

(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
27. Juli 2006 (27.07.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/077124 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/000464

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Januar 2006 (19.01.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 002 788.1 20. Januar 2005 (20.01.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATE-
RIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH** [DE/DE]; Im
Stadtwald Gebäude D2 2, 66123 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ENDRES, Klaus**
[DE/DE]; Emilienstr. 26, 66424 Homburg (DE). **REIN-
HARD, Bernd** [DE/DE]; Provinzialstr. 70, 66663
Merzig-Brotdorf (DE). **SCHMIDT, Helmut** [DE/DE]; Im
Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güdingen (DE).

(74) Anwalt: **BARZ, Peter**; Kaiserplatz 2, 80803 München
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

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

(54) Title: CONSOLIDATING AGENT AND USE THEREOF FOR THE PRODUCTION OF HYDROLYSIS-STABLE
MOLDED MEMBERS AND COATINGS

(54) Bezeichnung: KONSOLIDIERUNGSMITTEL UND DESSEN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON HYDROLY-
SESTABILEN FORMKÖRPERN UND BESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: Disclosed is a consolidating agent comprising a hydrolysate or precondensate of at least one organosilane and at least
one metal compound, the molar ratio between the silicon compounds used and the metal compounds used ranging from 10,000:1 to
10:1. Said consolidating agent can be used for the hydrolysis-stable consolidation of porous or particulate materials so as to create
molded products. The inventive consolidating agent can be used for the hydrolysis-stable coating of substrates.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Konsolidierungsmittel, umfassend ein Hydrolysat oder Vorkondensat von mindes-
tens einem Organosilan und mindestens einer Metallverbindung, wobei das molare Verhältnis von eingesetzten Siliciumverbindungen
zu eingesetzten Metallverbindungen im Bereich von 10.000:1 bis 10:1 liegt. Das Konsolidierungsmittel kann zur hydrolysestabilen
Konsolidierung von porösen oder partikulären Materialien unter Bildung von Formkörpern eingesetzt werden. Das Konsolidierungs-
mittel kann zur hydrolysestabilen Beschichtung von Substraten verwendet werden.

WO 2006/077124 A2

KONSOLIDIERUNGSMITTEL UND DESSEN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON HYDROLYSESTABILEN FORMKÖRPERN UND BESCHICHTUNGEN

Die Erfindung betrifft ein Konsolidierungsmittel und dessen Verwendung zur Herstellung von hydrolytisch und hydrothermal beständigen Formkörpern und Beschichtungen und die daraus gebildeten Produkte.

Bindemittel sind insbesondere für das Binden von kompakten oder körnigen Produkten von hoher Bedeutung, um daraus Formkörper herzustellen. Ein Problem ist dabei insbesondere die Hydrolysestabilität von Konsolidierungsmitteln, wenn sie aggressiven Bedingungen ausgesetzt sind. Für eine effiziente Anwendung von Bindemitteln ist es nämlich wichtig, dass die Beständigkeit auch unter aggressiven Bedingungen, wie hohen Drücken, hohen Temperaturen, Kontakt mit wässrigen oder korrosiven Medien, wie Säuren oder Basen, möglichst lange aufrechterhalten bleibt, wobei die Bindefestigkeit nicht nennenswert reduziert werden darf. Organischen Polymere als Bindemittel sind diesbezüglich häufig nicht genügend beständig.

Die Herstellung von Kompositwerkstoffen aus partikulären Systemen mit geeigneten Bindemitteln ist auch schwierig, wenn die Kompositwerkstoffe im Vergleich zum bindemittelfreien Produkt nur wenig an Porosität einbüßen sollen. So lassen sich z.B. mit organischen Polymerbindemitteln poröse Komposite herstellen, jedoch zeigt sich, dass es kaum möglich ist, die ursprüngliche Porosität aufrecht zu erhalten. Bei reduziertem Bindemiteleinsatz gelingt es zwar poröse Systeme herzustellen, aufgrund der Eigenschaft der organischen Polymere in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln aufzuquellen oder in Lösung zu gehen, sind solche Komposite jedoch für viele Anwendungen, insbesondere bei höheren Temperaturen und in Umgebung organischer Flüssigkeiten, nicht geeignet.

Die Verwendung von rein anorganischen Bindemitteln, die z. B. über den Sol-Gel Prozess zugänglich sind, führt zwar zu einer Bindung, bei der im konsolidierten Formkörper eine entsprechende Porosität aufrecht erhalten wird, jedoch ist das gebundene System sehr spröde, brüchig und gegenüber mechanischen Belastungen

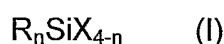
wie Scherbelastungen oder starken Druckbelastungen nicht ausreichend widerstandsfähig.

Ferner ist es häufig zweckmäßig, Formkörper unter den Bedingungen herzustellen, unter denen sie später auch angewendet werden. Daher ist es häufig wünschenswert, die konsolidierten Formkörper unter einem erhöhten Druck zu härten. Dies ist bei vielen Konsolidierungsmitteln gar nicht möglich.

