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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. November 2007 (01.11.2007)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/121972 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 12/04 (2006.01) *C09K 8/57* (2006.01)
C04B 35/16 (2006.01) *B09C 1/00* (2006.01)
C09K 8/56 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/003548

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. April 2007 (23.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 018 938.8 24. April 2006 (24.04.2006) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **EPG (ENGINEERED NANOPRODUCTS GERMANY) AG** [DE/DE]; Im Helmerswald 2, 66121 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **AKARSU, Murat** [TR/DE]; Dudweilerstr. 93, 66111 Saarbrücken (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, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, MT, 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:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

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.

(54) **Title:** OIL-, HOT WATER- AND HEAT-RESISTANT BINDERS, PROCESS FOR PREPARING THEM AND THEIR USE

(54) **Bezeichnung:** ÖL-, HEISSWASSER- UND TEMPERATURRESISTENTE BINDEMITTEL, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) **Abstract:** A process for preparing a binder comprising a heterocondensate of silicon compounds and metal or boron compounds, in which a hydrolysable silicon compound having a nonhydrolysable polymerizable group as Si component is mixed with water to form a hydrolysis product and a metal or boron compound in which the metal is selected from among Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y and La is then added to the hydrolysis product at a point in time which is in the range from 15 s to 15 min after mixing of the hydrolysable silicon compounds with the water, is described. This gives homogeneous heterocondensates which when used as binders give excellent resistance and strength. The binders are highly suitable for strengthening geological formations and beds of granular material which are used in oil and gas recovery to keep the sources open.

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels umfassend ein Hetero- kondensat aus Siliziumverbindungen und Metall- oder Borverbindungen beschrieben, bei dem eine hydrolysierbare Siliziumverbindung mit einer nicht hydrolysierbaren polymerisierbaren Gruppe als Si-Komponente mit Wasser unter Bildung eines Hydrolyseprodukts vermischt wird und dann eine Metall- oder Borverbindung, wobei das Metall ausgewählt ist aus AI, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y und La, zum Hydrolyseprodukt zu einem Zeitpunkt zugegeben wird, der innerhalb von 15 s bis 15 min nach der Vermischung der hydrolysierbaren Siliziumverbindungen mit dem Wasser liegt. Es werden homogene Heterokondensate erhalten, die als Bindemittel ausgezeichnete Beständigkeit und Festigkeit ergeben. Die Bindemittel eignen sich vorzüglich zur Verfestigung von geologischen Formationen und von Granulat-Schüttungen, die bei der Öl- und Gasförderung zum Freihalten der Quellen eingesetzt werden.

WO 2007/121972 A1

Öl-, heißwasser- und temperaturresistente Bindemittel, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels, das daraus erhältliche Bindemittel, dessen Verwendung und die damit hergestellten gehärteten Formkörper.

Sol-Gel-Prozesse beruhen in der Regel auf der Hydrolyse und Kondensation von Alkoxiden, in aller Regel in Verbindung mit Silanen. Diese Prozesse sind seit langem bekannt. 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. Eine Vielzahl von Zusammensetzungen sind untersucht worden. Orthokieselsäureester sind z.B. schon seit über 50 Jahren als Bindemittel für feuerfeste Erzeugnisse eingesetzt worden. Schon 1939 haben Schröder und Geffcken Patente zur Beschichtung von Gläsern über Sol-Gel-Prozesse angemeldet. Im Laufe der Jahrzehnte wurden viele technische Anwendungen von Sol-Gel-Prozessen bekannt, die sich in aller Regel auf Anwendungen in Form von dünnen Schichten konzentrierten. Im Wesentlichen aufbauend auf den Pionierarbeiten von Schmidt und Mitarbeitern wurden so genannte hybride Materialien entwickelt, bei denen Organoalkoxysilane zusammen mit Alkoxiden anderer Elemente kondensiert wurden, die so genannte anorganisch-organische Hybridmaterialien ergaben, wie z. B. Ormosile, Ormocere, Ceramere oder Polycerams.

Typisch für diese Verbindungen ist, dass sie als Verbindungsglied zur Organik die oben erwähnten Organoalkoxysilane nutzen, da Silizium praktisch das einzige anorganische Element darstellt, das über eine bei Umgebungsbedingungen stabile Silizium-Kohlenstoff-Bindung verfügt. Durch die Funktionalisierung der Bindung können beliebige organische Funktionen an das Silizium geknüpft werden. Durch die hydrolysierbaren Reste des Alkoxysilans lassen sich über Hydrolyse und Kondensation anorganische Netzwerke aufbauen. Über die Variationen des organischen Restes lassen sich praktisch alle Funktionen, die aus der organischen Chemie bekannt sind, in die Kondensate einführen.

Es gibt in der Literatur unzählige Publikationen über diesen Typ von Hybridmaterialien. Ormocere haben auch bereits in großem Umfang industrielle Bedeutung für Beschichtungswerkstoffe gefunden, z. B. als Hartschichten und Korrosionsschutzschichten. Ein intrinsischer Nachteil dieser Werkstoffe besteht in der Silizium-Sauerstoff-Silizium-Bindung. Sie ist aufgrund ihrer Natur empfindlich gegen Basen. Mit solchen Systemen lassen sich daher praktisch keine laugenbeständigen Beschichtungen herstellen. Wie eigene Untersuchungen gezeigt haben, sind solche Systeme ebenso empfindlich gegen Wasser bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur, ganz besonders unter hydrothermalen Bedingungen.

Wie aus der Literatur hinreichend bekannt ist, lässt sich durch die Verwendung von polymerisierbaren funktionellen Gruppen am Silizium ein zweites Netzwerk in Form einer polymeren Kette einbauen, wenn die polymerisierbaren organischen Gruppen miteinander verknüpft werden. Zusätzlich können auch organische Monomere hinzu gegeben werden, die dann zu längeren organischen polymeren Ketten führen. Solche hybriden Werkstoffe bezeichnet man als so genannte IPN-Polymere (interpenetrierende polymere Netzwerke), siehe z.B. Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, S. 2007. Die sich gegenseitig durchdringenden Netzwerke können miteinander kovalent verknüpft sein oder nicht. Im letzteren Fall liegt eine physikalische Mischung vor. In solchen Materialien können verschiedene Härtungsmechanismen existieren: einmal die anorganische Kondensation, bei der Silizium-Sauerstoff-Silizium-Bindungen aufgebaut werden, und zum anderen die organische Verknüpfung, bei der organische Polymerketten entstehen. Werden mehrfachfunktionelle Monomere benutzt, so lassen sich auch dreidimensionale organische Netzwerke aufbauen.

Durch die organischen Polymerketten lassen sich die mechanischen Eigenschaften der Materialien verändern. Während die reinen anorganischen Bindungen zu spröden Materialien führen, die zur Verdichtung Temperaturen oberhalb des Transformationspunktes (bei Gläsern) oder oberhalb der Kristallisationstemperatur (bei keramischen Werkstoffen) benötigen, lassen sich Hybridmaterialien in der Regel schon bei sehr niedrigen Temperaturen zwischen 60 und 150°C verdichten.

Während die anorganischen Werkstoffe gegen organische Lösungsmittel oder Öle sehr beständig sind, neigen Materialien, die auf organischen Polymerketten aufbauen, zum Quellen oder es kann eine komplette Auflösung erfolgen, besonders bei höheren Temperaturen. Umgekehrt gibt es viele organische Polymere, die sehr laugenbeständig sind. Dies bedeutet, dass man durch den Einbau solcher Polymere in die silicatischen Netzwerke eine Verbesserung der Laugenbeständigkeit erreichen kann. Die grundsätzliche Auflösung des silicatischen Netzwerkes durch Laugenangriff oder hydrothermalen Angriff lässt sich jedoch nicht vermeiden. Die Silizium-Sauerstoff-Silizium-Bindung ist darüber hinaus reversibel. Während sie durch Kondensation aus SiOH-Gruppen unter Wasserabspaltung gebildet werden kann, kann sie besonders bei hohen Wasserdampfpartialdrücken und hohen Temperaturen relativ rasch wieder zu SiOH-Gruppen unter Spaltung der Bindung zurückreagieren.

Bei den oben beschriebenen Eigenschaften neigen derartige Hybridmaterialien unter den hydrothermalen Bedingungen zur raschen Zersetzung, insbesondere dann wenn noch organische Lösungsmittel vorhanden sind. So haben z. B. eigene Untersuchungen in Autoklaven unter simulierten Bedingungen, die z. B. denen in einer Wassertiefe von 1000 m entsprechen, an prinzipiell ähnlich aufgebauten Bindemitteln, wie sie in US-B-6513592 von PDVSA zur Fixierung von sandhaltigen Lagerstätten in erdölhaltigen Formationen vorgeschlagen wurden, ergeben, dass sandhaltige Formkörper, die mit solchen Bindemitteln zu kompakten Körpern gebunden worden sind, sich unter diesen Bedingungen im Autoklaven sehr schnell komplett auflösen. Besonders rasch erfolgt der Auflösungsprozess, wenn eine Mischung aus Erdöl und salzhaltigem Wasser verwendet wird. Das kann so interpretiert werden, dass das heiße Wasser und der hohe Druck die silicatische Bindung zerstören und das rohe Erdöl, das sehr viele unterschiedliche, auch aggressive Verbindungen enthält, die organischen Gruppen angreift beziehungsweise auflöst. Derartige Bindemittel sind für die Verfestigung von losen Formationen, Sanden oder Gesteinen, wie es bei der Erdölförderung von höchster Wichtigkeit ist, nicht geeignet.

Die in DE-A-19647368 und DE-A-102004004615 für diese Anwendung genannten Bindemittel zeigen zwar eine verbesserte Beständigkeit, zersetzen sich jedoch prinzipiell ebenfalls unter Autoklav-Bedingungen von z. B. 70°C bei 70 bar.

In der Patentanmeldung DE 102005002806.3 wird ein Verfahren zur Herstellung von konsolidierten Proppants beschrieben, bei dem als Konsolidierungsmittel ein Hydrolysat oder Kondensat aus einem Organosilan, einem hydrolysierbaren Silan und einer Metallverbindung verwendet wird. Diese zeigen eine deutlich verbesserte Hydrolyse- und Korrosionsstabilität unter Hydrothermalbedingungen, eine weitere Verbesserung der Stabilität unter den genannten Hydrothermalbedingungen ist aber wünschenswert und für eine Anwendung gemäß DE 102005002806.3 in verschiedenen Fällen Voraussetzung.

