PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C09D 183/06, 183/14

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 95/13326**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Mai 1995 (18.05.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/03336

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Oktober 1994 (10.10.94)

(30) Prioritätsdaten:
P 43 38 361.0 10. November 1993 (10.11.93) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH [DE/DE]; Universität des Saarlandes, Im Stadtwald, Gebäude 43, D-66123 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: KASEMANN, Reiner [DE/DE]; In der Schlanggasse 27, D-66578 Schiffweiler (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D-66130 Saarbrücken (DE). ARPAC, Ertugrul [TR/TR]; Akdeniz Üniversitesi, Fen. Edebiyat Fakültesi, 07200 Antalya (TR). GERHARD, Volker [DE/DE]; Saarbrücker Strasse 215, D-66125 Saarbrücken (DE). GEITER, Elisabeth [DE/DE]; Unterer Hagen 4a, D-66117 Saarbrücken (DE). WAGNER, Georg [DE/DE]; Wendelstrasse 3, D-66557 Illingen-Hüttigweiler (DE).

(74) Anwalt: BARZ, Peter; Siegfriedstrasse 8, D-80803 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF COMPOUNDS BASED ON SILANES CONTAINING EPOXY GROUPS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZUSAMMENSETZUNGEN AUF DER BASIS VON EPOXIDGRUPPEN-HALTIGEN SILANEN

(57) Abstract

A process is disclosed for the production of compounds based on hydrolysables silanes containing epoxy groups. The process involves adding one of the following substances to a pre-hydrolysed silicon compound A with at least one hydrolytically non-separable group which includes an epoxy ring: i) a particulate substance B which can be selected from oxides, oxyhydrates, nitrides or carbides of Si, Al and B and of transition metals, the particle size bein 1-100 nm; ii) a surface-active agent, preferably non-ionic; iii) an aromatic polyol with an average molecular weight not exceeding 1000. The compounds obtained through this process can be used to produce coatings and moulded bodies with a range of properties, in particular high scratch resistance, lasting hydrophilic characteristics, corrosion resistance, good adsorption and transparency.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen auf der Basis von hydrolysierbaren Silanen mit Epoxidgruppen, bei dem einer vorhydrolysierten Siliciumverbindung A mit mindestens einem hydrolytisch nicht abspaltbaren, über einen Epoxidring verfügenden Rest eines der folgenden Materialien zugegeben wird: i) ein teilchenförmiges Material B, das aus Oxiden, Oxidhydraten, Nitriden und Carbiden von Si, Al und B sowie von Übergangsmetallen ausgewählt ist und eine Teilchengröße von 1 bis 100 nm aufweist; ii) ein vorzugsweise nicht-ionisches Tensid; iii) ein aromatisches Polyol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von nicht mehr als 1000. Die nach diesem Verfahren erhältlichen Zusammensetzungen eignen sich zur Herstellung von Beschichtungen und Formkörpern mit variablen Eigenschaften, insbesondere hoher Kratzfestigkeit, langzeit-hydrophilen Eigenschaften, korrosionsinhibierenden Eigenschaften, guter Haftung und Transparenz.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZUSAMMENSETZUNGEN AUF DER BASIS VON EPOXIDGRUPPEN-HALTIGEN SILANEN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen auf der Basis von hydrolysierbaren Silanen mit Epoxidgruppen, die dadurch erhältlichen Zusammensetzungen und deren Verwendung. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von derartigen Zusammensetzungen für Beschichtungen und Formkörper mit variablen Eigenschaften.

Der Stand der Technik zeigt, daß es über den Sol-Gel-Prozeß gelingt, aus Alkoxiden, wie z.B. Aluminiumpropylat oder -butylat, unter Einbeziehung von modifizierten Alkoxysilanen Materialien herzustellen, die sich für Beschichtungszwecke eignen. Diese Verfahren sind im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung der Ausgangskomponenten über einen Hydrolyse- und Kondensationsprozeß zu einer viskosen flüssigen Phase reagieren kann. Bei diesen Synthesemethoden entsteht ein organisch modifiziertes anorganisches Grundgerüst, das sich im Vergleich zu üblichen Polymeren durch eine erhöhte Oberflächenhärte auszeichnet (Ritzhärten mit dem Vickers-Diamant von 4 bis 5 im Vergleich zu Ritzhärten von üblichen Polymeren in der Größenordnung von 1). Ein entscheidender Nachteil dieses Prozesses ist jedoch, daß aufgrund der hohen Reaktivität der aluminiumhaltigen Komponente keine stabilen Zwischenphasen ("living system") erzielbar sind. Damit ist die sogenannte Topfzeit begrenzt (je nach Anwendungszweck zwischen einigen Stunden und mehreren Tagen). Die längeren Topfzeiten sind nicht eine Folge der Systemstabilität, sondern lediglich anwendungsbedingt zu verstehen. Dies bedeutet, daß für verschiedene Anwendungen im Beschichtungsbereich eine relativ große Bandbreite der sich verändernden Materialeigenschaft (Viskosität) toleriert werden kann. Wie schon erwähnt, weisen diese Schichten im Vergleich zu organischen Polymeren eine relativ große Härte auf, sind jedoch im Vergleich zu anorganischen Materialien immer noch relativ weich. Dies rührt daher, daß

die anorganischen Anteile im System zwar stark vernetzend wirken, daß aber aufgrund ihrer sehr geringen Größe (in molekularen Dimensionen, d.h. < 1 nm) die mechanischen Eigenschaften, wie z.B. Härte und Abriebbeständigkeit, nicht zum Tragen kommen. Die letztgenannten Eigenschaften kommen bei sogenannten gefüllten Polymeren voll zur Geltung, da hierbei Partikelgrößen von mehreren µm vorliegen. Allerdings geht dabei die Transparenz entsprechender Materialien verloren und Anwendungen im Bereich der Optik sind nicht mehr möglich. Die Verwendung von kleinen Teilchen aus SiO_2 (z.B. Aerosile(R), DEGUSSA), zur Herstellung transparenter Schichten mit erhöhter Abriebfestigkeit ist zwar gelungen, aber bei den einsetzbaren geringen Konzentrationen sind die erreichten Abriebfestigkeiten ähnlich denen des oben genannten Systems. Die Obergrenze der Füllstoffmenge wird durch die hohe Oberflächenreaktivität der kleinen Teilchen bestimmt, die Agglomerationen bzw. intolerable Viskositätserhöhungen zur Folge hat.