Aufgabe der Erfindung war es, Verfahren zur Herstellung konsolidierter Formkörper und von Beschichtungen bereitzustellen, die insbesondere hydrolysestabil und hydrothermal beständig sind, auch unter korrosiven Bedingungen. Auch eine Beibehaltung einer gewünschten Porosität sollte möglich sein. Ferner soll eine gute Bindefestigkeit bei ausreichender Flexibilität erreicht werden. Es wurde auch angestrebt, eine Konsolidierung unter hydrothermalen Bedingungen, d. h. unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur, zu ermöglichen.

Die Aufgabe wurde gelöst durch die Bereitstellung eines Konsolidierungsmittel zur Herstellung hydrolysestabiler Formkörper oder Beschichtungen, umfassend ein Hydrolysat oder Vorkondensat von

- (a) mindestens einem Organosilan der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolytisch abspaltbare Gruppen oder Hydroxygruppen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat,

- (b) mindestens einem hydrolysierbaren Silan der allgemeinen Formel (II)



worin die Reste X die vorstehende Bedeutung haben; und

- (c) mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel (III)



worin M ein Metall der Hauptgruppen I bis VIII oder der Nebengruppen II bis VIII des Periodensystems der Elemente einschließlich Bor ist, X wie in Formel (I) definiert ist, wobei zwei Gruppen X durch eine Oxogruppe ersetzt sein können, und a der Wertigkeit des Elements entspricht; wobei das molare Verhältnis von eingesetzten Siliciumverbindungen zu eingesetzten Metallverbindungen im Bereich von 10.000:1 bis 10:1 liegt.

Der Einsatz von hydrolysierbaren Metallverbindungen der Formel (III) bringt überraschenderweise zwei Vorteile mit sich: Bei Konsolidierungsmitteln, die diese Metallverbindungen enthalten, wurde im Vergleich zu solchen ohne diese Metallverbindung eine besonders gute Hydrolysestabilität und Hydrothermalbeständigkeit der gehärteten Konsolidierungsmittel festgestellt, auch unter aggressiven Bedingungen, wie erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck und Kontakt mit aggressiven wässrigen Medien. Es sind somit sogar Langzeitanwendungen unter korrosiver Hydrothermalbelastung möglich. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass Konsolidierungsmittel, die derartige Metalle enthalten, sich auch unter erhöhtem Druck härten lassen.

Geeignete Beispiele für hydrolytisch abspaltbare Gruppen X der obigen Formeln sind Wasserstoff, Halogen (F, Cl, Br oder I, insbesondere Cl oder Br), Alkoxy (z.B. C₁₋₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und n-, i-, sek.- oder tert.-Butoxy), Aryloxy (vorzugsweise C₆₋₁₀-Aryloxy, wie z.B. Phenoxy), Alkaryloxy, z.B. Benzoyloxy, Acyloxy (z.B. C₁₋₆-Acyloxy, vorzugsweise C₁₋₄-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy oder Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z.B. C₂₋₇-Alkylcarbonyl wie Acetyl). Ebenfalls geeignet sind NH₂, mit Alkyl, Aryl und/oder Aralkyl mono- oder disubstituiertes Amino, wobei Beispiele für die Alkyl-, Aryl und/oder Aralkylreste die nachstehend für R angegebenen sind, Amido wie Benzamido oder Aldoxim- oder Ketoximgruppen. Zwei oder drei Gruppen X können auch miteinander verbunden sein, z.B. bei Si-Polyolkomplexen mit Glycol, Glycerin oder Brenzcatechin. Die genannten Gruppen können gegebenenfalls Substituenten, wie Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Amino oder Epoxy, enthalten.

Bevorzugte hydrolytisch abspaltbare Reste X sind Halogen, Alkoxygruppen und Acyloxygruppen. Besonders bevorzugte hydrolytisch abspaltbare Reste sind C₂₋₄-Alkoxygruppen, insbesondere Ethoxy.

Die hydrolytisch nicht abspaltbaren Reste R der Formel (I) sind z.B. Alkyl (z.B. C₁₋₂₀-Alkyl, insbesondere C₁₋₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl), Alkenyl (z.B. C₂₋₂₀-Alkenyl, insbesondere C₂₋₄-Alkenyl, wie Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (z.B. C₂₋₂₀-Alkynyl, insbesondere C₂₋₄-Alkynyl, wie Ethinyl oder Propargyl), Aryl (insbesondere C₆₋₁₀-Aryl, wie Phenyl und Naphthyl) und entsprechende Aralkyl- und Alkarylgruppen, wie Toly und Benzyl, und cyclische C₃-C₁₂-Alkyl- und -Alkenylgruppen, wie Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Die Reste R können übliche Substituenten aufweisen, bei denen es sich um funktionelle Gruppen handeln kann, über die nach Bedarf auch eine Vernetzung des Kondensats über organische Gruppen möglich ist. Übliche Substituenten sind z.B. Halogen (z.B. Chlor oder Fluor), Epoxid (z.B. Glycidyl oder Glycidyloxy), Hydroxy, Ether, Ester, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, gegebenenfalls substituiertes Anilino, Amid, Carboxy, Alkenyl, Alkynyl, Acryl, Acryloxy, Methacryl, Methacryloxy, Mercapto, Cyano, Alkoxy, Isocyanato, Aldehyd, Keto, Alkylcarbonyl, Säureanhydrid und Phosphorsäure. Diese Substituenten sind über zweiwertige Brückengruppen, insbesondere Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Brückengruppen, die durch Sauerstoff- oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, an das Siliciumatom gebunden. Die Brückengruppen enthalten z. B. 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Die genannten zweiwertigen Brückengruppen leiten sich z.B. von den oben genannten einwertigen Alkyl-, Alkenyl- oder Arylresten ab. Natürlich kann der Rest R auch mehr als eine funktionelle Gruppe aufweisen.