Es ist in der Literatur bekannt, dass Gläser durch den Einbau von Elementen der dritten und vierten Hauptgruppe an Hydrolysestabilität gewinnen. Solche Elemente sind zum Beispiel Aluminium, Zirconium oder Titan. Auch Bor wirkt in diese Richtung, ebenso wie einige zwei- oder dreiwertige Elemente, wie z. B. Eisen, Calcium oder Blei. Von Titan ist bekannt, dass sich eine besonders gute Wirkung zeigt, wenn Titan als so genannter Netzwerkbildner in die Glasstruktur eingebaut ist.

Der Versuch, Titan über die übliche Hydrolyse und Kondensation homogen bzw. in molekularer Dispersion in Hybridstrukturen einzubauen, lässt sich aber wegen der sehr unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von Titanalkoxiden und Organoalkoxysilanen praktisch nicht realisieren. Bei der Zugabe von Wasser entstehen nanopartikuläre, zum Teil schon kristalline Partikel, die in der Matrix (auch gleichmäßig) verteilt sein können, jedoch nicht molekular oder oligomer in das Netzwerk integriert sind. Damit wird der Effekt der Laugenstabilität nicht erreicht, weil der Anteil an Si-O-Ti-Gruppen niedrig bleibt. Demgemäß wurden solche Hybridmaterialien, die zumindest teilweise Nanokomposite darstellen, auch im Autoklavenversuch weitgehend abgebaut und zeigen für das stabile Binden von sandhaltigen Formationen unter solchen Bedingungen nur geringe Wirkung.

Die Aufgabe bestand nun darin, Bindemittel bereitzustellen, die unter den oben genannten Bedingungen absolut stabil sind und keine Abbauerscheinungen zeigen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, dass die metall- oder borhaltige Komponente in entsprechendes Sol oder entsprechende Lösung sofort nach der Hydrolyse der Siliziumverbindungen und dem damit einhergehenden Verbrauch des molekularen Wassers zugefügt wird, bevor die hydrolysierten Siliziumverbindungen anfangen, unter sich zu kondensieren und damit wieder molekulares Wasser in einer Menge produziert haben, um TiO_2 oder ein entsprechendes anderes Metalloxid auszufällen. Die reaktiven Gruppen der metall- oder borhaltigen Komponente werden mit entstandenen Hydroxygruppen der Siliziumverbindungen ohne Hydrolyse der metall- oder borhaltigen Komponente reagieren. Dadurch wird die homogene, d.h. niedermolekulare oder molekulardisperse Verteilung der metall- oder borhaltigen Komponenten in dem Sol oder in der Lösung ermöglicht bzw. die Bildung der nanopartikulären Metall- oder Boroxide, wie TiO_2, nach der Zugabe von Wasser verhindert oder auf niedrigstem Niveau gehalten. Der Nachweis der Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich aus dem Umstand, dass nach diesem Schritt selbst die Zugabe eines hohen Überschusses an Wasser, z.B. die 3- bis 4-fache stöchiometrische Menge, zu keinerlei Ausfällung oder Bildung von kristallinen Produkten oder Partikeln führt. Dies konnte bei den unten aufgeführten erfindungsgemäßen Beispielen z.B. durch PCS belegt werden.

Dementsprechend betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels umfassend ein Heterokondensat aus Siliziumverbindungen und Metall- oder Borverbindungen, bei dem A) mindestens eine hydrolysierbare Siliziumverbindung mit einer nicht hydrolysierbaren polymerisierbaren Gruppe als Si-Komponente mit Wasser unter Bildung eines Hydrolyseprodukts vermischt wird und dann B) mindestens eine Metall- oder Borverbindung, wobei das Metall ausgewählt ist aus Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y und La, zum Hydrolyseprodukt zu einem Zeitpunkt zugegeben wird, der innerhalb von 15 s bis 15 min nach der Vermischung der hydrolysierbaren Siliziumverbindungen mit dem Wasser liegt.

Zur Herstellung des metall- oder borhaltigen Bindemittels werden mindestens eine Siliziumverbindung und mindestens eine metall- oder borhaltige, bevorzugt eine titanhaltige Komponente verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform kann

auch eine organische Matrix, die über Polymerisationsreaktionen mit der anorganischen Matrix aus Siliziumverbindung und metall- oder borhaltiger Komponente verknüpft werden kann, in das Bindemittel zugefügt werden. Es ergeben sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren überraschenderweise homogene metall- oder borhaltige Bindemittel, die bei der Verwendung zur Herstellung eines Formkörpers die Korrosionsresistenz des erhaltenen Formkörpers deutlich verbessern. Zusätzlich kann die Druckfestigkeit der mit dem Bindemittel gebildeten Formkörper in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform durch Verwendung langkettiger Siliziumverbindungen, wie z. B. Poly(alkoxysilane) oder Polyalkylsiloxane, mit reaktiven Endgruppen, verbessert werden, wobei sich die Elastizität des Formkörpers durch Bildung eines langkettigen anorganischen Netzwerks ergibt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Heterokondensat aus Siliziumverbindungen und Metall- oder Borverbindungen gebildet. Als Si-Komponente wird mindestens eine hydrolysierbare Siliziumverbindung mit einer nicht hydrolysierbaren organischen polymerisierbaren Gruppe verwendet. Es können auch zwei oder mehr dieser Verbindungen zusammen verwendet werden. Die polymerisierbare organische Gruppe kann jede übliche, dem Fachmann bekannte Gruppe sein, die mit sich selbst oder einer oder mehreren anderen korrespondierenden polymerisierbaren Gruppen eine Polymerisation eingehen kann. Polymerisation schließt hier in der Beschreibung ganz allgemein Polykondensation und Polyaddition ein.

Bei der mindestens einen hydrolysierbaren Siliziumverbindung mit einer nicht hydrolysierbaren organischen polymerisierbaren Gruppe handelt es sich z.B. um eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)

$$(Rx)_bR_cSiX_{4-b-c} \qquad (I)$$

worin die Reste Rx gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen, die mindestens eine polymerisierbare Gruppe umfassen, 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, b den Wert 1, 2 oder 3 hat und c den Wert

0, 1 oder 2 hat, wobei die Summe (b+c) 1, 2 oder 3 ist. In der Formel (I) ist b bevorzugt 1 und c bevorzugt 0, so dass das polymeriserbare Organosilan der Formel (I) vorzugsweise $(Rx)SiX_3$ oder $(Rx)R_cSiX_{3-c}$ ist.

Geeignete Beispiele für hydrolytisch abspaltbare bzw. hydrolysierbare Gruppen X sind Wasserstoff, Halogen (F, Cl, Br oder I, insbesondere Cl oder Br), Alkoxy (z. B. C_{1-6}-Alkoxy, wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und n-, i-, sek.- oder tert.-Butoxy), Aryloxy (vorzugsweise C_{6-10},-Aryloxy, wie z. B. Phenoxy), Alkaryloxy, z.B. Benzoyloxy, Acyloxy (z. B. C_{1-6}-Acyloxy, vorzugsweise C_{1-4}-Acyloxy, wie z. B. Acetoxy oder Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. C_{2-7}-Alkylcarbonyl wie Acetyl). Ebenfalls geeignet sind NH_2, mit Alkyl, Aryl undloder 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 oder Alkoxy enthalten.

Bevorzugte hydrolysierbare Reste X sind Halogen, Alkoxygruppen und Acyloxy-gruppen. Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Alkoxygruppen, bevorzugter C_{1-4}-Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Die hydrolytisch nicht abspaltbaren Reste R sind z. B. Alkyl z. B. C_{1-20}-Alkyl, insbesondere C_{1-4}-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl, Aryl, insbesondere C_{6-10}-Aryl, wie Phenyl und Naphthyl, und entsprechende Aralkyl- und Alkarylgruppen, wie Tolyl und Benzyl, und cyclische C_3-C_{12}-Alkyl- und -Alkenylgruppen, wie Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl. Die Reste R können übliche Substituenten aufweisen, z.B. Halogen, wie Chlor oder Fluor, und Alkoxy. Der Rest R besitzt keine polymerisierbare Gruppe. Bevorzugte Reste R sind Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl und Ethyl, sowie Arylreste wie Phenyl.

Die Reste Rx umfassen mindestens eine polymerisierbare Gruppe, über die eine Vernetzung des sich bildenden Kondensats untereinander oder mit den gegebenenfalls zugegebenen organischen Monomeren oder Oligomeren möglich ist. Beispiele für die polymerisierbare Gruppe sind Epoxid, wie z. B. Glycidyl oder Glycidyloxy, Hydroxy, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, gegebenenfalls substituiertes Anilino, Amid, Carboxy, Alkenyl, Alkinyl, Acryl, Acryloxy, Methacryl, Methacryloxy, Mercapto, Cyano, Isocyanato, Aldehyd, Keto, Alkylcarbonyl, Säureanhydrid und Phosphorsäure. Diese Substituenten sind über zweiwertige Brückengruppen, insbesondere Alkylen- oder Arylen-Brückengruppen, die durch Sauerstoff- oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, an das Siliziumatom 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- oder Arylresten ab, wobei gegebenenfalls in der Kette auch eine Doppelbindung vorkommen kann. Bevorzugt ist die Brückengruppe eine Alkylen-, insbesondere eine Propylengruppe. Der Rest Rx weist vorzugsweise eine polymerisierbare Gruppe auf, kann aber auch mehr als eine funktionelle Gruppe aufweisen. Bevorzugte polymerisierbare Gruppen, über die eine Vernetzung möglich ist, sind Vinyl, Acryl oder Acryloxy, Methacryl oder Methacryloxy.

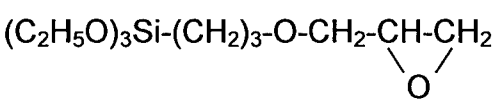
Bevorzugte Beispiele für hydrolytisch nicht abspaltbare Reste Rx mit polymerisierbarer Gruppe sind Alkenyl, z. B. C_{2-20}-Alkenyl, insbesondere C_{2-4}-Alkenyl, wie Vinyl, 1-Propenyl (Allyl), 2-Propenyl und Butenyl, Alkinyl, ein Glycidyl- oder ein Glycidyloxy-(C_{1-20})-alkylen-Rest, wie β-Glycidyloxyethyl, γ-Glycidyloxypropyl, δ-Glycidyloxybutyl, ε-Glycidyloxypentyl, ω-Glycidyloxyhexyl, und 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl, ein (Meth)acryloxy-(C_{1-6})-alkylen-Rest, z. B. (Meth)acryloxymethyl, (Meth)acryloxyethyl, (Meth)acryloxypropyl oder (Meth)acryloxybutyl, und ein 3-Isocyanatopropylrest. Besonders bevorzugte Reste sind γ-Glycidyloxypropyl, Vinyl und (Meth)acryloxypropyl. Hierbei steht (Meth)acryl für Acryl und Methacryl. Diese funktionalisierten Organosilane werden auch entsprechend ihrer funktionalisierten Gruppe z.B. als (Meth)acrylsilane, Vinylsilane, Epoxysilane usw. bezeichnet.

