



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 101/00, 83/04, C08K 3/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/38251</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. September 1998 (03.09.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00775</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Februar 1998 (12.02.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 07 390.5 25. Februar 1997 (25.02.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAGER, Michael [DE/DE]; Grunewaldstrasse 12, D-51375 Leverkusen (DE). KRAUS, Harald [DE/DE]; Freudenthaler Weg 25, D-51375 Leverkusen (DE). PUPPE, Lothar [DE/DE]; Am Weiher 10a, D-51399 Burscheid (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS</p> <p>(54) Bezeichnung: ORGANISCH-ANORGANISCHE HYBRIDMATERIALIEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The present invention relates to mixtures containing organic polymers, inorganic particles and inorganic-organic binding agents, organic-inorganic hybrid materials which can be produced from said mixtures. The invention further relates to the use of said hybrid materials.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen enthaltend organische Polymere, anorganische Partikeln und anorganisch-organische Bindemittel, organisch-anorganische Hybridmaterialien, die sich aus diesen Mischungen herstellen lassen und die Verwendung dieser Hybridmaterialien.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Organisch-anorganische Hybridmaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen zur Herstellung organisch-anorganischer Hybridmaterialien und deren Verwendung.

5

Durch die Synthese organisch-anorganischer Hybridmaterialien versucht man, typische Eigenschaften anorganischer und organischer Stoffe in einem Material zu kombinieren. So zeichnen sich Gläser und Keramiken bekanntermaßen durch Härte und Sprödigkeit aus, währenddessen organische Polymere elastisch aber gleichzeitig auch wesentlich weicher als die vorgenannten Stoffe sind. Mittlerweile sind vielerlei organisch-anorganische Hybridmaterialien bekannt, die deutlich härter als organische Polymere sind und dennoch nicht die Sprödigkeit von rein anorganischen Materialien aufweisen.

10

Je nach Art und Weise der Wechselwirkung zwischen anorganischer und organischer Komponente klassifiziert man Hybridmaterialien in verschiedene Typen. Eine Übersicht hierzu findet sich in J. Mater. Chem. 6 (1996) 511.

15

Eine Klasse von Hybridmaterialien wird dadurch erhalten, daß man eine homogene Mischung eines organischen Polymers mit Metallalkoxiden, z.B. $\text{Si}(\text{OEt})_4$ oder auch $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OEt})_3$, mit Wasser zur Reaktion bringt. Nach Hydrolyse und Kondensation der Alkoxide erhält man ein anorganisches Netzwerk, das vom organischen Polymer durchdrungen wird („interpenetrating network“). Eine kovalente chemische Anbindung des Polymers an die anorganische Phase liegt nicht vor. Beispiele für solche Hybridmaterialien finden sich in US-PS 5,346,939 und WO 93/01226.

20

25

Nach Poly. Mater. Sci. Eng. 74 (1996) 65 ist die Verträglichkeit der anorganischen Phase mit stark polaren Polymeren wie Polyamiden, Polyimiden, Polyamidimiden oder Polycarbonaten besonders gut. Bei weniger polaren Polymeren, z.B. den technisch außerordentlich wichtigen Polyvinylchloriden oder Polymethylmethacrylaten, erhält man hingegen oft Phasentrennung, d.h. heterogene, trübe Materialien. Zur Verbesserung der Verträglichkeit wird in solchen Systemen der Zusatz von Polyoxazolin vorgeschlagen.

30

Eine weitere Klasse von Hybridmaterialien wird in analoger Weise hergestellt, jedoch enthält das eingesetzte organische Polymer reaktive Gruppen, z.B. $-\text{Si}(\text{OEt})_3$, die für eine kovalente chemische Anbindung an das anorganische Netzwerk sorgen. Beispiele hierfür
5 finden sich in ACS Symp. Ser. 585 (1995) 125, Adv. Mater. 6 (1994) 372 und Mater. Lett. 13 (1992) 261.

In WO 93/01226 sind „polymere Komposite“ beschrieben, die aus einem organischen und einem anorganischen, glasartigen Polymer bestehen. Als Charakteristikum dieser Materialien wird angegeben, daß das organische Polymer nicht extrahiert werden kann und kein
10 Glas- oder Schmelzpunkt beobachtet wird.

Aus US-PS 5,346,939 sind Mischungen bestehend aus unreaktiven, thermoplastischen Polymeren mit flüssigen, organometallischen Verbindungen bekannt. In Gegenwart von
15 Wasser werden daraus Komposit-Materialien erhalten, in welchen keine Vermischung auf molekularer Ebene vorliegt, sondern die organische und anorganische Phase separiert sind. Solche Komposit-Materialien sind trübe oder weiß und eignen sich daher nicht für Anwendungen, für die hochtransparente Materialien benötigt werden, beispielsweise Deck-
20 lacke.

Es bestand daher die Aufgabe, transparente Mischungen auf Basis organischer Polymere bereitzustellen, die zur Beschichtung von Oberflächen einsetzbar sind und die vor allem eine gute Haftung, Beständigkeit und Verschleiß- und Kratzfestigkeit sowie eine hohe
25 Transparenz aufweisen. Dies wird durch die erfindungsgemäßen Mischungen ermöglicht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher transparente Mischungen, enthaltend:

- A) mindestens ein organisches Polymer,
- B) anorganische Partikel mit einem Primärteilchendurchmesser von 1 bis 100 nm,
- 30 C) mindestens ein anorganisch-organisches Bindemittel auf Basis von polyfunktio-
nellen Organosilanen, die mindestens 2 Siliciumatome mit jeweils 1 bis 3 Alkoxy-
oder Hydroxygruppen enthalten, wobei die Siliciumatome mit jeweils mindestens

einer SiC-Bindung an eine die Siliciumatome verknüpfende Baueinheit gebunden sind, und

D) mindestens ein Lösemittel.

5 Organische Polymere A) im Sinne der Erfindung können den Bestandteilen B) und C) gegenüber reaktive oder auch unreaktive Polymere sein.