Bevorzugte Beispiele für hydrolytisch nicht abspaltbare Reste R mit funktionellen Gruppen, über die eine Vernetzung möglich ist, sind ein Glycidyl- oder ein Glycidyloxy-(C₁₋₂₀)-alkylen-Rest, wie β -Glycidyloxyethyl, γ -Glycidyloxypropyl, δ -Glycidyloxybutyl, ε -Glycidyloxypentyl, ω -Glycidyloxyhexyl, und 2-(3,4-Epoxy-

cyclohexyl)ethyl, ein (Meth)acryloxy-(C₁₋₆)-alkylen-Rest, z.B. (Meth)acryloxymethyl, (Meth)acryloxyethyl, (Meth)acryloxypropyl oder (Meth)acryloxybutyl, und ein 3-Iso-cyanatopropylrest. Besonders bevorzugte Reste sind γ -Glycidylloxypropyl und (Meth)acryloxypropyl. Hierbei steht (Meth)acryl für Acryl und Methacryl.

Bevorzugte Reste R, die eingesetzt werden, sind Reste ohne Substituenten oder funktionelle Gruppen, insbesondere Alkylgruppen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl und Ethyl, sowie Arylreste wie Phenyl.

Beispiele für Organosilane der allgemeinen Formel (I) sind Verbindungen der folgenden Formeln, wobei die Alkylsilane und insbesondere Methyltriethoxysilan besonders bevorzugt sind:

$$\begin{aligned} &\text{CH}_3\text{-SiCl}_3, \text{ CH}_3\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3, \text{ C}_2\text{H}_5\text{-SiCl}_3, \text{ C}_2\text{H}_5\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3, \text{ C}_3\text{H}_7\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3, \text{ C}_6\text{H}_5\text{-} \\ &\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3, (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{-Cl}, (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2, (\text{CH}_3)_2\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{CH}_3)_2\text{Si(OH)}_2, \\ &(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{i-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOH}, \text{CH}_2=\text{CH-Si(OOCCH}_3)_3, \text{CH}_2=\text{CH-} \\ &\text{SiCl}_3, \quad \text{CH}_2=\text{CH-Si(OC}_2\text{H}_5)_3, \quad \text{CH}_2=\text{CHSi(OC}_2\text{H}_5)_3, \quad \text{CH}_2=\text{CH-Si(OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3, \\ &\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3, \quad \text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3, \quad \text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si(OOCCH}_3)_3, \\ &\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)COO-C}_3\text{H}_7\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3, \text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3, \text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \\ &\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3, (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\ &\qquad\qquad\qquad \diagdown \quad / \\ &\qquad\qquad\qquad \text{O} \end{aligned}$$

Beispiele für die hydrolysierbaren Silane der allgemeinen Formel (II) sind $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{O}-n\text{- oder } i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, SiCl_4 , HSiCl_3 , $\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_4$. Von diesen hydrolysierbaren Silanen ist Tetraethoxysilan besonders bevorzugt.

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

Bei der Metallverbindung der allgemeinen Formel (III)



ist M ein Metall der Hauptgruppen I bis VIII oder der Nebengruppen II bis VIII des Periodensystems der Elemente einschließlich Bor, X wie in Formel (I) definiert, wobei zwei Gruppen X durch eine Oxogruppe ersetzt sein können, und entspricht a der Wertigkeit des Elements.

M ist von Si verschieden. Hier wird Bor auch zu den Metallen gezählt. Beispiele für derartige Metallverbindungen sind Verbindungen von glas- oder keramikbildenden Elementen, insbesondere Verbindungen mindestens eines Elements M aus den Hauptgruppen III bis V und/oder den Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente. Vorzugsweise handelt es sich dabei um hydrolysierbare Verbindungen von Al, B, Sn, Ti, Zr, V oder Zn, insbesondere solche von Al, Ti oder Zr, oder Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Elemente. Ebenfalls einsetzbar sind z.B. hydrolysierbare Verbindungen von Elementen der Hauptgruppen I und II des Periodensystems (z.B. Na, K, Ca und Mg) und der Nebengruppen V bis VIII des Periodensystems (z.B. Mn, Cr, Fe und Ni). Auch hydrolysierbare Verbindungen der Lanthanoiden wie Ce können verwendet werden. Bevorzugt sind Metallverbindungen der Elemente B, Ti, Zr und Al, wobei Ti besonders bevorzugt ist.