Konkrete Beispiele sind Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS), γ-Glycidyloxypropyltriethoxysilan (GPTES), 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan, 3-Isocyanatopropyl-

dimethylchlorsilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTS). Bevorzugte Beispiele sind Vinylsilane, Acrylsilane und Methacrylsilane, wie Vinyltriethoxysilan, (Meth)acryloxyalkyltrimethoxysilan und (Meth)acryloxyalkyltriethoxysilan, insbesondere (Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan und (Meth)acryloxypropyltriethoxysilan, (Meth)acryloxypropylmethyldimethoxysilan, (Meth)acryloxyethyltrimethoxysilan und (Meth)acryloxyethylmethyldimethoxysilan, wobei Methacryloxypropyltrimethoxysilan besonders bevorzugt ist.

Weitere Beispiele sind:

$CH_2=CH\text{-}Si(OOCCH_3)_3$, $CH_2=CH\text{-}SiCl_3$, $CH_2=CH\text{-}Si(OC_2H_5)_3$, $CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$, $CH_2=CH\text{-}Si(OC_2H_4OCH_3)_3$, $CH_2=CH\text{-}CH_2\text{-}Si(OC_2H_5)_3$, $CH_2=CH\text{-}CH_2\text{-}Si(OCH_3)_3$, $CH_2=CH\text{-}CH_2\text{-}Si(OOCCH_3)_3$, $CH_2=C(CH_3)COO\text{-}C_3H_7\text{-}Si(OC_2H_5)_3$,



In bevorzugten Ausführungsformen werden neben der (a) mindestens einen Siliziumverbindung mit einer polymerisierbaren Gruppe eine oder mehrere weitere Siliziumverbindungen als Si-Komponente verwendet. Bevorzugte weitere Si-Komponenten sind (b) hydrolysierbare Silane mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren organischen Gruppe und/oder (c) hydrolysierbare Silane ohne nicht hydrolysierbare organische Gruppen.

Die optionale Si-Komponente (b) ist ein Organosilan ohne polymerisierbare Gruppe. Beispiele sind Organosilane der allgemeinen Formel (II)

$$R_nSiX_{4-n} \qquad (II)$$

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, vorzugsweise 1 oder 2, hat.

Beispiele für R und X, einschließlich bevorzugter Beispiele, entsprechen den oben genannten Beispielen für R und X in der Formel (I). Bevorzugte Reste R sind

Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl und Ethyl, sowie Arylreste wie Phenyl. X ist bevorzugt Alkoxy.

Beispiele für Organosilane der allgemeinen Formel (II) sind Verbindungen der folgenden Formeln, wobei die Alkylsilane und insbesondere Methyltriethoxysilan besonders bevorzugt sind:
CH_3SiCl_3, $CH_3Si(OC_2H_5)_3$, $C_2H_5SiCl_3$, $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$, $C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$, $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$, $(C_2H_5O)_3Si\text{-}C_3H_6\text{-}Cl$, $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$, $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$, $(CH_3)_2Si(OH)_2$, $(C_6H_5)_2SiCl_2$, $(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$, $(i\text{-}C_3H_7)_3SiOH$, $n\text{-}C_6H_{13}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$, $n\text{-}C_8H_{17}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$. $CH_2OCH_2CH_2O(CH_2)_3\text{-}Si(OC_2H_5)_3$,

Beispiele für die Si-Komponente (c) sind hydrolysierbare Silane ohne nicht hydrolysierbare Gruppen der allgemeinen Formel (III)

$$SiX_4 \qquad (III)$$

worin die Reste X die vorstehende Bedeutung, einschließlich der bevorzugten Bedeutung, für X in Formel (I) haben.

Beispiele für die hydrolysierbaren Silane der allgemeinen Formel (III) sind $Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, $Si(OC_3H_7)_4$, $SiCl_4$, $HSiCl_3$, $Si(OOCCH_3)_4$. Von diesen hydrolysierbaren Silanen ist Tetraethoxysilan besonders bevorzugt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden neben der Si-Komponente (a) sowohl mindestens eine Si-Komponente (b) als auch eine Si-Komponente (c) zugegeben. Als Si-Komponente werden somit die Si-Komponente (a) allein oder gegebenenfalls in Mischung mit der Si-Komponente (b) und/oder der Si-Komponente (c) der Hydrolyse durch die Zugabe von Wasser unterworfen.

Besonders bevorzugt eingesetzte Siliziumverbindungen sind Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS), Tetraethoxysilan (TEOS), Methyltriethoxysilan (MTEOS), und Vinyltriethoxysilan (VTES), wobei in einer besonders bevorzugten Ausführungsform eine Kombination dieser Verbindungen als Si-Komponente eingesetzt wird.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass eine weitere Verbesserung erreicht werden kann, wenn als zusätzliche Komponente Polysiloxane, wie z.B. Poly(alkoxysilane) oder Polyalkylsiloxane oder entsprechende Polyarylsiloxane und Copolymere davon, eingesetzt werden. Es können Polysiloxane eingesetzt werden, die keine reaktiven Gruppen tragen. Bevorzugt werden aber Polysiloxane eingesetzt, die mindestens eine reaktive Gruppe, insbesondere eine reaktive Endgruppe, aufweisen. Man kann dadurch IPN-Polymere mit kovalenten Bindungen zwischen den sich durchdringenden Polymeren erhalten. Es können aber auch IPN-Polymere gebildet werden, die rein physikalisch gemischt sind.

Es gibt eine große Vielfalt an Poly(alkoxysilanen), Polyalkylsiloxanen und Polyarylsilanen und Copolymeren davon mit reaktiven Endgruppen. Insbesondere sind solche Polysiloxane, insbesondere Polyalkylsiloxane, mit reaktiven Gruppen bzw. Endgruppen kommerziell erhältlich, z.B. von Gelest, Inc., Philadelphia. Beispiele für die reaktive Gruppe oder Endgruppe sind Vinyl, Hydrid, Silanol, Alkoxy, Amine, Epoxy, Carbinol, Methacrylat/Acrylat, Mercapto, Acetoxy, Chlorid und Dimethylamin. Über die reaktiven Gruppen bzw. Endgruppen können die Polysiloxane in das anorganische Netzwerk und gegebenenfalls in die organische Matrix eingebunden bzw. vernetzt werden. Wenn z.B. Polysiloxane mit Silanol-Endgruppen eingesetzt werden, wird die Silanol-Gruppe mit Hydroxygruppen der hydrolysierten Silane oder der Metall- oder Borverbindungen reagieren. Dadurch wird die Elastizität bzw. Druckfestigkeit des Formkörpers überraschenderweise noch weiter erhöht.

Die Polysiloxane können cyclisch, verzweigt oder bevorzugt linear sein. Die reaktive Gruppe kann an der Hauptkette oder einer Seitenkette vorliegen, ist aber bevorzugt eine Endgruppe. Es können natürlich mehr als eine reaktive Gruppe vorhanden sein, z.B. 2 oder mehr reaktive Gruppen. Ein lineares Polysiloxan enthält z.B. bevorzugt 2 reaktive Endgruppen. Als Polysiloxane mit reaktiven Gruppen oder Endgruppen werden Polysiloxane mit Silanol- und Alkoxy-Gruppen bevorzugt eingesetzt, insbesondere Polysiloxane mit Silanol-Endgruppen.

Beispiele für Poly(alkoxysilane), Polyalkyl- bzw. Polyarylsiloxane und Copolymere davon sind Polydimethylsiloxane, Polydiethylsiloxane, Polymethylethylsiloxane,

Polydiphenylsiloxane und entsprechende Copolymere, die jeweils mindestens eine reaktive Gruppe enthalten. Spezielle Beispiele sind Polydimethylsiloxane mit Silanol-Endgruppen oder mit Alkoxy-Endgruppen, Poly(diethoxysiloxane) und Polydimethoxysiloxane.

Das Molekulargewicht der verwendeten Polysiloxane kann je nach Anwendungsbereich aus einem großen Bereich ausgewählt werden, beispielsweise im Bereich von 100 bis 10.000 g/mol. Bevorzugt sind Polysiloxane mit einem Molekulargewicht von 100 bis 3500 g/mol und bevorzugter 300 bis 3000 g/mol, z.B. 400 bis 2000 g/mol. Es können auch höhermolekulare Polysiloxane eingesetzt werden, z.B. mit einem Molekulargewicht bis zu 50000 g/mol oder mehr. Unter dem Molekulargewicht wird hier das Zahlenmittel des Molekulargewichts verstanden.

Die Reaktion zwischen Polysiloxanen und Siliziumverbindungen oder Metall- oder Borverbindungen kann unter Anwesenheit eines Katalysators, z.B. Hexachloroplatinsäure, Dibutlyzinndiacetat, Zinn-2-ethylhexanoat, oder bei erhöhter Temperatur, z.B. 80° C, stattfinden, ohne vorher die Siliziumverbindungen und/oder Metall- oder Borverbindungen hydrolysieren zu müssen.

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

Als weitere Komponente für das Heterokondensat wird eine zusätzliche Verbindung, insbesondere eine hydrolysierbare Verbindung, von einem Element ausgewählt aus der III. Hauptgruppe, IV. Hauptgruppe, III. Nebengruppe und IV. Nebengruppe. Es handelt sich dabei um B und ein Metall aus diesen Gruppen, insbesondere Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y und La. Durch diese Komponente wird die Korrosionsresistenz der mit dem Bindemittel herstellbaren Formkörper erhöht. Hydrolysierbare Verbindungen von Titan, Aluminium, Zirconium, Zinn und Bor sind besonders bevorzugt, wobei Titanverbindungen am meisten bevorzugt sind. Die Verbindungen können einzeln oder als Mischung aus zwei oder mehr dieser Elemente eingesetzt werden.

