

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-502007

(P2004-502007A)

(43) 公表日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 77/06

C09D 183/04

F I

C08G 77/06

C09D 183/04

テーマコード (参考)

4 J O 3 5

4 J O 3 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2002-505888 (P2002-505888)
 (86) (22) 出願日 平成13年6月18日 (2001.6.18)
 (85) 翻訳文提出日 平成14年12月26日 (2002.12.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/006835
 (87) 国際公開番号 W02002/000767
 (87) 国際公開日 平成14年1月3日 (2002.1.3)
 (31) 優先権主張番号 100 31 764.2
 (32) 優先日 平成12年6月29日 (2000.6.29)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 591063187
 バイエル アクチエンゲゼルシャフト
 ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (番地なし)
 D-51368 Leverkusen, Germany
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100086405
 弁理士 河宮 治
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 減少された溶剤含量および改良された貯蔵安定性を有するゾルーゲル組成物の製造方法およびその使用

(57) 【要約】

本発明は、モノ - または低分子量アルコキシドの加水分解および縮合により、有機無機（複合）材料を製造する方法、並びに、当該材料の表面コーティングおよび有機ポリマー改質への使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

環状カルボシロキサンおよび（有機）金属アルコキシドから得られ、60質量%未満の溶剤含量および少なくとも7日間の貯蔵安定性を有するゾル-ゲル組成物の製造方法であって、

A) 触媒および場合により更なる溶剤の存在下、環状カルボシロキサンおよび（有機）金属アルコキシドを含む混合物を反応させること、

並びに、

B) 加水分解および縮合中に遊離するアルコール、および所望により加えた溶剤の部分的または完全な除去

を連続して行うことを特徴とするゾル-ゲル組成物の製造方法。

10

【請求項 2】

段階 A) が、

a) 触媒および所望により更なる溶剤の存在下、環状カルボシロキサンを水と反応させること、その後、

b) （有機）金属アルコキシドを添加すること

を含んでなることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ゾル-ゲル組成物が、50質量%未満の溶剤を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

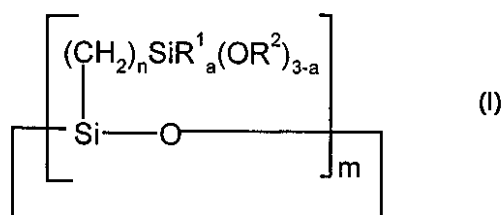
【請求項 4】

ゾル-ゲル組成物が、40質量%未満の溶剤を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

式 (I) :

【化 1】



30

[式中、 R^1 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基を示す。 R^2 は、水素および/または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基を示す。 a は、0、1または2の整数である。 n は、2～10の整数である。 m は3～5の整数である。]

で示される環状カルボシロキサンを使用することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

式 (II) :

【化 2】



40

[式中、 R^3 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基または $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール基を示す。 R^4 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基を示す。 b は、0、1または2の整数である。]

で示される（有機）金属酸化物を使用することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

（有機）金属酸化物としてテトラエトキシシランを用いることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

50

【請求項 8】

触媒として、水性の、無機酸または有機酸を使用することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

コーティングを製造するための請求項 1 ~ 6 に記載のゾル - ゲル組成物の使用。

【請求項 10】

有機ポリマーを改質するための請求項 1 ~ 6 に記載のゾル - ゲル組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、モノ - または低分子アルコキシドを、加水分解および縮合により、無機または有機無機（複合）物質を製造するための方法、並びにそれらの表面コーティングおよび有機ポリマー改質のための使用に関する。

【0002】

(背景技術)

アルコキシド、一般に（有機）ケイ素アルコキシドは、ゾル - ゲル反応に通常用いられ、適当なコーティング処方を製造するために、触媒の存在下、溶剤中で水と反応される。ある反応時間の後、反応溶液は、所望の表面に塗布され、揮発成分の蒸発後、熱または放射により最終的に硬化される。この方法で得られた通常高度に架橋されたゾル - ゲルコーティングは、一般に透明で、溶剤および化学物質に耐性であり、かつ耐水性である。

【0003】

ゾル - ゲル反応性溶液の基本的な問題は、溶媒量を非常に限られた範囲までしか減少させることができず、そのため、可使時間が短すぎるようになることなく固体含量を増加することが出来ない。このことは、製造中に溶剤として通常用いられるアルコールが用いられたアルコキシドの縮合およびエステル交換の反応動力学に強く影響を与える系に特にあてはまる。アルコキシドをシロキサンへ縮合する間に遊離するアルコールのために溶媒含量がさらに増加し、例えば、テトラエチルオルトシリケートの縮合の間に理論上 72 質量 % のエタノールが遊離する。

【0004】

例えば、WO 94 / 06807、EP - A - 0787734 および EP - A - 0947520 に記載されるように、アルコキシドおよび環状カルボシロキサンに基づくシラノールは、有機 - 無機複合材料の製造に特に適当である。しかし、これらに記載されているゾル - ゲル溶液の実質的な欠点は、それらの高い溶剤含量および限られた可使時間である。生態環境上の理由から、塗装産業（特に溶剤の廃棄を正しくとりおこなうことが出来ない分野）では、70 質量 % を超える溶剤含量はもはや受け入れられない。

【0005】

WO 98 / 52992 は、触媒および水の存在下、溶剤中でアルコキシドおよび / またはナノ粒子と共縮合可能な前記環状カルボシロキサンのオリゴマーを記述している。該縮合物の製造は、例えば、低い固体含量しか達成されていない DE - A - 19603242 および WO 94 / 06897 に記載のものに相当する。

【0006】

(発明の開示)

(発明が解決しようとする技術的課題)

故に、本発明の目的は、60 質量 % 未満の溶剤含量および少なくとも 7 日間の可使時間を有する環状カルボシロキサンに基づくゾル - ゲル組成物を提供することである。

【0007】

(その解決方法)

本発明は、環状カルボシロキサンおよび（有機）金属アルコキシドから得られ、60 質量 % 未満の溶剤含量および少なくとも 7 日間の貯蔵安定性を有するゾル - ゲル組成物の製造方法であって、