Bevorzugte Metallverbindungen sind z. B. die Alkoxide von B, Al, Zr und insbesondere Ti. Geeignete hydrolysierbare Metallverbindungen sind z. B. $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{O-sek.-C}_4\text{H}_9)_3$, AlCl_3 , $\text{AlCl}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{2-ethylhexoxy})_4$, ZrCl_4 , $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Zr}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, ZrOCl_2 , $\text{Zr}(\text{2-ethylhexoxy})_4$, sowie Zr-Verbindungen, die komplexierende Reste aufweisen, wie z.B. β -Diketon- und (Meth)acrylreste, Natriumethanolat, Kaliumacetat, Borsäure, BCl_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, SnCl_4 , $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, VOCl_3 und $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das Konsolidierungsmittel unter Verwendung eines Alkylsilans wie Methyltriethoxysilan (MTEOS), eines Arylsilans wie Phenyltriethoxysilan, eines Orthokieselsäureesters wie Tetraethoxysilan (TEOS) und einer Metallverbindung der Formel (III) hergestellt, wobei die

Verwendung einer Metallverbindung von B, Al, Zr und insbesondere Ti besonders bevorzugt ist.

Zur Herstellung des Konsolidierungsmittels werden vorzugsweise mindestens 50 Mol-%, bevorzugter mindestens 70 Mol-% und insbesondere mindestens 80 Mol-% Organosilane der Formel (I) mit mindestens einer hydrolytisch nicht abspaltbaren Gruppe verwendet. Der Rest sind hydrolysierbare Verbindungen, insbesondere die hydrolysierbaren Silane der Formel (II), die keine hydrolytisch nicht abspaltbaren Gruppen aufweisen und die Metallverbindungen der Formel (III).

Das molare Verhältnis von eingesetzten Siliciumverbindungen der Formeln (I) und (II) zu eingesetzten Metallverbindungen der Formel (III) liegt im Bereich von 10.000:1 bis 10:1, wobei im Bereich von 2.000:1 bis 20:1 und besonders bevorzugt von 2.000:1 bis 200:1 eine besonders gute Hydrolysestabilität erreicht wird.

Für die Berechnung der molaren Anteile bzw. Verhältnisse, die vorstehend angegeben sind, wird bei den Verbindungen jeweils von den monomeren Verbindungen ausgegangen. Wenn wie nachstehend erläutert bereits vorkondensierte Verbindungen (Dimere usw.) als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden, ist auf die entsprechenden Monomere umzurechnen.

Die Hydrolysate oder Vorkondensate des Konsolidierungsmittels werden aus den hydrolysierbaren Silanen und den hydrolysierbaren Metallverbindungen durch Hydrolyse und Kondensation erhalten. Unter Hydrolysaten oder Vorkondensaten werden dabei insbesondere hydrolysierte bzw. zumindest teilweise kondensierte Verbindungen der hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen verstanden. Statt der hydrolysierbaren Monomerverbindungen können auch bereits vorkondensierte Verbindungen eingesetzt werden. Derartige, im Reaktionsmedium vorzugsweise lösliche Oligomere können z.B. geradkettige oder cyclische niedermolekulare Teilkondensate (z.B. Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z.B. etwa 2 bis 100, insbesondere etwa 2 bis 6, sein.

Die Hydrolysate oder Vorkondensate werden vorzugsweise durch Hydrolyse und Kondensation der hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen nach dem Sol-Gel-Verfahren erhalten. Beim Sol-Gel-Verfahren werden die hydrolysierbaren Verbindungen mit Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart von sauren oder basischen Katalyse, hydrolysiert und zumindest teilweise kondensiert. Vorzugsweise erfolgt die Hydrolyse und Kondensation in Gegenwart saurer Kondensationskatalysatoren (z.B. Salzsäure, Phosphorsäure oder Ameisensäure) bei einem pH-Wert von vorzugsweise 1 bis 3. Das sich bildende Sol kann durch geeignete Parameter, z.B. Kondensationsgrad, Lösungsmittel oder pH-Wert, auf die für das Konsolidierungsmittel gewünschte Viskosität eingestellt werden.

Weitere Einzelheiten des Sol-Gel-Verfahrens sind z.B. bei C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990) beschrieben.

Für die Hydrolyse und Kondensation können stöchiometrische Wassermengen, aber auch geringere oder größere Mengen verwendet werden. Vorzugsweise wird eine unterstöchiometrische Wassermenge, bezogen auf die vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, angewandt. Die zur Hydrolyse und Kondensation der hydrolysierbaren Verbindungen eingesetzte Wassermenge beträgt vorzugsweise 0,1 bis 0,9, und besonders bevorzugt 0,25 bis 0,75 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen. Oft werden besonders gute Ergebnisse mit weniger als 0,7 Mol Wasser, insbesondere 0,65 bis 0,75 Mol Wasser, pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen erzielt.

Das erfindungsgemäß verwendete Konsolidierungsmittel liegt insbesondere partikelfrei als Lösung oder Emulsion vor. Vor der Anwendung kann das Konsolidierungsmittel durch Zusatz einer weiteren Wassermenge aktiviert werden.

