

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/104306 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 77/50,
C09D 183/14

RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05696

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Mai 2003 (30.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG)

(30) Angaben zur Priorität:
102 25 825.2 11. Juni 2002 (11.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHMALSTIEG,
Lutz** [DE/DE]; Schnurgasse 45, 50676 Köln (DE).
FRANK, Wolfgang [DE/DE]; Nonnenstrombergstr. 17,
50939 Köln (DE). **MECHTEL, Markus** [DE/DE]; Am
Vorend 9a, 51467 Bergisch Gladbach (DE). **STEINER,
Matthias** [DE/DE]; Hoppersheider Busch 13a, 51467
Bergisch Gladbach (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.



WO 03/104306 A1

(54) Title: MULTIFUNCTIONAL CARBOSILOXANES COMPRISING LINEAR AND CYCLIC STRUCTURAL ELEMENTS

(54) Bezeichnung: MULTIFUNKTIONELLE CARBOSILOXANE MIT LINEAREN UND CYCLISCHEN STRUKTURELE-
MENTEN

(57) Abstract: The invention relates to soluble inorganic-organic compositions that contain structural elements of linear and cyclic
carbosiloxanes, to a novel method for producing the same and to their use as coating agents.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft lösliche anorganisch-organische Zusammensetzungen enthaltend Strukturelemente
linearer und cyclischer Carbosiloxane, ein neues Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Beschichtungsmittel.

Multifunktionelle Carbosiloxane mit linearen und cyclischen Strukturelementen

Die Erfindung betrifft lösliche anorganisch-organische Zusammensetzungen enthal-
5 tend Strukturelemente linearer und cyclischer Carbosiloxane, ein neues Verfahren zu
deren Herstellung sowie deren Verwendung als Beschichtungsmittel.

Multifunktionelle, cyclische Carbosiloxane sind bereits vielfach beschrieben worden.
Beispielsweise sind aus der US-A 6,005,131 und WO-A 94/06807 monomere,
10 multifunktionelle, cyclische Carbosiloxane bekannt, aus denen mit Hilfe des Sol-Gel
Prozess in Kombination mit Metallalkoxiden anorganisch-organische Hybrid-
materialien herstellbar sind. Diese Materialien können z.B. zur Beschichtung von
Oberflächen verwendet werden. Die so erhaltenen Beschichtungen zeichnen sich
durch eine gute Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit sowie eine hohe mecha-
15 nische Verschleißfestigkeit aus.

Verschiedene Verfahren zur Herstellung multifunktionaler, cyclischer Carbosiloxane
werden in der US-A 4,461,867, US-A 4,525,400 oder US-A 6,136,939 offenbart.
Nachteilig an den zitierten Verfahren des Standes der Technik ist, dass zur Her-
20 stellung multifunktionaler Carbosiloxane als Edukte reine, cyclische Hydrogen- oder
reine cyclische Alkenylsiloxane eingesetzt werden. Die Herstellung cyclischer
Hydrogen- und Alkenylsiloxane mit hohem Reinheitsgrad wird z.B. in der EP-A
0 967 236, US-A 5,189,193, DE-A 1195752 und DE-A 4414690 beschrieben. Um
jedoch den für die Synthese cyclischer Carbosiloxane nötigen Reinheitsgrad der
25 Edukte zu erzielen, sind aufwendige und damit kostenintensive Aufbereitungsverfah-
ren erforderlich.

Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten Herstellverfahren ist deren aufwendige
technische Durchführung, was einer großtechnischen Umsetzung dieser Verfahren
30 bisher entgegen stand.

Aus der WO-A 94/06807 und US-A 4,525,400 sind beispielsweise Herstellverfahren für monomere, multifunktionelle Carbosiloxane bekannt, in denen mittels einer Hydrosilylierungsreaktion Alkenylalkoxysilane mit Organohydrogencyclosiloxan umgesetzt werden. Damit die Reaktion quantitativ verläuft, wird das Alkenylalkoxy-
5 silan im Überschuss eingesetzt. Nach beendeter Reaktion wird nicht umgesetztes Edukt destillativ entfernt. In der US-A 4,525,400 erfolgt die Umsetzung in einer 20 gew.-%igen Lösung, was zu einer geringen Raum-Zeit-Ausbeute führt.

Nachteilig ist an den beschriebenen Verfahren des Standes der Technik, dass keine in
10 organischen Lösemitteln lösliche Kondensationsprodukte von multifunktionellen Carbosiloxanen herstellbar sind.

Weitere Verfahren zur Herstellung monomerer, multifunktionaler, cyclischer alkoxy- und hydroxyfunktioneller Carbosiloxane werden in der US-A 6,005,131 und
15 US-A 5,880,305 beschrieben. Im ersten Reaktionsschritt wird ein Hydrogenchlor-silan an ein Alkenylcyclosiloxan addiert. Anschließend erfolgt eine Hydrolyse oder Alkohololyse zu den entsprechenden monomeren, multifunktionellen cyclischen Carbosiloxanen. Da die Hydrosilylierung aufgrund der erforderlichen Aktivierungs-energie vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden muss, besteht
20 bei diesem Verfahren das Problem, dass aufgrund der niedrigen Siedepunkte der Hydrogenalkylchlor-silane während der Reaktion Teile des Hydrogenalkylchlor-silans aus dem Reaktionsgefäß entweichen können. Dies hat zur Folge, dass nicht umgesetzte Alkenylgruppen im Endprodukt verbleiben und die Qualität des Produktes nachteilig beeinflussen können. Daher muss bei diesen Verfahren der
25 Umsetzungsgrad nach der Hydrosilylierung analytisch kontrolliert und gegebenenfalls Hydrogenalkylchlor-silan nachdosiert werden. Es besteht auch die Möglichkeit direkt einen Überschuss an Hydrogenalkylchlor-silan einzusetzen, der jedoch nach der Umsetzung wieder destillativ entfernt werden muss.

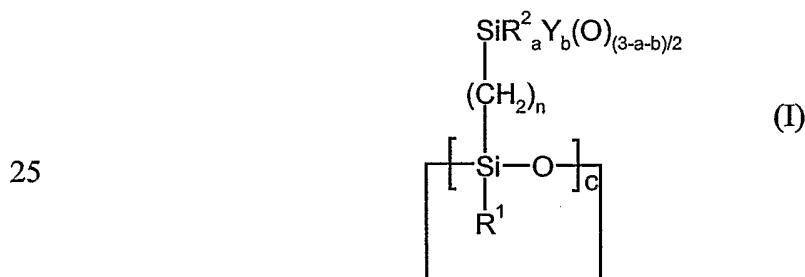
Ein Verfahren zur Herstellung löslicher oligomerer, cyclischer alkoxy- oder hydroxy-funktioneller Carbosiloxane wird in der US-A 6,136,939 beschrieben. Jedoch kommt es auch bei diesem Verfahren zu den zuvor beschriebenen Nachteilen.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit in der Bereitstellung in organischen Lösemitteln lösliche Zusammensetzungen multifunktionaler Carbosiloxane sowie ein neues Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung.

