschließend wird das Edelstahlblech wie in Beispiel 8 beschrieben beschichtet und nach dem Trocknen mit einer Heizrate von 1 K/Min. 1 Stunde in Luft bei 550°C erhitzt. Das so beschichtete Edelstahlblech kann an Luft bis zu einer Temperatur von 500°C thermisch belastet werden, ohne daß eine Verfärbung des Bleches auftritt.

BEISPIEL 11**1. Herstellung des Standardbindemittels A**

655 g MTEOS und 191 g TEOS werden in einen Kolben eingebracht, worauf man die Mischung unter intensivem Rühren mit 142 g wäßrigem Kieselsol versetzt und unmittelbar 9 ml

H_2SO_4 (40 Masse-%) zugibt. Nach ca. 1 Minute intensivem Rühren setzt eine exotherme Reaktion ein (Erwärmung auf ca. 60°C). Vor der weiteren Verwendung wird die Dispersion zur Alterung über Nacht bei Raumtemperatur gelagert oder 1 Stunde unter Rückfluß gekocht.

2. Herstellung des Standardbindemittels B

621 g MTEOS und 181 g TEOS werden in einen Kolben eingebracht, worauf man die Mischung unter intensivem Rühren mit 185 g wäßrigem Kieselsol ("Levasil 50/50"; Feststoffanteil SiO_2 50 Masse-%, von BAYER) versetzt und unmittelbar 10,3 ml H_2SO_4 (40 Masse-%) zugibt. Nach ca. 1 Minute intensivem Rühren setzt eine exotherme Reaktion ein (Erwärmung auf ca. 60°C). Vor der weiteren Verwendung wird die Dispersion zur Alterung über Nacht bei Raumtemperatur gelagert oder 1 Stunde unter Rückfluß gekocht.

3. Herstellung des Standardbindemittels C

463 g MTEOS, 180 g TEOS und 128 g Dimethyldiethoxysilan werden in einen Kolben eingebracht, worauf man die Mischung unter intensivem Rühren mit 267 g wäßrigem Kieselsol versetzt und unmittelbar 6,06 ml HCl (37 Masse-%) zugibt. Nach ca. 1 Minute intensivem Rühren setzt eine exotherme Reaktion ein (Erwärmung auf ca. 60°C). Die Dispersion kann direkt nach Abkühlung auf Raumtemperatur verwendet werden.

BEISPIEL 12

Herstellung von Formteilen aus Steinwolle

Unbehandelte Steinwolle wird mit dem Standardbindemittel A (Feststoffanteil: 35 Masse-%) mit einer Sprühpistole besprüht und dabei ständig in einem Trommelmischer verwirbelt. Dabei werden Bindemittelanteile von 3 bis 12 Masse-% verwendet. Die Proben werden nach dem Besprühen bei 150°C in einer Heizpresse bei einem Preßdruck von 0,5 t und einer Heizzeit von 20 min und einer Kühlzeit von 20 min verpreßt. Man erhält stabile Formkörper.

BEISPIEL 13**Herstellung von gebundenen Dämmstoffplatten aus Perlit**

90 g Standardbindemittel A mit einem Feststoffanteil von 50 Masse-% werden mit 6 g Wasser versetzt und in einem Trommel-
5 mischer mit 300 g Perlit (Schüttdichte 5 l) intensiv ver-
mischt. Das Gemisch wird in einer Presse zu Platten (15 cm x
15 cm x 5 cm) verpreßt. Die Platten werden nach der Entnahme
aus der Presse 1 h bei 150°C ausgehärtet. Die so hergestell-
ten Dämmstoffplatten zeigen gegenüber mit Wasserglas gebunde-
10 nen Platten bei Temperaturwechselbelastung bis 1000°C keine
Rißbildung.

BEISPIEL 14**Herstellung von Hochtemperatur-Aramidfaser-Kompositen**

15 Aramid-Hochmodulfasergewebe (Du Pont, Kevlar, Flächengewicht
110 g/cm², gewaschen, Köperbindung) wird in dem Standardbin-
demittel C getränkt und in mehreren Lagen übereinandergelegt.
Die Lagen werden in dem flüssigen Sol miteinander verpreßt.
Die miteinander verbundenen Gewebelagen werden 12 h bei
20 Raumtemperatur in der Bindemittelmatrix getrocknet. Anschlie-
ßend wird der Komposit 6 h bei 70°C und 4 h bei 130°C ver-
dichtet. Nach diesem Verfahren können Hochtemperatur-Aramid-
faser-Komposite mit mehreren Lagen hergestellt werden. Die
Komposite zeichnen sich gegenüber mit Epoxidharz gebundenen
25 Aramidfaser-Kompositen durch erhöhte Temperaturbeständigkeit
aus.