Somit ist die erste Aufgabe der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung eines organisch modifizierten anorganischen Systems, das in seiner Härte deutlich über dem der im Stand der Technik beschriebenen Materialien liegt und das über eine hohe optische Transparenz verfügt. Darüber hinaus sollte das System auch die Herstellung stabiler, beschichtungsfähiger Zwischenprodukte mit über die Zeit konstanten Eigenschaften und die Einstellung variabler oberflächenphysikalischer und oberflächenchemischer Eigenschaften ermöglichen, wie z.B. Hydrophilie oder Hydrophobie in Kombination mit Oleophobie.

Zum Korrosionsschutz von Metalloberflächen werden in der Regel Systeme verwendet, die Passivierungsschichten entwickeln und dadurch gekennzeichnet sind, daß sie eine sehr feste Verbindung mit der Oberfläche eingehen, z.B. Bildung von gemischten Estern oder Oxiden (Pb_3O_4 auf Eisenoberflächen, Cr_2O_3 auf Aluminiumoberflächen usw.). Mit diesen Oberflächenverbindungen wird verhindert, daß Wasser in Verbindung mit Sauerstoff mit

dem Substratmaterial eine Reaktion eingehen kann, die zu einer permanenten Oxidation der Oberflächenschicht des Substrats (Metalls) führt. Die Schutzoxidschichten (Passivierungsschichten) haben in der Regel weiterhin die Eigenschaft, daß sie selbst durch Feuchte nicht weiter reagieren, sondern passivierte Oberflächen bilden (basische Carbonate, Hydroxide, Oxide). Aus diesem Grund gelingt es nicht, Metalle wie Eisen oder Aluminium ohne eine vorhergehende Passivierung durch die bloße Beschichtung mit organischen Polymerlacken vor Korrosion zu schützen. Rein organische Lacke haben die Eigenschaft, daß sie gegenüber Feuchte und Sauerstoff durchlässig sind und damit keinen Schutz gegen den Angriff von Feuchte und Sauerstoff auf die Metalloberflächen bieten.

Die eingangs erwähnten organisch modifizierten anorganischen Beschichtungsmaterialien weisen im Prinzip die gleichen Nachteile auf, da sie bedingt durch die Anwesenheit von organischen Gruppen ebenfalls die Diffusion von Wasser bzw. Feuchtigkeit und Sauerstoff durch die entsprechenden Schichten erlauben. Zwar kann durch ganz bestimmte Verfahrensmaßnahmen ein verbesserter Korrosionsschutz erzielt werden, doch sind entsprechende Materialien sehr spröde und neigen zur Mikrorißbildung (besonders bei Wechsellast-Biegebeanspruchung). Durch diese Mikrorißbildung kann die Oberfläche geschädigt werden und es kann Korrosion einsetzen.

Somit ist eine zweite Aufgabe der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung eines organisch modifizierten anorganischen Systems, das sich zum Korrosionsschutz von Metalloberflächen eignet, ohne gleichzeitig die bisherigen Nachteile entsprechender Systeme, wie z.B. Sprödigkeit, Mikrorißbildung und schlechte Haftung auf dem Substrat (Metall) zu zeigen.

Die beiden oben genannten Aufgaben werden allgemein gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen auf der Basis von hydrolysierbaren Silanen mit Epoxidgruppen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es umfaßt die Zugabe

i) eines teilchenförmigen Materials B, das aus Oxiden, Oxidhydraten, Nitriden und Carbiden von Si, Al und B sowie von Übergangsmetallen, vorzugsweise Ti und Zr, ausgewählt ist und eine Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 2 bis 50 nm aufweist; und/oder

ii) eines vorzugsweise nicht-ionischen Tensids C; und/oder

iii) eines aromatischen Polyols D mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von nicht mehr als 1000;

zu mindestens einer vorhydrolysierten Siliciumverbindung A mit mindestens einem hydrolytisch nicht abspaltbaren, direkt an Si gebundenen Rest, der über einen Epoxidring verfügt, mit der Maßgabe, daß die Hydrolyse der Verbindung A auch in Anwesenheit des Materials B erfolgen kann.

Durch geeignete Auswahl und gegebenenfalls geeignete Kombination der obigen Komponenten (i) bis (iii) können den Überzügen und Formkörpern aus den entsprechenden Zusammensetzungen die oben erwähnten Eigenschaften alternativ oder kumulativ verliehen werden.

Insbesondere führt die Kombination des teilchenförmigen Materials B mit der hydrolysierten Siliciumverbindung A zu einer Zusammensetzung für hochkratzfeste Beschichtungen und Formkörper. Wird eine Zusammensetzung für (Langzeit-)hydrophile Beschichtungen und Formkörper gewünscht, wird die vorhydrolysierte Siliciumverbindung A vorzugsweise mit einem kationischen, anionischen oder nicht-ionischen Tensid, besonders bevorzugt einem nicht-ionischen Tensid, kombiniert.

Schließlich führt die Kombination aus vorhydrolysierter Siliciumverbindung A und aromatischem Polyol D zu einer Zusammensetzung für korrosionsinhibierende Beschichtungen.