Das Konsolidierungsmittel kann herkömmliche Additive enthalten und Lösungsmittel wie Wasser, Alkohole, vorzugsweise niedere aliphatische Alkohole (C_1 - C_8 -Alkohole), wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, Isopropanol und 1-Butanol, Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, vorzugs-

weise niedere Dialkylether, wie Diethylether, oder Monoether von Diolen, wie Ethylenglycol oder Propylenglycol, mit C₁-C₈-Alkoholen, Amide, wie Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Sulfoxide, Sulfone oder Butylglycol und deren Gemische. Bevorzugt werden Wasser und Alkohole verwendet. Es können auch hochsiedende Lösungsmittel eingesetzt werden, z.B. Polyether wie Triethylenglycol, Diethylenglycoldiethylether und Tetraethylenglycoldimethylether. In manchen Fällen finden auch andere Lösungsmittel Verwendung, z.B. Leichtparaffine (Petrolether, Alkane und Cycloalkane), Aromaten, Heteroaromaten und halogenierte Kohlenwasserstoffe. Anwendung können auch Dicarbonsäureester wie Bernsteinsäuredimethylester, Adipinsäuredimethylester, Glutarsäuredimethylester und deren Mischungen sowie die cyclische Carbonsäureester wie z.B. Propylencarbonat und Glycerincarbonat finden.

Andere herkömmliche Additive sind z. B. Farbstoffe, Pigmente, Viskositätsregulatoren und Tenside. Für die Herstellung von Emulsionen des Konsolidierungsmittels können die bei Siliconemulsionen üblichen stabilisierenden Emulgatoren wie z. B. Tween® 80 und Brij® 30 herangezogen werden.

Das erfindungsgemäße Konsolidierungsmittel eignet sich zum Konsolidieren beliebiger organischer oder anorganischer Feststoffe von Pulver-, Granulat-, Pellet-, Faser- oder ähnlicher partikulärer Form. Dabei kann sich z. B. um sub-µm große Partikel handeln oder auch um Partikel im mm-Bereich und darüber. Andere einsetzbare Festkörper sind z. B. Mikrohohlglaskugeln oder Fasern wie sie z.B. zur Herstellung von Bremsbelägen angewandt werden. Es kommen sowohl natürliche Materialien, die z. B. mineralischer Natur sein können, als auch Metalle oder z. B. künstlich hergestellte Formkörper aus Feinstmetallpulvern, aus keramischen Pulvern, aus Glas oder aus Kombinationen von beiden wie z. B. Glaskeramik oder Cermets in Frage. Das zu konsolidierende partikuläre oder poröse Material wird bevorzugt aus Metallen, Nichtmetallen, Glas, Keramik, Kohlenstoff, Oxiden, Nitriden, Carbiden, Boriden, Mineralien, Kunststoffen, Kunststofffasern, Glasfasern, Mineralfasern, Naturfasern und Holzwerkstoffen ausgewählt. Geeignete Materialien sind z.B. Perlit, Glaskügelchen, Steinmehl, Metallpulver, Graphit, Petrolkoks, Stahlwolle, Vermiculit,

Kurzfasern oder Pigmente, wie z.B. TiO_2 . Bei den hergestellten Formkörpern kann es sich z.B. um Presslinge oder Gießlinge handeln.

Zur Herstellung von konsolidierten Formkörpern wird das Konsolidierungsmittel mit dem zu konsolidierenden porösen oder partikulären Material vermengt, z.B. durch Einrühren, Mischen oder Einpumpen, und anschließend wird das mit dem porösen oder partikulären Material vermischte Konsolidierungsmittel gehärtet. Die eigentliche Konsolidierung (Härtung) kann z. B. thermisch durch Zufuhr von Wärme erfolgen. Eine andere Art der Härtung ist die Zufuhr von Kondensationskatalysatoren, die eine Vernetzung der anorganisch vernetzbaren SiOH -Gruppen oder Metall-OH-Gruppen unter Bildung eines anorganischen Netzwerkes katalysieren. Hierfür geeignete Kondensationskatalysatoren sind z. B. Basen, aber auch Fluoridionen oder Alkoxide. Bei Verwendung von Ausgangsverbindungen mit polymerisierbaren oder polykondensierbaren Gruppen wie z. B. Methacryloxygruppen oder Epoxidgruppen kann der Polymerisations-, Polyadditions- oder Polykondensationsprozess durch Zugabe thermischer Initiatoren oder Radikalstarter initiiert werden.

Die Konsolidierung (Härtung) kann in einer bevorzugten Ausführungsform unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, bezogen auf die Normalbedingungen, erfolgen, d.h. der Druck ist größer als 1 bar und die Temperatur ist höher als 20°C . Das Konsolidierungsmittel kann auch bei einer Temperatur von mindestens 40°C und einem Druck von mindestens 5 bar gehärtet werden. Eine Härtung kann dabei bis zu Temperaturen von 200°C und Drücken von bis 500 bar vorgenommen werden.