10 Es wurde nun gefunden, dass durch Einsatz von Mischungen linearer und cyclischer Hydrogensiloxane, die bei der Herstellung von SiH-funktionellen Silikonölen als Zwangsanfallsprodukt anfallen und ohne weiteren Reinigungsaufwand einsetzbar sind, neue lösliche anorganisch-organische Zusammensetzungen multifunktionaler Carbosiloxane erhältlich sind. Gleichzeitig wurde ein Verfahren zu deren Herstellung gefunden, welches sich durch eine leichte Zugänglichkeit der Edukte, eine einfache
15 Prozessführung und eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute auszeichnet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind lösliche anorganisch-organische Zusammensetzungen oligomerer, multifunktionaler Carbosiloxane enthaltend

- 20 A) mindestens ein cyclisches Strukturelement der allgemeinen Formel (I),



in welcher

- 30 R^1, R^2 lineare, verzweigte oder cyclische C_1 - C_8 -Alkyl-Reste und/oder C_6 - C_{14} -Aryl-Reste, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Butyl,

- 4 -

Isobutyl, ter.-Butyl, n-Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl sowie Phenyl oder Naphthyl, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl, ganz besonders bevorzugt Methyl sind, wobei R^1 und R^2 innerhalb eines Strukturelementes gleich oder ungleich sein können,

5

Y OH oder C_1 - C_4 -Alkoxy, bevorzugt OH oder Ethoxy ist,

a $0 \leq a \leq 2$, bevorzugt 1 oder 2,

10

b $0,5 \leq b \leq 2,8$ und $a + b \leq 3$ ist,

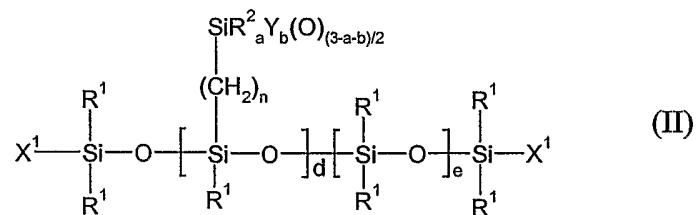
c eine Zahl ≥ 3 , bevorzugt eine Zahl von 3 bis 8,

15

n eine Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 2 ist und

B) mindestens ein lineares Strukturelement der allgemeinen Formel (II),

20



in welcher

25

R^1 , R^2 , a, b, Y die in der allgemeinen Formel (I) angegebene Bedeutung haben,

X^1 R^1 oder $-(\text{CH}_2)_n\text{SiR}^2_a\text{Y}_b(\text{O})_{(3-a-b)/2}$ bevorzugt R^1 ,

30

d eine Zahl von 1 bis 100, bevorzugt eine Zahl von 1 bis 30,

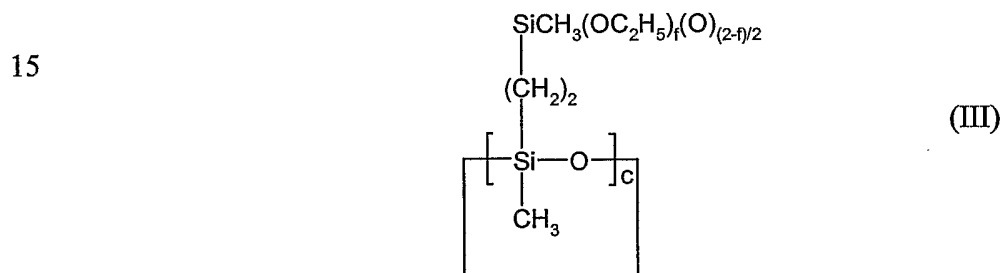
- 5 -

e eine Zahl von 0 bis 50, bevorzugt eine Zahl von 0 bis 20 ist.

Die erfindungsgemäßen oligomeren, multifunktionellen Carbosiloxane enthalten 30-
 5 99 Gew.-%, bevorzugt 50-99 Gew.-%, besonders bevorzugt 65-99 Gew.-% cyclische
 Strukturelemente der allgemeinen Formel (I), mit der Maßgabe, dass die Summe der
 Gew.-% 100 ergibt.

Bevorzugt sind lösliche anorganisch-organische Zusammensetzungen oligomerer,
 10 multifunktioneller Carbosiloxane enthaltend

A) mindestens ein cyclisches Strukturelement der allgemeinen Formel (III)



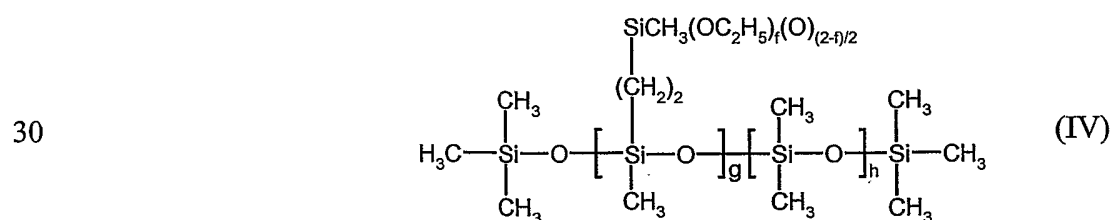
20 in welcher

f für 1,2 bis 2 steht und

c eine Zahl ≥ 3 , bevorzugt eine Zahl von 3 bis 8 ist und

25

B) mindestens ein lineares Strukturelement der allgemeinen Formel (IV),



in welcher

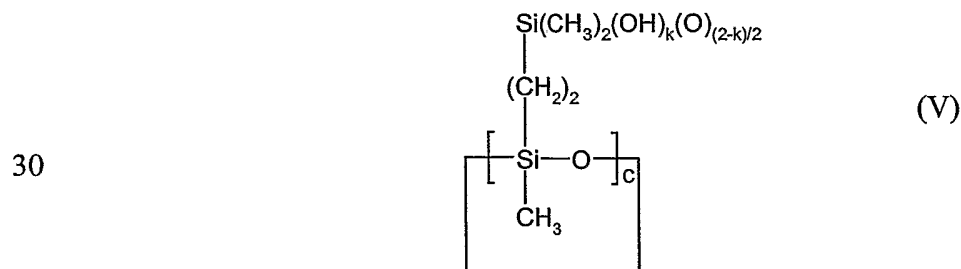
- 5 f für 1,2 bis 2,
- g für 1 bis 30 und
- h für 0 bis 20, bevorzugt für 0 bis 10 steht.

10 Der Gehalt an Ethoxysilylgruppen in den erfindungsgemäßen anorganisch-organischen Zusammensetzungen beträgt mindestens 5,5 mmol/g, bevorzugt mindestens 6,5 mmol/g. Die mittels schneller Gelpermeationschromatographie (SGPC) ermittelte mittlere Molmasse (Gewichtsmittel, M_w) beträgt 1.500 bis 20.000 g/mol, bevorzugt 2.000 bis 6.000 g/mol. Der Gehalt an hydrolysierbaren Chlor beträgt 0-100 ppm, bevorzugt 0-50 ppm.

Lösemittefrei liegt die Viskosität der erfindungsgemäßen anorganisch-organischen Zusammensetzungen unter 1000 mPas (23°C), bevorzugt unter 500 mPas (23°C). Die erfindungsgemäßen anorganisch-organischen Zusammensetzungen sind in vielen Lacklösemitteln, wie aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder Ketonen, löslich.