BEISPIEL 15**Herstellung von Hochtemperatur-Kohlenstofffaser-Kompositen**

30 Kohlegewebe ("Tenax", Flächengewicht 93 g/cm², Leinwandbin-
dung, von AKZO) wird in dem Standardbindemittel C getränkt
und in mehreren Lagen übereinandergelegt. Die Lagen werden in
dem flüssigen Sol miteinander verpreßt. Die miteinander
verbundenen Gewebelagen werden 12 h bei Raumtemperatur in der
35 Bindemittelmatrix getrocknet. Anschließend wird das Komposit
6 h bei 70°C und 4 h bei 130°C verdichtet. Nach diesem Ver-

fahren können Hochtemperatur-Kohlefaser-Komposite mit mehreren Lagen hergestellt werden. Die Komposite zeichnen sich gegenüber mit Epoxidharz gebundenen Kohlestoffaser-Kompositen durch erhöhte Temperaturbeständigkeit aus.

5

BEISPIEL 16

Herstellung von Hochtemperatur-Keramidfaser-Kompositen

Siliciumcarbid-Fasern ("Nicalon" von Nippon Carbon) werden durch eine Suspension mit dem Standardbindemittel C gezogen.

10 Die beschichteten Fasern werden nach Antrocknung zu Faserbündeln oder unidirektionalen bzw. multidirektionalen Laminaten gelegt und 12 h bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend werden die Komposite 6 h bei 60°C und 12 h bei 130°C verdichtet. Nach diesem Verfahren können Hochtemperatur-Siliciumcarbid-Komposite hergestellt werden.

15

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verbundwerkstoff, gekennzeichnet durch ein Substrat und ein damit in funktionellem Kontakt stehendes Nanokomposit, das erhältlich ist durch Oberflächenmodifizierung von

- a) kolloidalen anorganischen Partikeln mit
- b) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel



worin die Reste A gleich oder verschieden sind und Hydroxylgruppen oder hydrolytisch abspaltbare Gruppen darstellen, ausgenommen Methoxy, die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen und x den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane $x \geq 1$ ist;

unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge, bezogen auf die vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, unter Bildung eines Nanokomposit-Sols, gegebenenfalls weitere Hydrolyse und Kondensation des Nanokomposit-Sols vor dem Inkontaktbringen mit dem Substrat und anschließende Härtung, wobei das Substrat keine Glas- oder Mineralfaser und kein Pflanzenmaterial ist.

2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenmodifizierung in Gegenwart eines sauren Kondensationskatalysators bei einem pH-Wert von 1 bis 2 durchgeführt worden ist.

3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Nanokomposit-Sol einer Nachreaktion bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 120°C

unterzogen worden ist.

4. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß die kolloidalen anorgani-
schen Partikel (a) ausgewählt sind aus Solen und nano-
skaligen, dispergierbaren Pulvern von SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 ,
 Al_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , SnO_2 , ZnO , Eisenoxiden oder Kohlen-
stoff.
5. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Nano-
komposit-Sols andere Zusatzstoffe (c) verwendet worden
sind, z.B. Härtungskatalysatoren, organische Bindemit-
tel, Pigmente, Farbstoffe, flammhemmende Zusätze,
Verbindungen glasbildender Elemente, Korrosionsschutz-
mittel und/oder Beschichtungshilfsmittel.
6. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 60, vorzugsweise 10
bis 40 und besonders bevorzugt 10 bis 20 Masse-% der
Komponente (a) zur Herstellung des Nanokomposits ein-
gesetzt worden sind.
7. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß 20 bis 95, vorzugsweise 40
bis 90 und besonders bevorzugt 70 bis 90 Masse-% der
Komponente (b), ausgedrückt als Polysiloxan der Formel:
 $\text{R}_x\text{SiO}_{(2-0,5x)}$, zur Herstellung des Nanokomposits ein-
gesetzt worden sind.
8. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 5 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß nicht mehr als 20, vor-
zugsweise nicht mehr als 10 und besonders bevorzugt
nicht mehr als 5 Masse-% der anderen Zusatzstoffe (c)
zur Herstellung des Nanokomposits eingesetzt worden
sind.

9. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenmodifizierung mit 0,1 bis 0,9, vorzugsweise 0,25 bis 0,75 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen durchgeführt worden ist.
10. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Masseanteil des Nanokomposits 0,1 bis 80, vorzugsweise 1 bis 40 und besonders bevorzugt 1 bis 20 Masse-%, beträgt.
11. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Substratmaterial ausgewählt ist aus Metallen, Nichtmetallen, Glas, Keramik, Kohlenstoff, Oxiden, Nitriden, Carbiden, Boriden, Kunststoffen und Mineralien.
12. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung thermisch, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50°C und 300°C, erfolgt.
13. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12 in Form eines mit dem Nanokomposit beschichteten Substrats, eines mit dem Nanokomposit imprägnierten Gewebes oder eines ein mit dem Nanokomposit konsolidiertes Substratmaterial umfassenden Formkörpers.
14. Verwendung eines wie in den Ansprüchen 1 bis 12 definierten Nanokomposits zur Beschichtung und/oder Konsolidierung von teilchen-, flocken-, faser-, band-, bahn-, blatt-, folien-, platten-, block- oder schichtförmigen Substraten, ausgenommen Glas- oder Mineralfasern und Pflanzenmaterialien.