

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-528402

(P2004-528402A)

(43) 公表日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08G 77/18

C09D 183/00

F I

C08G 77/18

C09D 183/00

テーマコード (参考)

4 J O 3 8

4 J 2 4 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2002-559514 (P2002-559514)  
 (86) (22) 出願日 平成14年1月16日 (2002.1.16)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年7月23日 (2003.7.23)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/000362  
 (87) 国際公開番号 W02002/059225  
 (87) 国際公開日 平成14年8月1日 (2002.8.1)  
 (31) 優先権主張番号 101 02 739.7  
 (32) 優先日 平成13年1月23日 (2001.1.23)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

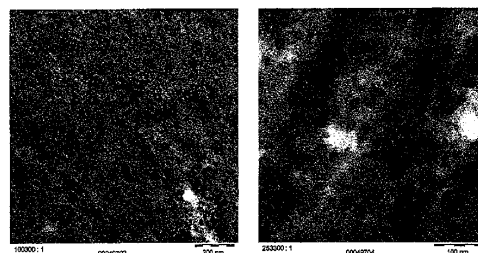
(71) 出願人 591063187  
 バイエル アクチエンゲゼルシャフト  
 ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン (番地なし)  
 D-51368 Leverkusen, Germany  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 稔  
 (74) 代理人 100083356  
 弁理士 柴田 康夫  
 (74) 代理人 100104592  
 弁理士 森住 憲一  
 (74) 代理人 100122345  
 弁理士 高山 繁久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多官能性オルガノシランをベースとするゾルゲル縮合物の製造方法およびその使用

## (57) 【要約】

本発明は、水性シリカゾルを使用することによるゾルゲル縮合物の製造方法、さらに無機または有機基材を塗装するためのその使用に関する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

A 1) まず水性シリカゾルを、ケイ素アルコキシドと反応させ、  
A 2) 次いで A 1) から得られた縮合物を、多官能性オルガノシランと反応させる  
ことを特徴とするゾル-ゲル縮合物の製造方法。

## 【請求項 2】

B 1) ケイ素アルコキシドを溶媒に溶解させ、攪拌しながら水性シリカゾルを添加し、  
B 2) 次いで B 1) から得られた縮合物を、多官能性オルガノシランと反応させる  
ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

多官能性オルガノシロキサンが、一般式 (I) :

10

## 【化 1】



〔式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、独立に、 $C_1 \sim C_8$  アルキル基またはフェニル基であり、  
 $a$  および  $b$  は、独立に 0、1 または 2 であり、  
 $c$ 、 $d$ 、 $e$  および  $f$  は、独立に 1 またはそれ以上であり、  
 $X$  は、橋絡構造単位、直鎖、分枝若しくは環式のシロキサン、カルボシランまたはカルボ  
シロキサンである。〕

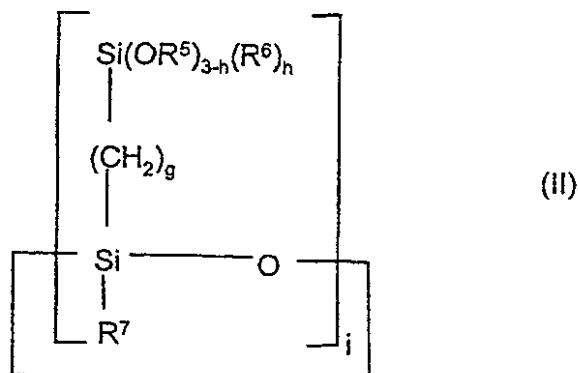
20

で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

多官能性オルガノシロキサンが、一般式 (II) :

## 【化 2】



30

〔式中、

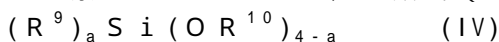
$R^5$ 、 $R^6$  および  $R^7$  は、独立に  $C_1 \sim C_4$  アルキル基であり、  
 $h$  は、0、1 または 2 であり、  
 $g$  は、1 ~ 4 の整数であり、  
 $i$  は、3 ~ 10 の整数である。〕

40

で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

ケイ素アルコキシドが、一般式 (IV) :



〔式中、

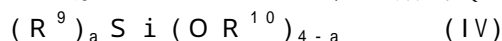
$a$  は、0、1、2 または 3 であり、  
 $R^9$  は、任意に置換されていてもよいアルキルまたはアリール基を表し、  
 $R^{10}$  は、 $C_1 \sim C_3$  アルキル基である。〕

で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

50

ケイ素アルコキシドが、一般式 (IV) :



[ 式中、

a は、0 または 1 であり、

$R^9$  は、メチル基を表し、

$R^{10}$  は、メチルまたはエチル基である。]

で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の方法により得ることができるゾル-ゲル縮合物。

【請求項 8】

有機または無機基材を塗装するための、請求項 7 に記載のゾル-ゲル縮合物の使用。

【請求項 9】

基材を、金属、セラミック、ガラス、木材、プラスチック、および有機塗膜が付されている基材からなる群から選択することを特徴とする、請求項 8 に記載のゾル-ゲル縮合物の使用。

【請求項 10】

有機ポリマーを無機変性するための、請求項 7 に記載のゾル-ゲル縮合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性シリカゾルを使用するゾル-ゲル縮合物の製造方法、および有機または無機基材を塗装するためのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

$SiO_2$  ナノ粒子と、アルキルトリアルコキシシラン、例えばメチルトリメトキシシランとの縮合を通じて、例えばプラスチック表面上で高い耐引掻性の無機塗膜に硬化することができるゾル-ゲル縮合物を得ることができる。これらのゾル-ゲル縮合物は、例えば US-4,476,281 に記載されているように、メチルトリメトキシシランと  $SiO_2$  ナノ粒子の水性分散液（水性シリカゾル）とを、有機溶媒の存在下で反応させることにより製造される。有機溶媒を添加することが必要とされる。なぜなら、疎水性アルキル基により、使用するアルキルトリアルコキシシランまたはそれらの加水分解および縮合生成物のいずれも、水と完全に混和しないからである。

【0003】

有機基がもっぱら末端でのみ結合している上記のアルキルトリアルコキシシランをベースとするゾル-ゲル縮合物とは対照的に、多官能性オルガノシランの使用は、有機基と無機ネットワークとの化学結合を可能にする。例えば EP-A 0 947 520 に記載されているような多官能性オルガノシランは、加水分解性および/または縮合架橋性基と共に少なくとも 2 個のケイ素原子を有する直鎖、分枝または環式モノマーオルガノシランであり、該ケイ素原子のそれぞれは、結合構造単位を介する少なくとも 1 個の炭素原子を介して、結合している。

【0004】

結合構造単位が環式シロキサン（例えばシクロ- $\{OSi[(CH_2)_2Si(OH)(CH_3)_2]\}_4$  である）多官能性オルガノシランは、ゾル-ゲル縮合物の製造のための出発物質として特に重要である。なぜならそれらから、例えば、ガラスのものと類似する耐引掻性を有するゾル-ゲル塗膜を製造することができるからである（EP-A 0 947 520 参照）。これらの耐引掻性塗膜は、自動車の塗膜を製造することに関して特に重要である。さらにこの種のゾル-ゲル塗膜は、明白な撥水性を特色にし、これによりそれらを、例えば落書き防止（Anti-Graffiti）塗膜または汚れ剥離塗膜を製造するために使用することが可能になる（例えば EP-A 96 72 53）。

【0005】

10

20

30

40

50

表面を塗装するために適当なゾル-ゲル縮合物を製造するために、多官能性オルガノシランを、通常、それ単独ではなく、むしろ金属酸化物および/またはナノ粒子と組み合わせて反応させる。その割合を適切に選択することにより、生ずる塗膜の撥水性および硬度を要求に合わせることができる。従来、多官能性オルガノシランと $\text{SiO}_2$ ナノ粒子とを、金属アルコキシドの存在下で反応させることは、溶媒媒介 $\text{SiO}_2$ ナノ粒子分散液（オルガノゾルと称される。）を使用するによってのみ可能であることは、重大な欠点であった（例えば EP-A 0 947 520）。多官能性オルガノシランの多数は、完全に、水と非混和性であり、 $\text{SiO}_2$ ナノ粒子の水性分散液（水性シリカゾル）とも非適合性である。しかしながらオルガノゾルを準備することは、通常の市販品（例えば Levasil(商標)、Bayer AG、レーフェルクーゼン）として市場で入手できる対応水性シリカゾルを準備することよりも、かなり複雑である。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

それゆえ本発明の目的は、水性シリカゾルを、多官能性オルガノシランをベースとするゾル-ゲル縮合物中に組み込むことを可能にする方法を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【0007】

水性シリカゾルとケイ素アルコキシドとを反応させることにより、多官能性オルガノシランと混和性である縮合物を得ることができることを見出した。

20

【0008】

従って本発明は、

A 1) まず水性シリカゾルを、ケイ素アルコキシドと反応させ、

A 2) 次いで A 1) から得られた縮合物を、多官能性オルガノシランと反応させることを特徴とするゾル-ゲル縮合物の製造方法を提供する。

本発明の方法の 1 つの好ましい実施態様では、

B 1) ケイ素アルコキシドを溶媒に溶解させ、攪拌しながら水性シリカゾルを添加し、

B 2) 次いで B 1) から得られた縮合物を、多官能性オルガノシランと反応させる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

30

本発明の方法の第 1 工程、A 1 または B 1 において、ケイ素アルコキシドのアルコキシシリル基を、加水分解させる。その結果として形成するシラノール ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) 基は、それ自身と反応するか、または残存アルコキシシリル基と縮合することができ、水またはアルコールの脱離により  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  結合が形成される。しかしながらシリカゾル中に存在する  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子は、同様にケイ素アルコキシドまたはその加水分解生成物との反応により得られる、反応性表面を有する。表面改質されているとすることができる粒子が得られ、それゆえこの粒子は、多官能性オルガノシランと混和性である。

【0010】

本発明の方法のために適当な多官能性オルガノシランは、加水分解性および/または縮合架橋性基と共に少なくとも 2 個のケイ素原子を有する、直鎖、分枝または環式モノマーオルガノシランであり、該ケイ素原子はそれぞれ、結合構造単位を介する少なくとも 1 個の炭素原子を介して結合している。

40

【0011】

好ましい多官能性オルガノシランは、一般式 (I) :

【化 1】



〔式中、

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は、独立に、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  アルキル基またはフェニル基であり、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^3$  は、 $\text{H}$  であることも可能であり、