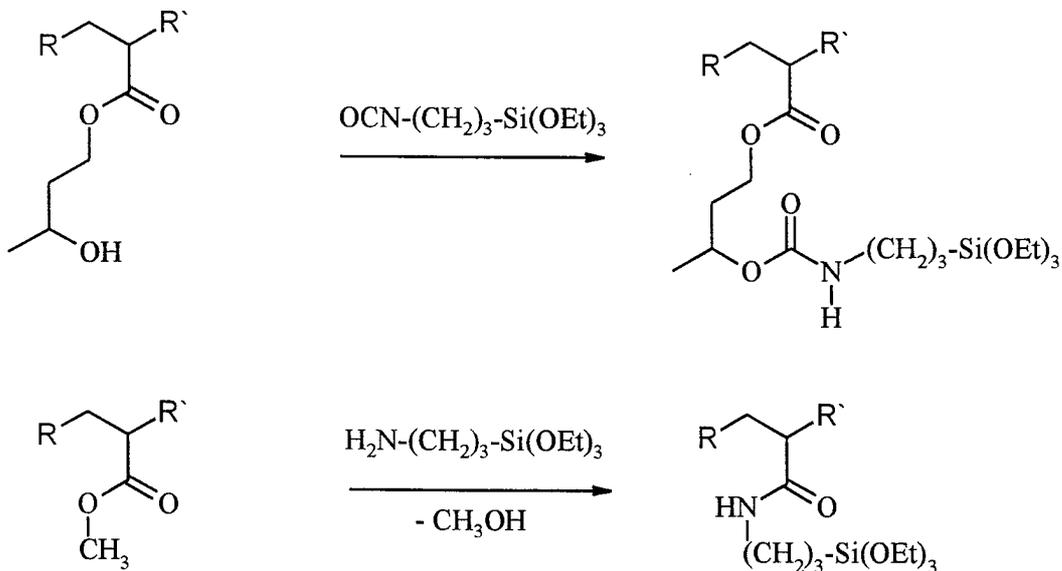
Unreaktive organische Polymere bilden dabei keine stabilen kovalenten Bindungen mit den anorganischen Partikeln oder dem anorganisch-organischen Bindemittel. Die Bildung von
10 Si-O-C-Bindungen durch Reaktion von OH-Gruppen des Polymers mit Alkoxygruppen, z.B. des organisch-anorganischen Bindemittels, wird im Sinne der Erfindung nicht als stabile kovalente Bindung angesehen, da diese mit Wasser unter milden Bedingungen wieder gespalten werden kann. Im wesentlichen wird eine „Anbindung“ des organischen Polymers an die anorganischen Komponenten B) und C) auf schwachen Wechselwirkungen, z.B. Wasserstoff-Brückenbindungen, beruhen.
15

Reaktive organische Polymere im Sinne der Erfindung enthalten Gruppen, die stabile kovalente Bindungen, im wesentlichen Si-O-Si- oder auch Si-O-Al-Bindungen, mit den anorganischen Bestandteilen B) und C) eingehen. Organische Polymere mit entsprechenden reaktiven Gruppen können durch (Co-)Polymerisation hergestellt werden, wie in ACS
20 Symp. Ser. 585 (1995) 125, Adv. Mater. 6 (1994) 372 und Mater. Lett. 13 (1992) 261 beschrieben, oder durch Funktionalisierung eines unreaktiven Polymeren. Hierzu sind insbesondere solche Substanzen geeignet, die eine hohe Reaktivität gegenüber dem organischen Polymer aufweisen und gleichzeitig auch leicht an die anorganische Matrix ange-
25 bunden werden können. Als Beispiele seien bifunktionelle Organosilane genannt, die als „Coupling Agents“, z.B. zur Einbettung von Glasfasern in Polymere, bereits eine weite Verbreitung finden. Im Einzelnen seien beispielhaft folgende Organosilane genannt, wobei R = alkyl, aryl, bevorzugt methyl oder ethyl sein kann:

- 30 a) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$
b) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{HN}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$
c) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{HN}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_2(\text{CH}_3)$

- d) $C_6H_5-HN-(CH_2)_3Si(OR)_3$
 e) $H_2N-(CH_2)_2-HN-(CH_2)_2-HN-(CH_2)_3Si(OR)_3$
 f) $OCN-(CH_2)_3Si(OR)_3$
 g) $HS-(CH_2)_3Si(OR)_3$
 5 h) $H_2COCH-CH_2-O-(CH_2)_3Si(OR)_3$
 i) $H_2C=C(CH_3)-COO-(CH_2)_3Si(OR)_3$
 j) $H_2C=CH-Si(OR)_3$

Die genannten bifunktionellen Organosilane können z.B. in der im folgenden schematisch
 10 dargestellten Art und Weise mit organischen Polymeren zur Reaktion gebracht werden:



R, R' = Reste einer beliebigen Polymerkette

Es ist aber auch möglich, zunächst die anorganischen Komponenten B) und/oder C), gege-
 benenfalls mit den bifunktionellen Organosilanen, reagieren zu lassen, im wesentlichen
 15 unter Bildung von Si-O-Si-Bindungen, und danach erst die Reaktion mit dem organischen
 Polymeren durchzuführen.

Als Beispiele für organische Polymere A) seien Polyimide, Polycarbonate, Polyester, Poly-
 amide, Polyketone, Polyether, Polystyrole, Polyacrylnitrile, Polyacrylamide, Polymethacry-

latester, Polyacrylatester, Polyvinylester, Polyvinylether und Polyolefine, sowie deren Copolymere und Mischungen („Blends“) genannt.

5 Bevorzugt werden handelsübliche Polyol-Polymere, z.B. auf Basis von Polyestern, Polyacrylestern oder Polymethacrylestern, und isocyanatgruppenhaltige Polymere verwendet. Beispiele hierfür sind Polyole auf Basis von Polyacrylaten oder linearen und verzweigten Polyestern bzw. Polyestern/Polyethern.

10 Werden mehrere organische Polymere A) eingesetzt, so können diese auch untereinander zur Reaktion gebracht werden, beispielsweise durch Addition von Polyol-Polymeren mit isocyanatgruppenhaltigen Polymeren.

15 Anorganische Partikel B) im Sinne der Erfindung sind Metall-, Halbmetall- oder Nichtmetalloxide bzw. Oxidhydrate mit einem Primärteilchendurchmesser von 1 bis 100 nm, bevorzugt 5 bis 50 nm. Der Teilchendurchmesser (Primärteilchendurchmesser) wurde mittels Ultrazentrifugation nach Colloid Polym. Sci. 267 (1989) 1113 bestimmt. Dies ist ein Bereich, in welchem sichtbares Licht (ca. 400 bis 700 nm) nur vernachlässigbar gering gestreut wird; somit können hochtransparente Materialien erhalten werden. Beispiele für erfindungsgemäße anorganische Partikel sind Kieselsole (SiO_2), Böhmit-Sole (Al(O)OH)
20 und/oder TiO_2 -Sole. Bevorzugt sind Kieselsole in organischen Lösungsmitteln, da diese leicht mit anderen Lösemitteln, die z.B. die organischen Polymeren A) enthalten, vermischt werden können. Zur Erhöhung des Feststoffgehaltes der erfindungsgemäßen Mischungen ist es aber auch möglich, die anorganischen Partikeln B) ohne die Verwendung zusätzlicher Lösemittel in den organischen Polymeren zu dispergieren (Lösemittel, die zum Auf-
25 lösen der organischen Polymeren benötigt werden, sind im Sinne der Erfindung keine „zusätzlichen Lösemittel“). Bevorzugt werden Dispersionen von SiO_2 -Partikeln in polaren organischen Polymeren, z.B. OH-Gruppen enthaltenden Polymeren, eingesetzt, besonders bevorzugt in Polyolen, die üblicherweise mit isocyanatgruppenhaltigen organischen Polymeren umgesetzt werden.