10

20

30

40

50

A) 触媒および場合により更なる溶剤の存在下、環状カルボシロキサンおよび(有機)金属アルコキシドを含む混合物を反応させること、

並びに、

B) 加水分解および縮合中に遊離するアルコール、および所望により加えた溶剤の部分的または完全な除去

を連続して行うことを特徴とするゾル-ゲル組成物の製造方法に関する。

【0008】

本発明の方法の好ましい様態において、ゾル-ゲル組成物は、連続した

A)

a) 触媒および所望により更なる溶剤の存在下、環状カルボシロキサンを水と反応させ、
その後、

b) (有機)金属アルコキシドを添加する段階、並びに

B) 加水分解および縮合中に遊離するアルコール、および所望により加えた溶剤を部分的または完全に除去する段階

により製造される。

【0009】

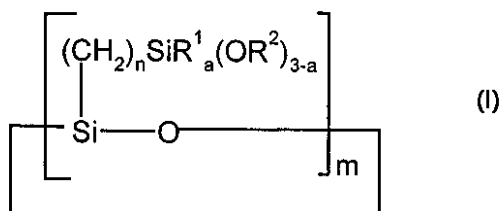
本発明により製造されるゾル-ゲル組成物は、好ましくは50質量%未満、特に好ましくは40質量%未満の溶剤を含む。それらは、貯蔵において、少なくとも7日間安定である(すなわち、ゾル-ゲル組成物はゲル化しない)。しかし、それらは表面への塗布後、更なる成分(例えば、水、触媒)の添加なしに硬化が起こる程度まで縮合される。

20

【0010】

本発明における環状カルボシロキサンは、式(I)：

【化3】



30

[式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示す。 R^2 は、水素および/または $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示す。 a は、0、1または2の整数である。 n は、2～10の整数である。 m は3～5の整数である。]

で示されるものである。

式(I)のオリゴマー状環状カルボシロキサンおよびその製法は、WO98/52992に記載されており、記載の手順でなお使用することが出来る。

【0011】

本発明によれば、式(II)：

【化4】



40

[式中、 R^3 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基または $C_6 \sim C_{10}$ アリール基を示す。 R^4 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示す。 b は、0、1または2の整数である。]

で示される(有機)ケイ素アルコキシドが、(有機)金属アルコキシドとして好ましい。テトラエトキシシランが、式(II)のケイ素アルコキシドとして特に好ましく用いられる。

1：2～3：1、好ましくは3：1～1.5：1のモル比で水が、アルコキシ基Si-O-Rの加水分解のために用いられる。

50

【0012】

1 ~ 90、好ましくは25 ~ 60質量%の環状カルボシロキサン、および99 ~ 20、好ましくは75 ~ 40質量%の(有機)金属アルコキシドが、本発明のゾル-ゲル組成物を製造するために好ましく用いられる。

【0013】

例えば、ギ酸、p-トルエンスルホン酸、塩酸、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム、若しくは有機金属化合物等の、水性の、無機または有機の酸または塩基が触媒の例として挙げられる。触媒は、好ましくは酸、特に好ましくはp-トルエンスルホン酸である。

【0014】

反応混合物に基づき0.01 ~ 5質量%の触媒が好ましく添加される。

10

適当な溶剤は、例えば、1-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-メトキシ-2-プロパノールまたはジアセトンアルコール等の80より高い沸点を有するものである。

加水分解および縮合の間に遊離するアルコール、および所望により添加した溶剤は、好ましくは常圧で蒸留により除去される。

【0015】

本発明のゾル-ゲル組成物の製造方法は、ケトン、エステルまたはエーテル等の非プロトン性溶剤により、アルコールのようなプロトン性溶剤を置きかえることもできる。非プロトン性溶剤は、イソシアネート基と反応しないので、この方法で製造されるゾル-ゲル組成物の混合物は、例えば、有機無機複合材料の製造に使用されなければならないWO98/38251に記載のブロックイソシアネートを含まずに、イソシアネート基含有およびOH基含有ポリマーを用いて得ることが出来る。改良された耐磨耗性を有するコーティングとして使用することのできる無機的に改質されたポリウレタンが、これらの混合物から得ることができる。

20

【0016】

流れ調整剤または湿潤剤等の添加剤を、例えば塗膜の外観を改良するために、製造の前、間または後に、本発明により製造されるゾル-ゲル組成物へ加えることもできる。ゾル-ゲルコーティングは、有機または無機染料(可溶性)または顔料(不溶性)の添加により染色することができる。UV保護剤の添加が、コートされた基材(例えばプラスチック材料等)の保護に主として役立つ。

30

【0017】

本発明により製造されたゾル-ゲル組成物へのナノ粒子の添加によって、例えば、それから製造できるコーティングの機械強度も改良することができる。ナノ粒子の適当な製剤の例は、水または溶剤中のSiO₂、Al₂O₃またはTiO₂含有粒子の分散体である。透明コーティングを製造するために、ナノ粒子の粒子径は、好ましくは100nm未満、特に好ましくは50nm未満である(超遠心により決定)。

【0018】

本発明は、例えば、ガラス、セラミックス、金属およびプラスチック材料に用いるコーティング製造のための、本発明により製造されるゾル-ゲル組成物にも関する。

塗布は、吹付、浸漬、遠心、キャスト、流れ塗またはペインティング等の通常の塗装技術により行うことができる。

40

塗布後、硬化は、室温で行うことができ、または高温で促進することもできる。

【0019】

本発明は、有機ポリマーの無機改質のための、本発明により製造されるゾル-ゲル組成物の使用にも関する。有機ポリマーの例は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリカーボネートまたはそれらのコポリマーおよび混合物(ブレンド)である。ヒドロキシ基含有有機ポリマー(例えばポリオール)は、相溶性が一般に非常によいために、ゾル-ゲル組成物により特に良好に改質できる。

本発明により製造されるゾル-ゲル組成物によるエポキシドまたはポリウレタンの改質は、例えば、明らかに改良された耐磨耗性を有するコーティングを与える。

50

【0020】

(実施例)

D4 - ジエトキシドオリゴマー (部分的に縮合した $\text{cyclo} - \{ \text{SiO} [(\text{CH}_2)_2 \text{SiCH}_3 (\text{OEt})_2] \}_4$ のオリゴマー混合物) を、WO 98/52992 に記載されるように製造した。テトラエチルオルトシリケート (TEOS) および用いた溶剤は、更に精製せずに使用した。p - トルエンスルホン酸の 0.1 N 水性液 (p - TSS 溶液) を、縮合および加水分解のための触媒として用いた。Levasil (商標) 200S / 30 (Bayer AG、Leverkusen) は、 $\text{pH} = 3.8$ でカチオン安定化された、非晶 SiO_2 ナノ粒子 (一次粒子サイズ約 15 nm) の 30% コロイド状分散体である。