Selbstverständlich können in die oben erwähnten drei Grundtypen von Zusammensetzungen jeweils noch eine oder beide der übrigen Komponenten (i) bis (iii) einverleibt werden, ledig-

lich mit der Ausnahme, daß die Zusammensetzung für korrosionsinhibierende Beschichtungen kein Tensid C enthalten sollte.

Somit können z.B. in der Zusammensetzung für hydrophile Beschichtungen und Formkörper zusätzlich das teilchenförmige Material B und/oder das aromatische Polyol D einverleibt werden, um den entsprechenden Beschichtungen und Formkörpern eine noch bessere Kratzfestigkeit (teilchenförmiges Material B) oder zusätzlich eine verbesserte Kondenswasserbeständigkeit (Polyol D) zu verleihen.

Im Falle der Zusammensetzung für korrosionsinhibierende Beschichtungen führt die zusätzliche Einverleibung des teilchenförmigen Materials B zu einer höheren Kratzfestigkeit des entsprechenden Überzugs. Weiter kann den Zusammensetzungen für hochkratzfeste und korrosionsinhibierende Beschichtungen zusätzlich eine hydrolysierbare Siliciumverbindung mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Rest, der 5 bis 30 Fluoratome an Kohlenstoffatome gebunden aufweist, die durch mindestens zwei Atome von Si getrennt sind, einverleibt werden. Die Verwendung eines derartigen fluorierten Silans führt dazu, daß dem entsprechenden Überzug zusätzlich hydrophobe und oleophobe (schmutzabweisende) Eigenschaften verliehen werden.

Besonders im Falle der Zusammensetzungen für hydrophile Beschichtungen und Formkörper und korrosionsinhibierende Beschichtungen ist es weiterhin bevorzugt, zusätzlich eine Lewis-Base E oder ein Alkoholat F von Ti, Zr oder Al als Katalysator für die Epoxid-Epoxid- bzw. Polyol-Epoxid-Vernetzung einzusetzen. Bei Verwendung einer derartigen Komponenten E oder F kann im Falle der Zusammensetzungen für (Langzeit-)hydrophile Beschichtungen und Formkörper sogar auf die Verwendung eines (nicht-ionischen) Tensids C verzichtet werden, was jedoch zur Folge hat, daß den entsprechenden Beschichtungen und Formkörpern dann keine ausgezeichneten Antibeschlageigenschaften verliehen werden.

Im Falle der Zusammensetzungen für hydrophile Beschichtungen und Formkörper kann das Tensid nicht nur in der Reaktionsmischung eingesetzt, sondern auch nachträglich thermisch in die entsprechende Beschichtung eindiffundiert werden. Erwähnt werden sollte in diesem Zusammenhang noch, daß die Verwendung von nicht-fluorierten bzw. nicht-perfluorierten Tensiden bevorzugt wird.

Schließlich gilt für alle obigen Zusammensetzungen, daß die Siliciumverbindung A nicht notwendigerweise alleine eingesetzt wird, sondern daß darüber hinaus eine oder mehrere andere hydrolysierbare Verbindungen H von ein anorganisches Netzwerk aufbauenden Elementen, insbesondere aus der Gruppe Si, Ti, Zr, Al, B, Sn und V, zusammen mit der Verbindung A hydrolysiert werden können.

Im folgenden werden die oben erwähnten Spezies A bis H näher erläutert.

Siliciumverbindung A

Bei der Siliciumverbindung A handelt es sich um eine Siliciumverbindung, die über 2 oder 3, vorzugsweise 3, hydrolysierbare Reste und einen oder 2, vorzugsweise einen, nicht-hydrolysierbaren Rest verfügt. Der einzige bzw. mindestens einer der beiden nicht-hydrolysierbaren Reste verfügt über einen Epoxidring.

Beispiele für die hydrolysierbaren Reste sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C_{1-4}-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C_{6-10}-Aryloxy, z.B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C_{1-4}-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z.B. Acetyl). Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Beispiele für nicht-hydrolysierbare Reste ohne Epoxidring sind Alkyl, insbesondere C_{1-4}-Alkyl (wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C_{2-4}-Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkinyl (insbesondere C_{2-4}-Alkinyl, wie z.B. Acetylenyl und Propargyl) und Aryl, insbesondere C_{6-10}-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl), wobei die soeben genannten Gruppen gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten, wie z.B. Halogen und Alkoxy, aufweisen können. Auch Methacryl- und Methacryloxypropylreste verdienen in diesem Zusammenhang Erwähnung.

Beispiele für nicht-hydrolysierbare Reste mit Epoxidring sind insbesondere solche, die über eine Glycidyl- bzw. Glycidyloxygruppe verfügen.

Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Siliciumverbindungen A können z.B. den Seiten 8 und 9 der EP-A-195493 entnommen werden.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Siliciumverbindungen A sind diejenigen der allgemeinen Formel (I):

$$R_3SiR' \qquad (I)$$

in welcher die Reste R, gleich oder verschieden voneinander (vorzugsweise identisch), für eine hydrolysierbare Gruppe (vorzugsweise C_{1-4}-Alkoxy und insbesondere Methoxy und Ethoxy) stehen und R' einen Glycidyloxy-(C_{1-6})-alkylen-Rest darstellt.

Wegen ihrer leichten Zugänglichkeit wird γ-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (im folgenden als GPTS abgekürzt) erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzt.

Die Siliciumverbindung A bzw. die Siliciumverbindungen A wird bzw. werden vorzugsweise unter Verwendung eines Katalysators hydrolysiert. Bei diesem Katalysator sollte es sich um einen sauren Katalysator handeln, da basische Katalysatoren gleichzeitig Kondensationskatalysatoren sind. Ein bevorzugter saurer

Katalysator ist wäßrige HCl. Dabei wird die Hydrolyse vorzugsweise so durchgeführt, daß pro Mol hydrolysierbarem Rest ½ Mol H_2O verwendet wird.