Es ist bekannt, dass eine thermische Härtung von Konsolidierungsmitteln unter Umgebungsdruck recht unproblematisch ist. Durch das kontinuierliche Entfernen des Lösungsmittels und des Reaktionsproduktes Wasser aus der Mischung von Bindemittelsol und zu konsolidierendem Material kommt es zu einer fortschreitenden Kondensationsreaktion. Im weiteren thermischen Härtungsprozess wird das Konsolidierungsmittel auf dem zu verfestigenden Material verdichtet.

Die Eigenschaften von konsolidierten Materialien hängen aber auch von den Bedingungen ab, unter denen sie hergestellt werden. In der Regel erhält man ein

verbessertes Verhalten der konsolidierten Materialien, wenn sie bei etwa den gleichen Bedingungen hergestellt werden, bei denen sie eingesetzt werden sollen. Für Anwendungen von konsolidierten Materialien bei erhöhten Drücken und Temperaturen ist es daher wünschenswert, auch die Herstellung unter etwa den gleichen Bedingungen durchzuführen. Dies ist aber für die Konsolidierungsmittel nach dem Stand der Technik problematisch, da bei einer Härtung von Konsolidierungsmitteln nach dem Stand der Technik bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur, d. h. unter Hydrothermalbedingungen, Lösungsmittel und Reaktionsprodukte im System verbleiben und lediglich eine Gleichgewichtseinstellung ermöglichen. Die Gleichgewichtslage unter diesen Bedingungen liefert jedoch keine verfestigten bzw. konsolidierten Materialien.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass die Gleichgewichtslage durch den Einsatz der Metallverbindungen der Formel (III) verändert wird, so dass ein Abbinden des eingesetzten Konsolidierungsmittels unter Hydrothermalbedingungen (erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur) möglich wurde. Auf diese Weise können konsolidierte Formkörper oder Beschichtungen unter Hydrothermalbedingungen erhalten werden, wobei die konsolidierten Formkörper und Beschichtungen gute Bindefestigkeiten bei ausreichender Flexibilität aufweisen.

Die Härtung des Konsolidierungsmittels unter Hydrothermalbedingungen kann auch durch Zugabe von Anhydriden zum Konsolidierungsmittel unterstützt werden. Mit Hilfe der Anhydride können Kondensationsprodukte wie Wasser und Ethanol abgefangen werden. Bei den Anhydriden handelt es sich bevorzugt um Anhydride von organischen Säuren oder Mischungen von diesen Anhydriden. Beispiele sind Essigsäureanhydrid, Methylnadinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid sowie Mischungen davon.

Bei der Zugabe von Anhydriden ist es bevorzugt, z.B. cyclische Kohlensäureester, wie Propylencarbonat, oder Dicarbonsäureester, wie Glutarsäuredimethylester, Adipinsäuredimethylester und Bernsteinsäuredimethylester, oder Dicarbonsäuredimethylester-Mischungen aus den genannten Estern, als Lösungsmittel zu verwenden. In der Regel kann hierfür das geeignete Lösungsmittel durch das bei der

Herstellung des Konsolidierungsmittels verwendete oder gebildete Lösungsmittel vollständig oder teilweise ausgetauscht werden. Neben dem Lösungsmittelaustausch ist es auch möglich, schon bei Herstellung des Konsolidierungsmittels ein bevorzugtes Lösungsmittel einzusetzen.

Die Härtung von zu konsolidierenden Formkörpern ist somit unter Hydrothermalbedingungen möglich.

Da unter Hydrothermalbedingungen ein Verdichtungsprozeß des gelierten Konsolidierungsmittels teilweise oder ganz verhindert wird, kann das Konsolidierungsmittelgel die Poren großvolumig verschließen. Sofern ein poröser Formkörper erhalten werden sollen, kann dies bevorzugt durch Durchleiten eines festen oder flüssigen Mediums in den zu konsolidierenden Formkörper, der mit dem Konsolidierungsmittel vermischt ist, erreicht werden. Dadurch kann die Porosität in der gewünschten Weise eingestellt werden. Die Einleitung erfolgt insbesondere vor oder während des Härtungsvorgangs über einen bestimmten Zeitraum.

Parameter für das Durchpumpen, wie Dauer, Zeitpunkt, Menge oder Durchflusgeschwindigkeit der flüssigen oder gasförmigen Phase, können vom Fachmann ohne weiteres in geeigneter Weise gewählt werden, um die gewünschte Porosität einzustellen. Die Einleitung kann z.B. vor oder nach einer teilweisen Härtung erfolgen, wobei nach und/oder während der Einleitung eine vollständige Aushärtung erfolgt. Zur Einleitung eines flüssigen oder gasförmigen Mediums können z.B. ein inertes Lösungsmittel oder Gas, z. B. N_2 , CO_2 oder Luft, eingepumpt werden, wodurch die Porenvolumina freigespült und Reaktionsprodukte abgeführt werden. Als Beispiele für Lösungsmittel für das flüssige Medium kann auf die vorstehend aufgeführten verwiesen werden. Das flüssige oder gasförmige Medium kann gegebenenfalls Katalysatoren und/oder Gas freisetzende Komponenten enthalten bzw. damit beladen sein. Die gasförmigen oder flüssigen Medien, die durch den Formkörper oder die Beschichtung geleitet werden, können z.B. mit einem Härtungskatalysator beladen werden, so dass er dem zu härtenden Formkörper zugeführt wird. Der Katalysator ist dabei bevorzugt flüchtig, gasförmig oder verdampfbar, kann gelöste Stoffe wie

beispielsweise Zirkoniumoxychlorid enthalten und in Form eines Gradienten zum Bindemittel zudosiert werden.