10

【0021】

固体含量は、ゾル - ゲル反応中に含まれるアルコキシドの完全な加水分解および縮合、並びに揮発性成分の完全な除去の後に理論的に残る固体に基づいて計算される。

1 g のゾル - ゲル反応溶液を結晶皿 (直径: 7.5 cm) に秤量し、130 で 1 時間空気循環乾燥器中で揮発性成分を蒸発させることにより、固体含量を実験的に決定した。

本発明により製造されたゾル - ゲル組成物の貯蔵安定性は、密封試験管中に、室温および 50 で少なくとも 14 日間、組成物を静置させることにより試験 (ゲル化) した。

全てパーセントは、質量に基づく。

【0022】

実施例 1: 1 - メトキシ - 2 - プロパノール中のゾル - ゲル組成物 (52%)

20

p - TSS 溶液 8.2 g を、1 - メトキシ - 2 - プロパノール 50 g 中の D4 - ジエトキシドオリゴマー 25 g へ、攪拌しながら加えた。室温で 30 分間攪拌後、TEOS 47.2 g を加えた。反応混合物を、その後 1 時間 50 (内部温度計) に加熱した。最後に、沸点 < 90 を有する揮発性成分 (主として生成されるエタノール) 40.3 g が留去されるまで、温度を上げた (最高浴温度 110)。冷却後、ゾル - ゲル組成物を、低粘度の透明液体として得た。

実験的固体含量: 52%

貯蔵安定性 (室温): 41 日

貯蔵安定性 (50): 8 日

【0023】

30

実施例 2: 1 - メトキシ - 2 - プロパノール中のゾル - ゲル組成物 (73%)

p - TSS 溶液 8.2 g を、1 - メトキシ - 2 - プロパノール 50 g 中の D4 - ジエトキシドオリゴマー 25 g へ、攪拌しながら加えた。室温で 30 分間攪拌後、TEOS 47.2 g を加えた。反応混合物を、その後 1 時間 50 (内部温度計) に加熱した。最後に、実施例 1 のようにまず温度を上げ、沸点 < 90 を有する揮発性成分 (主として生成されるエタノール) 42.9 g を留去できた。温度を更に上げ (最高浴温度 130)、沸点 < 100 を有する揮発性成分 15.3 g を更に凝縮除去できた。冷却後、ゾル - ゲル組成物を、粘稠な透明液体として得た。

実験的固体含量: 73%

貯蔵安定性 (室温): 13 日

貯蔵安定性 (50): 4 日

【0024】

実施例 3: 1 - ブタノール中のゾル - ゲル組成物 (57%)

溶媒として 1 - メトキシ - 2 - プロパノールの代わりに 1 - ブタノールを用いて、実施例 1 に記載のような方法を行った。蒸留により、揮発性成分 42.7 g を得た。

実験的固体含量: 57%

貯蔵安定性 (室温): 31 日

貯蔵安定性 (50): 10 日

【0025】

実施例 4: 1 - ペタノール中のゾル - ゲル組成物 (61%)

40

50

溶媒として 1 - メトキシ - 2 - プロパノールの代わりに 1 - ペンタノールを用いて、実施例 1 に記載のような方法を行った。蒸留により、揮発性成分 40 . 9 g を得た。

実験的固体含量 : 61 %

貯蔵安定性 (室温) : 39 日

貯蔵安定性 (50) : 10 日

【0026】

実施例 5 : メトキシプロピル酢酸エステル中のゾル - ゲル組成物 (40 %)

p - TSS 溶液 8 . 2 g を、メトキシプロピル酢酸エステル 50 g 中の D4 - ジエトキシドオリゴマー 25 g へ、攪拌しながら加えた。室温で 30 分間攪拌後、TEOS 47 . 2 g を加えると、溶液は濁った。反応混合物を、その後 2 時間 50 (内部温度計) に加熱し、その後 2 - メチルエチルケトン 10 ml を加えた。室温まで冷却後、わずかに無色の沈殿のろ過を行った。最後に、得られた透明のろ液 (127 . 1 g) から、沸点 < 90 を有する揮発性成分 (主として生成されるエタノール) 35 . 5 g を、最高浴温度 110 で留去した。冷却後、ゾル - ゲル組成物を、低粘度の透明液体として得た。

実験的固体含量 : 40 %

貯蔵安定性 (室温) : 15 日

貯蔵安定性 (50) : 3 日

【0027】

実施例 6 : 酢酸 n - ブチル中のゾル - ゲル組成物 (41 %)

p - TSS 溶液 8 . 2 g を、酢酸 n - ブチル 50 g 中の D4 - ジエトキシドオリゴマー 25 g へ、攪拌しながら加えた。室温で 30 分間攪拌後、TEOS 47 . 2 g を加え、濁った反応混合物を、その後 2 時間 50 (内部温度計) に加熱した。室温まで冷却後、わずかに無色の沈殿のろ過を行った。最後に、得られた透明のろ液 (117 . 7 g) から、沸点 < 90 を有する揮発性成分 (主として生成されるエタノール) 35 . 5 g を、最高浴温度 110 で留去した。冷却後、ゾル - ゲル組成物を、低粘度の透明液体として得た。

実験的固体含量 : 41 . 5 %

貯蔵安定性 (室温) : 28 日

貯蔵安定性 (50) : 7 日

【0028】

実施例 7 : 1 - メトキシ - 2 - プロパノール中のゾル - ゲル組成物 (53 %)

p - TSS 溶液 8 . 2 g を、1 - メトキシ - 2 - プロパノール 50 g 中の D4 - ジエトキシドオリゴマー 25 g へ、攪拌しながら加えた。室温で 30 分間攪拌後、TEOS 47 . 2 g を加えた。反応混合物を、その後 1 時間 50 (内部温度計) に加熱した。NaHCO₃ 0 . 1 g の添加後、沸点 < 90 を有する揮発性成分 (主として生成されるエタノール) 40 . 4 g を留去するまで、温度を上げた (最高浴温度 110)。冷却後、ゾル - ゲル組成物を、低粘度の透明液体として得た。

実験的固体含量 : 53 %

貯蔵安定性 (室温) : 8 日

貯蔵安定性 (50) : 1 日

【0029】

実施例 8 : メトキシプロピル酢酸エステル中のゾル - ゲル組成物 (44 %)

p - TSS 溶液 8 . 2 g を、メトキシプロピル酢酸エステル 50 g 中の D4 - ジエトキシドオリゴマー 25 g へ、攪拌しながら加えた。室温で 30 分間攪拌後、TEOS 47 . 2 g を加えると、溶液は濁った。反応混合物を、その後 1 時間 50 (内部温度計) に加熱した。最後に、NaHCO₃ 0 . 1 g の添加後、沸点 < 90 を有する揮発性成分 (主として生成されるエタノール) 40 . 1 g を、110 の最高浴温度で留去した。冷却後、ゾル - ゲル組成物を、低粘度の透明液体として得た。