Ebenfalls bevorzugt sind lösliche anorganisch-organische Zusammensetzungen oligomerer, multifunktionaler Carbosiloxane enthaltend

- 25 A) mindestens ein cyclisches Strukturelement der allgemeinen Formel (V),



in welcher

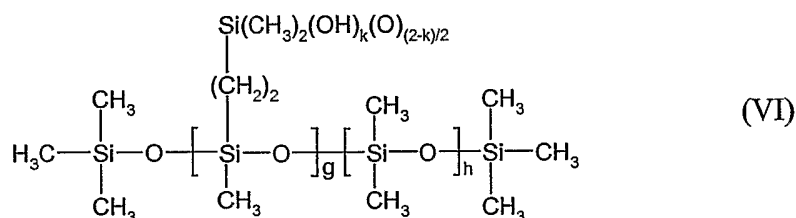
k für 0,7 bis 1 steht und

5

c eine Zahl ≥ 3 , bevorzugt eine Zahl von 3 bis 8 ist und

B) mindestens ein lineares Strukturelement der allgemeinen Formel (VI),

10



15

in welcher

k für 0,7 bis 1 steht,

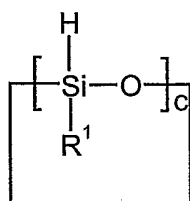
g für 1 bis 30 und

20

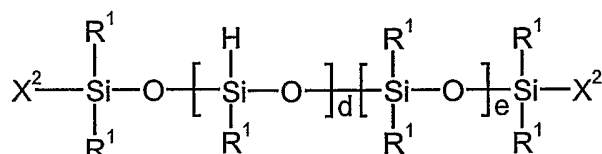
h für 0 bis 20, bevorzugt für 0 bis 10 steht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen löslichen anorganisch-organischen Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Verfahrensschritt eine Mischung (M1) aus linearen und cyclischen Hydrogensiloxanen der allgemeinen Formeln (VII) und (VIII),

25



(VII)



(VIII)

in welchen

5

R^1 ein linearer, verzweigter oder cyclischer C_1 - C_8 -Alkyl-Rest oder C_6 - C_{14} -Aryl-Rest, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, ter.-Butyl, n-Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl sowie Phenyl oder Naphthyl, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl, ganz besonders bevorzugt Methyl ist,

10

c eine Zahl ≥ 3 , bevorzugt eine Zahl von 3 bis 8 und

d eine Zahl von 1 bis 100, bevorzugt eine Zahl von 1 bis 30

15

e eine Zahl von 0 bis 50, bevorzugt eine Zahl von 0 bis 20 ist und

X^2 für H oder R^1 , bevorzugt für R^1 steht,

20 mit Silanen der allgemeinen Formel (IX),



in welcher

R^2 ein linearer, verzweigter oder cyclischer C_1 - C_8 -Alkyl-Rest oder C_6 - C_{14} -Aryl-Rest, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, ter.-Butyl, n-Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl,

25

- 9 -

Cycloheptyl sowie Phenyl oder Naphthyl, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl, ganz besonders bevorzugt Methyl ist,

a $0 \leq a \leq 2$, bevorzugt 1 oder 2,

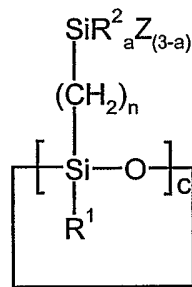
5

R³ C₂-C₁₀-Alkenyl, bevorzugt Vinyl ist und

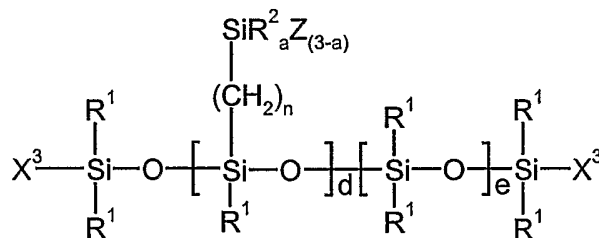
Z für eine hydrolysierbare Gruppe, bevorzugt Halogen, besonders bevorzugt für Cl steht,

10

in Gegenwart eines Pt-Katalysators zu einer Zwischenprodukt-Mischung (M2), enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formeln (X) und (XI),



(X)



(XI)

15

in welchen

R¹, R², Z, a, c, d, n und e die zuvor angegebene Bedeutung haben und

20

X³ für R¹ oder für $-(\text{CH}_2)_n\text{SiR}^2_a\text{Z}_{(3-a)}$, bevorzugt für R¹ steht,

umgesetzt wird und

25

in einem zweiten Reaktionsschritt die Zwischenprodukt-Mischung (M2) einer Alkoholyse oder Hydrolyse mit nachfolgender Kondensation unterzogen wird.

Die Silane der allgemeinen Formel (IX) werden, bezogen auf den Hydrogensilylgehalt, in stöchiometrischen Mengen eingesetzt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass im ersten Schritt, die Zugabe der Mischung (M1) zu dem Silan-Katalysator-Gemisch in einen geschlossenen Behälter erfolgt.

10 Bevorzugt wird im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Rührwerkessel das Silan der allgemeinen Formel (IX) zusammen mit einem Hydrosilylierungskatalysator und einem Lösemittel unter N₂-Atmosphäre vorgelegt und drucklos auf eine Temperatur erwärmt, die ausreichend ist, um die für die Hydrosilylierungsreaktion nötige Aktivierungsenergie zu liefern, dabei sollte die Temperatur auf mindestens 45°C erhöht werden. Anschließend wird der Rührwerkessel
15 druckdicht verschlossen und die Mischung (M 1) druckgesteuert so zudosiert, dass der Kesselinnendruck maximal 3 bar, bevorzugt maximal 2 bar nicht überschreitet. Nach Beendigung der Zugabe der Mischung (M1) kann gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur nachgerührt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet eine quantitative Umsetzung, was eine analytische Kontrolle des Umsetzungsgrades
20 und eine Aufarbeitung der Reaktionslösung für weitere Umsetzungen unnötig macht.

Als Hydrosilylierungskatalysatoren können prinzipiell die aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren eingesetzt werden. Beispiele für Hydrosilylierungskatalysatoren sind Platin-Katalysatoren, wie Chloroplatinsäure, Alkohol-modifizierte Chloroplatinsäure, Platin-Olefin-Komplexe, wie Platin-Vinylmethylcyclo-
25 siloxan-Komplexe, Platin-Carbonyl-Komplexe, wie Platin-Carbonyl-Vinylmethylcyclo-siloxan-Komplexe und Platin-Diketonat-Komplexe, wie Platinacetylacetonat. Bevorzugte Katalysatoren sind Platin-Olefin-Komplexe, besonders bevorzugt ist Silopren® UI Katalysator PT/S (68 %ige Lösung eines mit Cyclo[tetra-
30 (methylvinylsiloxan)]-Liganden substituierten Pt-Komplexes in Iso-Propanol) (GE Bayer Silicones, DE).

Geeignete Lösemittel sind solche, die die Hydrosilylierungsreaktion nicht inhibieren. Dies sind beispielsweise aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Solventnaphtha oder aliphatische Ether. Bevorzugte Lösemittel sind Xylol und *tert*-Butylmethylether.