50

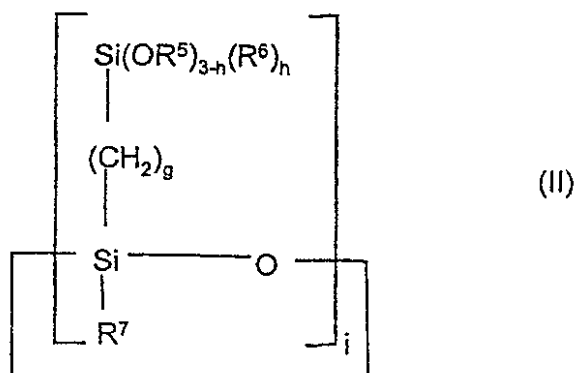
a および b は、独立に 0、1 または 2 であり、  
 c、d、e および f は、独立に 1 またはそれ以上であり、  
 X は、橋絡構造単位、直鎖、分枝若しくは環式のシロキサン、カルボシランまたはカルボシロキサンである。]

を有する。

【0012】

特に好ましくは、一般式 (II) :

【化2】



10

〔式中、

20

$R^5$ 、 $R^6$  および  $R^7$  は、独立に  $C_1 \sim C_4$  アルキル基であり、 $R^5$  は、H であることも可能であり、

$h$  は、0、1 または 2 であり、

$g$  は、1 ~ 4 の整数であり、

$i$  は、3 ~ 10 の整数である。]

で示される環式カルボシロキサンを使用する。

【0013】

環式カルボシロキサンの例として、式 (IIIa) ~ (IIIe) (式中  $R^8$  はメチルまたはエチルを表す。) で示される化合物を挙げることができる：

【化3】

30

- (IIIa) シクロ- $\{O Si [(CH_2)_2 Si (OH) (CH_3)_2]\}_4$   
 (IIIb) シクロ- $\{O Si [(CH_2)_2 Si (OR^8) (CH_3)_2]\}_4$   
 (IIIc) シクロ- $\{O Si [(CH_2)_2 Si (OH)_2 (CH_3)]\}_4$   
 (IIId) シクロ- $\{O Si [(CH_2)_2 Si (OR^8)_2 (CH_3)]\}_4$   
 (IIIe) シクロ- $\{O Si [(CH_2)_2 Si (OR^8)_3]\}_4$

【0014】

記載した環式カルボシロキサンのオリゴマー (これらは、W0 98/52992 に開示されている。) も、当然、本発明の方法における多官能性オルガノシランとして使用することができる。同様に、異なる環式モノマーまたは他のオリゴマーカルボシロキサンの混合物を使用することができる。

40

【0015】

本発明の方法のために適当な水性シリカゾルは、好ましくは 5 ~ 500 nm の平均一次粒度を有する  $SiO_2$  を優勢的に含有する非晶質ナノ粒子の分散液から本質的になり、さらにこれらは、主として個々の粒子として存在する。透明塗膜を製造するために、5 ~ 100 nm の平均一次粒度が特に好ましい。水性シリカゾルは、酸性または塩基的に安定化されていてよい。適当な場合、酸または塩基を添加することにより、シリカゾルの pH を調節することができる。

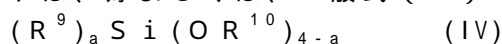
【0016】

50

本発明に従い製造するゾル-ゲル縮合物の水分を最小にするために、大気圧および高温、または減圧および場合により高めた温度での蒸留により、使用する水性シリカゾルの濃度を上昇させることができる。それゆえ水性シリカゾル中の  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子量は、好ましくは 20 ~ 80 質量%、より好ましくは 30 ~ 60 質量% である。

#### 【0017】

本発明の方法により水性シリカゾルと反応させることができる、適当なケイ素アルコキシドは、好ましくは、一般式 (IV) :



[ 式中、

a は、0、1、2 または 3 であり、

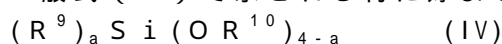
$\text{R}^9$  は、任意に置換されていてもよいアルキルまたはアリール基を表し、

$\text{R}^{10}$  は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  アルキル基である。]

で示されるものである。

#### 【0018】

一般式 (IV) で示される特に好ましいケイ素アルコキシドは、



[ 式中、

a は、0 または 1 であり、

$\text{R}^9$  は、メチル基を表し、

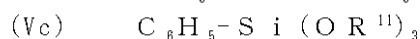
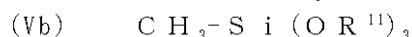
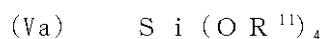
$\text{R}^{10}$  は、メチルまたはエチル基である。]

で示されるものである。

#### 【0019】

例として、式 (Va) ~ (Vc) ( 式中  $\text{R}^{11}$  は、メチルまたはエチル基である。 ) で示される以下のケイ素アルコキシドを挙げることができる :

#### 【化 4】



#### 【0020】

本発明の方法の 1 つの好ましい実施態様において、第 1 工程 ( A 1 / B 1 ) でケイ素アルコキシドを、まず適当な溶媒、例えばアルコールに溶解させ、次いで攪拌しながら水性シリカゾルを添加する。添加終了後に反応混合物を、均一になるまで、即ちもはやエマルションではなくなるまで、または沈殿が見えなくなるまで攪拌する。最後に第 2 工程において、所望により適当な溶媒中に前もって溶解させておくことができる、多官能性オルガノシランを添加する。

#### 【0021】

本発明の方法により、多官能性オルガノシラン、金属アルコキシドおよび  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子から形成されるゾル-ゲル縮合物の組成を幅広い範囲で変化させることができる。本発明に従い製造したゾル-ゲル縮合物は、好ましくは、完全加水分解および縮合を仮定して計算した、以下の理論組成を有する :

多官能性オルガノシラン 10 ~ 90 質量%、

金属アルコキシドおよび  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子の加水分解生成物 90 ~ 10 質量% ( 金属アルコキシドおよび  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子の加水分解生成物は、10 : 1 ~ 1 : 10 の質量比で使用される。 ) 。

#### 【0022】

特に好ましくは、本発明に従い使用するゾル-ゲル縮合物は、以下の組成を有する :

多官能性オルガノシラン 15 ~ 60 質量%、

金属アルコキシドおよび  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子の加水分解生成物 85 ~ 40 質量% ( これらは

10

20

30

40

50

、 8 : 1 ~ 1 : 5 の質量比で使用される。 )。

【 0 0 2 3 】

ゾル-ゲル縮合物のあまりに急速なゲル化を防ぐために、その固形分は、有機溶媒を添加することにより、 1 0 ~ 5 0 質量 %、好ましくは 1 5 ~ 4 5 質量 % に調節される。少なくとも部分的に水と混和性であるべきであるこの溶媒の添加は、好ましくは、本発明のゾル-ゲル縮合物の製造前またはその間に行われる。その結果生ずるゾル-ゲル縮合物の固形分を、個々の成分の質量画分から、加水分解および縮合中の多官能性オルガノシランおよび金属アルコキシドの質量損失 (例えば  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  の理論質量損失は、 7 2 質量 % である。) を考慮して、前もって計算することができる。

【 0 0 2 4 】

有機溶媒の添加は、本発明に従い製造したゾル-ゲル縮合物からさらに均一塗料を製造するために有利である。高い水性シリカゾル含有量を有するゾル-ゲル縮合物の場合に特に、有機溶媒の添加は、形成する (無機) 塗料中で生ずる分離を防止する。これに関して特に有利には、少なくとも部分的に水と混和性であり、少なくとも 8 0 の沸点を有する有機溶媒を添加する。特に好ましくは、これらの溶媒は水と共沸混合物を形成し、これによりゾル-ゲル縮合物から、大気圧および高温下または場合により高めた温度での真空中における共沸蒸留により、過剰の水を無くすることができる。共沸蒸留による水の除去に加えて、ゾル-ゲル縮合物の溶媒を、このようにして高揮発性溶媒を除去することにより変化させることができる。

【 0 0 2 5 】

本発明の方法により、 1 種またはそれ以上の多官能性オルガノシランから製造したゾル-ゲル縮合物は、特に、有機または無機基材を塗装するために適している。あらゆる普通の技術 (例えば延展、噴霧、ロール塗、スピン塗布、浸漬) により行い得る適用の後、揮発性成分を - 1 0 ~ 2 0 0 で蒸発させ、ゾル-ゲル縮合物を表面上で硬化させる。このようにして、金属、セラミック、ガラス、木材およびプラスチック上で、高い耐候安定性、耐引掻きおよび耐薬品性の無機塗膜を得ることができる。既に有機塗膜、例えばポリウレタンコートをも有する基材を、特に、本発明に従い製造したゾル-ゲル縮合物で塗装することができる。ゾル-ゲル縮合物中に存在するナノ粒子により、本発明に従って得られたゾル-ゲル縮合物を用いて製造した塗膜は、湿分および / または温度変化の結果として生ずる亀裂に対して高耐性である。これは、他の無機クリアコート物質を用いて、吸湿性基材、例えばポリウレタン塗膜上では達成することができない。なぜなら亀裂が、膨潤の結果として生ずるからである。本発明に従い製造したゾル-ゲル縮合物を、例えば自動車を塗装するために使用することができ、そうしてこれは、引掻き (例えば洗浄ユニット中での洗浄) の場合に対する過敏性を、かなり減少させる。

【 0 0 2 6 】

本発明に従い製造したゾル-ゲル縮合物を、さらに、有機ポリマーの無機変性に使用することができ、そうしてこれは、例えばモールドイングまたは塗膜として使用される。ポリアクリレート、ポリエステル、ポリイソシアネート、ポリウレタンおよびエポキシドをベースとし、塗料を製造するために使用される有機ポリマーまたはポリマー混合物を、好ましくは挙げるることができる。

【 0 0 2 7 】

例えば本発明のゾル-ゲル縮合物を、直接有機ポリマーと混合することができ、または水性シリカゾルとケイ素アルコキシドとの反応から得られた縮合物 (A 1 または B 1) を、まず有機ポリマーと混合し、その後でのみ、本発明に従い、多官能性オルガノシランと反応させる。