30

Organisch-anorganische Bindemittel C) im Sinne der Erfindung sind polyfunktionelle Organosilane, die mindestens 2, bevorzugt mindestens 3 Siliciumatome mit jeweils 1 bis 3

Alkoxy- oder Hydroxygruppen enthalten, wobei die Siliciumatome mit jeweils mindestens einer Si-C-Bindung an eine die Siliciumatome verknüpfende Baueinheit gebunden sind.

5 Als verknüpfende Baueinheiten im Sinne der Erfindung seien beispielhaft lineare oder verzweigte C₁- bis C₁₀-Alkylketten, C₅- bis C₁₀-Cycloalkylenreste, aromatische Reste, z.B. Phenyl, Naphtyl oder Biphenyl, oder auch Kombinationen von aromatischen und aliphatischen Resten genannt. Die aliphatischen und aromatischen Reste können auch Heteroatome, wie Si, N, O, S oder F enthalten.

10 Beispiele für polyfunktionelle Organosilane sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



mit

15

i = 2 bis 4, bevorzugt i = 4,

n = 1 bis 10, bevorzugt n = 2 bis 4, besonders bevorzugt n = 2 und

20

R⁶ = Alkyl, Aryl,

R⁸ = Alkyl, Aryl, bevorzugt R⁸ = Methyl,

a = 1 bis 3,

25

R⁷ = Alkyl, Aryl, bevorzugt R⁷ = Methyl, Ethyl, Isopropyl;

für den Fall a = 1 kann R⁷ auch Wasserstoff bedeuten.

mit

$p = 1$ bis 10, bevorzugt $p = 2$ bis 4, besonders bevorzugt $p = 2$,

5

$R^{11} = \text{Alkyl, Aryl, bevorzugt } R^{11} = \text{Methyl,}$

$R^{13} = \text{Alkyl, Aryl, bevorzugt } R^{13} = \text{Methyl,}$

10

$d = 1$ bis 3,

$R^{12} = \text{Alkyl, Aryl, bevorzugt } R^{12} = \text{Methyl, Ethyl, Isopropyl;}$

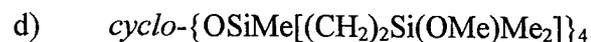
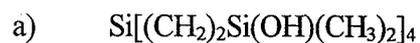
für den Fall $d = 1$ kann R^{12} auch Wasserstoff sein.

15

Ebenfalls einsetzbar sind die Oligomere, d.h. Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte aus Verbindungen der vorgenannten Formeln (I), (II) und/oder (III).

Weiterhin seien als polyfunktionelle Organosilane Silanole bzw. Alkoxide, z.B.:

20



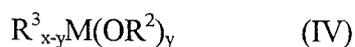
25



genannt.

30

Die erfindungsgemäßen Mischungen können, z.B. zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit, zusätzlich Metall- und Nichtmetallalkoxide E) enthalten. Als Beispiele genannt seien Alkoxide der allgemeinen Formel (IV)



mit

5 M = Si, Sn, Ti, Zr (x = 4, y = 1 bis 4) oder

M = B, Al (x = 3, y = 1 bis 3),

$R^2, R^3 = \text{Alkyl, Aryl,}$

10

bevorzugt $R^2, R^3 = \text{Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Phenyl,}$

besonders bevorzugt $R^2, R^3 = \text{Methyl und Ethyl.}$

15 Beispiele sind Si(OEt)_4 , Si(OMe)_4 , $\text{H}_3\text{C-Si(OEt)}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si(OEt)}_3$, B(OEt)_3 , $\text{Al(O}^i\text{Pr)}_3$ oder $\text{Zr(O}^i\text{Pr)}_4$, bevorzugt wird Si(OEt)_4 eingesetzt. Anstelle monomerer Alkoxide können auch deren Kondensationsprodukte verwendet werden. Kommerziell erhältlich sind z.B. Si(OEt)_4 -Kondensate.

20 Die erfindungsgemäßen Mischungen können darüber hinaus auch Katalysatoren F) zur Beschleunigung der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen und/oder Pigmente zur Einfärbung oder zum Korrosionsschutz enthalten.

25 Als Lösemittel D) sind z.B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 1,2-Ethandiol und Glycerin, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon und Butanon, Ester, wie Essigsäureethylester oder Essigsäurebutylester, Aromaten, wie Toluol oder Xylol, Ether, wie tert. Butylmethylether, sowie aliphatische Kohlenwasserstoffe geeignet.

30 Als Katalysatoren F) können organische und anorganische Säuren oder Basen sowie metallorganische Verbindungen oder auch Metallalkoxide eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Mischung, unter Vernachlässigung der Lösemittel D) und aller zusätzlichen Bestandteile, wie z.B. Katalysatoren und/oder Pigmente, folgende Zusammensetzungen auf:

- 5 3 bis 80 Gew.-% organische Polymere A),
 1 bis 60 Gew.-% anorganische Partikel B),
 1 bis 80 Gew.-% anorganisch-organische Bindemittel C) und
 0 bis 60 Gew.-% Metall- und Nichtmetallalkoxide E),

10 wobei sich die Bestandteile A), B), C) und E) zu 100 % addieren.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Mischung, unter Vernachlässigung der Lösemittel D) und aller zusätzlichen Bestandteile, wie z.B. Katalysatoren und/oder Pigmente, folgende Zusammensetzungen auf:

- 15 8 bis 50 Gew.-% organische Polymere A),
 5 bis 40 Gew.-% anorganische Partikel B),
 3 bis 50 Gew.-% anorganisch-organische Bindemittel C) und
 0 bis 50 Gew.-% Metall- und Nichtmetallalkoxide E),

20 wobei sich die Bestandteile A), B), C) und E) zu 100 % addieren.

Die Menge des Lösemittels D) wird bevorzugt so gewählt, daß der Feststoffgehalt der Mischung zwischen 5 und 80 %, besonders bevorzugt zwischen 10 und 60 %, liegt.