Poröse konsolidierte Formkörper können z.B. einen Porositätsgrad (Verhältnis von Volumen der Poren zum Gesamtvolumen des Formkörpers) von 5 bis 50% aufweisen. Natürlich können auch im wesentlichen unporöse Formkörper erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Konsolidierungsmittel ermöglicht aufgrund seiner chemischen Konstitution eine schnelle und wirksame Verfestigung. In diesem Zusammenhang hat sich der Einsatz von Phenylsilanalkoxiden besonders bewährt. Dies beruht vermutlich darauf, dass diese Verbindungen aufgrund der sterischen Hinderung der Phenylgruppe und der elektronischen Effekte nicht rasch abreagierbare OH-Gruppen aufweisen, die sich besonders gut mit der Oberfläche von anorganischen Materialien verbinden.

Untersuchungen haben gezeigt, dass die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper auch im Autoklaven bei hohem Druck und hoher Temperatur auch über einen längeren Zeitraum nicht abgebaut werden und auch unter diesen Bedingungen weiterhin eine stabile Bindung bilden. Auch die Porosität wird nicht oder nur in geringem Maß reduziert.

Neben der Herstellung von Formkörpern kann das Konsolidierungsmittel auch als Beschichtungszusammensetzung eingesetzt werden. Es kann so wie es ist auf jede übliche Weise auf ein Substrat aufgetragen werden und dann in üblicher Weise gehärtet werden. Die Härtung kann entsprechend den Angaben für den Formkörper erfolgen. Es können alle üblichen Substrate verwendet werden, z.B. Glas, Metall, Keramik, Bausteine, Zement oder andere Baumaterialien oder Holz. Ferner kann ein mit den vorstehend erläuterten porösen oder partikuläres Materialien vermengtes Konsolidierungsmaterial als Beschichtungsmittel verwendet werden, so dass eine Kompositbeschichtung erhalten wird.

Die erfindungsgemäßen konsolidierten Formkörper und beschichteten Substrate können z.B. als hydrolysestabile, chemikalienresistente Auskleidung von Reaktoren, als Speichersystem für Wasserstoff oder andere Brennstoffe oder als Speichersystem für phasenwechselnde Feststoffe eingesetzt werden. Ein anderes Einsatzgebiet ist die Herstellung von Bremsbelägen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele

Herstellung von partikelfreien Konsolidierungsmitteln und deren Verwendung zur Herstellung von hydrolysebeständigen Formkörpern und Schichten:

a) Konsolidierungsmittel $\text{MTTi}_{0,1}\text{-TiOSO}_4$ MT 04

52,4 g MTEOS, 15,28 g TEOS und 0,174 g Titanetraisisopropoxid wurden gemischt und unter starkem Rühren mit 0,285 g Titanoxosulfat-Schwefelsäure-Komplex, der zuvor in 16,81 g entionisiertem Wasser gelöst wurde, zur Reaktion gebracht. Nach dem Umschlagspunkt überschreitet das Reaktionsgemisch ein Temperaturmaximum von 69°C. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 54°C wurde eine weitere Silanmischung, die aus 52,4 g MTEOS und 15,28 g TEOS besteht, zum Ansatz gegeben und noch 5 Minuten weitergerührt. Nach Stehen über Nacht ist der Binder zur weiteren Verarbeitung geeignet. Der pH-Wert kann je nach Anforderungen im Bereich zwischen pH 0 und 7 eingestellt werden.

Hierzu wurden z.B. 225 g einer Mischung aus Graphit, Petrolkoks, Stahlwolle und Vermiculit mit 100 g des obigen Bindemittels, das zuvor durch Zugabe von 5 g entionisiertem Wasser aktiviert wurde, vermischt, in eine Pressform (10 x 10 x 1 cm³) gefüllt und in einer Heißpresse bei einem Pressdruck von 20 MPa verdichtet und innerhalb der ersten 15 Minuten bei 70°C und für weitere 15 Minuten bei 120°C gehärtet. Nach der Entformung wurden die Formkörper über Nacht bei 120°C nachgehärtet. Die erhaltenen Formkörper zeigen Scherfestigkeiten im Bereich von 350 bis 500 N/cm².

b) Konsolidierungsmittel $\text{MTTi}_{0,1}\text{P}_3\text{O}_6$

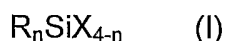
26,2 g MTEOS, 7,64 g TEOS und 0,087 g Titanetraaisopropoxid wurden gemischt und unter starkem Rühren mit 12,63 g entionisiertem Wasser und 0,088 ml konzentrierter Salzsäure (37%) zur Reaktion gebracht. Nach dem Umschlagspunkt überschritt das Reaktionsgemisch ein Temperaturmaximum von 62°C. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 47°C wurde eine weitere Silanmischung, die aus 26,45 g Phenyltriethoxysilan, 6,54 g MTEOS und 7,64 g TEOS besteht, zum Ansatz gegeben und noch 5 Minuten weitergerührt. Nach Stehen über Nacht ist der Binder zur weiteren Verarbeitung geeignet. Der pH-Wert kann je nach Anforderungen im Bereich zwischen pH 0 und 7 eingestellt werden.