5

Als Mischung (M1) sind solche Mischungen geeignet, die einen SiH-Gehalt von mindestens 10 mmol/g, bevorzugt von mindestens 13 mmol/g enthalten.

Im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt entweder eine Hydrolyse oder eine Alkoholyse der Mischung (M2) mit anschließender Kondensation. Dabei kann die Mischung (M2) ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann somit als Eintopf-Synthese durchgeführt werden.

15

Die Hydrolyse erfolgt mit Wasser in Gegenwart einer Base oder eines Basengemisches und einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch.

Die Reaktion wird somit als Zweiphasenreaktion durchgeführt, d.h. die Hydrolyse findet an der Phasengrenzfläche eines Zweiphasengemisches statt, bestehend aus einer organischen Phase, in der sich sowohl die SiHalogen-haltigen Edukte als auch die SiOH-funktionellen Produkte lösen, und einer wässrigen Phase, in der Base und das während der Reaktion gebildete Salz gelöst sind.

20

Als Lösungsmittel der organischen Phase im Sinne der Erfindung kommen alle organischen Lösungsmittel und/oder Lösungsmittelgemische in Betracht, die nicht vollständig mit Wasser mischbar sind. Das Lösungsmittelgemisch kann gegebenenfalls ein- oder mehrphasig sein. Bevorzugt werden aliphatische Ether eingesetzt, besonders bevorzugt *tert*-Butylmethylether.

30

Als Basen im Sinne der Erfindung sind alle wasserlöslichen Basen und deren Gemische, wie z.B. NH_3 , Alkalihydroxide, Ammonium- und Alkalicarbonate, -hydrogencarbonate, -phosphate, -hydrogenphosphate und/oder -acetate einsetzbar. Bevorzugt eingesetzt werden NH_3 , Alkalihydroxide, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate, besonders bevorzugt NH_3 .

Die Basen werden, bezogen auf die bei der Hydrolyse freigesetzte Menge an Säure, vorzugsweise stöchiometrisch oder im Überschuss, bei NH_3 als Base bevorzugt im drei- bis zehnfachen Überschuss, eingesetzt.

Im Fall der Alkoholyse erfolgt der zweite Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Weise, dass die Mischung (M2) in einem Rührwerkessel vorgelegt und bei Normaldruck ein linearer oder verzweigter C_1 - C_4 -Alkohol, beispielsweise Methanol, Ethanol oder Iso-Propanol, bevorzugt Ethanol auf die Reaktionsoberfläche dosiert wird. Zur Steuerung des Kondensationsgrades kann dem C_1 - C_4 -Alkohol auch eine definierte Menge an Wasser zugesetzt werden. Die Wassermenge wird so bemessen, dass anschließend der Gehalt an Alkoxysilylgruppen und die mittels schneller Gelpermeationschromatographie (SGPC) bestimmte mittlere Molmasse (Gewichtsmittel, M_w) der multifunktionellen Carbosiloxane in den erfindungsgemäßen Grenzen liegt. Maximal werden 1000 mmol, bevorzugt maximal 500 mmol Wasser, ganz besonders bevorzugt maximal 300 mmol Wasser pro mol SiCl zugesetzt. Die Dosierung des Alkohols wird so gesteuert, dass die Kesselinnentemperatur 50°C , bevorzugt 40°C nicht überschreitet.

Nach beendeter Alkoholyse wird der überschüssige C_1 - C_4 -Alkohol und der freigesetzte Halogenwasserstoff bei reduziertem Druck abdestilliert. Gegebenenfalls kann nach der Destillation eine zweite Alkoholyse, bevorzugt mit dem gleichen C_1 - C_4 -Alkohol durchgeführt werden. Nach der Destillation wird mit einer Base, gegebenenfalls unter erneuter Zugabe des entsprechenden C_1 - C_4 -Alkylalkohols, neutralisiert. Als Neutralisierungsmittel sind beispielsweise Alkalicarbonate geeignet, bevorzugt wird Soda eingesetzt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Neutralisation bei

erhöhter Temperatur, bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 40°C, unter Zusatz eines C₁-C₄-Alkylalkohols als Lösevermittler durchgeführt wird. Unter diesen Bedingungen ist die Neutralisation in 30 bis 60 Minuten beendet. Es fällt ein feinteiliger, sehr gut filtrierbarer Neutralisationsrückstand aus. Gegebenenfalls wird
5 noch vorhandenes Lösemittel abdestilliert und der Neutralisationsrückstand abfiltriert.

Wird im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Alkoholyse durchgeführt, ist als Silan der allgemeinen Formel (IX) Methylvinylchlorosilan bevorzugt.
10 Zur Herstellung erfindungsgemäßer hydroxyfunktioneller (Hydrolyse) Carbosiloxane ist als Silan der allgemeinen Formel (IX) Dimethylvinylchlorosilan bevorzugt.

Die Ausbeute an dem erfindungsgemäßen multifunktionellen Carbosiloxan beträgt, bezogen auf die eingesetzte Menge an der Mischung (M1), mindestens 90 %.

15 Mit der erfindungsgemäßen Reaktionsführung der Hydrosilylierung (Verfahrensschritt 1) wird sichergestellt, dass die Umsetzung quantitativ verläuft. Im Gegensatz zu Verfahren des Standes der Technik ist eine analytische Kontrolle des Umsetzungsgrades somit nicht notwendig. Ein Nachdosieren einer Reaktionskomponente, verbunden mit einer zusätzlichen Reaktionszeit, entfällt. Auch der Einsatz eines Überschusses einer Reaktionskomponente und der damit verbundene Destillationsschritt
20 nach Beendigung der Reaktion wird eingespart.

Das erfindungsgemäße zweite Verfahrensschritt hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass die Alkoholyse und Kondensation bei Normaldruck durchgeführt werden kann und die Zugabe des Alkohols auf, statt unter die Reaktionsoberfläche erfolgt. Der apparative Aufwand des erfindungsgemäßen Verfahrens ist im Vergleich zum Stand der Technik deutlich reduziert. Ein weiterer Vorteil entsteht durch das im Vergleich zum Stand der Technik verbesserte Neutralisationsverfahren.
25 Die Filtrationszeit wird durch den feinteiligen Neutralisationsrückstand beschleunigt,
30 die Ausbeuteverluste werden minimiert.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich generell bei der Herstellung multifunktionaler alkoxy- und/oder hydroxyfunktioneller Carbosiloxane nutzen.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen anorganisch-organischen Zusammensetzungen oligomerer, multifunktionaler Carbosiloxane als Reaktionspartner in kondensationsvernetzenden Siloxanmassen sowie zur Herstellung oder Modifizierung von anorganischen oder organischen Oberflächenbeschichtungsmitteln.

10

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind anorganische oder organische Oberflächenbeschichtungsmittel sowie kondensationsvernetzenden Siloxanmassen, enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

15

Beschichtungsmittel, enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können organofunktionelle Metallalkoholate und/oder deren Hydrolysate oder Kondensate, organische Polymere oder anorganische Nanoteilchen enthalten. Die daraus resultierenden Beschichtungen zeichnen sich durch eine besonders hohe mechanische Beständigkeit aus und können beispielsweise zur Beschichtung von Kunststoffen oder als zusätzliche Lackschicht auf organischen Beschichtungen eingesetzt werden. Es ist ebenfalls möglich, fluorhaltige Komponenten den Beschichtungsmitteln zuzusetzen, wodurch hydrophobe und/oder olephobe Beschichtungen hergestellt werden können. Diese hydrophoben und/oder oleophoben Beschichtungszusammensetzungen finden beispielsweise als Antihafschicht Verwendung.