【 0 0 2 8 】

好ましくは、縮合物 A 1 または B 1 を、有機ポリマーと混合し、その後でのみ多官能性オルガノシランと反応させる。

硬化塗膜またはモールドイング中の有機ポリマー画分は、好ましくは 1 0 ~ 9 0 %、より好ましくは 3 0 ~ 7 0 % である。

10

20

30

40

50

## 【実施例】

## 【0029】

## 備考

使用したD4ジエトキシドオリゴマー、モノマーシクロ- $\{O Si[(CH_2)_2 Si(OEt)_2(CH_3)]\}_4$ の縮合生成物を、WO 98/52992に記載されているように調製した。シクロ- $\{O Si[(CH_2)_2 Si(OH)(CH_3)_2]\}_4$ を、US-A 5 880 305の教示に従い調製した。使用した水性シリカゾルは、Bayer AG、ドイツ、レーフェルクーゼンからのLevasil(商標) 200/30および200S/30であった。Levasil(商標) 200/30は、非晶質 $SiO_2$ ナノ粒子のアニオン安定化分散液であり(供給形態で $SiO_2$  30質量%)、その平均粒度は15 nmであり、そのBET表面積は $200 m^2/g$ である。使用前に、Levasil(商標) 200/30のpHを、濃塩酸を添加することにより9から2に調節した。Levasil(商標) 200S/30は、アルミニウム塩を使用してカチオンの安定化された対応分散液である。使用前に、Levasil(商標) 200S/30のpHを、濃塩酸を添加することにより3.8から2に調節した。より高い固形分の水性シリカゾルを、真空中(ロータリーエバポレーター)で凝縮することにより水を除去して調製した。これは、水性シリカゾルをゲル化させずに、 $SiO_2$ の固形分を45~55質量%に設定することを可能にした。テトラエチルオルトシリケート(=TEOS)、およびまた1-メトキシ-2-プロパノール、1-ブタノールおよび2-ブタノール(すべてAldrichから)を、さらなる精製無しで使用した。Desmophen A665 BA/Xは、ポリウレタン塗料のために使用されるポリアクリレートベースポリオールであり、これは、Bayer AG、ドイツ、レーフェルクーゼンからのものである。

10

20

## 【0030】

固形分を、結晶皿(=7.5 cm)内の試料1 gを130(1時間)で強制空気炉内で蒸発させることにより測定した。ゾル-ゲル縮合物から製造した無機塗膜の耐湿性を、自動車仕上げにおいて典型的なコート系を備えた試験パネル(=自動車用金属パネル)にそれらを適用し、該試験パネルを蒸留水中50で貯蔵することにより試験した。評価を、亀裂から(視覚的に)行った。鉛筆硬度を、ASTM D 3363-92aに規定されているように測定した。ゾル-ゲル縮合物で変性した有機ポリマーを、自動車仕上げにおいて典型的であるコート系を有する試験パネルにそれらを適用することにより試験したが、そこでは、トップコート(クリアコート)の代りに無機変性ポリマーを適用した。

30

## 【0031】

## 実施例 1

$SiO_2$ ナノ粒子4.5質量%を有するゾル-ゲル縮合物の製造

a) 攪拌しながら、0.1 Nのp-トルエンスルホン酸水溶液17.5 gを、TEOS 204.2 gおよびエタノール50 gに添加した。反応混合物を、室温で1時間攪拌し、次いでエタノール8 mlで希釈したLevasil(商標) 200(pH=2、 $SiO_2$  30質量%) 25 gを滴下して加えて、攪拌を2時間続けた。生じたTEOS-Levasil縮合物の固形分は、29.8質量%であった。

b) 攪拌しながら、D4ジエトキシドオリゴマー50 gおよび0.1 Nのp-トルエンスルホン酸水溶液8 gを、a)により得られたTEOS-Levasil縮合物100 gに添加した。次いで混合物を、室温で1時間攪拌した。これにより、使用したLevasil(商標) 200からの $SiO_2$ ナノ粒子4.5質量%(固形物で計算)を含有し、均一で弱く不透明なゾル-ゲル縮合物が生じた。

40

## 【0032】

## 実施例 2

実施例1からのゾル-ゲル縮合物からの無機塗膜の製造および耐湿性試験

実施例1により得られたゾル-ゲル縮合物を、自動車用金属パネルに噴霧することにより適用し、室温で10分間静置した後、最終的に、80で10分間、および130で30分間硬化させた(乾燥膜厚約3  $\mu m$ )。冷却後に試験パネルを、蒸留水中50で7日間貯蔵した。透明の無機トップコート中に亀裂は生じなかった。

## 【0033】

50



### 実施例 3

S i O<sub>2</sub> ナノ粒子 24.8 質量% を含有するゾル-ゲル縮合物の製造

a) 2 時間で激しく攪拌しながら、T E O S 106.5 g を、Levasil(商標) 200 (p H = 2、S i O<sub>2</sub> 50.2 質量%) 74.3 g および 1-メトキシ-2-プロパノール 100 g の混合物に滴下して加えた。反応混合物の温度は、35 に上昇した。添加終了後、混合物を 90 分間攪拌した。生じた T E O S -Levasil 縮合物の固形分は、28.2 質量% であった。

b) 攪拌しながら、1-ブタノール 3.7 g および D 4 ジエトキシドオリゴマー 2.2 g を、a) により得られた T E O S -Levasil 縮合物 5 g に添加した。次いで混合物を、室温で 30 分間攪拌した。1 N の p-トルエンスルホン酸水溶液 4 滴を添加し、さらに 60 分間攪拌することにより、最終的に、使用した Levasil(商標) 200 からの S i O<sub>2</sub> ナノ粒子 24.8 質量% (固形物で計算) を含有し、均一で弱く不透明なゾル-ゲル縮合物が生じた。

【0034】

### 実施例 4

実施例 3 からのゾル-ゲル縮合物からの無機塗膜の製造および鉛筆硬度試験

実施例 b) からのゾル-ゲル縮合物を、ガラス板にナイフ塗布 (ギャップ幅 120 μm) により適用し、次いで室温で 10 分間、および 130 で 1 時間硬化させた。これにより、均一で高度に透明な無機塗膜が生じ、これは、鉛筆硬度 5 H を有した。

【0035】

### 実施例 5

1-ペンタノールを使用した実施例 3 に類似のゾル-ゲル縮合物の製造、無機塗膜の製造および試験

実施例 3 に記載したようにゾル-ゲル縮合物を製造したが、1-ペンタノールを、1-ブタノールの代りの溶媒として使用した。実施例 4 に記載したような適用および硬化により、均一で高度に透明な無機塗膜が生じ、これは、鉛筆硬度 4 H を有した。

【0036】

### 実施例 6

S i O<sub>2</sub> ナノ粒子 26.8 質量% を含有するゾル-ゲル縮合物の製造

a) 1 時間で激しく攪拌しながら、T E O S 79.9 g を、Levasil(商標) 200 (p H = 2、S i O<sub>2</sub> 48.0 質量%) 77.7 g および 1-メトキシ-2-プロパノール 100 g の混合物に滴下して加えた。反応混合物の温度は、32 に上昇した。添加終了後、反応混合物が室温に冷却するまで (約 1 時間)、混合物を攪拌した。生じた T E O S -Levasil 縮合物の固形分は、25.8 質量% であった。

b) 攪拌しながら、1-ペンタノール 2.5 g および D 4 ジエトキシドオリゴマー 1.6 g を、a) により得られた T E O S -Levasil 縮合物 3.5 g に添加した。1 N の p-トルエンスルホン酸水溶液 4 滴を添加し、さらに 60 分間攪拌することにより、最終的に、使用した Levasil(商標) 200 からの S i O<sub>2</sub> ナノ粒子 26.8 質量% (固形物で計算) を含有し、均一で弱く不透明なゾル-ゲル縮合物が生じた。

【0037】

### 実施例 7

S i O<sub>2</sub> ナノ粒子 30.1 質量% を含有するゾル-ゲル縮合物の製造

a) 1 時間で激しく攪拌しながら、T E O S 59.9 g を、Levasil(商標) 200 (p H = 2、S i O<sub>2</sub> 52.7 質量%) 70.7 g および 1-メトキシ-2-プロパノール 100 g の混合物に滴下して加えた。反応混合物の温度は、33 に上昇した。添加終了後、反応混合物が室温に冷却するまで (約 1 時間)、混合物を攪拌した。生じた T E O S -Levasil 縮合物の固形分は、26.5 質量% であった。

b) 攪拌しながら、1-ペンタノール 3.7 g および D 4 ジエトキシドオリゴマー 2.2 g を、a) により得られた T E O S -Levasil 縮合物 5 g に添加した。1 N の p-トルエンスルホン酸水溶液 4 滴を添加し、さらに 60 分間攪拌することにより、最終的に、使用した

10

20

30

40

50

Levasil(商標) 200 からの  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子 30.1 質量% (固形物で計算) を含有し、均一で弱く不透明なゾル-ゲル縮合物が生じた。

【0038】

#### 実施例 8

$\text{SiO}_2$  ナノ粒子 32.4 質量% を含有するゾル-ゲル縮合物の製造

a) 1 時間で激しく攪拌しながら、TEOS 44.9 g を、Levasil(商標) 200 (pH = 2、 $\text{SiO}_2$  52.7 質量%) 77.7 g および 1-メトキシ-2-プロパノール 100 g の混合物に滴下して加えた。反応混合物の温度は、31 に上昇した。添加終了後、反応混合物が室温に冷却するまで (約 1 時間)、混合物を攪拌した。生じた TEOS-Levasil 縮合物の固形分は、24.6 質量% であった。

10

b) 攪拌しながら、1-ペンタノール 3.7 g および D4 ジエトキシドオリゴマー 2.2 g を、a) により得られた TEOS-Levasil 縮合物 5 g に添加した。1 N の p-トルエンスルホン酸水溶液 4 滴を添加し、さらに 60 分間攪拌することにより、最終的に、使用した Levasil(商標) 200 からの  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子 32.4 質量% (固形物で計算) を含有し、均一で弱く不透明なゾル-ゲル縮合物が生じた。

【0039】

#### 実施例 9

$\text{SiO}_2$  ナノ粒子 25.8 質量% を含有するゾル-ゲル縮合物の製造、無機塗膜の製造、 $\text{SiO}_2$  ナノ粒子の分散状態の分析 (TEM 写真、図 1 参照)

a) 約 2 時間で TEOS 106.5 g を、攪拌しながら、Levasil(商標) 200 (pH = 2、 $\text{SiO}_2$  50.2 質量%) 74.3 g および 1-メトキシ-2-プロパノール 100 g の混合物に滴下して加えた。反応混合物の温度は、約 35 に上昇した。添加終了後、均一な反応混合物をさらに 90 分間攪拌した。

20

b) 次いでブタノール 117 g および D4 ジエトキシドオリゴマー 44.3 g を、攪拌しながら、a) により得られた TEOS-Levasil 縮合物 100 g に添加し、揮発性成分 (主としてブタノールおよび水) 48.9 g をロータリーエバポレーターで除去した。

c) 最後に、p-トルエンスルホン酸水溶液 0.3 g を、攪拌しながら、b) により得られたゾル-ゲル縮合物 10 g に添加した。次いで反応混合物を室温で 1 時間攪拌した後、ポリカーボネートパネルおよびガラスパネルを、ナイフ塗布 (ギャップ幅 120  $\mu\text{m}$ ) により塗装した。硬化 (室温で 10 分、強制空気炉内 130 で 60 分) 後、際立って透明で高硬度 (ガラス上で鉛筆硬度 4 H) の均一フィルムが得られた。