Bei der Metall- oder Borverbindung kann es sich um eine Verbindung der Formel (IV) handeln

$$MX_a \qquad (IV)$$

worin M B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y und La ist, X wie in Formel (I) definiert ist, einschließlich der bevorzugten Beispiele, wobei zwei Gruppen X durch eine Oxogruppe ersetzt sein können, und a der Wertigkeit des Elements entspricht, wobei bei Einsatz von Komplexliganden a auch größer oder bei mehrzähnigen Liganden auch kleiner als die Wertigkeit von M sein kann. Die Wertigkeit von M ist in der Regel 2, 3 oder 4. Gegebenfalls umfasst die Verbindung der Formel (IV) auch ein Gegenion. X kann neben den in Formel (I) angegeben Substituenten auch Sulfat, Nitrat, einen Komplexbildner, wie z.B. ein ß-Diketon, eine gesättigte oder ungesättigte Carbonsäure oder das Salz davon, eine anorganische Säure oder ein Salz davon und ein Aminoalkohol sein. Die Metall- oder Borverbindung ist bevorzugt eine hydrolysierbare Verbindung. Bevorzugt werden Metall- oder Boralkoxide eingesetzt.

Als Metallverbindungen sind die Alkoxide von Ti, Zr und Al, insbesondere von Ti, bevorzugt. Geeignete Metallverbindungen sind z.B. $Ti(OC_2H_5)_4$, Ti(O-n- oder i-$C_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $TiCl_4$, Ti(O-i$C_3H_7)_2Cl_2$, Hexafluorotitansäure, $TiOSO_4$, Diisopropoxy-bis(ethylacetoacetato)titanat, Poly(dibutyltitanat), Tetrakis(diethylamino)titan, Titan-2-ethylhexoxid, Titanbis(triethanolamin)diisopropoxid, Titanchloridtriisopropoxid, $Al(OC_2H_5)_3$, Al(O-sek.-$C_4H_9)_3$, $AlCl(OH)_2$, $Al(NO_3)_3$, $Zr(OC_3H_7)_4$, Zirconium-2-ethylhexoxid, BCl_3, $B(OCH_3)_3$ und $SnCl_4$. Es können somit Verbindungen eingesetzt werden, die Komplexliganden umfassen, wie z.B. Acetylacetonat, Ethylacetoacetat, Vinylacetoacetat, Methacrylsäure, Dialkyldithiophosphat, Dodecylbenzolsulfonsäure, Ölsäure und Palmitinsäure. Beispiele sind $Zr(OC_3H_7)_2(OOC(CH_3)=CH_2)_2$, Titanacetylacetonat, Titanoxidbis(pentandionat), $Ti(OC_3H_7)_3(OOC(CH_3)=CH_2)$ und $Ti(OC_2H_4)_3$(Allylacetoacetat). Von den Metallverbindungen sind Ti(O-i$C_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, Titanbis(triethanolamin)diisopropoxid und $Ti(OC_3H_7)_3(OOC(CH_3)=CH_2)$ besonders bevorzugt.

Das Molverhältnis von Si-Atomen aller eingesetzten Si-Verbindungen zu den Metallatomen und Boratomen aller eingesetzten vorstehend genannter Metall- und Borverbindungen kann in breiten Bereichen gewählt werden, beträgt aber bevorzugt 10:1 bis 1:3 und bevorzugter 5:1 bis 1:1.

Neben den genannten Metall- oder Borverbindungen können zusätzliche Metallverbindungen eingesetzt werden. Beispiele für derartige Metallverbindungen sind Verbindungen von glas- oder keramikbildenden Metallen, insbesondere Verbindungen mindestens eines Metalls aus der Hauptgruppe V und/oder der Nebengruppen II und V bis VIII des Periodensystems der Elemente. Vorzugsweise handelt es sich dabei um hydrolysierbare Verbindungen von Mn, Cr, Fe, Ni und insbesondere V oder Zn. Ebenfalls einsetzbar sind z.B. hydrolysierbare Verbindungen von Elementen der Hauptgruppen I und II des Periodensystems z. B. Na, K, Ca und Mg. Auch hydrolysierbare Verbindungen der Lanthanoiden wie Ce können verwendet werden. Es handelt sich dabei etwa um Metallverbindungen der allgemeinen Formel $M'X_a$, worin M' ein Metall der Hauptgruppen I, II oder V oder der Nebengruppen II und V bis VIII des Periodensystems der Elemente oder ein Lanthanoid ist, X und a wie in Formel (IV) definiert sind.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird auch eine rein organische Komponente zugegeben, so dass eine zusätzliche organische Matrix aufgebaut werden kann. Überraschenderweise konnte durch zusätzlichen Einsatz einer derartigen organischen Komponente eine noch weiter verbesserte mechanische Festigkeit erzielt werden. Auf diese Weise ergeben sich nach dem Härten zwei sich durchdringende Polymere, nämlich das Heterokondensat und ein rein organisch Polymer, so dass IPN-Polymere gebildet werden, die vorstehend allgemein beschrieben wurden. Die sich durchdringenden Polymere können rein physikalisch gemischt sein, sind aber bevorzugt kovalent miteinander verknüpft.

Für die organische Komponente werden ein oder mehrere organische Monomere, Oligomere oder Polymere verwendet, die jeweils eine oder mehrere funktionelle Gruppe aufweisen. Es kann auch ein Gemisch aus zwei oder mehr derartiger Monomere, Oligomere oder Polymere verwendet werden. Bevorzugt umfasst die orga-

nische Komponente mindestens zwei funktionelle Gruppen. Die funktionellen Gruppen dienen zur Polymerisation bzw. Verknüpfung der organischen Komponente, wobei es sich um eine funktionelle Gruppe oder um korrespondierende funktionelle Gruppen handeln kann. Sie wird bevorzugt so ausgewählt, dass sie mit der polymerisierbaren Gruppe des funktionalisierten Organosilans reaktionsfähig ist. Bei der Härtung reagieren dann die funktionellen Gruppen der organischen Komponente auch mit den polymerisierbaren Gruppen des funktionalisierten Organosilans unter Bildung von kovalenten Bindungen.

Die organischen Monomere, Oligomere oder Polymere mit mindestens einer funktionellen Gruppe sind dem Fachmann als Vorstufen zur Herstellung von organischen Polymeren bestens vertraut und er kann sie ohne weiteres in geeigneter Weise je nach Bedarf auswählen. Beispiele für zweckmäßige funktionelle Gruppen sind C=C-Doppelbindungen, Hydroxy-, Amino-, Carboxyl-, Säureanhydridgruppen-, Epoxid- und/oder Isocyanatgruppen. Weitere Beispiele sind Säurechloridgruppen, Nitril-, Isonitril- und SH-Gruppen. Bevorzugte funktionelle Gruppen sind C=C-Doppelbindungen, wie Vinyl-, Acryl- und Methacrylgruppen. Als Polymere mit freien funktionellen Gruppen eignen sich z. B. Polyisocyanate, Melaminharze, Polyester und Epoxidharze.

Beispiele sind mono-, bi- oder polyfunktionelle Acrylate und Methacrylate. Bei der eingesetzten organischen Komponente kann es sich um definierte Einzelverbindungen oder Gemische von Verbindungen mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad handeln. Beispiele sind Diethylenglycoldimethacrylat (DEGMA), Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA), Bisphenol A-glycidylmethacrylat (BisGMA), Bisphenol A-diacrylat, Diurethandimethacrylat, Urethandimethacrylat (UDMA), Laromer®-Acrylate der BASF, Ebecryl®, Pentaerythrittriacrylat (PETIA), Hexandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Epoxyacrylatharze, oligomere Methacrylate, wie LR 8862, LR 8907 von BASF, oder oligomere Urethanacrylate, wie UA 19T von BASF.

Die organische Komponente wird bevorzugt nach der Zugabe der Metall- oder Borverbindung, bevorzugter nach der Reifung zugegeben. Die vorstehend genannten Monomere, Oligomere oder Polymere mit Acryl- oder Methacrylgruppen werden bevorzugt eingesetzt, wenn funktionalisierte Organosilane mit (Meth)acryl-, (Meth)acryloxy- oder Vinylgruppen im Hydrolysat oder Kondensat enthalten sind.

Das Gewichtsverhältnis aller eingesetzten anorganischen Komponenten, einschließlich der darin enthaltenen organischen Gruppen, zu den eingesetzten rein organischen Komponenten, falls verwendet, kann in breiten Bereichen gewählt werden und beträgt, bezogen auf das gehärtete Bindemittel, z.B. 95:5 bis 5:95 und bevorzugt 80:20 bis 20:80.

Durch die Zugabe der organischen Komponente können IPN-Polymere aus sich durchdringenden Polymeren, nämlich dem Heterokondensat und dem rein organischen Polymer, aufgebaut werden. Im IPN-Polymer können die beiden Polymere physikalisch gemischt oder über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sein.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die hydrolysierbare Siliziumverbindung in der ersten Stufe durch Vermischung mit Wasser einer Hydrolyse unterworfen. Dies erfolgt insbesondere nach dem Sol-Gel-Verfahren. Beim Sol-Gel-Verfahren werden allgemein die hydrolysierbaren Verbindungen mit Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart von sauren oder basischen Katalysatoren, hydrolysiert. Vorzugsweise erfolgt die Hydrolyse in Gegenwart saurer Katalysatoren, 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 zum Sol-Gel-Verfahren finden sich in dem oben genannten Buch von Brinker und Scherer.

Im vorliegenden Verfahren wird bevorzugt ein Katalysator für die Hydrolyse eingesetzt, bevorzugt eine Säure, wie Salzsäure, Phosphorsäure oder Ameisensäure. Dieser Katalysator ist bevorzugt direkt im einzusetzenden Wasser enthalten bzw. gelöst.

Für die Hydrolyse und spätere Kondensation können stöchiometrische Wassermengen, aber auch geringere oder größere Mengen verwendet werden, z.B. bis zu 1,2 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen. 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 Mol, 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 0,45 bis 0,65 Mol Wasser, pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen erzielt.