実験的固体含量 : 44 . 0 %

貯蔵安定性 (室温) : 23 日

貯蔵安定性 (50) : 1 日

10

20

30

40

50

【0030】

実施例9：1-メトキシ-2-プロパノール中のゾル-ゲル組成物（50％）

p-TSS溶液8.1gを、1-メトキシ-2-プロパノール50g中のD4-ジエトキシドオリゴマー25gへ、攪拌しながら加えた。室温で30分間攪拌後、TEOS47.2gを加え、攪拌を30分間続けた。その後更にp-TSS溶液2.1gを加え、反応混合物を80分間室温で攪拌し、その後1時間50（内部温度計）に加熱した。引き続き、沸点<90を有する揮発性成分（主として生成されるエタノール）45.8gを、110の最高浴温度で留去した。冷却後、ゾル-ゲル組成物83.9gを、低粘度の透明液体として得た。

実験的固体含量：50.0%

10

貯蔵安定性（室温）：7日

【0031】

実施例10：SiO₂-ナノ粒子による1-メトキシ-2-プロパノール中のゾル-ゲル組成物（55％）

p-TSS溶液8.75gを、TEOS102gおよびエタノール25gの混合物へ攪拌しながら加え、反応混合物を1時間攪拌した。その後、Levasil 200S/30（濃塩酸の添加により予めpH=2に調節）をエタノール6mlに溶解したものを激しく攪拌しながら加え、反応混合物を30分間攪拌した。この方法で得られたTEOS-ナノ-SiO₂縮合物77.1gを、その後、D4-ジエトキシドオリゴマー30gおよび1-メトキシ-2-プロパノール45gと混合し、50で1時間加熱した。その後、揮発性成分59.9gを浴温度<110で留去した。冷却後、ゾル-ゲル組成物89.4gを、低粘度の透明液体として得た。

20

実験的固体含量：55%

貯蔵安定性（室温）：31日

貯蔵安定性（50）：10日

【国際公開パンフレット】

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/00767 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C08G 77/50 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06835
- (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juni 2001 (18.06.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 31 764.2 29. Juni 2000 (29.06.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESellschaft [DE/DE], 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder: und
- (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAGER, Michael [DE/DE], Franz-Marc-Str. 54, 51375 Leverkusen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESellschaft, 51368 Leverkusen (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

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: METHOD FOR PRODUCING SOL-GEL COMPOSITIONS WITH A REDUCED SOLVENT CONTENT AND IMPROVED STORAGE PROPERTIES, AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SOL-GEL-KOMPOSITIONEN MIT VERRINGERTEM LÖSUNGSMITTELGEHALT UND VERBESSERTER LAGERSTABILITÄT UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing inorganic or organic-inorganic (hybrid) materials by the hydrolysis and condensation of mono- or low-molecular weight alkoxides and to the use of said materials for coating surfaces and modifying organic polymers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung anorganischer oder organisch-anorganischer (Hybrid-) Materialien durch Hydrolyse und Kondensation mono- bzw. niedermolekularer Alkoxide und deren Verwendung zur Beschichtung von Oberflächen und Modifizierung von organischen Polymeren.

WO 02/00767 A1

Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel- Kompositionen mit verringertem Lösungsmittelgehalt und verbesserter Lagerstabilität und deren Verwendung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung anorganischer oder organisch-anorganischer (Hybrid-) Materialien durch Hydrolyse und Kondensation mono- bzw. niedermolekularer Alkoxide und deren Verwendung zur Beschichtung von Oberflächen und Modifizierung von organischen Polymeren.
- 10 Zur Herstellung geeigneter Beschichtungsformulierungen werden in Sol-Gel-Reaktionen üblicherweise Alkoxide, meist (Organo-) Siliciumalkoxide eingesetzt und in einem Lösungsmittel mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion gebracht. Nach einer gewissen Reaktionszeit wird die Reaktionslösung dann auf die gewünschte Oberfläche appliziert und nach dem Verdampfen der flüchtigen Bestand-
- 15 teile schließlich einer thermischen oder strahlungsinduzierten Aushärtung unterzogen. Die auf dieser Weise erhaltenen, meist hochvernetzten Sol-Gel-Beschichtungen, sind im allgemeinen transparent, hervorragend lösemittel- und chemikalienbeständig sowie verschleißfest.
- 20 Ein grundsätzliches Problem der Sol-Gel-Reaktivlösungen ist, dass die Lösungsmittelmenge nur in sehr begrenztem Ausmass verringert und damit der Festkörpergehalt erhöht werden kann, ohne dass die Topfzeit zu kurz wird. Dies gilt insbesondere für Systeme, in welchen bei der Herstellung die üblicherweise als Lösungsmittel verwendeten Alkohole die Reaktionskinetik der Kondensation und Umesterung der ein-
- 25 gesetzten Alkoxide stark beeinflusst. Durch die bei der Kondensation von Alkoxiden zu Siloxanen freiwerdenden Alkohole erhöht sich der Lösungsmittelgehalt zusätzlich, da bei der Kondensation von z.B. Tetraethylorthosilikat theoretisch 72 Gew.-% Ethanol freigesetzt werden.
- 30 Zur Herstellung organisch-anorganischer Hybridmaterialien sind Alkoxide und Silanole auf Basis cyclischer Carbosiloxane besonders gut geeignet, wie beispielsweise

WO 02/00767

PCT/EP01/06835

- 2 -

in der WO 94/06807, EP-A-0 787 734 und EP-A-0 947 520 beschrieben. Ein wesentlicher Nachteil der dort beschriebenen Sol-Gel-Lösungen ist jedoch deren hoher Lösemittelgehalt, sowie die begrenzte Topfzeit. Lösemittelgehalte von mehr als 70 Gew.-% sind aus ökologischen Gesichtspunkten in der Lackindustrie heute nicht mehr akzeptiert, insbesondere in Bereichen, wo die Entsorgung des Lösungsmittels nicht fachgerecht gehandhabt werden kann.