25 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen werden die Komponenten in beliebiger Reihenfolge vermischt. Die organischen Polymere werden dabei bevorzugt in einem Lösemittel eingesetzt.

30 Zur Herstellung von Mischungen, die zu Materialien führen, in denen organisches Polymer und anorganische Komponente nicht kovalent verbunden sind, ist folgende Ausführungsform bevorzugt: das organische Polymer A) wird in einem Lösemittel D) vorgelegt, unter

Rühren werden die anorganischen Partikel B), bevorzugt als transparente Dispersion in einem Lösemittel, und das organisch-anorganische Bindemittel C) zugegeben, danach gegebenenfalls Alkoxide, weitere Lösemittel, Wasser, Katalysatoren und/oder Pigmente.

5 Für Mischungen, aus denen Materialien hergestellt werden sollen, in denen organisches Polymer und anorganische Komponente hydrolysestabil kovalent verbunden sind, wird in einer bevorzugten Ausführungsform das organische Polymer A) zunächst mit einem bifunktionellen Organosilan zur Reaktion gebracht. Nach vollständiger Umsetzung gibt man dann die anorganischen Partikel B), bevorzugt als transparente Dispersion in einem
10 Lösemittel, und das organisch-anorganische Bindemittel C) zu, und schließlich gegebenenfalls weitere Lösemittel, Wasser, Katalysatoren und/oder Pigmente.

In einer weiteren Ausführungsform können bifunktionelle Organosilane auch zunächst mit den anorganischen Partikeln B) und/oder dem organisch-anorganischen Bindemittel C)
15 zur Reaktion gebracht werden. Danach wird das organische Polymer A) zugegeben und gegebenenfalls werden Alkoxide, weitere Lösemittel, Wasser, Katalysatoren und/oder Pigmente hinzugefügt.

In den genannten Ausführungsformen können die anorganischen Partikel B) auch als Dis-
20 persionen in den organischen Polymeren A), gegebenenfalls in Gegenwart von Lösemitteln, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen sind sofort nach dem Vermischen der Ausgangskomponenten einsatzbereit und können beispielsweise für Lackierungen benutzt werden. Be-
25 vorzugt rührt man jedoch die Mischungen für eine gewisse Zeit; insbesondere in Gegenwart von Wasser und Kondensationskatalysatoren, so bilden sich aus dem organisch-anorganischen Bindemittel oder gegebenenfalls zugesetzten Metallalkoxiden Polykondensate. Die so behandelten Mischungen härten deutlich rascher als solche, die frisch zubereitet werden.

30 Durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile aus den erfindungsgemäßen Mischungen können organisch-anorganische Hybridmaterialien hergestellt werden. Dies kann z.B.

durch Verdampfen der flüchtigen Bestandteile bei Temperaturen von -10 bis 200 °C, bevorzugt 15 bis 160 °C, erfolgen.

5 Die so erhaltenen organisch-anorganischen Hybridmaterialien bestehen aus sich durchdrin-
genden Netzwerken bzw. einer molekularen Mischung anorganischer und organischer
Komponenten. Das anorganische Netzwerk wird dabei aus den anorganischen Partikeln
10 B), dem organisch-anorganischen Bindemittel C) und gegebenenfalls Alkoxiden und/oder
bifunktionellen Organosilanen bzw. den entsprechenden Hydrolyse- und Kondensations-
produkten aller vorgenannten Komponenten aufgebaut. Charakteristisch für die Materia-
10 lien ist, daß das anorganische Netzwerk Baueinheiten enthält, in denen Siliciumatome über
organische Reste verknüpft sind, an die sie über Si-C-Bindungen gebunden sind.

Die neuen Materialien eignen sich z.B. zur Herstellung von Beschichtungen und Form-
körpern. Formkörper aus den erfindungsgemäßen Materialien zeigen beispielsweise gegen-
15 über Formkörpern aus Polyurethanen durch den hohen Anteil an anorganischen Kompo-
nenten eine verringerte Entflammbarkeit.

Beschichtungen aus den erfindungsgemäßen Materialien zeichnen sich aus durch gute Haf-
tung, hohe Transparenz, Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit, Verschleißfestigkeit
20 und Elastizität. Die Beschichtungen haften sehr gut auf Glas und Metallen, darüber hinaus
aber auch auf vielen organischen und keramischen Materialien. So können z.B. Grundie-
rungen aus Polyurethanlacken problemlos überlackiert werden. Auch können zur Verbes-
serung der Kratzfestigkeit gut haftende Beschichtungen ohne Vorbehandlung auf transpa-
rente Kunststoffe wie Polycarbonat aufgebracht werden.

25 Die erfindungsgemäßen organisch-anorganischen Hybridmaterialien können z.B. als
transparente Beschichtungen dort eingesetzt werden, wo hohe Verschleißfestigkeit,
Elastizität, Chemikalien- und Lösemittelbeständigkeit gefordert sind. Als Beispiele
seien Decklackierungen im Fahrzeugbereich, im marinen Bereich (Schiffe, Hafenan-
30 lagen) oder auch im chemischen Apparatebau (z.B. Innen- und Außenbeschichtung
von Rohrleitungen oder Reaktoren) genannt.

Für einen Einsatz im Automobilbereich ist eine hohe Verschleißfestigkeit bei gleichzeitiger Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit wesentlich. Um ein (großflächiges) Abplatzen der Lackfilme bei Beschädigung durch Deformation zu vermeiden, müssen die Beschichtungen auch eine gewisse Elastizität aufweisen. Aus den erfindungsgemäßen organisch-anorganischen Hybridmaterialien sind Beschichtungen herstellbar, deren Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit gleich gut oder teilweise sogar besser ist als die der besten praxiserprobten Decklacke, gleichzeitig zeigen die erfindungsgemäßen Materialien aber eine wesentlich verbesserte Verschleißfestigkeit. Insbesondere die erfindungsgemäßen Beschichtungen mit hohem Anteil anorganischer Komponenten sind z.B. auch als Antifouling-Beschichtung für Schiffe geeignet.

Aufgrund ihrer abstoßenden Wirkung gegenüber vielen Farbstoffen und der guten Lösemittelfestigkeit, sind die erfindungsgemäßen Beschichtungen auch als Anti-Graffiti-Lackierungen gut geeignet. Zum einen werden die Beschichtungen so schlecht benetzt, daß der Farbstoffilm zu Tropfen zusammenläuft, zum anderen kann der getrocknete Farbstoff mühelos entfernt werden. Die Beschichtungen können auch auf bereits bestehende Beschichtungen aufgebracht werden, um Fahrzeuge oder auch Bauten wirksam zu schützen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne dabei limitierend zu wirken.