Als vorhandene hydrolysierbare Gruppen werden hier alle hydrolysierbaren Gruppen der insgesamt zugegebenen Ausgangsverbindungen verstanden, also einschließlich diejenigen der erst später zugegebenen Metall- oder Borverbindungen. Wie später erläutert, kann gegebenenfalls ein Teil des vorgesehenen Wassers zu einem späteren Zeitpunkt zugegeben werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein zweistufiges Verfahren und beruht insbesondere auf der zeitlich gesteuerten Zugabe der Metall- oder Borverbindung. Wie vorstehend erläutert besitzen die hydrolysierbaren Silane und die Metall- oder Borverbindungen im Hinblick auf Hydrolyse und Kondensation unterschiedliche Reaktivitäten und überdies sind die Hydrolyseprodukte mehr oder weniger instabil, so dass sich nach erfolgter Hydrolyse Kondensationsreaktionen anschließen. Werden z.B. hydrolysierbare Silane und Titanverbindungen gleichzeitig hydrolysiert so werden praktisch unvermeidlich separate TiO_2-Partikel gebildet, so dass ein Großteil des Ti nicht in das sich bildende Kondensat eingebaut wird. Das hat zur Folge, das sich kein homogenes Mischkondensat ausbilden kann.

Erfindungsgemäß konnte überraschenderweise ein homogenes Heterokondensat mit deutlich verbesserten Eigenschaften erhalten werden, wenn die mindestens eine hydrolysierbare Metall- oder Borverbindung zu einem Zeitpunkt zugegeben wird, der innerhalb von 15 s bis 15 min nach Vermischung der hydrolysierbaren Silizium-

verbindung mit dem Wasser liegt. Bevorzugt liegt der Zeitpunkt 20 s bis 10 min, bevorzugt 30 s bis 5 min und besonders bevorzugt 45 s bis 3 min nach der Vermischung.

Die Vermischung der hydrolysierbaren Siliziumverbindung mit dem Wasser, das gegebenenfalls einen Katalysator enthält, ist dann erfolgt, wenn die ganze vorgesehene Menge Wasser zur hydrolysierbaren Siliziumverbindung gegeben worden ist oder umgekehrt. Die Zugabe erfolgt in der Regel in einer Portion und möglichst schnell (z.B. weniger als 20 s), bevorzugt in einem Schuss, so dass eine praktisch augenblickliche Zugabe (z.B. weniger als 5 s) erfolgt. Zweckmäßigerweise geht man so vor, dass man die hydrolysierbare Siliziumverbindung und gegebenenfalls die weiteren Si-Komponenten vorlegt und dann die vorgesehene Menge Wasser möglichst schnell zugibt. Bevorzugt wird bei der Vermischung gerührt.

Bei dem genannten Zeitpunkt wird die Zugabe der vorzugsweisen hydrolysierbaren Metall- und Borverbindung gestartet, ebenfalls bevorzugt unter Rühren. Die Zugabe erfolgt bevorzugt in einer Portion und ebenfalls möglichst rasch (z.B weniger als 1 Min oder 30 s), bevorzugt in einem Schuss (weniger als 20 s, z.B. etwa 10 s). Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, wird davon ausgegangen, dass durch diese Zeitsteuerung der Zugabe erreicht wird, dass die Zugabe der Metall- oder Borverbindung erfolgt, wenn die Hydrolyse der Si-Komponente im wesentlichen stattgefunden hat, während Kondensationsreaktionen im wesentlichen noch nicht stattgefunden haben.

Bei Zugabe von Wasser zu der oder den hydrolysierbaren Siliziumverbindungen ergeben sich eine wässrige und eine organische Phase. Dies wird durch eine Trübung der gerührten Reaktionsmischung angezeigt. Am Umschlagpunkt gehen diese beiden Phasen ineinander über. Dies wird häufig durch ein Klarwerden der Reaktionsmischung angezeigt. Auch wenn die Reaktionsmischung trübe bleibt, z.B. wegen vorhandener Polysiloxane, ist dieser Umschlagpunkt erkennbar.

Die Zugabe der Metall- oder Borverbindung kann noch genauer gesteuert werden, wenn die Zugabe möglichst in der Nähe des Umschlagpunkts des Reaktions-

gemisches erfolgt. Bevorzugt liegt daher der Zeitpunkt, zu dem die hydrolysierbare Metall- oder Borverbindung zugegeben wird, kurz vor oder nach dem Umschlagpunkt, was natürlich den Umschlagpunkt selbst einschließt. Kurz heißt dabei z.B. weniger als 3 min, bevorzugt weniger als 1 min. Zwar kann der Umschlagpunkt aus Vorversuchen annähernd vorbestimmt werden, aus Zweckmäßigkeitsgründen ist aber in der Regel eine Zugabe nach dem Umschlagpunkt sinnvoller. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Metall- oder Borverbindung zu dem Zeitpunkt zugegeben, wenn der Umschlagpunkt erreicht worden ist.

Der Umschlagpunkt kann je nach Bedingungen, wie z.B. Art und Reaktivität der eingesetzten Si-Komponenten, des gegebenenfalls eingesetzten Katalysators oder der Menge an eingesetztem Wasser, schneller oder langsamer erreicht werden. Bei den bevorzugten Ausführungsformen, ist der Umschlagpunkt etwa 1 bis 2 min nach Zugabe des Wassers feststellbar.

Das erhaltene Bindemittel kann wie es ist verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform lässt man das Bindemittel durch einfaches Stehenlassen reifen bzw. altern, z.B. für mindestens 1 h und bevorzugt mindestens 5 h. Danach kann es für die gedachte Anwendung eingesetzt werden.

Es wurde auch überraschenderweise festgestellt, dass ein noch homogeneres Heterokondensat erhalten werden kann, wenn die Ausgangsmaterialien unverdünnt, d.h. ohne Lösungsmittel, eingesetzt werden. Die Hydrolyse und Kondensation, die nach Zugabe von Wasser und der anschließenden Zugabe der Bor- oder Metallverbindung erfolgt, wird daher bevorzugt ohne Zugabe von Lösungsmittel durchgeführt. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass sich bei den Hydrolysereaktionen der Ausgangsmaterialien wie den Alkoholaten Lösungsmittel in situ bilden kann. Das Reaktionsgemisch ist daher beim Fortschritt der Hydrolyse in der Regel nicht lösungsmittelfrei, aber wesentlich weniger verdünnt als es sonst nach dem Stand der Technik üblich ist. Nach Vervollständigung der Reaktion, z.B. nach der obigen Reifung kann Lösungsmittel zugegeben werden, z.B. zur Einstellung der Viskosität.

Die vorgesehene Menge an Wasser kann vollständig in Schritt a) zugegeben werden. In einer Ausführungsform kann von der vorgesehenen Menge ein Teil erst nach der Zugabe der Metall- oder Borverbindung zugegeben werden. In diesem Fall können nicht 100% der vorgesehenen Wassermenge wie vorstehend beschrieben in Schritt a) zur Hydrolyse verwendet werden, sondern z.B. 90 bis 20% und bevorzugt 70 bis 30% der vorgesehenen Wassermenge wie vorstehend beschrieben. Der Rest der vorgesehenen Menge wird dann z.B. direkt nach der Zugabe der hydrolysierbaren Metall- oder Borverbindung oder bevorzugt nach einer Reifung zugegeben. In einer anderen Ausführungsform können 100% der vorgesehenen Wassermenge wie vorstehend beschrieben in Schritt a) zur Hydrolyse verwendet werden und eine zusätzliche Menge Wasser kann nach der Zugabe der Metall- oder Borverbindung zugegeben werden. Zweckmäßige Mengen für das zusätzliche Wasser entsprechen dann den vorstehend angegebenen Mengen für Schritt a). Es kann auch mehr Wasser zugegeben werden, vor allem nach erfolgter Reifung.

Die Polysiloxankomponente wird bevorzugt zusammen mit der anderen Si-Komponenten vorgelegt, bevor das Wasser zugegeben wird. Gegebenenfalls kann sie auch zu einem späteren Zeitpunkt zugegeben werden. Die vorstehend beschriebenen zusätzlichen Metallverbindungen werden bevorzugt zusammen mit der Metall- oder Borverbindung der Formel (IV) zugesetzt.

Die beschriebenen Komponenten werden wie vorstehend erläutert bevorzugt als solche eingesetzt, können aber gegebenenfalls auch jeweils mit einem Lösungsmittel verdünnt werden. Lösungsmittel können auch nach der Herstellung des Bindemittels zugegeben werden, z.B. zur Einstellung der Viskosität. Es kann auch gegebenenfalls hierfür zusätzliches Wasser eingesetzt werden, bevorzugt aber erst nach einer Reifung. Bei dem Einsatz von Alkoxiden als Ausgangsverbindungen entstehen die entsprechenden Alkohole als Nebenprodukt. Dem hergestellten Bindemittel können nach Bedarf auch übliche Additive zugegeben werden. Die Hydrolyse/Kondensationsreaktion erfolgt gewöhnlich etwa bei Raumtemperatur, kann aber auch bei niedrigeren oder höheren Temperaturen durchgeführt werden. Gewöhnlich ist die Reaktion exotherm, so dass eine Erwärmung stattfindet. Gegebenfalls kann gekühlt werden.

Zum Bindemittel werden bevorzugt auch thermische oder photolytische Katalysatoren für die Polymerisation zugegeben, vorzugsweise thermische Initiatoren. Es kann sich z.B. um ionische Starter oder Radikalstarter handeln. Der Katalysator initiiert die Polymerisation, wodurch das Bindemittel gehärtet bzw. vernetzt wird. Diese Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt und er kann die geeigneten unter Berücksichtigung der verwendeten Komponenten ohne weiteres auswählen. Beispiele für radikalische Thermostarter sind organische Peroxide, z.B. Diacylperoxide, Peroxydicarbonate, Alkylperester, Alkylperoxide, Perketale, Ketonperoxide und Alkylhydroperoxide, und Azoverbindungen. Konkrete Beispiele sind Dibenzoylperoxid, Trigonox® 121, tert-Butylperbenzoat, Amylperoxy-2-ethylhexanoat und Azobisisobutyronitril. Ein Beispiel für einen ionischen Starter, der für die thermische Initiierung geeignet ist, ist 1-Methylimidazol. Diese Starter werden in den üblichen, dem Fachmann bekannten Mengen eingesetzt, z.B. 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Bindemittels.

Beispiele für einsetzbare weitere Lösungsmittel sind 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, vorzugsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether, oder Monoether von Diolen, wie Ethylenglycol oder Propylenglycol, mit C_1-C_4-Alkoholen, Amide, wie Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Sulfoxide, Sulfone oder Butylglycol und deren Gemische. Bevorzugt werden 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.