In der WO 98/52992 sind Oligomere der genannten cyclischen Carbosiloxane beschrieben, die in einem Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators und Wasser mit Alkoxiden und/oder Nanopartikeln kokondensiert werden können. Die Herstellung solcher Kondensate entspricht der z.B. in der DE-A-196 03 242 und in der WO 94/06897 beschriebenen, wodurch nur geringe Feststoffgehalte erreicht werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung von Sol-Gel-Kompositionen auf Basis cyclischer Carbosiloxane mit einem Lösemittelgehalt von kleiner 60 Gew.-% und einer Topfzeit von mindestens 7 Tagen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Kompositionen aus cyclischen Carbosiloxanen und (Organo-) Metallalkoxiden mit einem Lösungsmittelgehalt kleiner 60 Gew.-% und einer Lagerstabilität von mindestens 7 Tagen, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensschritte,

A) Umsetzung einer Mischung enthaltend cyclische Carbosiloxane und (Organo-) Metallalkoxide mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls zusätzlichem Lösungsmittel,

und

WO 02/00767

PCT/EP01/06835

- 3 -

- B) teilweises oder vollständiges Entfernen der bei der Hydrolyse und Kondensation freigesetzten Alkohole und des gegebenenfalls zugesetzten Lösungsmittels

5 nacheinander ausgeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Sol-Gel-Kompositionen hergestellt durch die nacheinander folgenden Verfahrensschritte,

10

A)

- a) Umsetzung der cyclischen Carbosiloxane mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls zusätzlichem Lösungsmittel,

15

anschließend

- b) Zugabe des (Organo-) Metallalkoxids, und

20

- B) teilweises oder vollständiges Entfernen der bei der Hydrolyse und Kondensation freigesetzten Alkohole und des gegebenenfalls zugesetzten Lösungsmittels.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kompositionen kleiner 50 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 40 Gew.-% Lösungsmittel. Sie sind mindestens 7 Tage lagerstabil (d.h. die Sol-Gel-Kompositionen sind nicht geliert), aber soweit kondensiert, dass die Aushärtung nach Applikation auf eine Oberfläche beispielsweise auch ohne weitere Zugabe von Komponenten (z.B. Wasser, Katalysatoren) erfolgen kann.

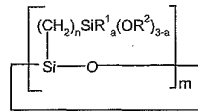
30

Cyclische Carbosiloxane im Sinne der Erfindung sind solche der Formel (I),

WO 02/00767

PCT/EP01/06835

- 4 -



in welcher

- R^1 für C_1 - bis C_4 -Alkyl,
 5 R^2 für Wasserstoff und / oder C_1 - bis C_4 -Alkyl
 a für die Zahl 0, 1 oder 2,
 n für die Zahl 2 bis 10 und
 m für die Zahl 3 bis 5

10 stehen.

Oligomere cyclischer Carbosiloxane der Formel (I) und deren Herstellung sind in der WO 98/52992 beschrieben und können ebenfalls im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

15

Als (Organo-) Metallalkoxide sind erfindungsgemäß (Organo-) Siliciumalkoxide der Formel (II),



20 bevorzugt, in welchen

R^3 für einen C_1 - C_4 -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Arylrest

R^4 für einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest und

25

b für eine Zahl 0, 1 oder 2

stehen.

WO 02/00767

PCT/EP01/06835

- 5 -

Besonders bevorzugt wird als Siliciumalkoxid der Formel (II) Tetraethoxysilan eingesetzt.

- 5 Zur Hydrolyse der Alkoxygruppen Si-O-R wird Wasser im Molverhältnis 1:2 bis 3:1, bevorzugt 3:1 bis 1,5:1 eingesetzt.

- Zur erfindungsgemäßen Herstellung der Sol-Gel-Kompositionen werden 1 bis 90, bevorzugt 25 bis 60 Gew.% des cyclischen Carbosiloxans und 99 bis 20, bevorzugt
10 75 bis 40 Gew.% des (Organo-) Metallalkoxide eingesetzt.

- Als Beispiele für Katalysatoren seien z.B. genannt: wässrige anorganische oder organische Säuren oder Basen, wie Ameisensäure, p-Toluolsulfonsäure, Salzsäure bzw. Natrium- und Kaliumhydroxid oder organische Metallverbindungen. Bevorzugt ist
15 der Katalysator eine Säure, besonders bevorzugt para-Toluolsulfonsäure.

Als Katalysator werden, bezogen auf die Reaktionsmischung, bevorzugt zwischen 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% zugesetzt.

- 20 Geeignete Lösemittel sind solche mit einem Siedepunkt größer 80°C, beispielsweise 1-Butanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 1-Methoxy-2-propanol oder Diacetonalkohol.

- Das Entfernen der bei der Hydrolyse und Kondensation freigesetzten Alkohole und des gegebenenfalls zugesetzten Lösungsmittels erfolgt durch Destillation, bevorzugt
25 unter Normaldruck.

- Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Kompositionen erlaubt darüber hinaus den Austausch protischer Lösungsmittel wie Alkohole durch nichtprotische wie Ketone, Ester oder Ether. Da nichtprotische Lösungsmittel beispielsweise gegenüber Isocyanaten nicht reaktiv sind, können so hergestellte Mischungen von Sol-Gel-Kompositionen mit isocyanatgruppenhaltigen und OH-grup-
30

WO 02/00767

PCT/EP01/06835

- 6 -

penhaltigen Polymeren erhalten werden, ohne dass die in der WO 98/38251 beschriebenen blockierten Isocyanate zur Herstellung solcher organisch-anorganischer Hybridmaterialien eingesetzt werden müssen. Aus diesen Mischungen sind anorganisch modifizierte Polyurethane zugänglich, die als Beschichtungen mit verbesserter Verschleißfestigkeit eingesetzt werden können.

Den erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kompositionen können vor, während oder nach der Herstellung Additive wie Verlaufs- oder Benetzungshilfsmittel zugegeben werden, um beispielsweise die Filmoptik zu verbessern. Durch Zugabe organischer oder anorganischer Farbstoffe (löslich) bzw. Pigmente (unlöslich) können die Sol-Gel-Beschichtungen eingefärbt werden. Der Zusatz von UV-Schutzmitteln dient vor allem dem Schutz des beschichteten Untergrundmaterials, z.B. Kunststoff.

Auch durch Zusatz von Nanopartikeln zu den erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kompositionen können beispielsweise die mechanischen Eigenschaften der daraus herstellbaren Beschichtungen verbessert werden. Beispiele für geeignete Zubereitungen von Nanopartikeln sind Dispersionen von SiO_2 , Al_2O_3 - oder TiO_2 -haltigen Partikeln in Wasser oder Lösungsmitteln. Um transparente Beschichtungen herstellen zu können, ist die Teilchengröße der Nanopartikeln bevorzugt kleiner 100 nm, besonders bevorzugt kleiner 50 nm (bestimmt mittels Ultrazentrifugation).