Teilchenförmiges Material B

Beim teilchenförmigen Material B handelt es sich um ein Oxid, Oxidhydrat, Nitrid oder Carbid von Si, Al und B sowie von Übergangsmetallen, vorzugsweise Ti und Zr, mit einer Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm. Dieses Material kann in Form eines Pulvers eingesetzt werden, wird jedoch vorzugsweise in Form eines (insbesondere sauer stabilisierten) Sols verwendet. Bevorzugte teilchenförmige Materialien sind Böhmit und ZrO_2 und TiO_2 sowie Titannitrid. Besonders bevorzugt werden nanoskalige Böhmitteilchen. Die teilchenförmigen Materialien sind in Form von Pulvern im Handel erhältlich und die Herstellung von (sauer stabilisierten) Solen daraus ist ebenfalls im Stand der Technik bekannt. Außerdem kann hierzu auf die unten angegebenen Herstellungsbeispiele verwiesen werden. Das Prinzip der Stabilisierung von nanoskaligem Titannitrid mittels Guanidinpropionsäure ist z.B. in der deutschen Patentanmeldung P 43 34 639.1 beschrieben.

Die Variation der nanoskaligen Teilchen geht in der Regel mit einer Variation des Brechwerts der entsprechenden Materialien einher. So führt z.B. der Ersatz von Böhmit-Teilchen durch ZrO_2- bzw. TiO_2-Teilchen zu Materialien mit höheren Brechwerten, wobei sich der Brechwert nach der Lorentz-Lorenz-Gleichung additiv aus dem Volumen der hochbrechenden Komponente und der Matrix ergibt.

Das teilchenförmige Material B kann, insbesondere wenn auf hochkratzfeste Eigenschaften Wert gelegt wird, in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf den Matrix-Feststoffgehalt, eingesetzt werden. Allgemein liegt der Gehalt an teilchenförmigem Material B, wenn es in den obigen Zusammensetzungen eingesetzt wird, im Bereich von 1 bis 50, vorzugsweise 3 bis

40 und besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Matrix-Feststoffgehalt.

Tensid C

Das Tensid C, das vorzugsweise in den obigen Zusammensetzungen für die Herstellung von Langzeit-hydrophilen Beschichtungen und Formkörpern eingesetzt wird, weil es zu einem Langzeit-Antibeschlageffekt (und im Vergleich zur alleinigen Verwendung einer Lewis-Base auch zu einer höheren Hydrophilie des entsprechenden Materials) führt, ist vorzugsweise ein nicht-ionisches (nicht-perfluoriertes) Tensid.

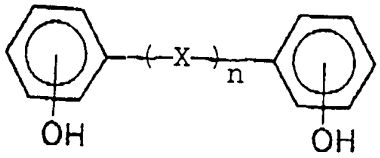
Besonders bevorzugt sind nicht-ionische Tenside, die bei Raumtemperatur in flüssiger Form vorliegen. Wie bereits oben erwähnt, ist neben der Möglichkeit, diese Tenside während der Herstellung der Zusammensetzung zuzusetzen, auch die Möglichkeit gegeben, sie vorzugsweise in wäßriger Lösung bei ca. 50-80°C nachträglich thermisch einzudiffundieren. Bevorzugte nicht-ionische Tenside sind Polyoxyethylenoleylether unterschiedlicher Kettenlänge (z.B. Brij^{R} 92, Brij^{R} 96, Brij^{R} 98 der Fa. ICI), Polyoxyethylencetylether unterschiedlicher Kettenlänge (z.B. Malipal^{R} 24/30 bis 24/100 der Fa. Hüls und Disponil^{R} 05 der Fa. Henkel), Natriumlaurylsulfat (z.B. Sulfopon^{R} 101 Spezial der Fa. Henkel), Laurylpyridiniumchlorid (z.B. Dehydquad C Christ^{R} der Fa. Henkel) und Polyoxyethylensorbitanmonooleat (z.B. Tween^{R} 80 der Fa. Riedl de Haen). Besonders bevorzugt werden Polyoxyethylenoleylcetylether und Polyoxyethylenoleylether.

In den obigen Zusammensetzungen für Langzeit-hydrophile Beschichtungen und Formkörper wird das Tensid im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 35 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Zusammensetzung, eingesetzt. Bevorzugte Mengenbereiche sind 1 bis 20 und insbesondere 2 bis 10 Gew.-%.

Aromatisches Polyol D

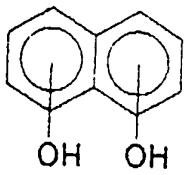
Das erfindungsgemäß eingesetzte aromatische Polyol D weist ein durchschnittliches Molekulargewicht von höchstens 1000 auf. Beispiele für derartige aromatische Polyole sind z.B. Polyphenylenether, die an mindestens 2 der Phenylringe Hydroxygruppen tragen, sowie allgemein Verbindungen (Oligomere), in denen aromatische Ringe durch eine Einfachbindung, -O-, -CO-, $-SO_2-$ usw. miteinander verbunden sind und mindestens (und vorzugsweise) zwei Hydroxygruppen an aromatische Gruppen gebunden aufweisen.

Besonders bevorzugte aromatische Polyole sind aromatische Diole. Unter diesen aromatischen Diolen sind besonders bevorzugt Verbindungen mit den allgemeinen Formeln (II) und (III):



(II)

worin X für einen (C_1-C_8)-Alkylen- oder Alkyliden-Rest, einen (C_6-C_{14})-Arylenrest, -O-, -S-, -CO- oder $-SO_2-$ steht und n 0 oder 1 ist;



(III)

Bevorzugte Bedeutungen für X in Formel (II) sind C_1-C_4-Alkylen oder -Alkyliden, insbesondere $-C(CH_3)_2-$ und $-SO_2-$. In den Verbindungen der Formeln (II) und (III) können die aromatischen Ringe neben den OH-Gruppen noch bis zu 4 bzw. 3 weitere Substituenten, wie z.B. Halogen, Alkyl und Alkoxy, tragen.