20

25

Beispiele

Die in den erfindungsgemäßen Beispielen eingesetzte Mischung (M1) aus 28 % linearen und 72 % cyclischen Hydrogensiloxanen und einem Si-H Gehalt von 15,1 mmol/g wurde von GE-Bayer Silicones, Deutschland unter der Bezeichnung G-Destillat bezogen. Die Mischung ist ein Zwangsanfallsprodukt, das bei der Herstellung von SiMeH-haltigen Silikonölen anfällt.

1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetravinylcyclotetrasiloxan, Methylvinylchlorosilan, Dimethylvinylchlorosilan, Dichlormethylsilan, Vinyltriethoxysilan und 1,3,5,7,9-Pentamethyl-cyclopentasiloxan wurden von ABCR, Deutschland bezogen und ohne Vorbehandlung eingesetzt.

Der Platindivinylosilan-Komplex mit einem Plattingehalt von 3 bis 3,5 % wurde von Hüls America Inc. bezogen (Hüls PC 072, 3 bis 3,5 % Pt. in Xylol). Silopren[®] U Katalysator PT/S (68%ige Lösung eines mit Cyclo[tetra-(methylvinylsiloxan)]-Liganden substituierten Pt-Komplexes in Iso-Propanol) wurde von GE Bayer Silicones, Deutschland bezogen.

Bei den eingesetzten Lösemitteln handelt es sich ausschließlich um technische Ware, die ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt wurde.

Herstellung eines oligomeren ethoxyfunktionellen Carbosiloxans

Beispiel 1: Erfindungsgemäße Hydrosilylierung

1693 g (12,0 mol) Methylvinylchlorosilan, 630 g Xylol und 166 mg Platinkatalysator (Silopren[®] U Katalysator PT/S) wurden in einer druckfesten Apparatur unter Rühren auf 80°C erwärmt. Die Apparatur wurde druckdicht verschlossen. Anschließend wurden insgesamt 794,7 g einer Mischung M1, zusammengesetzt aus 28 % linearen und 72 % cyclischen Hydrogensiloxanen und einem Si-H Gehalt von

15,1 mmol/g (insgesamt 12 mol SiH), so in die Reaktionsmischung eingeleitet, dass der Druck nicht über 3 bar anstieg. Es fand eine exotherme Reaktion statt. Nach Beendigung der Zugabe wurde 2 Stunden bei 130°C nachgerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Stickstoff entspannt.

5

Nach der Umsetzung konnten im $^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3] keine SiVinyl- oder SiH-Gruppen nachgewiesen werden.

Beispiel 2: Erfindungsgemäße Alkoholyse und Kondensation

10

Ohne weitere Aufarbeitung der in Beispiel 1 hergestellten Reaktionslösung wurden unter Rühren 2177 g Ethanol so auf die Oberfläche der Reaktionsmischung getropft, dass die Temperatur nicht über 40°C anstieg. Anschließend wurde bis zu einem Druck von 50 mbar und einer Temperatur von 60°C destilliert. Der Vorgang wurde mit weiteren 1010 g Ethanol wiederholt. Zum Schluss wurde mit Soda 30 Minuten bei 60°C neutralisiert, bei Normaldruck bis 130°C ausgeheizt und filtriert.

15

Es fielen 2552 g (96,7 % d. Theorie, bezogen auf Einwaage an Mischung M1 in Beispiel 1) eines klaren, schwach gelben multifunktionellen Carbosiloxans mit einer Viskosität von 91 mPas, einer Dichte von 1,0 g/ml und einer Restmenge an hydrolysierbarem Chlor von 12 ppm an. Mittels schneller Gelpermeationschromatographie (SGPC) mit Dichlormethan als Lösemittel und IR-Detektor wurde die Molmassenverteilung ermittelt. Das Produkt hatte eine mittlere Molmassenverteilung mit einem Zahlenmittel (M_n) von 1830 g/mol und einem Gewichtsmittel (M_w) von 5730 g/mol. Im $^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3] wurde ein Gehalt von 8,27 mmol SiOEt/g gefunden.

20

25

Beispiel 3: Erfindungsgemäße Alkoholyse und Kondensation

30

Unter Rühren wurden zu 1000 g der gemäß Beispiel 1 hergestellten Lösung insgesamt 725 g Ethanol und 18 g Wasser so auf die Oberfläche der Reaktionsmischung

getropft, dass die Temperatur nicht über 40°C anstieg. Anschließend wurde bis zu einem Druck von 50 mbar und einer Temperatur von 60°C destilliert. Der Vorgang wurde mit weiteren 350 g Ethanol wiederholt. Zum Schluss wurde mit Soda 30 Minuten bei 60°C neutralisiert, bei Normaldruck bis 130°C ausgeheizt und filtriert.

5

Es wurden 832 g (98,2 % d. Theorie) eines klaren, schwach gelben Carbosiloxans mit einer Viskosität von 245 mPas, einer Dichte von 1,01 g/ml und einer Restmenge an hydrolysierbarem Chlor von 7 ppm erhalten. Mittels schneller Gelpermeationschromatographie (SGPC) mit Dichlormethan als Lösemittel und IR-Detektor wurde die Molmassenverteilung ermittelt. Das Produkt hatte eine mittlere Molmassenverteilung mit einem Zahlenmittel (M_n) von 2150 g/mol und einem Gewichtsmittel (M_w) von 15.530 g/mol. Im $^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3] wurde ein Gehalt von 7,47 mmol SiOEt/g gefunden.

10

15 **Herstellung oligomerer hydroxyfunktioneller Carbosiloxane**

Beispiel 4: Erfindungsgemäße Hydrosilylierung

241 g (2,0 mol) Dimethylvinylchlorsilan, 105 g Xylol und 24 mg Platinkatalysator (Silopren[®] U Katalysator PT/S) wurden in einer druckfesten Apparatur unter Rühren auf 50°C erwärmt. Die Apparatur wurde druckdicht verschlossen. Hierzu wurden 138 g einer Mischung, zusammengesetzt aus 32 % linearen und 68 % cyclischen Hydrogensiloxanen und einem Si-H Gehalt von 14,5 mmol/g (insgesamt 2 mol SiH), so in die Reaktionsmischung eingeleitet, dass der Druck nicht über 3 bar anstieg. Es fand eine exotherme Reaktion statt. Nach Beendigung der Zugabe wurde 2 Stunden bei 60°C nachgerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Stickstoff entspannt.

25

Nach der Umsetzung konnten im $^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3] keine SiVinyl- oder SiH-Gruppen nachgewiesen werden.