30

ポリカーボネートパネル上の塗膜を、TEM により調べた。TEOS および D4 ジエトキシドオリゴマーを含む無機マトリックス中で  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子の優れた分散が見出された。実例のために、TEM 写真を添付する。

【0040】

#### 実施例 10

本発明により製造したゾル-ゲル縮合物を用いた有機ポリマーの変性、およびそれからの塗膜の製造および試験

a) 攪拌しながら、0.1 N の p-トルエンスルホン酸水溶液 17.5 g を、TEOS 204.2 g およびエタノール 50 g に添加した。反応混合物を、室温で 1 時間攪拌し、次いでエタノール 10 g で希釈した Levasil(商標) 200S (pH = 2、 $\text{SiO}_2$  30 質量%) 25 g を滴下して加えて、攪拌を 15 分間続け、2-ブタノール 200 g を添加した。その後大気圧下で溶媒 243 g を留去し、残留物を、2-ブタノール 1.9 g を添加することにより 265.6 g の量に調節した。これにより、理論 (計算) 固形分 25% を与えた。次いで生成物を、圧力吸引フィルター (0.6  $\mu\text{m}$ ) を通じて濾過した。これにより、均一で弱く不透明な縮合物が生じた。

40

b) a) で製造した縮合物 198.5 g を、Desmophen A665 BA/X 109.5 g と混合し、該混合物を 15 分間攪拌した。これにより、均一で貯蔵安定な混合物が生じた。

【0041】

c) b) で製造した混合物 88.0 g を、攪拌しながら、2-ブタノール中 50% 濃度のシ

50

クロ- $\{OSi[(CH_2)Si(OH)(CH_3)_2]\}_4$  6.2 g および 0.1 N の p-トルエンスルホン酸水溶液 5.8 g と混合し、該混合物をさらに 2 時間攪拌した。これにより、本発明により製造したゾル-ゲル縮合物を用いて変性されたポリマーが生じた。

d) c) により製造した無機変性ポリマーを、通常のトップコート（クリアコート）の代りに、自動車用金属パネルに噴霧して適用し、次いで室温で 5 分間、および 140 °C で 30 分間硬化させた。冷却後、試験パネルを、蒸留水中 50 °C で 7 日間貯蔵した。透明塗膜中に亀裂は生じなかった。

## 【国際公開パンフレット】

(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  
1. August 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/059225 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 183/04,  
183/14, C08G 83/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00362

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Januar 2002 (16.01.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 02 739.7 23. Januar 2001 (23.01.2001) 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): MAGER, Michael

[DE/DE]: Franz-Marc-Str. 54, 51375 Leverkusen (DE);  
MECHTEL, Markus [DE/DE]; Süßburgstr. 174, 50937  
Köln (DE); KRAUS, Harald [DE/DE]; Dechant-Krey-Str.  
22, 51379 Leverkusen (DE); YUVA, Nusret [TR/DE];  
Forstring 19, 42929 Wermelskirchen (DE).

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

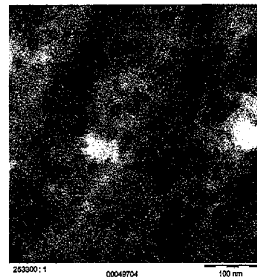
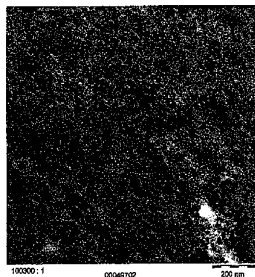
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH,  
GI, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GI,  
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, CH, CY, DE, DK,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SOL-GEL CONDENSATES BASED ON POLYFUNCTIONAL ORGANOSILANES  
AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SOL-GEL-KONDENSATEN AUF BASIS POLYFUNKTIONEL-  
LER ORGANOSILANE SOWIE DEREN VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing sol-gel condensates by using aqueous silica sols, in addition to the  
use thereof for coating inorganic or organic substrates.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Kondensaten unter Einsatz  
wässriger Kieselsol, sowie deren Verwendung zur Beschichtung anorganischer oder organischer Substrate.

WO 02/059225 A1

WO 02/059225 A1



ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR),  
OAPI-Patent (BJ, BF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen*

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für alle  
Bestimmungsstaaten

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

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

WO 02/059225

PCT/EP02/00362

- 1 -

**Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Kondensaten auf Basis  
polyfunktioneller Organosilane sowie deren Verwendung**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Kondensaten unter Einsatz wässriger Kieselsole, sowie deren Verwendung zur Beschichtung anorganischer oder organischer Substrate.

10 Durch Cokondensation von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln mit Alkyltrialkoxysilanen, wie beispielsweise Methyltrimethoxysilan, sind Sol-Gel-Kondensate erhältlich, die z.B. auf Kunststoffoberflächen zu anorganischen Beschichtungen hoher Kratzfestigkeit ausgehärtet werden können. Die Herstellung dieser Sol-Gel-Kondensate erfolgt durch Umsetzung von Methyltrimethoxysilan mit einer wässrigen Dispersion von SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen (wässriges Kieselgel) in Gegenwart organischer Lösungsmittel, wie  
15 z.B. in der US-A 4,476,281 beschrieben. Der Zusatz organischer Lösungsmittel ist notwendig, da durch den hydrophoben Alkylrest weder die eingesetzten Alkyltrialkoxysilane noch deren Hydrolyse- und Kondensationsprodukte vollständig mit Wasser mischbar sind.

20 Im Gegensatz zu den beschriebenen Sol-Gel-Kondensaten auf Basis von Alkyltrialkoxysilanen, in denen die organischen Reste ausschließlich terminal gebunden sind, kann durch Einsatz polyfunktioneller Organosilane eine chemische Verknüpfung der organischen Reste mit dem anorganischen Netzwerk erreicht werden. Polyfunktionelle Organosilane, wie beispielsweise in EP-A 0 947 520 beschrieben, sind  
25 lineare, verzweigte oder cyclische monomere Organosilane, die über mindestens zwei Siliciumatome mit hydrolysierbaren und/oder kondensationsvernetzenden Gruppen verfügen, wobei die Siliciumatome jeweils über mindestens ein Kohlenstoffatom über eine verknüpfende Baueinheit verbunden sind.

30 Polyfunktionelle Organosilane, in welchen die verknüpfende Baueinheit ein cyclisches Siloxan ist, z.B. *cyclo*-{OSi[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]}<sub>4</sub>, sind als Ausgangsma-

WO 02/059225

PCT/EP02/00362

- 2 -

terial zur Herstellung von Sol-Gel-Kondensaten von besonderem Interesse, da daraus beispielsweise Sol-Gel-Beschichtungen mit einer Kratzfestigkeit ähnlich der von Glas hergestellt werden können (siehe EP-A 0 947 520). Diese kratzfesten Beschichtungen sind insbesondere bei der Herstellung von Automobilbeschichtungen von Interesse. Darüber hinaus zeichnen sich derartige Sol-Gel-Beschichtungen durch eine ausgesprochene Hydrophobie aus, was ihren Einsatz zur Herstellung von beispielsweise Anti-Graffiti- oder Fouling-Release-Beschichtungen ermöglicht (z.B. EP-A 96 72 53).

10 Zur Herstellung von Sol-Gel-Kondensaten, die zur Beschichtung von Oberflächen geeignet sind, wird das polyfunktionelle Organosilan üblicherweise nicht alleine, sondern in Kombination mit Metallalkoxiden und/oder Nanopartikeln umgesetzt. Durch geeignete Wahl der Mengenverhältnisse kann so die Hydrophobie und die Härte der resultierenden Beschichtung je nach Anforderung eingestellt werden. Dabei war bislang von großem Nachteil, dass die Umsetzung der polyfunktionellen Organosilane mit SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in Gegenwart von Metallalkoxiden, nur durch Einsatz von lösungsmittelhaltigen SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel-Dispersionen, sogenannten Organosolen, möglich war (z.B. EP-A 0 947 520). Die meisten polyfunktionellen Organosilane sind völlig unmisierbar mit Wasser und somit auch unverträglich mit wässrigen Dispersionen von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln (wässrige Kieselsole). Die Herstellung von Organosolen ist jedoch wesentlich aufwendiger als die von entsprechenden wässrigen Kieselsole, die als handelsübliche Produkte (z.B. Levasil®, Bayer AG, Leverkusen) auf dem Markt erhältlich sind.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines Verfahrens, welches die Einarbeitung wässriger Kieselsole in Sol-Gel-Kondensate auf Basis polyfunktioneller Organosilane ermöglicht.

Es wurde nun gefunden, dass durch Reaktion eines wässrigen Kieselols mit einem Siliciumalkoxid Kondensate erhalten werden können, die mit polyfunktionellen Organosilanen mischbar sind.

WO 02/059225

PCT/EP02/00362

- 3 -

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Kondensaten, dadurch gekennzeichnet, dass

5 A1.) ein wässriges Kieselzol zunächst mit einem Siliciumalkoxid zur Reaktion gebracht wird, und anschließend

A2.) das aus A1.) erhaltene Kondensat mit einem polyfunktionellen Organosilan umgesetzt wird.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird

B1.) ein Siliciumalkoxid in einem Lösungsmittel gelöst und unter Rühren das wässrige Kieselzol zugegeben, anschließend wird

15

B2.) das aus B1.) erhaltene Kondensat mit einem polyfunktionellen Organosilan umgesetzt.

Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens A1. bzw. B1. erfolgt die Hydrolyse der Alkoxysilylgruppen des Siliciumalkoxids. Die dadurch gebildeten Silanolgruppen (Si-OH) können entweder mit sich selbst, oder mit noch vorhandenen Alkoxysilylgruppen unter Abspaltung von Wasser bzw. Alkohol unter Bildung von Si-O-Si-Bindungen kondensieren. Die im Kieselzol enthaltenen SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel weisen jedoch eine reaktive Oberfläche auf, welche ebenfalls für eine Reaktion mit den Siliciumalkoxiden oder deren Hydrolyseprodukte zur Verfügung steht. Es werden Partikel erhalten, die man als oberflächenmodifiziert bezeichnen kann und somit über eine Mischbarkeit mit polyfunktionellen Organosilanen verfügen.

25

Geeignete polyfunktionelle Organosilane für das erfindungsgemäße Verfahren sind lineare, verzweigte oder cyclische monomere Organosilane, die über mindestens zwei Siliciumatome mit hydrolysierbaren und/oder kondensationsvernetzenden

30



WO 02/059225

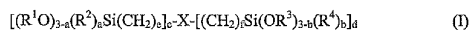
PCT/EP02/00362

- 4 -

Gruppen verfügen, wobei die Siliciumatome jeweils über mindestens ein Kohlenstoffatom über eine verknüpfende Baueinheit verbunden sind.