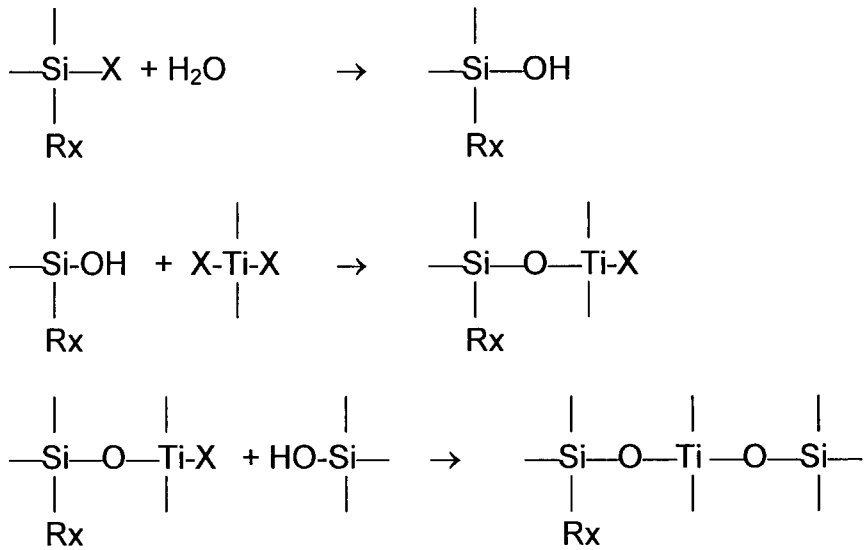
Andere herkömmliche Additive sind z. B. Farbstoffe, Pigmente, Viskositätsregulatoren und Tenside. Für die Herstellung von Emulsionen des Bindemittels können z.B. die bei Siliconemulsionen üblichen stabilisierenden Emulgatoren wie z.B. Tween 80 und Brij 30 herangezogen werden.

Das erhaltene erfindungsgemäße Bindemittel liegt gewöhnlich partikelfrei als Lösung oder Emulsion vor, es ist insbesondere frei von kristallinen Produkten oder Partikeln. Insbesondere handelt es sich um ein Bindemittelsol. Durch Photokorrelationsspektroskopie (PCS) konnte an den in den Beispielen erhaltenen Bindemitteln gezeigt werden, dass im wesentlichen keine Partikel enthalten sind. Dies zeigt, dass nicht wie nach dem Stand der Technik TiO_2-Teilchen gebildet werden, sondern ein homogenes Heterokondensat gebildet wird.

Erfindungsgemäß wird dementsprechend ein Bindemittel bereitgestellt, das ein Heterokondensat umfasst, das eine Metallo- oder Borosiloxan ist und Heteroatomeinheiten von Heteroatomen ausgewählt aus B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y und La, die über Sauerstoffbrücken in das Siloxangerüst eingebaut sind, und Siloxaneinheiten, bei denen das Siliziumatom eine nicht hydrolysierbare organische polymerisierbare Gruppe aufweist, enthält. Das Heteroatom ist je nach Wertigkeit über 2, 3 oder 4 Sauerstoffbrücken in das Siloxangerüst eingebaut. Bevorzugt werden als Heteroatome B, Al, Sn, Ti oder Zr eingesetzt, so dass Boro-, Alumino-, Stanno-, Titano- oder Zirconosiloxane gebildet werden, wobei Titanosiloxane besonders bevorzugt sind.

Zumindest ein Teil der Si-Atome oder alle Si-Atome des Siloxangerüsts weisen eine nicht hydrolysierbare organische polymerisierbare Gruppe auf. Die Si-Atome mit organischer polymerisierbaren Gruppe sind über mindestens eine, bevorzugt 2 und besonders bevorzugt 3 Sauerstoffbrücken in dem Heterokondensat gebunden. Die genaue Struktur hängt dabei von der hydrolysierbaren Si-Komponente (a) ab, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird. Wenn zusätzlich Si-Komponenten (b) und/oder (c) gemäß den Formeln (II) und (III) eingesetzt werden, umfasst das Heterokondensat auch dementsprechende Siloxaneinheiten. Aus der Si-Komponente (a) ergeben sich Siloxaneinheiten mit einem Siliciumatom, das mindestens eine nicht hydrolysierbare organische nicht polymerisierbare Gruppe enthält und über 1, bevorzugt 2 und besonders bevorzugt 3 Sauerstoffbrücken im Kondensat gebunden ist. Die Si-Komponente (b) führt zu tetrafunktionellen Siloxaneinheiten im Heterokondensat, d.h. das Si-Atom ist über 4 Sauerstoffbrücken in das Gerüst eingebunden.

Die Bildung des Heterokondensats kann schematisch ohne Berücksichtigung von Mengenverhältnissen oder Verteilung wie folgt veranschaulicht werden, wobei die Reste Rx die nicht hydrolysierbare organische polymerisierbare Gruppe und X die hydrolysierbare Gruppe wie in den obigen Formeln definiert darstellen:



Die nicht definierten Valenzen im Schema können dabei Substituenten gemäß den obigen Formeln, OH-Gruppen oder Sauerstoffbrücken bedeuten. Über die polymerisierbare Gruppe Rx können bei der Härtung kovalente Bindungen innerhalb des anorganischen Gerüsts und gegebenenfalls mit den zugesetzten organischen Komponenten aufgebaut werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können vorteilhafterweise sehr homogene Heterokondensate gebildet werden, in denen die Heteroatome homogen im Kondensat d.h. molekulardispers verteilt sind. Im Gegensatz dazu kondensieren die Heteroatome gemäß den Verfahren nach dem Stand der Technik im wesentlichen untereinander, so dass z.B. im Fall von Ti im wesentlichen TiO_2-Partikel neben einem Siloxankondensat gebildet werden und keine homogenen Heterokondensate erhalten werden.

Ein weiterer wichtiger Vorteil der erhaltenen Bindemittel besteht darin, dass sie auch nach längerer Zeit als Sol oder Lösung vorliegen und kein Gel bilden. So gelierten die Bindemittel der Beispiele 1 bis 4 erst nach 1 bis 2 Tagen, während die Bindemittel der Beispiele 5 und 6 auch nach 5 Tagen stabil waren und keine Gelbildung zeigten. Die Stabilität der Bindemittelsole ist wichtig, da gelierte Bindemittel nicht mehr brauchbar sind, da eine Vermischung mit dem jeweiligen Material nicht mehr

möglich ist. Erfindungsgemäße werden stabile und damit lagerfähige Bindemittel erhalten. Die nach den Verfahren des Standes der Technik hergestellten Kondensate gelieren bereits nach kurzer Zeit, manchmal innerhalb weniger als 1 h. Solche Kondensate sind als Bindemittel praktisch unbrauchbar.

Es werden öl-, heißwasser- und temperaturbeständige Bindemittel erhalten. Sie eignen sich zur Herstellung von Formkörper bzw. Festigung von Materialien, indem das Bindemittel mit einem geeigneten Material, z.B. in Form von Teilchen, Granulat oder Fasern, gemischt, gegebenenfalls in die gewünschte Form gebracht und dann gehärtet wird. Das abzubindende Material kann z.B. aus Metallen, Nichtmetallen, Glas, Keramik, Kohlenstoff, Oxiden, Nitriden, Carbiden, Boriden, Mineralien, Kunststoffen, Kunststofffasern, Glasfasern, Mineralfasern, Naturfasern, Sand und Holzwerkstoffen ausgewählt. In einer bevorzugten Ausführungsform dient das erfindungsgemäße Bindemittel zur Festigung von anorganischen Granulaten, wie z.B. Sand. Hierfür wird eine Schüttung von anorganischen Granulaten oder einem anderen Material mit dem Bindemittel gemischt und dann gehärtet. Die Mischung kann auf übliche Weise erfolgen, z.B. durch Vermengen oder Infiltrieren des Bindemittels in das zu festigende Material, z.B. durch Einpumpen.

Die Aushärtung des Bindemittels bzw. des Formkörpers wird bevorzugt thermisch durch Zufuhr von Wärme durchgeführt. Beispiele für hierfür geeignete Katalysatoren bzw. Starter wurden vorstehend genannt. Eine andere Art der Härtung ist die Zufuhr von Kondensationskatalysatoren, die eine weitere Vernetzung der anorganisch vernetzbaren SiOH-Gruppen oder Metall-OH-Gruppen unter Bildung eines anorganischen Netzwerkes bewirken. Hierfür geeignete Kondensationskatalysatoren sind z. B. Basen aber auch Fluoridionen.

Die Eigenschaften von mit einem Bindemittel gebundenen Materialien hängen auch von den Bedingungen ab, unter denen sie gehärtet werden. Die Härtung wird auch als Abbinden bezeichnet. In der Regel erhält man ein verbessertes Verhalten, wenn der Abbindeprozess bei etwa den gleichen Bedingungen erfolgt, bei denen die abgebundenen Formkörper oder Formationen eingesetzt werden sollen bzw. vorliegen. Für Anwendungen bei erhöhten Drücken und Temperaturen ist es daher

wünschenswert, auch die Herstellung unter etwa den gleichen Bedingungen durchzuführen.

So liegen z.B. in relativ großen Wassertiefen hydrothermale Bedingungen vor, d.h. eine erhöhte Temperatur und erhöhter Druck, so dass es für Anwendungen in solchen Wassertiefen zweckmäßig ist, das Abbinden auch bei den entsprechenden hydrothermalen Bedingungen, z.B. bei Temperaturen oberhalb 40°C und mindestens 4 bar, oder direkt vor Ort des Einsatzes durchzuführen. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Bindemittels besteht darin, dass es auch unter solchen Hydrothermalbedingungen gehärtet bzw. abgebunden werden kann, so dass es für Anwendungen unter diesen Bedingungen, etwa unter Wasser, besonders geeignet ist.

Die Abbindung (Härtung) erfolgt für solche Anwendungen bevorzugt unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, bezogen auf die Normalbedingungen, d.h. der Druck ist größer als 1 bar und die Temperatur ist höher als 20°C. Bevorzugt wird das Bindemittel entsprechend den geologischen Rahmenbedingungen des Reservoirs, in der es eingesetzt wird, in der Regel bei Temperaturen oberhalb 40°C und Drücken von mindestens 40 bar gehärtet. Durch den Einsatz der organischen Komponente wird zudem eine verbesserte mechanische Festigkeit und eine gute Flexibilität durch Bildung des IPN-Polymers nach Abbinden erreicht.