Konkrete Beispiele für Verbindungen der Formel (II) und (III) sind Bisphenol A, Bisphenol S und 1,5-Dihydroxynaphthalin. Unter diesen wird Bisphenol A erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

In den Zusammensetzungen für korrosionsinhibierende Beschichtungen wird das Polyol (Diol) in der Regel in solchen Mengen eingesetzt, daß pro Mol Epoxidring aus der Siliciumverbindung A 0,2 bis 1,5 Mol Hydroxylgruppen aus dem aromatischen Polyol D anwesend sind. Vorzugsweise sind pro Mol Epoxidring 0,3 bis 1,2, besonders bevorzugt 0,6 bis 1 Mol Hydroxylgruppen aus dem Polyol D vorhanden, wobei der optimale Wert bei 0,8 Mol OH pro Mol Epoxy liegt.

Werden statt aromatischen Diolen aromatische Polyole mit mehr als zwei OH-Gruppen eingesetzt, werden die entsprechenden Materialien spröder, dafür aber auch härter. Schließlich soll noch erwähnt werden, daß ein Teil bzw. die gesamten aromatischen Polyole durch aliphatische Polyole ersetzt werden können, die einen vergleichbaren pK_s-Wert aufweisen, obgleich dies nicht bevorzugt wird.

Zu erwähnen wäre auch noch, daß sich der Brechungsindex der entsprechenden korrosionsinhibierenden Beschichtungen nicht nur durch die Konzentration und Art der teilchenförmigen Materialien B (falls diese überhaupt eingesetzt werden), sondern auch über die Auswahl des entsprechenden aromatischen Polyols steuern läßt. So weist z.B. eine Beschichtung unter Verwendung von Bisphenol S einen höheren Brechungsindex als eine Beschichtung auf der Basis von Bisphenol A auf.

Wie oben erwähnt, können auch bei der Herstellung von Zusammensetzungen für hydrophile Beschichtungen und Formkörper aromatische Polyole D in kleinen Mengen verwendet werden, um die Kondenswasserbeständigkeit der entsprechenden Materialien zu verbessern. Die Obergrenze für die Konzentration der Komponente D liegt hierbei bei etwa 10 Mol-%, bezogen auf die Epoxygruppen der eingesetzten Siliciumverbindung(en) A. Werden größere Mengen eingesetzt, nimmt die Diffusionsfähigkeit der Tenside ab, was zu einer Verminderung bzw. einem Verlust der Antibeschlageigenschaften führen kann.

Lewis-Base E

Bei der Lewis-Base E, die insbesondere in den Zusammensetzungen für hydrophile und korrosionsinhibierende Materialien eingesetzt wird, handelt es sich vorzugsweise um eine Stickstoffverbindung. Derartige Stickstoffverbindungen können z.B. ausgewählt werden aus N-Heterocyclen, Aminogruppen-haltigen Phenolen, polycyclischen Aminen und Ammoniak (vorzugsweise als wäßrige Lösung). Konkrete Beispiele hierfür sind 1-Methylimidazol, 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)phenol, 2,4,6-Tris(N,N-dimethylaminomethyl)phenol und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen. Besonders bevorzugt unter diesen Verbindungen wird 1-Methylimidazol.

Eine weitere Klasse von stickstoffhaltigen Lewis-Basen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind hydrolysierbare Silane, die über mindestens einen nicht-hydrolysierbaren Rest verfügen, der mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe umfaßt. Derartige Silane können zusammen mit der Siliciumverbindung A hydrolysiert werden und stellen dann eine in das organisch modifizierte anorganische Netzwerk eingebaute Lewis-Base dar. Bevorzugte Stickstoff-haltige Siliciumverbindungen sind solche der allgemeinen Formel (IV):

$$R_3SiR'' \qquad (IV)$$

worin die Reste R wie im Falle der allgemeinen Formel (I) oben definiert sind, und R" für einen nicht-hydrolysierbaren, an Si gebundenen Rest steht, der mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe umfaßt. Konkrete Beispiele für derartige Silane sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxyysilan, N-[N'-(2'-Aminoethyl)-2-aminoethyl]3-aminopropyltrimethoxysilan und N-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-4,5-dihydroimidazol.

Die Lewis-Base wird in den entsprechenden Zusammensetzungen im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Mol pro Mol Epoxygruppe der Siliciumverbindung A eingesetzt. Bevorzugt sind Mengen im Bereich von 0,02 bis 0,3 und insbesondere 0,05

bis 0,1 Mol Lewis-Base pro Mol Epoxygruppe.

Wie bereits oben erwähnt, kann in den Zusammensetzungen für hydrophile Materialien auf den Einsatz eines (nicht-ionischen) Tensids verzichtet werden, wenn dafür eine Lewis-Base verwendet wird. Allerdings hat dies den Nachteil, daß dadurch in der Regel die Langzeit-Antibeschlageigenschaften der entsprechenden Beschichtungen verlorengehen und wird deshalb nicht bevorzugt.

Alkoholat F

Das anstelle (oder zusätzlich zu) der Lewis-Base E einsetzbare Alkoholat F von Ti, Zr oder Al ist vorzugsweise ein solches der allgemeinen Formel (V)

$$M(OR''')_m \qquad (V)$$

worin M für Ti, Zr oder Al steht, R eine Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl) darstellt und n 4 (M = Ti, Zr) oder 3 (M = Al) ist.

Für die Mengen an einsetzbarem Alkoholat F gilt dasselbe wie im Falle der Lewis-Base E.