Bevorzugte polyfunktionelle Organosilane haben die allgemeine Formel (I),

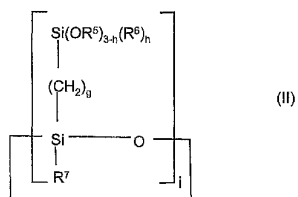
5



in welcher

- 10  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander ein  $C_1$ - $C_8$ -Alkylreste oder Phenylreste sind, wobei  $R^1$  und  $R^3$  auch gleich H sein können,  
 a, b unabhängig voneinander 0,1 oder 2 sowie  
 c, d bzw. e, f unabhängig voneinander größer oder gleich 1 sind, und  
 X die verbrückende Baueinheit, ein lineares, verzweigtes oder  
 15 cyclisches Siloxan, Carbosilan oder Carbosiloxan ist.

Besonders bevorzugt werden cyclische Carbosiloxane der allgemeinen Formel (II) eingesetzt, in welcher



20

- $R^5, R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_4$ -Alkylreste sind, wobei  $R^5$  auch gleich H sein kann,  
 h gleich 0,1 oder 2 ist, sowie  
 25 g eine ganze Zahl von 1 bis 4, und

WO 02/059225

PCT/EP02/00362

- 5 -

i eine ganze Zahl von 3 bis 10 ist.

Beispielhaft seien als cyclische Carbosiloxane Verbindungen der Formeln (IIIa) bis (IIIe) genannt, worin R<sup>8</sup> für Methyl oder Ethyl steht:

5

(IIIa) *cyclo*-{OSi[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]}<sub>4</sub>

(IIIb) *cyclo*-{OSi[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OR<sup>8</sup>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]}<sub>4</sub>

(IIIc) *cyclo*-{OSi[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)]}<sub>4</sub>

(IIId) *cyclo*-{OSi[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OR<sup>8</sup>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)]}<sub>4</sub>

10

(IIIe) *cyclo*-{OSi[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OR<sup>8</sup>)<sub>3</sub>]}<sub>4</sub>.

Die in der WO 98/52992 offenbarten Oligomere der genannten cyclischen Carbosiloxane können selbstverständlich ebenso im erfindungsgemäßen Verfahren als polyfunktionelle Organosilane eingesetzt werden. Es ist ebenfalls möglich, Mischungen verschiedener cyclischer monomerer oder auch oligomerer Carbosiloxane einzusetzen.

15

Wässrige Kieselsole, die für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind, bestehen im wesentlichen aus einer Dispersion amorpher, überwiegend SiO<sub>2</sub> enthaltender Nanopartikel mit einer mittleren Primärteilchengröße von bevorzugt 5 bis 500 nm, welche darüber hinaus größtenteils als Einzelteilchen vorliegen. Zur Herstellung transparenter Beschichtungen sind mittlere Primärteilchengrößen von 5 bis 100 nm besonders bevorzugt. Die wässrigen Kieselsole können sauer oder basisch stabilisiert sein. Durch Zugabe von Säuren oder Basen kann der pH-Wert der Kieselsole gegebenenfalls angepasst werden.

20

25

Um den Wassergehalt in den erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kondensaten möglichst niedrig zu halten, kann die Konzentration der eingesetzten wässrigen Kieselsole durch Abdestillieren bei Normaldruck und erhöhter Temperatur oder bei vermindertem Druck und gegebenenfalls erhöhter Temperatur erhöht werden. Bevor-

30

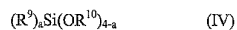
WO 02/059225

PCT/EP02/00362

- 6 -

zugt beträgt daher der Gehalt an SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in den wässrigen Kieselolen 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%.

Geeignete Siliciumalkoxide, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit dem wässrigen Kieselol zur Reaktion gebracht werden können sind bevorzugt solche der allgemeinen Formel (IV),



in welcher

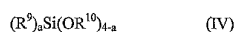
10

a 0, 1, 2 oder 3 ist,

R<sup>9</sup> für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest steht, und

R<sup>10</sup> ein C<sub>1</sub> bis C<sub>3</sub>-Alkylrest ist.

15 Besonders bevorzugt sind Siliciumalkoxide der Formel (IV), in welcher



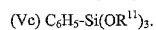
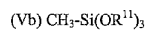
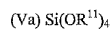
a 0 oder 1 ist,

20 R<sup>9</sup> für einen Methylrest steht, und

R<sup>10</sup> ein Methyl- oder Ethylrest ist.

Beispielhaft seien folgende Siliciumalkoxide der Formeln (Va) bis (Vc) genannt, wobei R<sup>11</sup> ein Methyl- oder Ethylrest ist:

25



30 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im ersten Schritt (A1/B1) das Siliciumalkoxid zunächst in einem geeigneten Lösungs-

WO 02/059225

PCT/EP02/00362

- 7 -

mittel z.B. Alkohol gelöst, dann wird unter Rühren das wässrige Kieselöl zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung solange gerührt, bis sie homogen ist, d.h. keine Emulsion mehr vorliegt oder Niederschlag sichtbar ist. Im zweiten Schritt wird schließlich das polyfunktionelle Organosilan zugegeben, welches gegebenenfalls zuvor in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden kann.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Zusammensetzung von Sol-Gel-Kondensaten aus polyfunktionellen Organosilanen, Metallalkoxiden und SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln über einen weiten Bereich variiert werden. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kondensate folgende theoretische Zusammensetzung auf, wobei zur Berechnung von vollständiger Hydrolyse und Kondensation ausgegangen wird:

10 bis 90 Gew.-% polyfunktionelles Organosilan,  
90 bis 10 Gew.-% Hydrolyseprodukt des/der Metallalkoxid(e) und SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel, wobei die Hydrolyseprodukte des/der Metallalkoxid(e) und SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel im Gew.-Verhältnis 10:1 bis 1:10 eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kondensate folgende Zusammensetzung auf:

15 bis 60 Gew.-% polyfunktionelles Organosilan,  
85 bis 40 Gew.-% Hydrolyseprodukt des/der Metallalkoxid(e) und SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel, wobei diese im Gew.-Verhältnis 8:1 bis 1:5 eingesetzt werden.

Um ein zu rasches Gelieren der Sol-Gel-Kondensate zu verhindern, wird durch Zugabe eines organischen Lösungsmittels der Feststoffgehalt auf 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt auf 15 bis 45 Gew.-%, eingestellt. Die Zugabe des Lösungsmittels, welches mit Wasser zumindest teilweise mischbar sein sollte, erfolgt vorzugsweise vor oder während der erfindungsgemäßen Herstellung des Sol-Gel-Kondensats. Der

WO 02/059225

PCT/EP02/00362

- 8 -

resultierende Feststoffgehalt des Sol-Gel-Kondensats kann zuvor errechnet werden aus den Gew.-Anteilen der einzelnen Komponenten unter Berücksichtigung des Gewichtsverlusts des polyfunktionellen Organosilans und des Metallalkoxids durch Hydrolyse und Kondensation (der theoretische Gewichtsverlust von  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  beträgt z.B. 72 Gew.-%).

Die Zugabe von organischen Lösungsmitteln ist darüber hinaus für die Herstellung von homogenen Beschichtungen aus den erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kondensaten von Vorteil. Insbesondere bei Sol-Gel-Kondensaten mit einem hohen Gehalt an wässrigem Kieselöl wird durch die Zugabe von organischen Lösungsmitteln verhindert, dass Entmischung in der sich bildenden (anorganischen) Beschichtung auftritt. Dabei ist die Zugabe von solchen organischen Lösungsmitteln besonders vorteilhaft, die mit Wasser zumindest teilweise mischbar sind und einen Siedepunkt von mindestens 80°C aufweisen. Besonders bevorzugt bilden diese Lösungsmittel mit Wasser azeotrope Gemische, wodurch die Sol-Gel-Kondensate durch Abdestillieren bei Normaldruck und erhöhter Temperatur oder im Vakuum bei gegebenenfalls erhöhter Temperatur durch azeotrope Destillation von überschüssigem Wasser befreit werden können. Neben der Entfernung von Wasser mittels azeotroper Destillation kann durch Entfernung leichtflüchtiger Lösungsmittel das Sol-Gel-Kondensat auf diese Weise umgelöst werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus einem oder mehreren polyfunktionellen Organosilanen hergestellten Sol-Gel-Kondensate, eignen sich insbesondere zur Beschichtung von anorganischen oder organischen Substraten. Nach Applikation, die nach allen gängigen Techniken erfolgen kann (z.B. Streichen, Sprühen, Rollen, Schleudern, Tauchen), werden die flüchtigen Bestandteile bei -10°C bis 200°C verdampft und das Sol-Gel-Kondensat auf der Oberfläche ausgehärtet. Auf Metallen, Keramiken, Glas, Holz und Kunststoffen können so anorganische Beschichtungen hoher Witterungsstabilität, Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit erhalten werden. Insbesondere Substrate, die bereits eine organische Beschichtung wie z.B. eine Polyurethanschicht aufweisen, können mit den erfindungsgemäß hergestellten

WO 02/059225

PCT/EP02/00362

- 9 -

Sol-Gel-Kondensaten beschichtet werden. Aufgrund der in den Sol-Gel-Kondensaten enthaltenen Nanopartikeln sind die mit den erfindungsgemäß erhaltenen Sol-Gel-Kondensaten hergestellten Beschichtungen sehr beständig gegenüber Rissbildung aufgrund von Feuchtigkeit und/oder Temperaturschwankungen. Das kann mit anderen anorganischen Klarlacken auf feuchtigkeitsabsorbierenden Untergründen wie z.B. Polyurethanlacken nicht erreicht werden, da es dort zu Rissbildung durch Quellung kommt. Die erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kondensate können beispielsweise zur Beschichtung von Fahrzeugen eingesetzt werden, die dann gegenüber Verkratzungen (z.B. durch Reinigung in einer Waschstraße) deutlich unempfindlicher sind.

Die erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kondensate können darüber hinaus zur anorganischen Modifizierung von organischen Polymeren eingesetzt werden, die dann beispielsweise als Formteile oder Beschichtungen Verwendung finden. Bevorzugt seien organische Polymere oder Polymermischungen auf Basis von Polyacrylaten, Polyester, Polyisocyanaten, Polyurethanen und Epoxiden genannt, die zur Herstellung von Beschichtungen eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Sol-Gel-Kondensat kann beispielsweise entweder direkt mit den organischen Polymeren gemischt werden oder aber das aus der Reaktion eines wässrigen Kiesel sols mit einem Siliciumalkoxid erhaltene Kondensat (A1 bzw. B1) wird zunächst mit den organischen Polymeren gemischt und erst anschließend erfindungsgemäß mit einem polyfunktionellen Organosilan umgesetzt.