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kompositionen zur Herstellung von Beschichtungen beispielsweise auf Glas, Keramiken, Metallen und Kunststoffen zu verwenden.

Die Applikation kann nach allen gängigen Lackiertechniken wie Sprühen, Tauchen, Schleudern, Gießen, Fluten oder Streichen erfolgen.

Nach der Applikation kann die Aushärtung bei Raumtemperatur oder auch forciert bei höheren Temperaturen erfolgen.

WO 02/00767

PCT/EP01/06835

- 7 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kompositionen zur anorganischen Modifizierung von organischen Polymeren. Als Beispiele für organische Polymere seien Polyether, Polyester, Polyvinylalkohole, Polycarbonate oder Copolymere und Mischungen (Blends) aus diesen genannt. Hydroxylgruppenhaltige organische Polymere (wie Polyole) können besonders gut mit den Sol-Gel-Kompositionen modifiziert werden, da mit diesen die Verträglichkeit im Allgemeinen sehr gut ist.

Die Modifizierung von Epoxiden oder Polyurethanen durch die erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kompositionen führt beispielsweise zu Beschichtungen mit deutlich verbesserter Verschleißfestigkeit.

WO 02/00767

PCT/EP01/06835

- 8 -

Beispiele

Die Herstellung von D4-Diethoxid-Oligomer, einer Oligomermischung von teilweise kondensiertem cyclo- $\{\text{SiO}[(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OEt})_2]\}_4$, erfolgte wie in der WO 98/52992 beschrieben. Tetraethylorthosilikat (TEOS) und die verwendeten Lösungsmittel wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Als Katalysator zur Kondensation und Hydrolyse wurde eine 0,1 N wässrige Lösung von p-Toluolsulfonsäure (p-TSS-Lösung) eingesetzt. Levasil® 200S/30 (Bayer AG, Leverkusen) ist eine 30%ige kolloidale Dispersion von amorphen SiO_2 -Nanopartikeln (Primärteilchengröße ca. 15 nm), die bei pH=3,8 kationisch stabilisiert ist.

Die angegebenen berechneten Feststoffgehalte beziehen sich auf den theoretisch verbleibenden Feststoff nach vollständiger Hydrolyse- und Kondensation der in der Sol-Gel-Reaktivlösung enthaltenen Alkoxide und vollständigem Entfernen der flüchtigen Bestandteile.

Die experimentelle Bestimmung der Feststoffgehalte erfolgte durch Einwiegen von 1 g der Sol-Gel-Reaktivlösung in eine Kristallisierschale (Durchmesser: 7,5 cm) und einstündigem Verdampfen der flüchtigen Bestandteile bei 130°C in einem Umluftschrank.

Die Lagerstabilität der erfindungsgemäßhergestellten Sol-Gel-Kompositionen wurde durch Stehenlassen bei Raumtemperatur sowie bei 50°C in einem gut verschlossenen Probengläschen für mindestens 14 Tage überprüft (Gelierung).

Alle % Angaben beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1: Sol-Gel-Komposition (52 %) in 1-Methoxy-2-propanol

Unter Rühren wurden zu 25 g D4-Diethoxid-Oligomer in 50 g 1-Methoxy-2-propanol 8,2 g p-TSS-Lösung gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurden
5 47,2 g TEOS zugegeben; dann wurde die Reaktionsmischung 1 h auf 50°C (Innenthermometer) erwärmt. Schließlich wurde die Temperatur solange erhöht (Badtemperatur maximal 110°C), dass 40,3 g flüchtige Bestandteile mit einer Siedetemperatur von <90°C (hauptsächlich das gebildete Ethanol) abdestilliert werden konnten. Nach dem Abkühlen wurde die Sol-Gel-Komposition als niedrigviskose, klare
10 Flüssigkeit erhalten.

Experimenteller Feststoffgehalt: 52 %.

Lagerstabilität (Raumtemperatur): 41 Tage.

Lagerstabilität (50°C): 8 Tage.

15

Beispiel 2: Sol-Gel-Komposition (73 %) in 1-Methoxy-2-propanol

Unter Rühren wurden zu 25 g D4-Diethoxid-Oligomer in 50 g 1-Methoxy-2-propanol 8,2 g p-TSS-Lösung gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurden
20 47,2 g TEOS zugegeben; dann wurde die Reaktionsmischung 1 h auf 50°C (Innenthermometer) erwärmt. Schließlich wurde die Temperatur zunächst so erhöht, dass analog Beispiel 1 42,9 g flüchtige Bestandteile mit einer Siedetemperatur von <90°C (hauptsächlich das gebildete Ethanol) abdestilliert werden konnten. Danach wurde
25 die Temperatur weiter erhöht (Badtemperatur maximal 130°C), so dass weitere 15,3 g flüchtige Bestandteile mit einer Siedetemperatur <100°C abkondensiert werden konnten. Nach dem Abkühlen wurde die Sol-Gel-Komposition als viskose, klare Flüssigkeit erhalten.

Experimenteller Feststoffgehalt: 73 %.

30 Lagerstabilität (Raumtemperatur): 13 Tage.

Lagerstabilität (50°C): 4 Tage.

Beispiel 3: Sol-Gel-Komposition (57 %) in 1-Butanol

Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei anstelle von 1-Methoxy-2-propanol als Lösungsmittel 1-Butanol eingesetzt wurde. Die Destillation ergab 42,7 g flüchtige Bestandteile.

Experimenteller Feststoffgehalt: 57 %.

Lagerstabilität (Raumtemperatur): 31 Tage.

10 Lagerstabilität (50°C): 10 Tage.

Beispiel 4: Sol-Gel-Komposition (61 %) in 1-Pentanol

Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei anstelle von 1-Methoxy-2-propanol als Lösungsmittel 1-Pentanol eingesetzt wurde. Die Destillation ergab 40,9 g flüchtige Bestandteile.

Experimenteller Feststoffgehalt: 61 %.

Lagerstabilität (Raumtemperatur): 39 Tage.

20 Lagerstabilität (50°C): 10 Tage.

Beispiel 5: Sol-Gel-Komposition (40 %) in Methoxypropylacetat

Unter Rühren wurden zu 25 g D4-Diethoxid-Oligomer in 50 g Methoxypropylacetat 8,2 g p-TSS-Lösung gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurden 47,2 g TEOS zugegeben, wobei die Lösung trüb wurde. Danach wurde die Reaktionsmischung 2 h auf 50°C (Innenthermometer) erwärmt und anschließend noch 10 ml 2-Butanon zugegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde von wenig farblosem Niederschlag abfiltriert. Schließlich wurden vom erhaltenen, klaren Filtrat (127,1 g) bei einer Badtemperatur maximal 110°C 35,5 g flüchtige Bestandteile mit einer Siedetemperatur von <90°C (hauptsächlich das gebildete Ethanol)

WO 02/00767

PCT/EP01/06835

- 11 -

abdestilliert. Nach dem Abkühlen wurde die Sol-Gel-Formulierung als niedrigviskose, klare Flüssigkeit erhalten.