Fluorhaltige Siliciumverbindung G

Die in den Zusammensetzungen für hochkratzfeste und korrosionsinhibierende Beschichtungen zusätzlich einsetzbaren hydrolysierbaren fluorierten Silane G sind solche, die über mindestens einen nicht-hydrolysierbaren Rest verfügen, der 5 bis 30 Fluoratome an Kohlenstoffatome gebunden aufweist, die durch mindestens zwei Atome von Si getrennt sind. Derartige Silane werden in der DE-OS 41 18 184 detailliert beschrieben. Konkrete Beispiele hierfür sind die folgenden:

$C_2F_5CH_2\text{-}CH_2\text{-}SiY_3$

$n\text{-}C_6F_{13}CH_2CH_2\text{-}SiY_3$

$n\text{-}C_8F_{17}CH_2CH_2\text{-}SiY_3$

$n\text{-}C_{10}F_{21}CH_2CH_2\text{-}SiY_3$

($Y = OCH_3$, OC_2H_5 oder Cl)
$i\text{-}C_3F_7O\text{-}(CH_2)_3\text{-}SiCl_2(CH_3)$
$n\text{-}C_6F_{13}CH_2CH_2SiCl_2(CH_3)$
$n\text{-}C_6F_{13}CH_2CH_2SiCl(CH_3)_2$

Diese fluorierten Silane werden im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,2 bis 10 und besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der organisch modifizierten anorganischen Matrix, eingesetzt.

Zusätzlich zur Siliciumverbindung A einsetzbare hydrolysierbare Verbindungen H:

Neben den Siliciumverbindungen A können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch andere hydrolysierbare Verbindungen von Elementen aus der Gruppe Si, Ti, Zr, Al, B, Sn und V herangezogen und vorzugsweise mit der bzw. den Siliciumverbindung(en) hydrolysiert werden. Die Menge derartiger zusätzlicher Verbindungen H sollte jedoch 70 Mol-% und insbesondere 50 Mol-% aller eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen nicht überschreiten, wobei besonders bevorzugt nicht mehr als 30 und insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% aller eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen von der bzw. den Siliciumverbindung(en) A verschieden sind.

Konkrete Beispiele für Verbindungen H, die eingesetzt werden können, sind im folgenden angegebenen, wobei diese jedoch keine Beschränkung der einsetzbaren Verbindungen H darstellen sollen.

$Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, $Si(O\text{-n- oder i-}C_3H_7)_4$
$Si(OC_4H_9)_4$, $SiCl_4$, $HSiCl_3$, $Si(OOCCH_3)_4$
$CH_3\text{-}SiCl_3$, $CH_3\text{-}Si(OC_2H_5)_3$, $C_2H_5\text{-}SiCl_3$, $C_2H_5\text{-}Si(OC_2H_5)_3$,
$C_3H_7\text{-}Si(OCH_3)_3$, $C_6H_5\text{-}Si(OCH_3)_3$, $C_6H_5\text{-}Si(OC_2H_5)_3$,
$(CH_3O)_3\text{-}Si\text{-}C_3H_6\text{-}Cl$,

$(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$, $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$,
$(CH_3)_2Si(OH)_2$, $(C_6H_5)_2SiCl_2$, $(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$,
$(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$, $(i\text{-}C_3H_7)_3SiOH$,
$CH_2=CH\text{-}Si(OOCCH_3)_3$
$CH_2=CH\text{-}SiCl_3$, $CH_2=CH\text{-}Si(OCH_3)_3$, $CH_2=CH\text{-}Si(OC_2H_5)_3$,
$CH_2=CH\text{-}Si(OC_2H_4OCH_3)_3$, $CH_2=CH\text{-}CH_2\text{-}Si(OCH_3)_3$,
$CH_2=CH\text{-}CH_2\text{-}Si(OC_2H_5)_3$,
$CH_2=CH\text{-}CH_2\text{-}Si(OOCCH_3)_3$,
$CH_2=C(CH_3)\text{-}COO\text{-}C_3H_7\text{-}Si(OCH_3)_3$,
$CH_2=C(CH_3)\text{-}COO\text{-}C_3H_7\text{-}Si(OC_2H_5)_3$,

$Al(OCH_3)_3$, $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(O\text{-}n\text{-}C_3H_7)_3$,
$Al(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_3$, $Al(OC_4H_9)_3$, $Al(O\text{-}i\text{-}C_4H_9)_3$,
$Al(O\text{-}sek\text{-}C_4H_9)_3$, $AlCl_3$, $AlCl(OH)_2$, $Al(OC_2H_4OC_4H_9)_3$,
$TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_3H_7)_4$,
$Ti(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, Ti(2-ethylhexoxy)$_4$;
$ZrCl_4$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(OC_3H_7)_4$, $Zr(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_4$, $Zr(OC_4H_9)_4$,
$ZrOCl_2$, Zr(2-ethylhexoxy)$_4$, sowie Zr-Verbindungen, die komplexierende Reste aufweisen, wie z.B. ß-Diketon-und Methacryl-Reste,
BCl_3, $B(OCH_3)_3$, $B(OC_2H_5)_3$, $SnCl_4$, $Sn(OCH_3)_4$,
$Sn(OC_2H_5)_4$, $VOCl_3$, $VO(OCH_3)_3$.

Wie ersichtlich, können diese Verbindungen H (insbesondere die Siliciumverbindungen) auch über nicht-hydrolysierbare Reste verfügen, die eine C-C-Doppel- oder Dreifach-Bindung aufweisen. Werden derartige Verbindungen zusammen mit (oder sogar anstelle) den Siliciumverbindungen A eingesetzt, können in die Zusammensetzung zusätzlich auch (vorzugsweise Epoxy- oder Hydroxylgruppen-haltige) Monomere, wie z.B. Meth(acrylate), einverleibt werden (selbstverständlich können diese Monomeren auch über zwei oder mehr funktionelle Gruppen desselben Typs verfügen, wie z.B. Poly(meth)acrylate von organischen Polyolen; ebenso ist die Verwendung von organischen Polyepoxiden möglich). Bei der thermischen oder photochemisch induzierten Härtung der entsprechenden Zusammensetzung findet dann zusätzlich zum Aufbau der organisch modifizierten anorganischen Matrix eine Polymerisation der organischen Spezies statt, wodurch die Vernet-

zungsdichte und somit auch die Härte der entsprechenden Überzüge und Formkörper zunimmt.