Bevorzugt wird das Kondensat A1 bzw. B1 mit den organischen Polymeren gemischt und erst anschließend mit einem polyfunktionellen Organosilan umgesetzt.

Der Anteil der organischen Polymere in der ausgehärteten Beschichtung oder in den Formteilen liegt bevorzugt zwischen 10 und 90 %, besonders bevorzugt zwischen 30 und 70 %.

WO 02/059225

PCT/EP02/00362

- 10 -

AusführungsbeispieleBemerkungen

5 Das eingesetzte D4-Diethoxid-Oligomer, ein Kondensationsprodukt von monome-  
rem  $\text{cyclo-}\{\text{OSi}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{CH}_3)]\}_4$ , wurde wie in der WO 98/52992 beschrie-  
ben hergestellt,  $\text{cyclo-}\{\text{OSi}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]\}_4$  wurde entsprechend der Lehre  
von US-A 5 880 305 hergestellt. Die eingesetzten wässrigen Kieselsole waren  
Levasil® 200/30 und 200S/30 der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland. Bei Levasil®  
10 200/30 handelt es sich um eine anionisch stabilisierte Dispersion von amorphen  
 $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln (30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  in der Lieferform), wobei die mittlere Teil-  
chengröße 15 nm und die BET-Oberfläche  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt. Vor Verwendung wurde  
der pH-Wert von Levasil® 200/30 durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure von 9  
auf 2 eingestellt. Levasil® 200S/30 ist eine entsprechende, mit Aluminiumsalzen  
15 kationisch stabilisierte Dispersion. Vor Verwendung wurde der pH-Wert von Leva-  
sil® 200S/30 durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure von 3,8 auf 2 eingestellt.  
Die Herstellung der wässrigen Kieselsole mit höherem Feststoffgehalt erfolgte durch  
Abkondensieren von Wasser im Vakuum (Rotationsverdampfer). Hierdurch konnten  
Feststoffgehalte von 45 bis 55 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  eingestellt werden, ohne dass das wäss-  
20 rige Kieselgel gelierte. Tetraethylorthosilikat (= TEOS), sowie 1-Methoxy-2-  
propanol, 1-Butanol und 2-Butanol (alle Fa. Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung  
eingesetzt.

Desmophen A665 BA/X ist ein für Polyurethanbeschichtungen eingesetztes Polyol  
25 auf Polyacrylatbasis der Fa. Bayer AG, Leverkusen, Deutschland.

Die Bestimmung des Feststoffgehaltes erfolgte durch Eindampfen von einem g der  
Probe in einer Kristallisierschale ( $\varnothing=7,5 \text{ cm}$ ) bei  $130^\circ\text{C}$  (1h) im Umluftofen. Die  
Prüfung der Feuchtebeständigkeit der aus den Sol-Gel-Kondensaten hergestellten  
30 anorganischen Lacke erfolgte durch Applikation auf eine Testplatte, die einen in der  
Automobillackierung typischen Schichtaufbau (= Automobilblech) aufwies, und

WO 02/059225

PCT/EP02/00362

- 11 -

Auslagerung der Testplatte in dest. Wasser bei 50°C. Beurteilt wurde die Rissbildung (visuell). Die Bestimmung der Bleistifthärte erfolgte wie in ASTM D 3363-92a angegeben. Die Prüfung der mit den Sol-Gel-Kondensaten modifizierten organischen Polymere erfolgte durch Applikation auf eine Testplatte, die einen in der Automobil-  
5 lackierung typischen Schichtaufbau aufweist, wobei jedoch anstatt des Decklackes (Klarlack) das anorganisch modifizierte Polymer aufgebracht wurde.



WO 02/059225

PCT/EP02/00362

- 12 -

**Beispiel 1**

Herstellung eines Sol-Gel-Kondensats mit 4,5 Gew.-% SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

- 5 a) Unter Rühren wurden zu 204,2 g TEOS und 50 g Ethanol 17,5 g 0,1 N wässrige p-Toluolsulfonsäurelösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt; dann wurden 25 g Levasil® 200 (pH=2, 30 Gew.-% SiO<sub>2</sub>) verdünnt mit 8 ml Ethanol zugetropft und weitere 2 h gerührt. Der Feststoffgehalt des so erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats betrug 29,8 Gew.-%.
- 10
- b) Unter Rühren wurden zu 100 g des nach a) erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats 50 g D4-Diethoxid-Oligomer und 8 g 0,1 N wässrige p-Toluolsulfonsäurelösung gegeben. Danach wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt.
- 15 Es wurde ein homogenes, schwach opakes Sol-Gel-Kondensat erhalten, welches (berechnet auf den Feststoff) 4,5 Gew.-% SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln aus dem eingesetzten Levasil® 200 enthielt.

**Beispiel 2**

20

Herstellung anorganischer Beschichtungen aus dem Sol-Gel-Kondensat aus Beispiel 1 und Prüfung der Feuchtebeständigkeit

- 25 Mittels Sprühen wurde das nach Beispiel 1 erhaltene Sol-Gel-Kondensat auf ein Automobilblech appliziert und nach 10 min Liegenlassen bei Raumtemperatur schließlich 10 min bei 80°C und 30 min bei 130°C ausgehärtet (Trockenschichtdicke ca. 3 µm). Nach dem Abkühlen wurde die Testplatte 7 Tage bei 50°C in dest. Wasser gelagert. Es traten keine Risse in der transparenten, anorganischen Deckschicht auf.

**Beispiel 3**

Herstellung eines Sol-Gel-Kondensats mit 24,8 Gew.-% SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

- 5 a) Innerhalb von 2 h wurden unter kräftigem Rühren zu einer Mischung aus  
74,3 g Levasil® 200 (pH=2; 50,2 Gew.-% SiO<sub>2</sub>) und 100 g 1-Methoxy-2-pro-  
panol 106,5 g TEOS zugetropft. Dabei stieg die Temperatur der Reaktions-  
mischung auf 35°C. Nach Ende der Zugabe wurde noch 90 min gerührt. Der  
10 Feststoffgehalt des so erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats betrug  
28,2 Gew.-%.
- b) Unter Rühren wurden zu 5 g des nach a) erhaltenen TEOS-Levasil-Konden-  
sats 3,7 g 1-Butanol und 2,2 g D4-Diethoxid-Oligomer gegeben. Danach  
wurde noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von  
15 4 Tropfen einer 1 N wässrigen p-Toluolsulfonsäurelösung und weiteren  
60 min Rühren wurde schließlich ein homogenes, schwach opakes Sol-Gel-  
Kondensat erhalten, welches (berechnet auf den Feststoff) 24,8 Gew.-% SiO<sub>2</sub>-  
Nanopartikeln aus dem eingesetzten Levasil® 200 enthielt.

20 **Beispiel 4**

Herstellung anorganischer Beschichtungen aus dem Sol-Gel-Kondensat aus Beispiel  
3 und Prüfung der Bleistiftihärte

- 25 Mittels Rakeln (Spaltbreite 120 µm) wurde das Sol-Gel-Kondensat aus Beispiel b)  
auf eine Glasplatte appliziert und danach 10 min bei Raumtemperatur und 1 h bei  
130°C ausgehärtet. Es wurde ein homogener, hochtransparenter anorganischer Lack  
erhalten, der eine Bleistiftihärte von 5 H aufwies.

**Beispiel 5**

Herstellung eines Sol-Gel-Kondensats analog Beispiel 3 unter Verwendung von 1-Pentanol, sowie Herstellung und Prüfung einer anorganischen Beschichtung

5

Wie Beispiel 3 beschrieben, wurde ein Sol-Gel-Kondensat hergestellt, bei welchem jedoch anstelle von 1-Butanol als Lösungsmittel 1-Pentanol eingesetzt wurde. Nach Applikation und Aushärtung wie in Beispiel 4 beschrieben, wurde ein homogener, hochtransparenter anorganischer Lack erhalten, der eine Bleistift Härte von 4 H aufwies.

10

**Beispiel 6**

Herstellung eines Sol-Gel-Kondensats mit 26,8 Gew.-% SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

15

a) Innerhalb von 1 h wurden unter kräftigem Rühren zu einer Mischung aus 77,7 g Levasil® 200 (pH=2; 48,0 Gew.-% SiO<sub>2</sub>) und 100 g 1-Methoxy-2-propanol 79,9 g TEOS zugetropft. Dabei stieg die Temperatur der Reaktionsmischung auf 32°C. Nach Ende der Zugabe wurde noch solange gerührt, bis die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war (ca. 1 h). Der Feststoffgehalt des so erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats betrug 25,8 Gew.-%.

20

b) Unter Rühren wurden zu 3,5 g des nach a) erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats 2,5 g 1-Pentanol und 1,6 g D4-Diethoxid-Oligomer gegeben. Nach der Zugabe von 4 Tr. einer 1 N wässrigen p-Toluolsulfonsäurelösung und weiteren 60 min Rühren wurde schließlich ein homogenes, schwach opakes Sol-Gel-Kondensat erhalten, welches (berechnet auf den Feststoff) 26,8 Gew.-% SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln aus dem eingesetzten Levasil® 200 enthielt.

25

30

**Beispiel 7**

Herstellung eines Sol-Gel-Kondensats mit 30,1 Gew.-% SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

- 5 a) Innerhalb von 1 h wurden unter kräftigem Rühren zu einer Mischung aus  
70,7 g Levasil® 200 (pH=2; 52,7 Gew.-% SiO<sub>2</sub>) und 100 g 1-Methoxy-2-pro-  
panol 59,9 g TEOS zugetropft. Dabei stieg die Temperatur der Reaktions-  
mischung auf 33°C. Nach Ende der Zugabe wurde noch solange geführt, bis  
10 die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war (ca. 1 h). Der  
Feststoffgehalt des so erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats betrug  
26,5 Gew.-%.
- b) Unter Rühren wurden zu 5 g des nach a) erhaltenen TEOS-Levasil-Konden-  
sats 3,7 g 1-Pentanol und 2,2 g D4-Diethoxid-Oligomer gegeben. Nach der  
15 Zugabe von 4 Tr. einer 1 N wässrigen p-Toluolsulfonsäurelösung und weite-  
ren 60 min Rühren wurde schließlich ein homogenes, schwach opakes Sol-  
Gel-Kondensat erhalten, welches (berechnet auf den Feststoff) 30,1 Gew.-%  
SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln aus dem eingesetzten Levasil® enthielt.