Da insbesondere unter Hydrothermalbedingungen ein Abbinden von Materialien mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel ein Verdichtungsprozeß teilweise oder ganz verhindert wird, kann das Bindemittel Poren großvolumig verschließen. Dies kann bevorzugt durch Durchleiten eines festen oder flüssigen Mediums in das abzubindende Material, das mit dem Bindemittel vermengt ist, verhindert bzw. beseitigt werden, wodurch eine Porosität in der gewünschten Weise eingestellt werden kann. Die Einleitung erfolgt insbesondere vor oder während des Abbindens über einen bestimmten Zeitraum.

Parameter für das Durchpumpen, wie Dauer, Zeitpunkt, Menge oder Durchflussgeschwindigkeit 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. Das flüssige oder gasförmige Medium kann gegebenenfalls Katalysatoren und/oder Gas freisetzende Komponenten oder gelöste Stoffe enthalten.

Das erfindungsgemäße Bindemittel kann somit zur Bildung von Formkörpern oder zur Verfestigung von Formationen benutzt werden. Insbesondere kann das Bindemittel zur Verfestigung von geologischen Formationen und zur Verfestigung von Granulat-Schüttungen, wie sie bei der Öl- und Gasförderung zum Freihalten der Quellen eingesetzt wird, verwendet werden. Das Bindemittel eignet sich auch zur Festigung von Formsanden. Weitere Anwendungsgebiete für das Bindemittel sind die Festigung von mürben Sandsteinen in der Architektur oder die Herstellung von Bremsbelägen.

Das erfindungsgemäße Bindemittel ermöglicht aufgrund seiner chemischen Konstitution wie vorstehend erläutert eine schnelle und wirksame Verfestigung von öl- oder wasserführenden, meist sandhaltigen geologischen Formationen. Weiter wurde gefunden, dass sich die Bindemittel auch besonders gut für kontaminierte Sande, insbesondere ölverschmutzte Sande, eignen, da das Bindemittel Schmutz, insbesondere eine Ölschicht auf der anorganischen Oberfläche unterwandern und ablösen kann. Letzteres hat den zusätzlichen Effekt, dass solche Systeme auch dazu geeignet sind, Fette und Öle von anorganischen Oberflächen abzulösen und z. B. den Austrag solcher Substanzen aus den Zwickeln von Sandschüttungen oder auch geologischen Formationen zu verbessern. Es gelingt somit, Bindungsprozesse in ölhaltigen Sanden zu realisieren und solche Sande von Öl zu reinigen. Eine Behandlung von kontaminiertem Sand mit dem Bindemittel kann somit eine festigende oder eine reinigende Funktion haben oder beide Zwecke erfüllen.

Hierfür kann das Heterokondensat zusätzlich eine Komponente enthalten, die oleophob und hydrophob ist, wodurch das Benetzungsverhalten von geologischen Formationen verändert werden kann. Vorzugsweise wird für die oleophobe und hydrophobe Komponente des Heterokondensats als zusätzliche Si-Komponente zur Herstellung des Heterokondensats ein oder mehrere Silane der allgemeinen Formel (V)

$$Rf(R)_bSiX_{(3-b)} \quad (V)$$

eingesetzt, worin X und R wie in Formel (I) definiert sind, Rf eine nicht-hydrolysierbare Gruppe ist, die 1 bis 30 Fluoratome an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden aufweist, und b 0, 1 oder 2 ist. Diese Verbindungen werden im folgenden auch als Fluorsilane bezeichnet. Das Silan kann im erfindungsgemäßen Verfahren als zusätzliche Si-Komponente genauso eingesetzt werden, wie vorstehend für die anderen optionalen Si-Komponenten beschrieben.

In der Formel (V) ist Rf vorzugsweise eine fluorierte Alkylgruppe, z.B. mit 3 bis 20 C-Atomen und Beispiele sind $CF_3CH_2CH_2$, $C_2F_5CH_2CH_2$, n-$C_6F_{13}CH_2CH_2$, i-$C_3F_7OCH_2CH_2CH_2$, n-$C_8F_{17}CH_2CH_2$ und n-$C_{10}F_{21}$-CH_2CH_2. Bevorzugte Beispiele für Rf sind 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctyl. Beispiele für einsetzbare Fluorsilane sind $CF_3CH_2CH_2SiCl_2(CH_3)$, $CF_3CH_2CH_2SiCl(CH_3)_2$, $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$, C_2F_5-CH_2CH_2-SiZ_3, n-C_6F_{13}-$CH_2CH_2SiZ_3$, n-C_8F_{17}-CH_2CH_2-SiZ_3, n-$C_{10}F_{21}$-CH_2CH_2-SiZ_3, worin Z = OCH_3, OC_2H_5 oder Cl; i-C_3F_7O-$CH_2CH_2CH_2$-$SiCl_2(CH_3)$, n-C_6F_{13}-CH_2CH_2-$Si(OCH_2CH_3)_2$, n-C_6F_{13}-CH_2CH_2-$SiCl_2(CH_3)$ und n-C_6F_{13}-CH_2CH_2-$SiCl(CH_3)_2$.

Das Bindemittel kann eine Änderung des Benetzungsverhaltens von Sanden bewirken, so dass es eher als ein die Benetzung regulierendes Mittel dient. Hierfür kann es zweckmäßig sein, das Bindemittel in hoher Verdünnung zu verwenden, z.B. mit einem Feststoffgehalt von maximal 10 Gew.-%.

Es folgen Beispiele zur Erläuterung der Erfindung, die diese aber in keiner Weise einschränken sollen.

Beispiel 1:

Herstellung des Ansatzes

11,85g MTEOS (6,65 mmol), 5,22g MPTS (21,02 mmol), 0,445g VTES (0,23 mmol) und 5,72g TEOS (27,47 mmol) werden gemischt und unter dem Rühren mit einem Gemisch aus 0,38g 37% HCl und 2,34g Wasser (0,13 mol) versetzt. Sobald der Umschlagpunkt des Sols innerhalb von 1-2 Minuten erreicht wird, werden 10,04g TPT (Tetraisopropyltitanat) (35,3 mmol) mit einem Schuss ins Sol zugefügt. Nach Rühren über Nacht werden 2,54g Wasser (0,141 mol) in das Sol zugetropft und es wird für 30 min weitergerührt. Danach wird ein Acrylatgemisch aus 8,26g Diurethandimethacrylat, 2,3g Diethylenglykoldimethacrylat und 10,48g Bisphenol A-diacrylat zugegeben. Anschließend werden 0,56g Trigonox® 121 als thermischer Starter zugefügt.

Herstellung des Formkörpers

Das zubereitete Sol wird mit "Proppants", d. h. Sandkörner, die bei der Erdölförderung, insbesondere der Off-Shore-Förderung, eingesetzt werden, in einer 20ml-Spritze homogen verteilt und unter Autoklaven-Bedingungen von 70° C bei 70 bar für 16 Stunden ausgehärtet.

Die Druckfestigkeit des hergestellten Formköpers war 4,5 MPa.

Beispiel 2:

11,85g MTEOS (6,65 mmol), 5,22g MPTS (21,02 mmol), 0,445g VTES (0,23 mmol), 5,72g TEOS (27,47 mmol) und 8,4g Poly(diethoxysilan) (20,5-21,5 % Si) werden gemischt und unter Rühren mit einem Gemisch aus 0,38g 37% HCl und 2,91g Wasser (0,162 mol) versetzt. Sobald der Umschlagpunkt des Sols innerhalb von 1-2 Minuten erreicht wird, werden 10,04g TPT (35,3 mmol) mit einem Schuss in das Sol gegeben. Nach Rühren über Nacht werden 3,2g Wasser (0,178 mol) in das Sol zugetropft und es wird für 30 min weitergerührt. Danach wird ein Acrylatgemisch aus 8,26g Diurethandimethacrylat, 2,3g Diethylenglykoldimethacrylat und 10,48g Bisphenol A-diacrylat zugegeben. Anschließend werden 0,32g Trigonox® 121 als thermischer Starter zugefügt. Ein Formkörper wird wie in Beispiel 1 Formkörper hergestellt.

Die Druckfestigkeit des hergestellten Formköpers war 4,3 MPa.

Beispiel 3:

11,85g MTEOS (6,65 mmol), 5,22g MPTS (21,02 mmol), 0,445g VTES (0,23 mmol), 5,72g TEOS (27,47 mmol) und 3,77g Polydimethylsiloxan mit Hydroxyendgruppen (Molekulargewicht von 400-700g/mol) werden gemischt und unter dem Rühren mit einem Gemisch aus 0,38g 37% HCl und 2,34g Wasser (0,13 mol) versetzt. Sobald der Umschlagpunkt des Sols innerhalb von 1-2 Minuten erreicht wird, werden 10,04g TPT (35,3 mmol) mit einem Schuss in das Sol zugefügt. Nach Rühren über Nacht wurden 2,54g Wasser (80,141 mol) in das Sol zugetropft und es wurde 30 Minuten weitergerührt. Danach wurde ein Acrylatgemisch aus 8,26g Diurethandimethacrylat, 2,3g Diethylenglykoldimethacrylat und 10,48g Bisphenol A-diacrylat zugegeben. Anschließend wurden 0,32g Trigonox 121 als thermischer Starter zugefügt. Der Formkörper wurde wie in Beispiel 1 hergestellt.

Die Druckfestigkeit des hergestellten Formköpers war 4,8 MPa.

Beispiel 4:

11,85g MTEOS (6,65 mmol), 5,22g MPTS (21,02 mmol), 0,445g VTES (0,23 mmol), 5,72g TEOS (27,47 mmol) und 3,77g Polydimethylsiloxan mit Hydroxyendgruppen (Molekulargewicht von 1500-2000g/mol) wurden gemischt und unter dem Rühren mit einem Gemisch aus 0,38g 37% HCl und 2,34g Wasser (0,13 mol) versetzt. 10,04g TPT (35,3 mmol) wurden 1-2 Minuten nach der Zugabe von HCl und Wasser in das Sol mit einem Schuss zugefügt. Nach Rühren über Nacht wurden 2,54g Wasser (0,141 mol) in das Sol zugetropft und es wurde 30 Minuten weitergerührt. Danach wurde ein Acrylatgemisch aus 8,26g Diurethandimethacrylat, 2,3g Diethylen-glykoldimethacrylat und 10,48g Bisphenol A-diacrylat zugegeben. Anschließend wurden 0,32g Trigonox® 121 als thermischer Starter zugefügt. Der Formkörper wurde wie in Beispiel 1 hergestellt.