Am Rande soll auch erwähnt werden, daß die Verwendung von Siliciumverbindungen (A), die über mindestens zwei Epoxidgruppen verfügen, in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zu Beschichtungen und Formkörpern mit verbesserter Kondenswasserstabilität führt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erfolgt auf diesem Gebiet übliche Art und Weise. Vorzugsweise wird zunächst die hydrolysierbare Siliciumverbindung A vorzugsweise unter Verwendung eines sauren Katalysators (bei Raumtemperatur) hydrolysiert, wobei, wie oben erwähnt, vorzugsweise etwa ½ Mol H_2O pro Mol hydrolysierbare Gruppe eingesetzt wird. Daran schließt sich dann die Zugabe der anderen Komponenten in beliebiger Reihenfolge an. Bei Verwendung des teilchenförmigen Materials B kann die Hydrolyse aber z.B. auch in Gegenwart dieses teilchenförmigen Materials B erfolgen.

Werden neben den relativ reaktionsträgen Siliciumverbindungen auch reaktionsfähigere Verbindungen H eingesetzt, wie z.B. solche von Ti, Zr und Al, empfiehlt es sich, das Wasser schrittweise und/oder unter Eiskühlung zuzugeben und/oder Verbindungen einzusetzen, die aufgrund von Komplexierung reaktionsträger gemacht wurden (wie z.B. im Falle von $Al(OCH_2CH_2OC_4H_9)_3$).

Zwecks Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Zusammensetzungen können diesen gegebenenfalls inerte Lösungsmittel auf irgendeiner Stufe der Herstellung zugesetzt werden (vorzugsweise handelt es sich bei diesen Lösungsmitteln um bei Raumtemperatur flüssige Alkohole, die im übrigen auch bei der Hydrolyse der bevorzugt eingesetzten Alkoxide der betreffenden Elemente entstehen), wobei diese Alkohole auch Ethergruppen enthalten können.

Weiter können in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die üblichen Additive einverleibt werden, wie z.B. Färbemittel, Verlaufsmittel, UV-Stabilisatoren, Photoinitiatoren, Photosensibilisatoren (wenn eine photochemische Härtung der Zusammensetzung beabsichtigt ist) und thermische Polymerisationskatalysatoren. Im Falle von Beschichtungszusammensetzungen kann die Auftragung auf das Substrat durch Standard-Beschichtungsverfahren, wie z.B. Tauchen, Streichen, Bürsten, Rakeln, Walzen, Sprayen und Schleudern, erfolgen.

Gegegenenfalls nach vorheriger Antrocknung bei Raumtemperatur (zur teilweisen Entfernung des Lösungsmittels) wird dann eine Härtung (Kondensation) durchgeführt. Vorzugsweise erfolgt die Härtung thermisch bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 300°C, insbesondere 70 bis 200°C und besonders bevorzugt 90 bis 130°C, gegebenenfalls unter vermindertem Druck. Im Falle der Einverleibung von ungesättigten Verbindungen und Photoinitiatoren kann jedoch auch eine Härtung durch Bestrahlung erfolgen, an die sich gegebenenfalls eine thermische Nachhärtung anschließt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich insbesondere als Beschichtungszusammensetzungen, wobei übliche Schichtdicken z.B. 1 bis 30, insbesondere 3 bis 15 μm, betragen.

Die entsprechenden Beschichtungen zeichnen sich neben einer hohen Transparenz insbesondere durch eine hohe Kratzfestigkeit (vor allem bei Verwendung des teilchenförmigen Materials B), ein Langzeit-hydrophiles Verhalten (bedingt durch die sauer katalysierte Hydrolyse), das durch die Verwendung von (nicht-ionischen) Tensiden (die auch ausgezeichnete Antibeschlageigenschaften liefern) noch verstärkt werden kann, schmutzabweisende Eigenschaften (bei zusätzlicher Verwendung von fluorierten Silanen) bzw. durch ausgezeichnete korrosionsinhibierende Eigenschaften (bei Verwendung von aromatischen Polyolen D) aus. Dementsprechend eignen sie sich insbesondere

für die Beschichtung von transparenten Materialien wie (Brillen-)Glas und transparenten Kunststoffen (z.B. Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyethylenterephthalat und ABS-Harz) bzw. zusätzlich für die Beschichtung von Metallen oder metallisierten Oberflächen. Hierbei wären insbesondere zu nennen Aluminium, Silber, Messing, Magnesium, Eisen und verzinkte Oberflächen, insbesondere Aluminium und Magnesium. In diesem Zusammenhang sei auch noch erwähnt, daß die erfindungsgemäßen korrosionsinhibierenden Zusammensetzungen selbst auf Oberflächen, die lediglich mit alkalischen Tensiden (z.B. Almeco^{R}, Firma Henkel) gereinigt wurden, die beschriebenen ausgezeichneten Eigenschaften zeigen. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber den geläufigen korrosionsinhibierenden Schichten, für die in aller Regel umweltrelevante Beiz- bzw. Chromatierverfahren notwendig sind.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern, ohne deren Umfang jedoch zu beschränken.