30

Beispiel 5: Hydrolyse und Kondensation gemäß US-A 5.880.305

340 g einer wässrigen Ammoniaklösung mit einem Gehalt an 25 Gew.-%
Ammoniak, 130 g Wasser und 400 g *tert.*-Butylmethylether wurden in einem
5 Rührwerkessel mit Bodenablassventil vorgelegt. Hierzu wurden unter Rühren
insgesamt 484 g einer gemäß Beispiel 4 hergestellten Zwischenstufe getropft.
Anschließend wurde 1 Stunde nachgerührt und die wässrige Phase abgetrennt. Die
organische Phase wurde mit Wasser neutral gewaschen und mit 350 n-Butanol
versetzt. Es wurde unter Vakuum bis zu einem Festkörpergehalt von 60 Gew.-%
10 destilliert.

Es wurden 502 g (93 % d. Theorie) einer 60 %igen Lösung eines hydroxyfunk-
tionellen Carbosiloxans in n-Butanol mit einer Viskosität von 55 mPas, einer Dichte
von 0,93 g/ml und einer Restmenge an hydrolysierbarem Chlor von 15 ppm erhalten.
15 Mittels schneller Gelpermeationschromatographie (SGPC) mit Dichlormethan als
Lösemittel und IR- und RI-Detektor wurde die Molmassenverteilung ermittelt. Das
Produkt hatte eine mittlere Molmassenverteilung mit einem Zahlenmittel (M_n) von
1134 g/mol und einem Gewichtsmittel (M_w) von 2130 g/mol. Im $^1\text{H-NMR}$ [d_6]-
DMSO wurde ein Gehalt von 3,8 mmol SiOH/g gefunden.

20

Vergleichsbeispiele

In Vergleichsbeispiel 1 und 2 erfolgt die Herstellung eines oligomeren,
multifunktionellen, cyclischen Carbosiloxans (Kondensationsprodukt von 1,3,5,7-
25 Tetramethyl-1,3,5,7-tetra-(2-(diethoxymethylsilyl)-ethylen)-cyclotetrasiloxan) gemäß
Beispiel 2 aus US-A 6,136,939.

Vergleichsbeispiel 1: Hydrosilylierung

30 Unter Stickstoffatmosphäre wurden 516 g (1,5 mol) reines 1,3,5,7-Tetramethyl-
1,3,5,7-tetravinylcyclotetrasiloxan, 288 g Xylol und 80 mg Platinkatalysator

(Silopren[®] U Katalysator PT/S) in einer Rührapparatur mit Rückflusskühler und Tropftrichter vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Unter Rühren wurden 690 g (6,0 mol) Dichlormethylsilan zugetropft. Es fand eine exotherme Reaktion statt. Nach Beendigung der Zugabe wurde 2 Stunden bei 130°C nachgerührt, auf
5 Raumtemperatur abgekühlt und mit Stickstoff entspannt. Nach der Umsetzung wurden mittels ¹H-NMR [CDCl₃] 7731 ppm SiVinyl-Gruppen nachgewiesen. Dies entspricht 0,21 mol SiVinyl-Gruppen, bzw. 3,5 mol-% nicht umgesetzter SiVinyl-Gruppen. Zur vollständigen Umsetzung aller SiVinyl-Gruppen mussten 24,2 g (0,21 mol) Dichlormethylsilan nachdosiert und 2 Stunden bei 130°C nachgerührt werden.
10 Nach der erneuten Hydrosilylierung wurden im ¹H-NMR [CDCl₃] keine SiVinyl-Gruppen nachgewiesen.

Vergleichsbeispiel 2: Alkoholyse und Kondensation

15 Zu 600 g der gemäß Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Zwischenstufe wurden bei einem Vakuum von 500 mbar 1245 g Ethanol über ein Tauchrohr unter die Flüssigkeitsoberfläche eingeleitet. Anschließend wurde bis zu einem Druck von 10 mbar und einer Temperatur von 60°C destilliert und mit N₂ belüftet. Dann wurde bei
20 einem Vakuum von 500 mbar weitere 623 g Ethanol über ein Tauchrohr unter die Flüssigkeitsoberfläche eingeleitet. Anschließend wurde bis zu einem Druck von 10 mbar und einer Temperatur von 60°C destilliert und mit N₂ belüftet. Über ein Gaseinleitungsrohr wurde bis zur Sättigung Ammoniak eingeleitet und 4 Stunden gerührt. Anschließend wurde überschüssiges Ammoniak unter leichtem Vakuum entfernt und Ammoniumchlorid abfiltriert. Das Filtrat wurde ausgeheizt, mit
25 Filterhilfsmittel (Kieselgur) versetzt und filtriert .

Es wurden 1319 g (68 % d. Theorie bezogen auf die Einwaage an 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetravinylcyclotetrasiloxan in Vergleichsbeispiel 1) eines klaren, schwach gelben Carbosiloxans mit einer Viskosität von 80 mPas, einer Dichte von
30 1,0 g/ml und einer Restmenge an hydrolysierbarem Chlor von 7 ppm erhalten. Mittels schneller Gelpermeationschromatographie (SGPC) mit Dichlormethan als

Lösemittel und IR- und RI-Detektor wurde die Molmassenverteilung ermittelt. Das Produkt hatte eine mittlere Molmassenverteilung mit einem Zahlenmittel (M_n) von 1530 g/mol und einem Gewichtsmittel (M_w) von 3355 g/mol. Im $^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3] wurde ein Gehalt von 8,4 mmol SiOEt/g gefunden.

5

Vergleichsbeispiel 3 Herstellung eines monomeren cyclischen Carbosiloxans gemäß Beispiel 10 in WO-A 94/06807

10 Unter Stickstoffatmosphäre wurden zu einer Mischung, bestehend aus 10,3 g (0,0527 mol) Vinyltriethoxysilan (10 % Überschuss Vinyltriethoxysilan) und 12 Tropfen eines Platindivinylsiloxan-Komplexes (Hüls[®] PC 072, 3-3,5 % Pt., 5:1 mit Xylol verdünnt) insgesamt 2,89 g (0,0096 mol entspricht 0,048 mol SiH) 1,3,5,7,9-Pentamethyl-cyclopentasiloxan getropft. Anschließend wurde 6 Stunden bei 90°C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, Xylol
15 sowie der Überschuss an Vinyltriethoxysilan im Ölpumpenvakuum abdestilliert und mit Stickstoff entspannt. Es wurden 8.53 g (0,0068 mol, 71 % d. Theorie) einer klaren, schwach gelben Flüssigkeit erhalten.

20 **Herstellung von anorganischen Oberflächenbeschichtungsmitteln (erfindungsgemäß)**

Beispiel 6

25 Unter Rühren wurde zu einer Mischung, bestehend aus 4,2 g eines gemäß Beispiel 2 hergestellten oligomeren ethoxyfunktionellen Carbosiloxans und 0,42 g eines gemäß Beispiel 5 hergestellten oligomeren hydroxyfunktionellen Carbosiloxans, 6,2 g eines Kondensationsproduktes von Tetraethoxysilan in Form einer 50 gew.-%igen Lösung in n-Butanol und 3,0 g einer 2 %igen Lösung von para-Toluolsulfonsäure getropft und homogen verrührt. Die Lösung wurde mit einem Rakel in einer Schichtdicke von
30 30 μm auf eine entfettete Glasplatte aufgezogen und 30 Minuten bei 130°C gehärtet.

Es resultierte eine transparente, harte Beschichtung, die sehr beständig gegenüber organischem Lösemittel ist.