Beispiele

Die als organische Polymere eingesetzten Polyacrylate sind kommerziell erhältlich unter dem Handelsnamen Desmophen[®] bei der Bayer AG, D-51386 Leverkusen.

5 Wenn nicht anders angegeben, wurde Desmophen[®] A 665 (3,0 % OH-Gruppen) als 65 %ige Lösung in n-Butylacetat/Xylol (3:1) eingesetzt und Desmophen[®] A 450 (1,0 % OH-Gruppen) als 50 %ige Lösung in n-Butylacetat.

10 $cyclo\{-OSiMe[(CH_2)_2Si(OH)Me_2]\}_4$ („D4-Silanol“) und $cyclo\{-OSiMe[(CH_2)_2Si(OEt)_2Me]\}_4$ („D4-Diethoxid“) wurden, wie in Beispiel 1 bzw. 2 beschrieben, durch Hydrosilylierung von $cyclo\{-OSi(CH_3)(C_2H_5)\}_4$ mit $HSiClMe_2$ bzw. $HSiCl_2Me$ und nachfolgender Hydrolyse bzw. Alkoholyse hergestellt.

15 $Si[(CH_2)_2Si(OH)Me_2]_4$ („TVS-Silanol“) wurde in entsprechender Weise aus Tetra-vinylsilan, $HSiClMe_2$ und anschließender Hydrolyse hergestellt, wie in DE OS 19 603 242 beschrieben.

20 Die Hydrosilylierungskatalysatoren sind kommerziell erhältlich, z.B. „Silopren U Katalysator Pt/S“ (68 %ige Lösung eines mit $cyclo\{-OSi(CH_3)(C_2H_5)\}_4$ -Liganden substituierten Pt-Komplexes in Isopropanol), Bayer AG, D-51368 Leverkusen, oder wurden wie angegeben hergestellt.

25 Die Synthesen der obengenannten Verbindungen wurden in Argonatmosphäre bzw. im Vakuum durchgeführt.

30 Das verwendete (Organo)kieselol bestand aus einer Dispersion von ca. 30 Gew.-% SiO_2 (Primärteilchendurchmesser ca. 9 nm) in Isopropanol. Der angegebene SiO_2 -Gehalt ergibt sich aus der zugesetzten Menge (Organo)kieselol (SiO_2 -Gehalt 30 %) und TEOS (SiO_2 -Gehalt 28,8 % bei vollständiger Kondensation) bezogen auf den Gesamtfeststoff.

Die Filme wurden mittels eines Filmziehrahmens (Rakel) auf Glas appliziert und, wenn nicht anders angegeben, 1 h bei 130 °C im Umluftschrank ausgehärtet.

5 Zur Überprüfung der Haftung wurde ein Gitterschnitttest in Anlehnung an ISO 2409 durchgeführt. Die Bestimmung der Bleistifthärte erfolgte in Anlehnung an ASTM D 3363-92a mit Bleistiften der Marke „Stabilo-micro 8000“ (Fa. Schwan, Deutschland) Härte B bis 7H. Angegeben ist der Härtegrad des Bleistifts, welcher den Film nicht bis zum Untergrund ritzt. Die Pendelhärte wurde nach DIN 53 157, die Erichsen-Tiefung nach DIN ISO 1520 bestimmt.

10

Die Lösemittelbeständigkeit wurde visuell überprüft (1 min bzw. 5 min Einwirkzeit): „0“ (unverändert) bis „5“ (deutlich verändert: z.B. Blasenbildung, Ab- oder Auflösung, Erweichung).

15

Der Waschstraßentest wurde in einer Laborwaschstraße bestehend aus einer rotierenden Bürste (Polyethylenborsten) und zwei Düsen zur Zuführung des abrasiven Mediums (Quarzsand, mittlere Teilchengröße 25 µm) durchgeführt. Die zu untersuchende, beschichtete Platte wurde unter der Bürste zehnmal hin und zurückbewegt und gleichzeitig mit der Wasser-Sand-Mischung besprüht. Nach 10 Cyclen wurde die Oberfläche mit Ethanol gereinigt und der Glanzverlust bestimmt (Glanzmessung bei 20°).

20

25

Die Wirksamkeit als Anti-Graffiti-Beschichtung wurde durch einstündiges Einwirken einer 1 %igen Fuchsinlösung in Wasser-Ethanol-Butylglycol (1:1:1) geprüft. Der trockene Film wurde mit einem Ethanol-getränkten Papiertuch abgewischt und verbleibender Farbstoff visuell in die Kategorien „schwach rosa“ und „rosa“ klassifiziert. Keine erkennbaren Fuchsin-Reste wurde mit „restlos entfernt“ angegeben.

Wenn nicht anders angegeben, sind Prozentangaben Gewichtsprozent.

Beispiel 1

Belegung von pulverförmiger Aktivkohle mit H_2PtCl_6

5 49,5 g Aktivkohle Norit CN 1 wurden in 300 ml bidestilliertem Wasser aufgeschlämmt und mit 200 ml einer wäßrigen H_2PtCl_6 -Lösung, die 0,5 g Pt - gerechnet als Metall - enthielt, versetzt. Man rührte 10 min nach und saugte den Katalysator auf einer Filternutsche ab. Das wasserfeuchte Rohprodukt (153 g) wurde bei 0,1 Pa und 110°C getrocknet und unter Argon gelagert. Der Katalysator enthielt 1 % Platin.

10

Synthese von *cyclo*- $\{\text{OSiMe}[(\text{CH}_2)_2\text{SiClMe}_2]\}_4$

15

Zu 50 g (145,2 mmol) *cyclo*- $\{\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\}_4$ in 120 ml THF wurden 69 g (726,7 mmol) Chlordimethylsilan und 800 mg des Katalysators (Herstellung wie oben beschrieben) gegeben. Man erwärmte die Reaktionsmischung auf 50°C, wobei auch nach 2 h bei dieser Temperatur keine Wärmeentwicklung beobachtet wurde. Nach weiteren 20 h bei 55 bis 60°C kühlte man auf Raumtemperatur ab und filtrierte den Katalysator über eine Umkehrfritte ab. Das klare, farblose Filtrat wurde im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit und man erhielt das Produkt als farbloses Öl.