20 **Beispiel 8**

Herstellung eines Sol-Gel-Kondensats mit 32,4 Gew.-% SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

- 25 a) Innerhalb von 1 h wurden unter kräftigem Rühren zu einer Mischung aus  
77,7 g Levasil® 200 (pH=2; 52,7 Gew.-% SiO<sub>2</sub>) und 100 g 1-Methoxy-2-pro-  
panol 44,9 g TEOS zugetropft. Dabei stieg die Temperatur der Reaktions-  
mischung auf 31°C. Nach Ende der Zugabe wurde noch solange geführt, bis  
die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war (ca. 1 h). Der  
Feststoffgehalt des so erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats betrug  
30 24,6 Gew.-%.

WO 02/059225

PCT/EP02/00362

- 16 -

- b) Unter Rühren wurden zu 5 g des nach a) erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats 3,7 g 1-Pentanol und 2,2 g D4-Diethoxid-Oligomer gegeben. Nach der Zugabe von 4 Tr. einer 1 N wässrigen p-Toluolsulfonsäurelösung und weiteren 60 min Rühren wurde schließlich ein homogenes, schwach opakes Sol-Gel-Kondensat erhalten, welches (berechnet auf den Feststoff) 32,4 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln aus dem eingesetzten Levasil<sup>®</sup> enthielt.

**Beispiel 9**

- Herstellung eines Sol-Gel-Kondensats mit 25,8 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln, Herstellung einer anorganischen Beschichtung und Prüfung des Dispersionszustandes der  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln (TEM-Aufnahme siehe Abbildung 1):
- a) Innerhalb von ca. 2 h wurden unter Rühren zu einer Mischung aus 74,3 g Levasil<sup>®</sup> 200 (pH=2; 50,2 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ) und 100 g 1-Methoxy-2-propanol 106,5 g TEOS getropft. Die Temperatur stieg dabei auf ca. 35°C. Nach Ende der Zugabe wurde die homogene Reaktionsmischung noch weitere 90 min gerührt.
- b) Danach wurden unter Rühren zu 100 g des nach a) erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats 117 g n-Butanol und 44,3 g D4-Diethoxid-Oligomer zugegeben und 48,9 g flüchtige Bestandteile (überwiegend n-Butanol und Wasser) am Rotationsverdampfer entfernt.
- c) Schließlich wurden zu 10 g des nach b) erhaltenen Sol-Gel-Kondensats unter Rühren noch 0,3 g einer wässrigen p-Toluolsulfonsäurelösung gegeben. Nach 1 h Rühren der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur wurden dann eine Polycarbonatplatte und eine Glasplatte mittels Rakeln (120 µm Spaltbreite) beschichtet. Nach der Aushärtung (10 min bei Raumtemperatur, 60 min bei 130°C im Umluftofen) wurde ein homogener Film hervorragender Transparenz und hoher Härte erhalten (Bleistifthärte 4 H, auf Glas).

Die Beschichtung auf der Polycarbonatplatte wurde mittels TEM untersucht, wobei eine exzellente Verteilung der SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel in der anorganischen Matrix (aus TEOS und D4-Diethoxid-Oligomer) gefunden wurde. Die TEM-Aufnahmen sind zur  
5 Verdeutlichung im Anhang dokumentiert.

#### Beispiel 10

Modifizierung eines organischen Polymers mit einem erfindungsgemäß hergestellten  
10 Sol-Gel-Kondensat, sowie Herstellung und Prüfung einer Beschichtung daraus

- a) Unter Rühren wurden zu 204,2 g TEOS und 50 g Ethanol 17,5 g 0,1 N wässrige p-Toluolsulfonsäurelösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt; dann wurden 25 g Levasil® 200S (pH=2, 30 Gew.-% SiO<sub>2</sub>) verdünnt mit 10 g Ethanol zugetropft, weitere 15 min gerührt  
15 und 200 g 2-Butanol zugegeben. Anschließend wurden bei Normaldruck 243 g Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand durch Zugabe von 1,9 g 2-Butanol auf eine Menge von 265,6 g eingestellt, so dass sich ein theoretischer (berechneter) Festkörpergehalt von 25 % ergab. Anschließend wurde über  
20 eine Druckfiltermutsche (0,6 µm) filtriert. Es wurde ein homogenes, schwach opakes Kondensat erhalten.
- b) 198,5 g des unter a) hergestellten Kondensats wurde mit 109,5 g Desmophen A 665 BA/X gemischt und 15 min gerührt. Man erhielt eine homogene, lager-  
25 stabile Mischung.
- c) 88,0 g der unter b) hergestellten Mischung wurden unter Rühren mit 6,2 g einer 50 %igen *cyclo*-{OSi[(CH<sub>2</sub>)Si(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]}<sub>4</sub> in 2-Butanol und 5,8 g einer 0,1 N wässrigen p-Toluolsulfonsäurelösung versetzt und weitere 2 h  
30 gerührt. Man erhält ein mit einem erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kondensat modifiziertes Polymer.

WO 02/059225

PCT/EP02/00362

- 18 -

- 5 d) Mittels Sprühen wurde das nach c) hergestellte, anorganisch modifizierte Polymer anstelle des herkömmlichen Decklackes (Klarlackes) auf ein Automobilblech appliziert und anschließend 5 min bei Raumtemperatur und 30 min bei 140°C ausgehärtet. Nach dem Abkühlen wurde die Testplatte 7 Tage bei 50°C in dest. Wasser gelagert. Es traten keine Risse in der transparenten Beschichtung auf.

WO 02/059225

PCT/EP02/00362

- 19 -

Patentansprüche

- 1, Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Kondensaten, dadurch gekennzeichnet, dass
- 5 A1.) ein wässriges Kieselzol zunächst mit einem Siliciumalkoxid zur Reaktion gebracht wird und anschließend
- A2.) das aus A1.) erhaltene Kondensat mit einem polyfunktionellen Organosilan umgesetzt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- B1.) ein Siliciumalkoxid in einem Lösungsmittel gelöst und unter Rühren das wässrige Kieselzol zugegeben und anschließend
- 15 B2.) das aus B1.) erhaltene Kondensat mit einem polyfunktionellen Organosilan umgesetzt wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass polyfunktionelle Organosiloxane Verbindungen der allgemeinen Formel (I),
- $$[(R^1O)_{3-a}(R^2)_aSi(CH_3)_e]-X-[(CH_3)_bSi(OR^3)_{3-b}(R^4)_b]_d \quad (I)$$
- 25 in welcher
- $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander ein  $C_1$ - $C_8$ -Alkylreste oder Phenylreste sind,
- a, b unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sowie
- 30 c, d bzw. e, f unabhängig voneinander größer oder gleich 1 sind, und



WO 02/059225

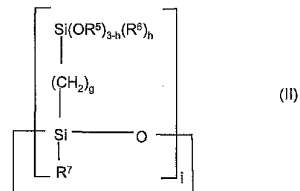
PCT/EP02/00362

- 20 -

X die verbrückende Baueinheit, ein lineares, verzweigtes oder cyclisches Siloxan, Carbosilan oder Carbosiloxan ist,

5 sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass polyfunktionelle Organosiloxane Verbindungen der allgemeinen Formel (II),



10

in welcher

$\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylreste sind,

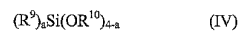
h gleich 0, 1 oder 2 ist, sowie

15 g eine ganze Zahl von 1 bis 4, und

i eine ganze Zahl von 3 bis 10 ist,

sind.

- 20 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Siliciumalkoxide Verbindungen der allgemeinen Formel (IV),



in welcher

25

WO 02/059225

PCT/EP02/00362

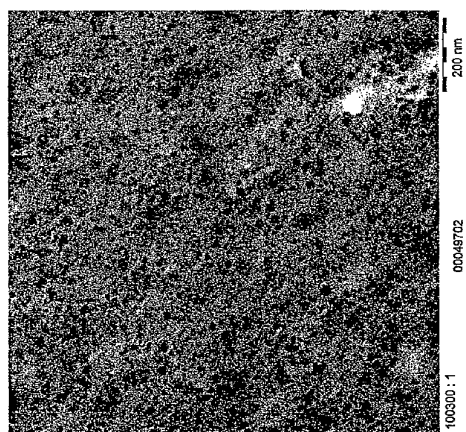
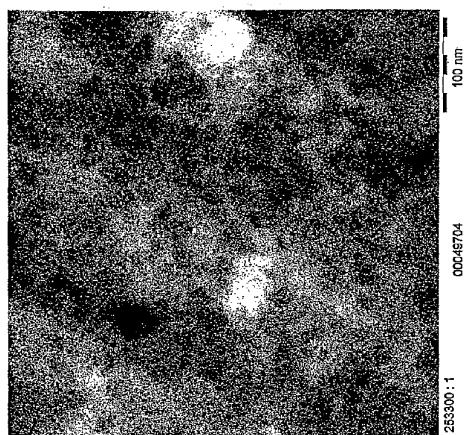
- 21 -

- a 0, 1, 2 oder 3 ist,  
 $R^9$  für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest steht, und  
 $R^{10}$  ein  $C_1$  bis  $C_3$ -Alkylrest ist,
- 5 sind.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Siliciumalkoxide Verbindungen der allgemeinen Formel (IV),
- 10  $(R^9)_aSi(OR^{10})_{4-a}$  (IV)  
 in welcher
- a 0 oder 1 ist,  
 $R^9$  für einen Methylrest steht, und  
 $R^{10}$  ein Methyl- oder Ethylrest ist,
- 15 sind.
7. Sol-Gel-Kondensate erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1.
- 20 8. Verwendung von Sol-Gel-Kondensaten nach Anspruch 7 zur Beschichtung von anorganischen oder organischen Substraten.
9. Verwendung von Sol-Gel-Kondensaten nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Metallen, Keramiken, Glas, Holz, Kunststoffen und mit organischen Beschichtungen versehene Substrate.
- 25 10. Verwendung von Sol-Gel-Kondensaten nach Anspruch 7 zur anorganischen Modifizierung von organischen Polymeren.
- 30