Experimenteller Feststoffgehalt: 40 %.

5 Lagerstabilität (Raumtemperatur): 15 Tage.

Lagerstabilität (50°C): 3 Tage.

Beispiel 6: Sol-Gel-Komposition (41 %) in n-Butylacetat

10 Unter Rühren wurden zu 25 g D4-Diethoxid-Oligomer in 50 g n-Butylacetat 8,2 g p-TSS-Lösung gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurden 47,2 g TEOS zugegeben, und die trübe Reaktionsmischung 2 h auf 50°C (Innenthermo-
meter) erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde von wenig farb-
losem Niederschlag abfiltriert. Schließlich wurden vom erhaltenen, klaren Filtrat
15 (117,7 g) bei einer Badtemperatur von maximal 110°C 35,5 g flüchtige Bestandteile mit einer Siedetemperatur von <90°C (hauptsächlich das gebildete Ethanol) abdestil-
liert. Nach dem Abkühlen wurde die Sol-Gel-Komposition als niedrigviskose, klare Flüssigkeit erhalten.

20 Experimenteller Feststoffgehalt: 41,5 %.

Lagerstabilität (Raumtemperatur): 28 Tage.

Lagerstabilität (50°C): 7 Tage.

Beispiel 7: Sol-Gel-Komposition (53 %) in 1-Methoxy-2-propanol

25 Unter Rühren wurden zu 25 g D4-Diethoxid-Oligomer in 50 g 1-Methoxy-2-propa-
nol 8,2 g p-TSS-Lösung gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurden
47,2 g TEOS zugegeben; dann wurde die Reaktionsmischung 1 h auf 50°C (Innen-
thermometer) erwärmt. Nach Zugabe von 0,1 g NaHCO₃ wurde die Temperatur dann
30 solange erhöht (Badtemperatur maximal 110°C), dass 40,4 g flüchtige Bestandteile mit einer Siedetemperatur von <90°C (hauptsächlich das gebildete Ethanol) abdestil-

WO 02/00767

PCT/EP01/06835

- 12 -

liert werden konnten. Nach dem Abkühlen wurde die Sol-Gel-Komposition als niedrigviskose, klare Flüssigkeit erhalten.

Experimenteller Feststoffgehalt: 53 %.

5 Lagerstabilität (Raumtemperatur): 8 Tage.

Lagerstabilität (50°C): 1 Tag.

Beispiel 8: Sol-Gel-Komposition (44 %) in Methoxypropylacetat

- 10 Unter Rühren wurden zu 25 g D4-Diethoxid-Oligomer in 50 g Methoxypropylacetat 8,2 g p-TSS-Lösung gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurden 47,2 g TEOS zugegeben, wobei die Lösung trüb wurde. Die Reaktionsmischung wurde dann 1 h auf 50°C (Innenthermometer) erwärmt. Schließlich wurden nach Zugabe von 0,1 g NaHCO₃ bei einer Badtemperatur maximal 110°C 40,1 g flüchtige Bestandteile mit einer Siedetemperatur von <90°C (hauptsächlich das gebildete Ethanol) abdestilliert. Nach dem Abkühlen wurde die Sol-Gel-Komposition als niedrigviskose, klare Flüssigkeit erhalten.

Experimenteller Feststoffgehalt: 44,0 %.

20 Lagerstabilität (Raumtemperatur): 23 Tage.

Lagerstabilität (50°C): 1 Tag.

Beispiel 9: Sol-Gel-Komposition (50 %) in 1-Methoxy-2-propanol

- 25 Unter Rühren wurden zu 25 g D4-Diethoxid-Oligomer in 50 g 1-Methoxy-2-propanol 8,1 g p-TSS-Lösung gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurden 47,2 g TEOS zugegeben und weitere 30 min geführt. Nun wurden noch 2,1 g p-TSS-Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung 80 min bei Raumtemperatur gerührt und danach 1 h auf 50°C (Innenthermometer) erwärmt. Anschließend wurden bei einer Badtemperatur von maximal 110°C 45,8 g flüchtige Bestandteile mit einer Siedetemperatur von <90°C (hauptsächlich das gebildete Ethanol) abdestilliert. Nach

WO 02/00767

PCT/EP01/06835

- 13 -

dem Abkühlen wurden 83,9 g der Sol-Gel-Komposition als niedrigviskose, klare Flüssigkeit erhalten.

Experimenteller Feststoffgehalt: 50,0 %.

5 Lagerstabilität (Raumtemperatur): 7 Tage.

Beispiel 10: Sol-Gel-Komposition (55 %) in 1-Methoxy-2-propanol mit SiO₂-Nanopartikeln

10 Zu einer Mischung aus 102 g TEOS und 25 g Ethanol wurden unter Rühren 8,75 g p-TSS-Lösung gegeben und die Reaktionsmischung eine Stunde gerührt. Dann wurden unter kräftigem Rühren 12,5 g Levasil 200S/30 (zuvor durch Zugabe von konz. Salzsäure auf pH=2 eingestellt) gelöst in 6 ml Ethanol zugegeben und die Reaktionsmischung 30 min gerührt. Nun wurden 77,1 g des so erhaltenen TEOS-nano-SiO₂-

15 Kondensats mit 30 g D4-Diethoxid-Oligomer und 45 g 1-Methoxy-2-propanol vermischt und eine Stunde auf 50°C erwärmt. Danach wurden bei einer Badtemperatur von <110°C 59,9 g flüchtige Bestandteile abdestilliert. Nach dem Abkühlen wurden 89,4 g der Sol-Gel-Komposition als niedrigviskose, klare Flüssigkeit erhalten.

20 Experimenteller Feststoffgehalt: 55 %.

Lagerstabilität (Raumtemperatur): 31 Tage.

Lagerstabilität (50°C): 10 Tage.