20

Synthese von *cyclo*- $\{\text{OSiMe}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})\text{Me}_2]\}_4$

25

Zu einer Mischung bestehend aus 87,4 ml (63,6 g; 628,3 mmol) Triethylamin, 12,1 ml (12,1 g; 672,2 mmol) Wasser und 2850 ml tert. Butylmethylether tropfte man innerhalb einer Stunde 105 g (145,2 mmol) *cyclo*- $\{\text{OSiMe}[(\text{CH}_2)_2\text{SiClMe}_2]\}_4$ in 100 ml Diethylether. Nach Ende der Zugabe rührte man noch einer Stunde und filtrierte dann den Niederschlag aus Triethylammoniumhydrochlorid ab. Dann entfernte man die flüchtigen Bestandteile im Vakuum mittels Rotationsverdampfer, nahm den öligen Rückstand in wenig THF auf und filtrierte über Kieselgel. Nach dem erneuten Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhielt man das Produkt als viskoses Öl.

30

Ausbeute: 69,5 g, entsprechend 74 % der Theorie.

Beispiel 2

Synthese von *cyclo*-{OSiMe[(CH₂)₂SiCl₂(CH₃)]}₄

5

249,5 g (725,5 mmol) *cyclo*-{OSi(CH₃)(C₂H₅)₂}₄ wurden in 250 ml Toluol (p.a.) vorgelegt und nach Zugabe von 50 µl Silopren U-Katalysator auf 100°C erwärmt. Dann wurden 30 ml Dimethylchlorsilan rasch zugegeben, wobei die Temperatur sofort auf 110°C stieg. Jetzt begann man mit dem Zutropfen der von 332,3 ml (367,2 g; 3,19 mol) Dimethylchlorsilan verbliebenen Menge. Während des Zutropfens (ca. 2 Stunden) stieg die Temperatur der Reaktionsmischung zwischenzeitlich auf ca. 120°C, fiel aber bei den letzten 30 ml auf 107°C ab. Die gelbliche Reaktionsmischung wurde noch 2 Stunden bei 110°C gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhielt man ein fahlgelbes Öl.

15

Ausbeute: 581,0 g, entsprechend 99,6 % der Theorie.

Synthese von *cyclo*-{OSiMe[(CH₂)₂Si(OEt)₂(CH₃)]}₄

20

581,0 g (722,2 mmol) *cyclo*-{OSiMe[(CH₂)₂SiCl₂(CH₃)]}₄ (Herstellung wie oben beschrieben) wurden in 500 ml gelöst und unter Rühren zu 476,0 g (10,33 mol) Ethanol (p.a.) getropft. Nach dem Zutropfen (ca. 2 Stunden), währenddessen sich die Reaktionsmischung auf ca. 32°C erwärmte, erwärmte man noch 2 Stunden auf Rückfluß, wobei noch lebhaft Salzsäuregas entwich. Schließlich wurden die flüchtigen Bestandteile zunächst bei Normaldruck, später im Vakuum, abdestilliert. Es wurde eine schwach gelbliches Öl erhalten.

25

Beispiel 3

D4-Silanol/ Desmophen[®] A 665 ohne zusätzliche Lösemittel

- 5 15 g *cyclo*-{OSiMe[(CH₂)₂Si(OH)Me₂]}₄ wurden mit 108,4 g Desmophen[®] A 665 solange verrührt, bis eine homogene Mischung erhalten wurde. Dann wurden 135,5 ml Organosol, 75 ml TEOS und 12 ml 0,1 N Salzsäure zugegeben und die homogene Mischung weitere 2 h gerührt. Feststoffgehalt: 43 %.
- 10 Nach Applikation und Aushärtung wurde ein transparenter, rißfreier Film, der ein schwaches Trocknungsmuster aufwies, erhalten.

Naßfilmdicke [μm]	Trockenfilmdicke [μm]	Bleistifhärte	Anti-Gaffiti-Test
240	46	6 H	restlos entfernt

Beispiel 4

15

D4-Silanol/ Desmophen[®] A 665 mit geringem Organosol-Anteil

- 150 g einer 10 %igen Lösung von *cyclo*-{OSiMe[(CH₂)₂Si(OH)Me₂]}₄ in n-Butanol, 108,4 g Desmophen[®] A 665, 68 ml Organosol, 75 ml TEOS und 12 ml 0,1 N Salzsäure erhalten.
- 20

Nach Applikation und Aushärtung wurde ein transparenter, rißfreier Film erhalten.

Naßfilmdicke [μm]	Trockenfilmdicke [μm]	Bleistifhärte	Anti-Gaffiti-Test
120	15	5 H	schwach rosa

Beispiel 5

D4-Silanol/ Desmophen[®] A 665 mit hohem Organosol-Anteil

5 150 g einer 10 %igen Lösung von *cyclo*-{OSiMe[(CH₂)₂Si(OH)Me₂]}₄ in n-Butanol, 108,4 g Desmophen[®] A 665, 135,5 ml Organosol, 75 ml TEOS und 12 ml 0,1 N Salzsäure wurden zusammengegeben und 2 h gerührt. Es wurde eine homogene Mischung erhalten.

10 Die Applikation erfolgte durch Sprühen (Trägergas: Stickstoff); Automobil-spezifische Prüfungen:

Trockenfilm- dicke [µm]	Pendelhärte [Schwingun- gen]	Erichsen- Tiefung [mm]	Lösemittel- beständig- keit *)	Chemikalien- beständig- keit [°C]**)	Waschstras- sentest [%]***)
40	130	3,0-4,5	0	36	82,5
			0	36	60,3
			1	36	22,2
			2	36	
			0	45	

*) Xylol, MPA, Ethylacetat, Aceton (1 min Einwirkzeit), Benzin (10 min).

**) Baumharz, Bremsflüssigkeit, Pankreatin (50 %), NaOH (1 %), Schwefelsäure (1 %);

15 angegebene Temperatur entspricht der ersten sichtbaren Schädigung.

***) Glanzverlust nach 10 Waschungen, bestimmt bei 20° Einfallswinkel (Ausgangsglanz, Endglanz, Differenz).

20 Zum Vergleich: Glanzverlust eines handelsüblichen 2K-Polyurethan-Deck-
lacks: 35,2.

Beispiel 6

D4-Silanol/ Desmophen[®] A 665 mit Vorreaktion der anorganischen Komponenten

- 5 150 g einer 10 %igen Lösung von *cyclo*-{OSiMe[(CH₂)₂Si(OH)Me₂]}₄ in n-Butanol, 68 ml Organosol, 75 ml TEOS und 12 ml 0,1 N Salzsäure wurden zusammengegeben und 2 h gerührt. Danach wurden 108,4 g Desmophen[®] A 665 zugegeben und weitere 15 min gerührt. Es wurde eine homogene Mischung erhalten.
- 10 Nach Applikation und Aushärtung wurde ein transparenter, rißfreier Film erhalten.