Zu 9 g Pigment TiO_2 (DuPont R 931) wurden 17 g des obigen Bindemittels zugesetzt. Die Mischung wird mit einem Ultratorax homogenisiert und mittels Schleuderbeschichten auf Substrate aus Edelstahl oder Glas appliziert. Die Trocknung der Schicht erfolgte zunächst bei 70°C für 30 min. Anschließend erfolgte der Einbrand bei 500°C für 10 min. Die Schicht erweist sich als außerordentlich hydrolysestabil nach 16-stündiger Einlagerung in 0,1 N NaOH-Lösung.

PATENTANSPRÜCHE

1. Konsolidierungsmittel zur Herstellung hydrolysestabiler Formkörper oder Beschichtungen, umfassend ein Hydrolysat oder Vorkondensat von

- (a) mindestens einem Organosilan der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolytisch abspaltbare Gruppen oder Hydroxygruppen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat,

- (b) mindestens einem hydrolysierbaren Silan der allgemeinen Formel (II)



worin die Reste X die vorstehende Bedeutung haben; und

- (c) mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel (III)



worin M ein Metall der Hauptgruppen I bis VIII oder der Nebengruppen II bis VIII des Periodensystems der Elemente einschließlich Bor ist, X wie in Formel (I) definiert ist, wobei zwei Gruppen X durch eine Oxogruppe ersetzt sein können, und a der Wertigkeit des Elements entspricht;

wobei das molare Verhältnis von eingesetzten Siliciumverbindungen zu eingesetzten Metallverbindungen im Bereich von 10.000:1 bis 10:1 liegt.

2. Konsolidierungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der Metallverbindung der allgemeinen Formel (III) aus B, Al, Zr und insbesondere Ti ausgewählt wird.
3. Konsolidierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Konsolidierungsmittel ein Hydrolysat oder Vorkondensat von (a1) einem Alkylsilan, (a2) einem Arylsilan, (b) einem Orthokieselsäureester und (c) einem Metallalkoxylat umfasst.

4. Konsolidierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Konsolidierungsmittel nach dem Sol-Gel-Verfahren mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge, bezogen auf die vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, hergestellt wird.
5. Konsolidierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Konsolidierungsmittel partikelfrei vorliegt.
6. Konsolidierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Konsolidierungsmittel als Lösung oder Emulsion vorliegt.
7. Konsolidierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Konsolidierungsmittel Lösungsmittel und/oder Additive umfasst.
8. Verfahren zur Herstellung von hydrolysestabilen konsolidierten Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Konsolidierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mit einem zu konsolidierenden porösen oder partikulären Material vermengt und das Konsolidierungsmittel härtet.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Konsolidierungsmittel unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur gehärtet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Konsolidierungsmittel bei einer Temperatur von mindestens 40°C und einem Druck von mindestens 5 bar gehärtet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass zu konsolidierende Material aus Metallen, Nichtmetallen, Glas, Keramik, Kohlenstoff, Oxiden, Nitriden, Carbiden, Boriden, Mineralien, Kunststoffen, Kunststofffasern, Glasfasern, Mineralfasern, Naturfasern und Holzwerkstoffen ausgewählt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass vor und/oder während der Härtung für einen bestimmten Zeitraum ein flüssiges oder gasförmiges Medium, insbesondere Luft, durch den zu konsolidierenden Formkörper, der mit dem Konsolidierungsmittel vermengt ist, geleitet wird, um die Porosität einzustellen.
13. Verfahren zur Herstellung von hydrolysestabilen konsolidierten Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Beschichtungsmittel ein Konsolidierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 auf ein Substrat aufträgt und das Konsolidierungsmittel härtet.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Konsolidierungsmittel unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur gehärtet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Konsolidierungsmittel vor dem Auftrag auf das Substrat mit einem zu konsolidierenden porösen oder partikulären Material vermengt wird.
16. Hydrolysestabiler Formkörper, erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 8 bis 12.
17. Hydrolysestabil beschichtetes Substrat, erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 13 bis 15.
18. Verwendung eines hydrolysestabilen Formkörpers nach Anspruch 16 oder eines beschichteten Substrats nach Anspruch 17 für Bremsbelege, als hydrolysestabile, chemikalienresistente Auskleidung von Reaktoren, als Speichersystem für Wasserstoff oder andere Brennstoffe oder als Speichersystem für phasenwechselnde Feststoffe.