Beispiel 7

5

10 g eines gemäß Beispiel 2 hergestellten oligomeren ethoxyfunktionellen Carbo-
siloxans wurden homogen mit 2,4 g eines Kondensationsproduktes von Tetraethoxy-
silan in Form einer 50 gew.-%igen Lösung in n-Butanol, 2,0 g eines α,ω -hydroxy-
funktionellen Polydimethylsiloxans mit einem OH-Gehalt von ca. 7,5 % und 0,2 g
10 einer ca. 2 %igen Lösung von para-Toluolsulfonsäure in n-Butanol verrührt. Die
Lösung wurde mit einem Rakel in einer Schichtdicke von 100 μm auf eine entfettete
Glasplatte aufgetragen und 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Die
transparente Beschichtung wurde von einem Permanentmarker der Fa. Edding
(Edding 85C) nicht benutzt. Der Marker konnte 24 Stunden nach Auftragen mit
15 einem Lappen ohne Zuhilfenahme von Reinigungsmittel entfernt werden.

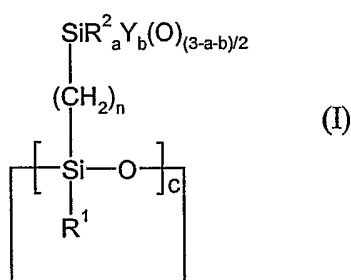
Patentansprüche

1. Lösliche anorganisch-organische Zusammensetzungen oligomerer, multifunktioneller Carbosiloxane enthaltend

5

- A) mindestens ein cyclisches Strukturelement der allgemeinen Formel (I),

10



in welcher

15

R^1, R^2 lineare, verzweigte oder cyclische $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl-Reste und/oder $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl-Reste sind, wobei R^1 und R^2 innerhalb eines Strukturelementes gleich oder ungleich sein können,

20

Y OH oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy ist,

a $0 \leq a \leq 2$,

b $0,5 \leq b \leq 2,8$ und $a + b \leq 3$ ist,

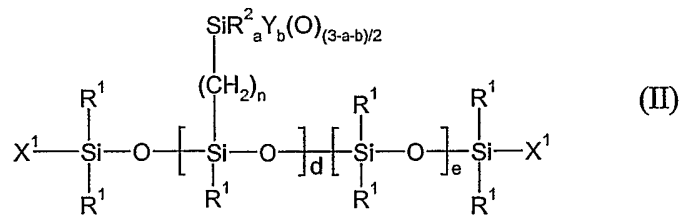
25

c eine Zahl ≥ 3 ,

n eine Zahl von 2 bis 10 ist und

30

- B) mindestens ein lineares Strukturelement der allgemeinen Formel (II),



5

in welcher

R^1 , R^2 , a , b , Y die in der allgemeinen Formel (I) angegebene Bedeutung haben,

10

X^1 R^1 oder $-(\text{CH}_2)_n\text{SiR}^2_a\text{Y}_b(\text{O})_{(3-a-b)/2}$,

d eine Zahl von 1 bis 100,

15

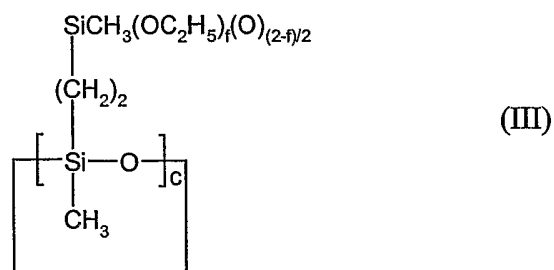
e eine Zahl von 0 bis 50 ist.

2. Lösliche anorganisch-organische Zusammensetzungen oligomerer, multifunktionaler Carbosiloxane gemäß Anspruch 1 enthaltend

20

A) mindestens ein cyclisches Strukturelement der allgemeinen Formel (III)

25



in welcher

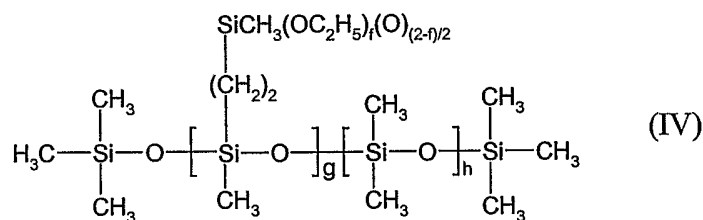
30

f für 1,2 bis 2 steht,

c eine Zahl ≥ 3 ist und

B) mindestens ein lineares Strukturelement der allgemeinen Formel (IV),

5



10

in welcher

f für 1,2 bis 2,

15

g für 1 bis 30 und

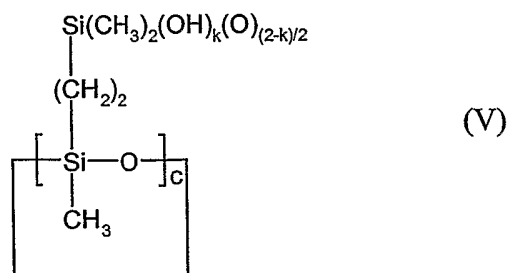
h für 0 bis 20 steht.

3. Lösliche anorganisch-organische Zusammensetzungen oligomerer, multifunktioneller Carbosiloxane gemäß Anspruch 1 enthaltend

20

A) mindestens ein cyclisches Strukturelement der allgemeinen Formel (V)

25



30

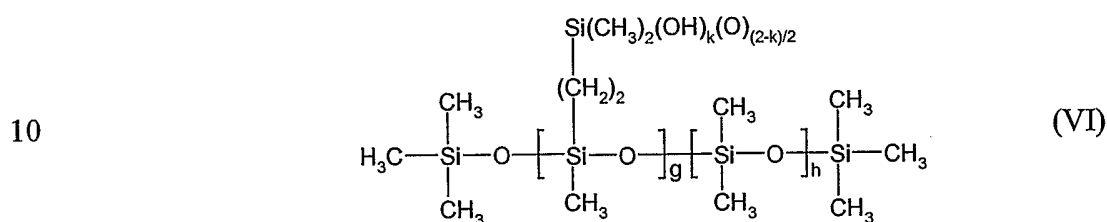
in welcher

k für 0,7 bis 1 steht,

c eine Zahl ≥ 3 ist und

5

B) mindestens ein lineares Strukturelement der allgemeinen Formel (VI),



in welcher

15

k für 0,7 bis 1 steht,

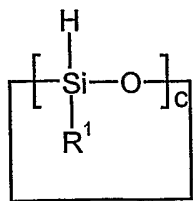
g für 1 bis 30 und

h für 0 bis 20 steht.