Naßfilmdicke [μm]	Trockenfilmdicke [μm]	Bleistifthärte	Anti-Graffiti-Test
120	15	6 H	schwach rosa

Beispiel 7

- 15 D4-Silanol/ Desmophen[®] A 665 (70 % in n-Butylacetat)

- 1,5 g *cyclo*-{OSiMe[(CH₂)₂Si(OH)Me₂]}₄ wurden mit 10,08 g Desmophen[®] A 665 solange verrührt, bis eine homogene Mischung erhalten wurde. Dann wurden 13,6 ml Organosol, 7,5 ml TEOS und 1,2 ml 0,1 N Salzsäure zugegeben und die homogene
- 20 Mischung weitere 2 h gerührt.

Nach Applikation und Aushärtung wurde ein transparenter, rißfreier Film erhalten.

Naßfilmdicke [μm]	Trockenfilmdicke [μm]	Bleistifthärte	Anti-Graffiti-Test
240	46	6 H	schwach rosa

Beispiele 8-10

D4-Diethoxid/ Desmophen® A 665

- 5 In der in der Tabelle angegebenen Reihenfolge wurden die Edukte zusammengegeben und 2 h gerührt. Es wurden homogene Mischungen erhalten.

Komponente	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
D4-Diethoxid [g]	5,25	5,25	5,25
TEOS [g]	5,02	5,02	5,02
Ethanol [ml]		10,0	
Butanol [ml]	10,0		10,0
0,1 N HCl [g]	1,10	1,10	1,10
(Organo)kieselöl [ml]	10,0	10,0	15,0
Desmophen® A 665 [g]	1,50	1,50	1,50
Feststoffgehalt [%]	28,8	29,0	29,0
SiO ₂ -Gehalt [%]	49,9	49,9	57,1

Nach Applikation und Aushärtung wurden transparente, rißfreie Filme erhalten.

10

Bsp.-Nr.	Naßfilmdicke [µm]	Trockenfilmdicke [µm]	Bleistifhärte	Anti-Graffiti-Test
8	120	13	6 H	schwach rosa
9	120	12	6 H	schwach rosa
10	120	14	6 H	schwach rosa

Beispiele 11 und 12

D4-Diethoxid/ Desmophen® A 665 mit Vorreaktion der anorganischen Komponenten.

15

Die in der Tabelle angegebenen (anorganischen) Komponenten wurden zusammengesetzt und 2 h gerührt; anschließend wurde das organische Polymer (Desmophen® A 665) zugegeben und solange gerührt, bis homogene Mischungen vorlagen.

Komponente	Beispiel 11	Beispiel 12
D4-Diethoxid [g]	5,25	5,25
TEOS [g]	5,02	5,02
Ethanol [ml]	10,0	10,0
0,1 N HCl [g]	1,10	1,10
(Organo)kieselöl [ml]	10,0	10,0
Desmophen® A 665 [g]	1,0	1,50
Feststoffgehalt [%]	28,3	29,0
SiO ₂ -Gehalt [%]	51,9	49,9

5

Nach Applikation und Aushärtung wurden transparente, rißfreie Filme erhalten.

Bsp.-Nr.	Naßfilmdicke [µm]	Trockenfilmdicke [µm]	Bleistifthärte	Anti-Graffiti-Test
11	120	20	6 H	restlos entfernt
12	120	12	6 H	schwach rosa

Beispiele 13 und 14

10

Umsetzung von Desmophen® A 665 (70 % in n-Butylacetat) mit
OCN-(CH₂)₃-Si(OEt)₃

15

Jeweils 100 g Desmophen® A 665 wurden mit 0,7 g (**Beispiel 13**) bzw. 3,5 g (**Beispiel 14**) OCN-(CH₂)₃-Si(OEt)₃ gerührt und danach 5 h im Trockenschrank bei 45°C getempert. Es wurde eine farblose Mischung mit nicht merklich veränderter Viskosität erhalten.

D4-Silanol/ Desmophen[®] A 665 (funktionalisiert mit OCN-(CH₂)₃-Si(OEt)₃).

In der in der Tabelle angegebenen Reihenfolge wurden die Edukte zusammengegeben und 2 h gerührt. Es wurden homogene Mischungen erhalten.

5

Komponente	Beispiel 13	Beispiel 14
D4-Silanol [g]	1,50	1,50
Butanol [ml]	13,5	13,5
Desmophen [®] A 665 [g] (modifiziert nach a))	10,0	
Desmophen [®] A 665 [g] (modifiziert nach b))		10,0
Organosol [g]	13,6	13,6
TEOS [ml]	7,50	7,50
0,1 N HCl [g]	1,20	1,20
Feststoffgehalt [%]	33,0	32,9
SiO ₂ -Gehalt [%]	41,8	42,0

Nach Applikation und Aushärtung wurden transparente, rißfreie Filme erhalten.

Bsp.-Nr.	Naßfilmdicke [µm]	Trockenfilmdicke [µm]	Bleistifthärte	Anti-Graffiti-Test
13	240	37	6 H	restlos entfernt
14	240	26	6 H	restlos entfernt

10

Beispiele 15-17

TVS-Silanol/ Desmophen[®] A 450 (50% in n-Butylacetat/Xylol 1:1)

2,0 g Si[(CH₂)₂Si(OH)Me₂]₄, 4,0 ml TEOS, 5,0 ml Ethanol und 1,0 ml 0,1 N Salzsäure wurden zusammengegeben und 1 h gerührt. Danach wurden zu je 2 ml dieser

15

Lösung 2 g Desmophen[®] A 450 (**Beispiel 15**), 1,0 g Desmophen[®] A 450 (**Beispiel 16**) bzw. 0,5 g Desmophen[®] A 450 (**Beispiel 17**) gegeben und solange gerührt, bis homogene Mischungen erhalten wurden.

- 5 Mit den so erhaltenen Lösungen wurden jeweils eine Polycarbonat- und eine ABS-Platte beschichtet (90 µm) und die Beschichtung 1 h bei 130 °C bzw. 90°C gehärtet. Der Gitterschnitttest ergab:

Bsp.-Nr.	Polycarbonat	ABS
15	0/0	0/0
16	0/0	0/0
17	0/3	4/5

10 **Beispiel 18**

D4-Silanol/ Desmophen[®] A 450

- 15 1,5 g *cyclo*-{OSiMe[(CH₂)₂Si(OH)Me₂]}₄, 10 g Methyläthylketon, 10 g Desmophen[®] A 450, 13,6 ml Organosol, 7,5 ml TEOS und 1,2 ml 0,1 N Salzsäure wurden zusammengegeben und 2 h gerührt. Es wurde eine homogene Mischung erhalten.

Nach Applikation und Aushärtung wurde ein transparenter, rißfreier Film erhalten.