WO 02/059225

1/1

PCT/EP02/00362



Figur.1

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT   |  | International Application No.<br>PCT/EP 02/00362                 |
|---|--|--|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 7 C09D183/04 C09D183/14 C08G83/00   |  |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 C09D C08G C08J  |  |  |
| 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)<br>EPO-Internal, WPI Data, PAJ   |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |  |  |
| Category *  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.  |
| X   | EP 0 967 253 A (BAYER AG)<br>29 December 1999 (1999-12-29)<br>cited in the application<br>claims 1-14<br>page 7, line 20 - line 26<br>page 7 - page 8; example 7           | 1-10   |
| X   | WO 98 52992 A (VOETS RAF ; TAVERNIER SERGE<br>(BE); EICKMANS JOHANNES (DE); MAGER MIC)<br>26 November 1998 (1998-11-26)<br>claims 1-9<br>page 3, line 30 - page 5, line 19 | 1-10   |
| P, X  | WO 02 00767 A (MAGER MICHAEL ; BAYER AG<br>(DE)) 3 January 2002 (2002-01-03)<br>claims 1-10<br>page 13; example 10<br>---  | 1  |
| -/-   |  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.   |  |  |
| * Special categories of cited documents:<br>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>*E* earlier document but published on or after the international filing date<br>*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)<br>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>*I* 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<br>*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<br>*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<br>*S* document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>23 May 2002  |  | Date of mailing of the international search report<br>06/06/2002 |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax. (+31-70) 340-3016  |  | Authorized officer<br>Depijper, R                                |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 02/00362

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                           | Relevant to claim No. |
| A  | US 4 476 281 A (VAUGHN JR HOWARD A)<br>9 October 1984 (1984-10-09)<br>claims 1-12                            | 1                     |
| A  | GB 2 068 010 A (NIPPON SHEET GLASS CO<br>LTD; SUMITOMO CHEMICAL CO)<br>5 August 1981 (1981-08-05)<br>claim 1 | 1                     |

Form PCT/ISAR/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

 International Application No.  
**PCT/EP 02/00362**

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date  |
|---|---|---------------------|--|--|
| EP 0967253                                | A | 29-12-1999          | DE 19828256 A1<br>EP 0967253 A2<br>JP 2000G34443 A<br>NO 993143 A  | 30-12-1999<br>29-12-1999<br>02-02-2000<br>27-12-1999   |
| WO 9852992                                | A | 26-11-1998          | DE 19807634 A1<br>AU 7653598 A<br>AU 7653698 A<br>WO 9853372 A1<br>WO 9852992 A1<br>EP 0981780 A1<br>EP 0981570 A1<br>JP 2002502447 T<br>JP 2001525833 T<br>US 6136939 A   | 26-11-1998<br>11-12-1998<br>11-12-1998<br>26-11-1998<br>26-11-1998<br>01-03-2000<br>01-03-2000<br>22-01-2002<br>11-12-2001<br>24-10-2000   |
| WO 0200767                                | A | 03-01-2002          | DE 10031764 A1<br>WO 0200767 A1  | 10-01-2002<br>03-01-2002   |
| US 4476281                                | A | 09-10-1984          | AR 225025 A1<br>AU 534897 B2<br>AU 5323579 A<br>BR 7907844 A<br>CA 1159991 A1<br>DE 2947823 A1<br>FR 2442878 A1<br>GB 2036053 A , B<br>IT 1126408 B<br>JP 1520164 C<br>JP 55094971 A<br>JP 62055554 B<br>KR 8400215 B1<br>SE 7909827 A<br>US 4309319 A<br>US 4324712 A<br>US 4436851 A<br>US 4486503 A<br>US 4474857 A<br>ZA 7905994 A | 15-02-1982<br>23-02-1984<br>05-06-1980<br>22-07-1980<br>03-01-1984<br>12-06-1980<br>27-06-1980<br>25-06-1980<br>21-05-1986<br>29-09-1989<br>18-07-1980<br>20-11-1987<br>29-02-1984<br>31-05-1980<br>05-01-1982<br>13-04-1982<br>13-03-1984<br>04-12-1984<br>02-10-1984<br>27-05-1981 |
| GB 2068010                                | A | 05-08-1981          | JP 1404745 C<br>JP 56099263 A<br>JP 62009266 B<br>DE 3100555 A1<br>FR 2473413 A1<br>GB 2137648 A , B<br>IT 1209838 B<br>US 4394177 A   | 09-10-1987<br>10-08-1981<br>27-02-1987<br>19-11-1981<br>17-07-1981<br>10-10-1984<br>30-08-1989<br>19-07-1983   |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1999)

| INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT   |  | Internationales Aktenzeichen<br>PCT/EP 02/00362                     |
|---|--|---|
| A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES<br>IPK 7 C09D183/04 C09D183/14 C08G83/00   |  |   |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK   |  |   |
| B. RESEARCHIERTE GEBIETE<br>Recherchierte(r) Mindestprüfstoff(e) (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>IPK 7 C09D C08G C08J   |  |   |
| 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)<br>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.  |
| X   | EP 0 967 253 A (BAYER AG)<br>29. Dezember 1999 (1999-12-29)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Ansprüche 1-14<br>Seite 7, Zeile 20 - Zeile 26<br>Seite 7 -Seite 8; Beispiel 7        | 1-10  |
| X   | WO 98 52992 A (VOETS RAF ;TAVERNIER SERGE<br>(BE); EICKMANS JOHANNES (DE); MAGER MIC)<br>26. November 1998 (1998-11-26)<br>Ansprüche 1-9<br>Seite 3, Zeile 30 -Seite 5, Zeile 19 | 1-10  |
| P,X   | WO 02 00767 A (MAGER MICHAEL ;BAYER AG<br>(DE)) 3. Januar 2002 (2002-01-03)<br>Ansprüche 1-10<br>Seite 13; Beispiel 10   | 1   |
| -/--  |  |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen. <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie   |  |   |
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung bezeugt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eingetragelt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>** Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmerkung nicht schließt, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>**Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsfähiger 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</p> <p>*A* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |  |   |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche<br>23. Mai 2002   |  | Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts<br>06/06/2002 |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Patentaan 2<br>NL - 2200 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 540-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax. (+31-70) 340-3016  |  | Bevollmächtigter Beauftragter<br>Depijper, R                        |

Formblatt PCT/ISA/510 (Blatt 2) (Juli 1992)

| INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT                    |  | Internationales Abdruckzeichen<br>PCT/EP 02/00362 |
|--|--|---|
| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |   |
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile               | Beitr. Anspruch Nr.                               |
| A  | US 4 476 281 A (VAUGHN JR HOWARD A)<br>9. Oktober 1984 (1984-10-09)<br>Ansprüche 1-12                            | 1   |
| A  | GB 2 068 010 A (NIPPON SHEET GLASS CO<br>LTD; SUMITOMO CHEMICAL CO)<br>5. August 1981 (1981-08-05)<br>Anspruch 1 | 1   |

Formblatt PCT/ISA210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Akkordzeichen

PCT/EP 02/00362

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentsdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0967253 A  | 29-12-1999                    | DE 19828256 A1                    | 30-12-1999                    |
|   |                               | EP 0967253 A2                     | 29-12-1999                    |
|   |                               | JP 2000034443 A                   | 02-02-2000                    |
|   |                               | NO 993143 A                       | 27-12-1999                    |
| WO 9852992 A  | 26-11-1998                    | DE 19807634 A1                    | 26-11-1998                    |
|   |                               | AU 7653598 A                      | 11-12-1998                    |
|   |                               | AU 7653698 A                      | 11-12-1998                    |
|   |                               | WO 9853372 A1                     | 26-11-1998                    |
|   |                               | WO 9852992 A1                     | 26-11-1998                    |
|   |                               | EP 0981780 A1                     | 01-03-2000                    |
|   |                               | EP 0981570 A1                     | 01-03-2000                    |
|   |                               | JP 2002502447 T                   | 22-01-2002                    |
|   |                               | JP 2001525833 T                   | 11-12-2001                    |
|   |                               | US 6136939 A                      | 24-10-2000                    |
| WO 0200767 A  | 03-01-2002                    | DE 10031764 A1                    | 10-01-2002                    |
|   |                               | WO 0200767 A1                     | 03-01-2002                    |
| US 4476281 A  | 09-10-1984                    | AR 225025 A1                      | 15-02-1982                    |
|   |                               | AU 534897 B2                      | 23-02-1984                    |
|   |                               | AU 5323579 A                      | 05-06-1980                    |
|   |                               | BR 7907844 A                      | 22-07-1980                    |
|   |                               | CA 1159991 A1                     | 03-01-1984                    |
|   |                               | DE 2947823 A1                     | 12-06-1980                    |
|   |                               | FR 2442878 A1                     | 27-06-1980                    |
|   |                               | GB 2036053 A ,B                   | 25-06-1980                    |
|   |                               | IT 1126408 B                      | 21-05-1986                    |
|   |                               | JP 1520164 C                      | 29-09-1989                    |
|   |                               | JP 55094971 A                     | 18-07-1980                    |
|   |                               | JP 62055554 B                     | 20-11-1987                    |
|   |                               | KR 8400215 B1                     | 29-02-1984                    |
|   |                               | SE 7909827 A                      | 31-05-1980                    |
|   |                               | US 4309319 A                      | 05-01-1982                    |
|   |                               | US 4324712 A                      | 13-04-1982                    |
|   |                               | US 4436851 A                      | 13-03-1984                    |
|   |                               | US 4486503 A                      | 04-12-1984                    |
|   |                               | US 4474857 A                      | 02-10-1984                    |
|   |                               | ZA 7905994 A                      | 27-05-1981                    |
| GB 2068010 A  | 05-08-1981                    | JP 1404745 C                      | 09-10-1987                    |
|   |                               | JP 56099263 A                     | 10-08-1981                    |
|   |                               | JP 62009266 B                     | 27-02-1987                    |
|   |                               | DE 3100555 A1                     | 19-11-1981                    |
|   |                               | FR 2473413 A1                     | 17-07-1981                    |
|   |                               | GB 2137648 A ,B                   | 10-10-1984                    |
|   |                               | IT 1209838 B                      | 30-08-1989                    |
|   |                               | US 4394177 A                      | 19-07-1983                    |

Formblatt PCT/ISA210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1995)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),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,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ミヒャエル・マガー  
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、フランツ - マルク - シュトラーセ 5 4 番

(72)発明者 マルクス・メヒテル  
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 4 6 7 ベルギッシュ・グラートバッハ、アム・フォレント 9 アー番

(72)発明者 ハラルト・クラウス  
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 9 レーフエルクーゼン、デヒヤント - クライ - シュトラーセ 2 2 番

(72)発明者 ヌスレット・ユヴァ  
ドイツ連邦共和国デー - 4 2 9 2 9 ヴェルメルスキルヒェン、フォルストリング 1 9 番

F ターム(参考) 4J038 DL021 DL031 DL161 HA446 LA02 NA11 PC02 PC03 PC08 PC10  
4J246 AA03 AA11 AA18 AB05 BA21X BA210 BA22X BA220 BA31 BB02X  
BB020 BB021 BB022 BB14X BB140 BB141 CA12X CA120 CA128 CA23E  
CA230 CA238 CA24E CA24X CA240 CA248 CA390 CA398 FA131 FA441  
FA611 FA661 FB081 GB04 GB22 GB27 HA23 HA25 HA26