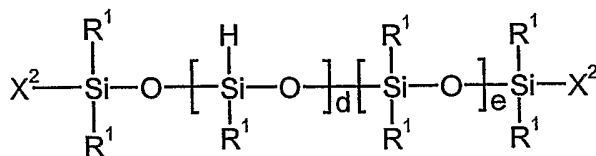
20

4. Verfahren zur Herstellung löslicher anorganisch-organischen Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Verfahrensschritt eine Mischung (M1) aus linearen und cyclischen Hydrogensiloxanen der allgemeinen Formeln (VII) und (VIII),

25



(VII)



(VIII)

in welchen

R^1 ein linearer, verzweigter oder cyclischer C_1 - C_8 -Alkyl-Rest und/oder
 C_6 - C_{14} -Aryl-Rest,

5

c eine Zahl ≥ 3 und

d eine Zahl von 1 bis 100,

10

e eine Zahl von 0 bis 50 ist und

X^2 für H oder R^1 steht,

mit Silanen der allgemeinen Formel (IX),

15



in welcher

R^2 ein linearer, verzweigter oder cyclischer C_1 - C_8 -Alkyl-Rest und/oder C_6 -
 C_{14} -Aryl-Rest,

20

a $0 \leq a \leq 2$,

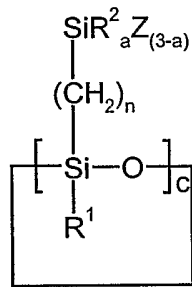
R^3 C_2 - C_{10} -Alkenyl ist und

25

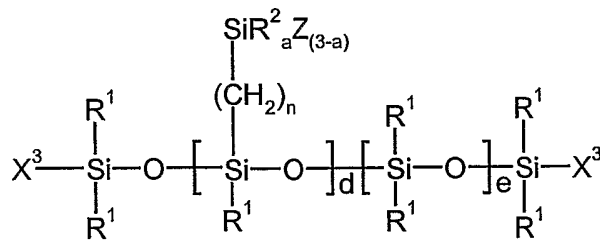
Z für eine hydrolysierbare Gruppe steht,

in Gegenwart eines Pt-Katalysators zu einer Zwischenprodukt-Mischung
(M2), enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formeln (X) und (XI),

30



(X)



(XI)

in welchen

5

R^1 , R^2 , Z , a , c , d , n und e die zuvor angegebene Bedeutung haben und

X^3 für R^1 oder für $-(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_a^2\text{Z}_{(3-a)}$ steht,

10

umgesetzt wird und

in einem zweiten Reaktionsschritt die Zwischenprodukt-Mischung (M2) einer Alkoholyse oder Hydrolyse mit nachfolgender Kondensation unterzogen wird.

15

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Schritt, die Zugabe der Mischung (M1) zu dem vorgelegten Silan-Katalysator-Gemisch in einen geschlossenen Behälter erfolgt.

20

6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion als Eintopf-Synthese durchgeführt wird.

7. Verwendung löslicher anorganisch-organischer Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 als Reaktionspartner in kondensationsvernetzenden Siloxanmassen.

25

8. Verwendung löslicher anorganisch-organischer Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung oder Modifizierung von anorganischen oder organischen Oberflächenbeschichtungsmitteln.
- 5 9. Kondensationsvernetzende Siloxanmassen enthaltend lösliche anorganisch-organische Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1.
10. Anorganische oder organischen Oberflächenbeschichtungsmittel enthaltend lösliche anorganisch-organische Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int national Application No

PCT/EP 03/05696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G77/50 C09D183/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | US 6 136 939 A (MAGER MICHAEL ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24) cited in the application claims; examples column 1, line 4 -column 3, line 23 --- | 1-10 |
| A | US 6 284 834 B1 (MECHTEL MARKUS ET AL) 4 September 2001 (2001-09-04) column 1, line 5 -column 7, line 42; claims; examples --- | 1-10 |
| A | US 5 880 305 A (KRAUS HARALD ET AL) 9 March 1999 (1999-03-09) cited in the application example 8 ----- | 1-10 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 September 2003

Date of mailing of the international search report

07/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kolitz, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05696

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|----|------------------|-------------------------|------------------|
| US 6136939 | A | 24-10-2000 | DE 19807634 A1 | 26-11-1998 |
| | | | AT 226226 T | 15-11-2002 |
| | | | AU 7653598 A | 11-12-1998 |
| | | | AU 7653698 A | 11-12-1998 |
| | | | DE 59805979 D1 | 21-11-2002 |
| | | | WO 9853372 A1 | 26-11-1998 |
| | | | WO 9852992 A1 | 26-11-1998 |
| | | | EP 0981780 A1 | 01-03-2000 |
| | | | EP 0981570 A1 | 01-03-2000 |
| | | | ES 2184268 T3 | 01-04-2003 |
| | | | JP 2002502447 T | 22-01-2002 |
| | | | JP 2001525833 T | 11-12-2001 |
| | | | PT 981570 T | 31-01-2003 |
| | | | US 6413638 B1 | 02-07-2002 |
| US 6284834 | B1 | 04-09-2001 | DE 19824188 A1 | 02-12-1999 |
| | | | EP 0960871 A2 | 01-12-1999 |
| | | | JP 2000034409 A | 02-02-2000 |
| | | | PL 333402 A1 | 06-12-1999 |
| | | | TW 500770 B | 01-09-2002 |
| US 5880305 | A | 09-03-1999 | DE 19711650 C1 | 10-06-1998 |
| | | | DE 59809042 D1 | 28-08-2003 |
| | | | EP 0866086 A2 | 23-09-1998 |
| | | | JP 10265483 A | 06-10-1998 |
| | | | RU 2193576 C2 | 27-11-2002 |
| | | | TW 446724 B | 21-07-2001 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte iles Aktenzeichen
PCT/EP 03/05696

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G77/50 C09D183/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | US 6 136 939 A (MAGER MICHAEL ET AL) 24. Oktober 2000 (2000-10-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele Spalte 1, Zeile 4 -Spalte 3, Zeile 23 ----- | 1-10 |
| A | US 6 284 834 B1 (MECHTEL MARKUS ET AL) 4. September 2001 (2001-09-04) Spalte 1, Zeile 5 -Spalte 7, Zeile 42; Ansprüche; Beispiele ----- | 1-10 |
| A | US 5 880 305 A (KRAUS HARALD ET AL) 9. März 1999 (1999-03-09) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 8 ----- | 1-10 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. September 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kolitz, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 03/05696

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 6136939 | A | 24-10-2000 | DE 19807634 A1 26-11-1998 |
| | | | AT 226226 T 15-11-2002 |
| | | | AU 7653598 A 11-12-1998 |
| | | | AU 7653698 A 11-12-1998 |
| | | | DE 59805979 D1 21-11-2002 |
| | | | WO 9853372 A1 26-11-1998 |
| | | | WO 9852992 A1 26-11-1998 |
| | | | EP 0981780 A1 01-03-2000 |
| | | | EP 0981570 A1 01-03-2000 |
| | | | ES 2184268 T3 01-04-2003 |
| | | | JP 2002502447 T 22-01-2002 |
| | | | JP 2001525833 T 11-12-2001 |
| | | | PT 981570 T 31-01-2003 |
| | | | US 6413638 B1 02-07-2002 |
| | | | US 6284834 |
| EP 0960871 A2 01-12-1999 | | | |
| JP 2000034409 A 02-02-2000 | | | |
| PL 333402 A1 06-12-1999 | | | |
| TW 500770 B 01-09-2002 | | | |
| US 5880305 | A | 09-03-1999 | DE 19711650 C1 10-06-1998 |
| | | | DE 59809042 D1 28-08-2003 |
| | | | EP 0866086 A2 23-09-1998 |
| | | | JP 10265483 A 06-10-1998 |
| | | | RU 2193576 C2 27-11-2002 |
| | | | TW 446724 B 21-07-2001 |