Naßfilmdicke [µm]	Trockenfilmdicke [µm]	Bleistifthärte	Anti-Graffiti-Test
120	16	7 H	restlos entfernt

Vergleichsbeispiele 1a-1g

TEOS, $\text{H}_3\text{C-Si(OEt)}_3$ bzw. Ph-Si(OEt)_3 /Desmophen[®] A 665 (kein organisch-anorganisches Bindemittel)

5

Die Edukte wurden in der in der Tabelle angegebenen Reihenfolge zusammengegeben und 2 h lang gerührt. Es wurden homogene Mischungen erhalten.

10

Mit den so erhaltenen Lösungen wurde jeweils eine Glasplatte beschichtet (Naßfilmdicke 240 μm) und die Beschichtung 15 min bei 130° C gehärtet.

Beispiel	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g
Desmophen [®] A 665 [g]	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51
(Organo)kieselol [ml]	2,22	2,20	1,81	2,11	1,97	1,80	2,11
TEOS [g]	0,86	0,53	0,94	0,98	0,77	0,95	0,98
$\text{H}_3\text{C-Si(OEt)}_3$ [g]	0,27	0,53	0,94	-	-	-	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si(OEt)}_3$ [g]	-	-	-	0,21	0,41	0,41	0,21
n-BuOH [g]	1,63	1,72	1,63	1,68	1,82	1,79	-
0,1 n Salzsäure [g]	0,19	0,17	0,24	0,19	0,18	0,21	0,19
Trockenfilmdicke [μm]	28	32	26	24	27	22	38
Bleistifthärte	1 H	1 H	1 H	HB	HB	HB	1 H
Anti-Graffiti-Test	rosa	rosa	rosa	rosa	rosa	schwach rosa	rosa

Vergleichsbeispiele 2a und 2b

TEOS, $\text{H}_3\text{C-Si(OEt)}_3$ bzw. Ph-Si(OEt)_3 /Desmophen[®] A 665 aus **Beispiel 14** (kein organisch-anorganisches Bindemittel)

5

Die Edukte wurden in der in der Tabelle angegebenen Reihenfolge zusammengegeben und 2 h lang gerührt. Es wurden homogene Mischungen erhalten.

10

Mit den so erhaltenen Lösungen wurde jeweils eine Glasplatte beschichtet (Naßfilmdicke 240 μm) und die Beschichtung 15 min bei 130° C gehärtet.

Beispiel	2a	2b
Desmophen [®] A 665 [g]	1,51	1,51
(Organo)kieselöl [ml]	2,11	1,97
TEOS [g]	0,98	0,77
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si(OEt)}_3$ [g]	0,21	0,41
2-Butanon [g]	0,84	0,91
0,1 n Salzsäure [g]	0,19	0,18
Trockenfilmdicke [μm]	42	38
Bleistifhärte	2 H	2 H
Anti-Graffiti-Test	rosa	rosa

Patentansprüche

1. Transparente Mischungen, enthaltend:
 - 5 A) ein oder mehrere organische Polymere,
 - B) anorganische Partikel mit einem Primärteilchendurchmesser von 1 bis 100 nm,
 - 10 C) ein oder mehrere anorganisch-organische Bindemittel auf Basis von polyfunktionellen Organosilanen, die mindestens 2 Siliciumatome mit jeweils 1 bis 3 Alkoxy- oder Hydroxygruppen enthalten, wobei die Siliciumatome mit jeweils mindestens einer SiC-Bindung an eine die Siliciumatome verknüpfende Baueinheit gebunden sind und
 - D) Lösemittel.
- 15 2. Organisch-anorganische Hybridmaterialien, die durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile aus den Mischungen gemäß Anspruch 1 erhalten werden.
3. Verwendung der organisch-anorganischen Hybridmaterialien gemäß Anspruch 2 zur Herstellung von Formkörpern oder Oberflächenbeschichtungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/00775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08L101/00 C08L83/04 C08K3/00

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 6 C08K C08L

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 465 918 A (PPG INDUSTRIES INC) 15 January 1992 see example 1 -----	1-3
Y	EP 0 743 313 A (BAYER AG) 20 November 1996 cited in the application see claim 11 -----	1-3
A	DATABASE WPI Section Ch. Week 9351 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A28, AN 93-410983 XP002069852 & JP 05 310 994 A (KANSAI SHINGIJUTSU KENKYUSHO KK) see abstract -----	1-3

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 30 June 1998	Date of mailing of the international search report 09/07/1998
--	---

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 Siemens, T
---	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No

PCT/EP 98/00775

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0465918	A	15-01-1992	US 5035745 A	30-07-1991
			US 5344712 A	06-09-1994
			CA 2043453 A	30-12-1991
			DE 69109001 D	24-05-1995
			DE 69109001 T	23-11-1995
			ES 2073617 T	16-08-1995
			JP 1998439 C	08-12-1995
			JP 4226545 A	17-08-1992
			JP 7037540 B	26-04-1995
			JP 2510365 B	26-06-1996
			JP 4226546 A	17-08-1992
			KR 9510166 B	11-09-1995
			JP 2688029 B	08-12-1997
			JP 4226572 A	17-08-1992
EP 0743313	A	20-11-1996	DE 19603242 A	21-11-1996
			JP 8311205 A	26-11-1996
			US 5677410 A	14-10-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00775

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08L101/00 C08L83/04 C08K3/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C08K C08L

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 465 918 A (PPG INDUSTRIES INC) 15. Januar 1992 siehe Beispiel 1 ---	1-3
Y	EP 0 743 313 A (BAYER AG) 20. November 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 11 ---	1-3
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9351 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A28, AN 93-410983 XP002069852 & JP 05 310 994 A (KANSAI SHINGIJUTSU KENKYUSHO KK) siehe Zusammenfassung -----	1-3

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

³ 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. Juni 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/07/1998

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

Siemens, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00775

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0465918 A	15-01-1992	US 5035745 A	30-07-1991
		US 5344712 A	06-09-1994
		CA 2043453 A	30-12-1991
		DE 69109001 D	24-05-1995
		DE 69109001 T	23-11-1995
		ES 2073617 T	16-08-1995
		JP 1998439 C	08-12-1995
		JP 4226545 A	17-08-1992
		JP 7037540 B	26-04-1995
		JP 2510365 B	26-06-1996
		JP 4226546 A	17-08-1992
		KR 9510166 B	11-09-1995
		JP 2688029 B	08-12-1997
		JP 4226572 A	17-08-1992
EP 0743313 A	20-11-1996	DE 19603242 A	21-11-1996
		JP 8311205 A	26-11-1996
		US 5677410 A	14-10-1997