WO 02/00767

PCT/EP01/06835

- 14 -

Patentansprüche

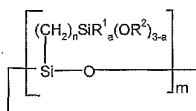
1. Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Kompositionen aus cyclischen Carbo-
siloxanen und (Organo-) Metallalkoxiden mit einem Lösungsmittelgehalt
5 kleiner 60 Gew.-% und einer Lagerstabilität von mindestens 7 Tagen, dadurch
gekennzeichnet, dass die Verfahrensschritte
- A) Umsetzung einer Mischung, enthaltend cyclische Carbosiloxane und
(Organo-) Metallalkoxide, mit Wasser in Gegenwart eines Katalysa-
10 tors und gegebenenfalls zusätzlichem Lösungsmittel, 
und
- B) teilweisem oder vollständigem Entfernen der bei der Hydrolyse und
15 Kondensation freigesetzten Alkohole und des gegebenenfalls zuge-
setzten Lösungsmittels
- nacheinander ausgeführt werden.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfahrens-
schritt A) aus der
- a) Umsetzung der cyclischen Carbosiloxane mit Wasser in Gegenwart
eines Katalysators und gegebenenfalls zusätzlichem Lösungsmittel,
25 und anschließender
- b) Zugabe des (Organo-) Metallalkoxids besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Sol-Gel-Kom-
positionen kleiner 50 Gew.-% Lösungsmittel enthalten.
- 30

WO 02/00767

PCT/EP01/06835

- 15 -

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Sol-Gel-Kompositionen kleiner 40 Gew.-% Lösungsmittel enthalten.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als cyclische Carbosiloxane solche der Formel (I), worin



- 10 R^1 für C_1 - bis C_4 -Alkyl,
 R^2 für Wasserstoff und / oder C_1 - bis C_4 -Alkyl
 a für die Zahl 0, 1 oder 2,
 n für die Zahl 2 bis 10 und
 m für die Zahl 3 bis 5
 stehen,
 15 eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als (Organo-)Metalloxide solche der Formel (II),



worin

- 25 R^3 für einen C_1 - C_4 Alkyl oder C_6 - C_{10} -Arylrest
 R^4 für einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest und
 b für eine Zahl 0, 1 oder 2
 stehen,

WO 02/00767

PCT/EP01/06835

- 16 -

eingesetzt werden.

- 5 7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als
 (Organo-)Metalloxid Tetrathoxysilan eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren
 wässrige anorganische oder organische Säuren eingesetzt werden.
- 10 9. Verwendung von Sol-Gel-Formulierungen nach den Ansprüchen 1 bis 6 zur
 Herstellung von Beschichtungen.
10. Verwendung von Sol-Gel-Formulierungen nach den Ansprüchen 1 bis 6 zur
 Modifizierung von organischen Polymeren.
- 15

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/06835
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08677/50 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G 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) WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 787 734 A (BAYER) 6 August 1997 (1997-08-06) cited in the application claim 9; example 10	1-10
X	EP 0 947 520 A (BAYER) 6 October 1999 (1999-10-06) cited in the application page 8, line 4 - line 9; claims 5,7,11,12	1-10
X	DE 198 07 634 A (AGFA) 26 November 1998 (1998-11-26) &WD9852992 (D) page 6, line 63 - line 64; claims 1,7,12 -/-	1-10
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (see specification) *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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
18 October 2001		02/11/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-3040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lentz, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/06835
C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	DE 199 35 326 A (BAYER) 1 February 2001 (2001-02-01) page 3, line 15; claim 1 page 6, line 67 - line 68	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Intern	N° Application No
				PCT/EP 01/06835	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
EP 787734	A	06-08-1997	DE 19603241 C1	10-07-1997	
			CN 1161969 A, B	15-10-1997	
			EP 0787734 A1	06-08-1997	
			JP 9208591 A	12-08-1997	
			US 6005131 A	21-12-1999	
EP 947520	A	06-10-1999	DE 19814060 A1	07-10-1999	
			EP 0947520 A1	06-10-1999	
			JP 2000026610 A	25-01-2000	
DE 19807634	A	26-11-1998	DE 19807634 A1	26-11-1998	
			AU 7653598 A	11-12-1998	
			AU 7653698 A	11-12-1998	
			WO 9853372 A1	26-11-1998	
			WO 9852992 A1	26-11-1998	
			EP 0981780 A1	01-03-2000	
			EP 0981570 A1	01-03-2000	
DE 19935326	A	01-02-2001	DE 19935326 A1	01-02-2001	
			AU 5985300 A	19-02-2001	
			WO 0109253 A1	08-02-2001	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Inter: alles Aktenzeichen PCT/EP 01/06835
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANWENDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G77/50		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G		
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) WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	EP 0 787 734 A (BAYER) 6. August 1997 (1997-08-06) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 9; Beispiel 10	1-10
X	EP 0 947 520 A (BAYER) 6. Oktober 1999 (1999-10-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 8, Zeile 4 - Zeile 9; Ansprüche 5,7,11,12	1-10
X	DE 198 07 634 A (AGFA) 26. November 1998 (1998-11-26) &W09852992 (D) Seite 6, Zeile 63 - Zeile 64; Ansprüche 1,7,12	1-10
	-/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die dem 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 beeinträchtigt 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		
** 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. Oktober 2001		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 02/11/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Lentz, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/06835
C ₁ (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X, P	DE 199 35 326 A (BAYER) 1. Februar 2001 (2001-02-01) Seite 3, Zeile 15; Anspruch 1 Seite 6, Zeile 67 - Zeile 68 -----	9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				Info: des Aktenzeichens PCT/EP 01/06835	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP 787734 A	06-08-1997	DE	19603241 C1	10-07-1997	
		CN	1161969 A ,B	15-10-1997	
		EP	0787734 A1	06-08-1997	
		JP	9208591 A	12-08-1997	
		US	6005131 A	21-12-1999	
EP 947520 A	06-10-1999	DE	19814060 A1	07-10-1999	
		EP	0947520 A1	06-10-1999	
		JP	2000026610 A	25-01-2000	
DE 19807634 A	26-11-1998	DE	19807634 A1	26-11-1998	
		AU	7653598 A	11-12-1998	
		AU	7653698 A	11-12-1998	
		WO	9853372 A1	26-11-1998	
		WO	9852992 A1	26-11-1998	
		EP	0981780 A1	01-03-2000	
		EP	0981570 A1	01-03-2000	
		US	6136939 A	24-10-2000	
DE 19935326 A	01-02-2001	DE	19935326 A1	01-02-2001	
		AU	5985300 A	19-02-2001	
		WO	0109253 A1	08-02-2001	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ミヒャエル・マガー

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフェルクーゼン、フランツ - マルク - シュトラッセ 5 4 番

Fターム(参考) 4J035 BA01 BA06 CA01U CA25U EA01 LB02

4J038 DL031