Die Druckfestigkeit des hergestellten Formköpers war 5,9 MPa.

Beispiel 5:

11,33g MPTS (45,6 mmol) und 5,65g Polydimethylsiloxan mit Hydroxyendgruppen (Molekulargewicht von 400-700g/mol) wurden gemischt und unter dem Rühren mit einem Gemisch aus 0,122g 37% HCl und 1,18g Wasser (66,6 mmol) versetzt. 10,04g TPT (35,3 mmol) wurden 1 Minute nach der Zugabe von HCl und Wasser in

das Sol mit einem Schuss zugefügt und es wurde für 2 Stunden weitergerührt. Danach wurden 1,53g Wasser (85 mmol) zugetropft. Nach Rühren über Nacht wurde ein Acrylatgemisch aus 8,26g Diurethandimethacrylat, 2,3g Diethylenglykoldimethacrylat und 10,48g Bisphenol A-diacrylat zugegeben. Anschließend wurden 0,3g Trigonox® 121 als thermischer Starter zugefügt. Der Formkörper wurde wie in Beispiel 1 hergestellt.
Die Druckfestigkeit des hergestellten Formköpers war 8,2 MPa.

Beispiel 6:
11,33g MPTS (45,6 mmol) und 3,76g Polydimethylsiloxan mit Hydroxyendgruppen (Molekulargewicht von 1500-2000g/mol) wurden gemischt und unter dem Rühren mit einem Gemisch aus 0,136g 37% HCl und 1,45g Wasser (80,6 mmol) versetzt. 13,4g TPT (47, 1 mmol) wurden 1 Minute nach der Zugabe von HCl und Wasser in das Sol mit einem Schuss zugefügt und es wurde 2 Stunden weitergerührt. Danach wurden 1,88g (0,105 mol) Wasser zugetropft. Nach Rühren über Nacht wurde ein Acrylatgemisch aus 8,26g Diurethandimethacrylat, 2,3g Diethylenglykoldimethacrylat und 10,48g Bisphenol A-diacrylat zugegeben. Anschließend wurden 0,3g Trigonox® 121 als thermischer Starter zugefügt. Der Formkörper wurde wie in Beispiel 1 hergestellt.
Die Druckfestigkeit des hergestellten Formköpers wurde war 11 MPa.

Die Wirkung des erfindungsgemäßen Bindemittels zeigte sich in aller Deutlichkeit im Autoklaven-Versuch. Während gebundene Formkörper mit einem Vergleichsbindemittel, das nicht den beschriebenen Einbau des Metalls oder Bors aufweist, bei einem 12-stündigen Versuch entweder drastisch an Festigkeit verlieren oder zerfallen, behält das titanhaltige Bindemittel weitestgehend seine Ausgangsfestigkeit bei, die je nach Bindemittel, Menge und Porosität zwischen fünf und 12 MPa betragen kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels umfassend ein Heterokondensat aus Siliziumverbindungen und Metall- oder Borverbindungen, bei dem
   A) mindestens eine hydrolysierbare Siliziumverbindung mit einer nicht hydrolysierbaren polymerisierbaren Gruppe als Si-Komponente mit Wasser unter Bildung eines Hydrolyseprodukts vermischt wird und dann
   B) mindestens eine Metall- oder Borverbindung, wobei das Metall ausgewählt ist aus Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y und La, zum Hydrolyseprodukt zu einem Zeitpunkt zugegeben wird, der innerhalb von 15 s bis 15 min nach der Vermischung der hydrolysierbaren Siliziumverbindungen mit dem Wasser liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Zeitpunkt der Zugabe der Metall- oder Borverbindung in der Nähe des Umschlagpunkts liegt, bei dem die wässrige Phase und die organische Phase, die bei der Vermischung von der hydrolysierbaren Siliziumverbindungen mit dem Wasser gebildet werden, in eine Phase übergehen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Si-Komponente und die Metall- oder Borverbindung, die als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden, lösungsmittelfrei zugegeben werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Metall- oder Borverbindung in einem Schuss zugegeben wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt A) zugesetzte Wasser einen Katalysator enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Säure ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man nach Zugabe der Metall- oder Borverbindung das Bindemittel mindestens 1 h reifen lässt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man nach Zugabe der Metall- oder Borverbindung eine weitere Menge Wasser zugibt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Si-Komponente zusätzlich mindestens eine hydrolysierbare Siliziumverbindung ausgewählt aus einem hydrolysierbaren Silan mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren organischen Gruppe und einem hydrolysierbaren Silan ohne nicht hydrolysierbare Gruppen umfasst.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Polysiloxan mit mindestens einer reaktiven Gruppe zugegeben wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysiloxan mindestens eine Silanolgruppe oder eine Alkoxygruppe als reaktive Gruppe aufweist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass dem Bindemittel ein Polymerisationskatalysator zugegeben wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass dem Bindemittel ein organisches Monomer, Oligomer oder Polymer zugegeben wird, die mindestens eine funktionelle Gruppe enthalten, die mit der polymerisierbaren Gruppe der hydrolysierbaren Siliziumverbindung reaktiv ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Metall- oder Borverbindung eine Verbindung von B, Al, Sn, Ti und Zr ist, wobei Ti bevorzugt ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Metall- oder Borverbindung ein Titan-, Zirconium- oder Aluminiumalkoxid ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Si-Atomen zu Metall- und Boratomen im Bindemittel im Bereich von 10:1 bis 1:3 liegt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass ein Lösungsmittel oder mindestens ein weiteres Additiv zugegeben wird.

18. Bindemittel umfassend ein Heterokondensat, das ein Metallo- oder Borosiloxan ist und Heteroatomeinheiten von Heteroatomen ausgewählt aus B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y und La, die über Sauerstoffbrücken in das Siloxangerüst eingebaut sind, und Siloxaneinheiten, bei denen das Siliziumatom eine nicht hydrolysierbare organische polymerisierbare Gruppe aufweist, enthält.

19. Bindemittel nach Anspruch 18, erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 17.

20. Bindemittel nach Anspruch 18 oder Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Bindemittelsol handelt.

21. Bindemittel nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel partikelfrei ist.

22. Bindemittel nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass es das Heterokondensat als anorganische Komponente und organische Monomere, Oligomere oder Polymere als organische Komponente umfasst, so dass nach der Härtung ein anorganisch-organisches Komposit als interpenetrierendes polymeres Netzwerk gebildet wird.

23. Bindemittel nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Heterokondensat und organischer Komponente, bezogen auf das gehärtete Bindemittel, 95:5 bis 5:95 beträgt.

24. Bindemittel nach einem der Ansprüche 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Polymerisationskatalysator umfasst, der eine organische Polymerisation starten kann, wobei ein thermischer Starter bevorzugt ist.

25. Bindemittel nach einem der Ansprüche 18 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Heteroatom aus B, Al, Sn, Ti und Zr ausgewählt ist, wobei ein Titanosiloxan besonders bevorzugt ist.

26. Verwendung des Bindemittels nach einem der Ansprüche 18 bis 25 zur Verfestigung von geologischen Formationen.

27. Verwendung des Bindemittels nach einem der Ansprüche 18 bis 25 zur Verfestigung von anorganischen Granulaten.

28. Verwendung des Bindemittels nach einem der Ansprüche 18 bis 25 zur Verfestigung von Granulat-Schüttungen, die bei der Öl- und Gasförderung zum Freihalten der Quellen eingesetzt werden.

29. Verwendung des Bindemittels nach einem der Ansprüche 18 bis 25 zur Behandlung von kontaminiertem Sand.

30. Verwendung nach einem der Ansprüche 26 bis 29, bei dem das Bindemittel mit einer Schüttung von anorganischem Granulat oder der geologischen Formation gemischt und thermisch gehärtet wird.

31. Verwendung nach Anspruch 30, bei dem das Bindemittel zur Mischung in die Schüttung oder Formation infiltriert wird.

32. Formkörper umfassend eine Mischung aus einem gehärteten Bindemittel nach einem der Ansprüche 18 bis 25 und einem teilchen- oder faserartigen Material wie einem anorganischen Granulat.

33. Formkörper nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass er porös ist.

34. Formkörper nach Anspruch 32 oder Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass das gehärtete Bindemittel ein IPN-Polymer ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/003548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B12/04 C04B35/16 C09K8/56 C09K8/57 B09C1/00

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)
C09D C04B C09K B09C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 561 553 A1 (HARBORCHEM INC [US]) 27 September 1985 (1985-09-27) page 4, line 15 - page 7, line 35	1-34
A	US 5 415 688 A (GASMENA ROLAND L [US] ET AL) 16 May 1995 (1995-05-16) column 2, line 55 - line 44	1-34

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 July 2007	27/07/2007

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
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	Zimpfer, Emmanuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/003548

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2561553 A1	27-09-1985	NONE	
US 5415688 A	16-05-1995	AU 700829 B2	14-01-1999
		AU 7876394 A	10-04-1995
		CA 2171959 A1	30-03-1995
		EP 0721435 A1	17-07-1996
		FI 961264 A	17-05-1996
		JP 9503013 T	25-03-1997
		NO 961094 A	10-05-1996
		NZ 274650 A	19-12-1997
		SG 52387 A1	28-09-1998
		WO 9508515 A1	30-03-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/003548

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B12/04 C04B35/16 C09K8/56 C09K8/57 B09C1/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09D C04B C09K B09C

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 561 553 A1 (HARBORCHEM INC [US]) 27. September 1985 (1985-09-27) Seite 4, Zeile 15 - Seite 7, Zeile 35	1-34
A	US 5 415 688 A (GASMENA ROLAND L [US] ET AL) 16. Mai 1995 (1995-05-16) Spalte 2, Zeile 55 - Zeile 44	1-34

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20. Juli 2007	27/07/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Zimpfer, Emmanuel

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/003548

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2561553 A1	27-09-1985	KEINE	
US 5415688 A	16-05-1995	AU 700829 B2	14-01-1999
		AU 7876394 A	10-04-1995
		CA 2171959 A1	30-03-1995
		EP 0721435 A1	17-07-1996
		FI 961264 A	17-05-1996
		JP 9503013 T	25-03-1997
		NO 961094 A	10-05-1996
		NZ 274650 A	19-12-1997
		SG 52387 A1	28-09-1998
		WO 9508515 A1	30-03-1995