I. Synthese von hochkratzfesten Beschichtungsmaterialien

BEISPIEL I.1.

a) Herstellung des Böhmit-Sols:

12,82 g Böhmitpulver (Disperal^{R} Sol P3, Firma Condea, Verteilungsmaximum 20 nm) wurden in 160 g einer Ethanol-Wasser-Mischung (Gewichtsverhältnis 1:1) dispergiert. Die resultierende Suspension wurde einer 20-minütigen Ultraschall-Behandlung unterzogen, woran sich die Zugabe von 25 g Essigsäure anschloß, was zu einer klaren Lösung führte, die anschließend ca. 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde. Zur Minimierung des Wassergehaltes in der Lösung wurden der klaren Lösung 226,23 g ortho-Ameisensäuremethylester zugesetzt, worauf die resultierende Reaktionsmischung ca. 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann durch Vakuumdestillation auf 1/3 ihres Volumens eingeengt wurde. Durch Zugabe von 60 ml Ethanol entstand eine niedrigviskose, transparente Lösung. (Der hier beschriebene Austausch des freien Wassers durch Ethanol wird

bevorzugt, um lange Aushärtungszeiten durch die erforderliche Verdampfung großer Wassermengen in der endgültigen Zusammensetzung zu vermeiden).

b) Herstellung des Beschichtungssols:

Zu einer Mischung aus 118,17 g GPTS und 62,50 g Tetraethylmethoxysilan (im folgenden TEOS), die mit 24,30 g 0,1n HCl vorhydrolysiert worden war (Hydrolysedauer: 19 Stunden), wurde das Böhmitsol unter Eiskühlung getropft. Die resultierende trübe Reaktionsmischung klarte durch Zugabe von 170 ml 1-Butanol zu einem transparenten, farblosen Sol auf. Die Topfzeit des Materials betrug mehr als 60 Tage.

Das Beschichtungssol wurde durch Standard-Beschichtungsverfahren, z.B. Schleuder- oder Tauch-Beschichtung, auf Substratoberflächen aufgebracht. Die Aushärtung des Beschichtungsmaterials erfolgte durch thermische Behandlung bei 90 bis 130°C (Aushärtungszeit: 4 Stunden). Entsprechend hergestellte Beschichtungen auf transparenten Kunststoffmaterialien, wie z.B. PC, PMMA, PS, PET und ABS, wiesen eine gute Haftung und eine hohe Transparenz auf. Die als Maß für die Verschleißbeständigkeiten gemessenen Ritzhärten (Vickers-Diamant) lagen bei 40 - 60 g (Ritzhärte der Kunststoffe: < 1 g).

BEISPIEL I.2

a) Herstellung des Böhmitsols:

26,84 g Butoxyethanol wurden mit 12,82 g Essigsäure-stabilisiertem (6,4 Gew.-% Essigsäure) Böhmitpulver versetzt. Die resultierende farblose Suspension wurde einer 20-minütigen Ultraschallbehandlung unterzogen und anschließend mit 95,53 g 0,1n HCl versetzt. Es entstand eine klare Lösung, die direkt zur Herstellung des Beschichtungssols weiterverwendet werden konnte.

b) Herstellung des Beschichtungssols:

Zu 180,67 g der GPTS/TEOS-Mischung, die analog zu Beispiel I.1 vorhydrolysiert worden war, wurde das oben hergestellte Böhmitsol langsam unter Eiskühlung gegeben. Durch Zugabe von 60 ml 1-Butanol entstand ein transparentes, farbloses Beschichtungssol, das wie in Beispiel I.1 auf Substratoberflächen aufgebracht wurde (Topfzeit ≥ 4 Monate bei Lagerung bei 4°C). Die Härtung des Beschichtungsmaterials erfolgte bei 80 bis 100°C und 10 kPa (Aushärtungszeit: 4 Stunden). Als Beschichtungsmaterial für Kunststoffsubstrate (siehe Beispiel I.1) wiesen die Schichten hohe Transparenz und gute Haftung auf. Die Ritzhärten der Beschichtungen lagen bei 40 bis 50 g.

BEISPIEL I.3

a) Herstellung des Böhmitsols:

12,82 g Essigsäure-stabilisiertes (6,4 Gew.-% Essigsäure) Böhmitpulver wurden mit 104,62 g 0,1n HCl versetzt. Durch anschließende Ultraschall-Behandlung (20 Minuten) entstand eine transparente, farblöse Lösung, die direkt zur Herstellung des Beschichtungssols weiterverwendet wurde.

b) Herstellung des Beschichtungssols:

Zu 180,67 g einer wie in Beispiel I.1 vorhydrolysierten GPTS/TEOS-Mischung wurde das oben hergestellte Böhmitsol unter Eiskühlung zugetropft. Die entstandene trübe Reaktionsmischung wurde bis zum Aufklaren ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Beschichtungssol (Topfzeit ≥ 3 Monate) wurde dann analog zu Beispiel I.1 auf Substrate aufgebracht. Die thermische Härtung erfolgte analog zu Beispiel I.2. Das Beschichtungsmaterial zeichnete sich durch hohe Transparenz aus. Beschichtungen auf transparenten Kunststoffen wiesen gute Haftung und hohe Kratzfestigkeit (Ritzhärten 50 bis 60 g) auf.

BEISPIEL I.4

a) Herstellung des Böhmitsols:

Es wurde wie in Beispiel I.3 (a) vorgegangen.

b) Herstellung des Beschichtungssols:

Einer Mischung aus 118,17 g GPTS und 62,50 g TEOS wurde unter Eiskühlung das obige Böhmitsol zugesetzt. Die entstandene trübe Lösung wurde ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 74 ml 1-Butanol versetzt, wodurch die Reaktionsmischung langsam aufklarte. Die Topfzeit betrug ≥ 2 Monate. Die Beschichtung und Aushärtung erfolgten analog zu Beispiel I.1. Auf Kunststoffsubstrate aufgebracht wies das Beschichtungssystem gute optische Qualität und hohe Haftung auf. Die Ritzhärten lagen bei 30 bis 40 g.

BEISPIEL I.5

a) Herstellung des Böhmitsols:

Die Herstellung des Böhmitsols erfolgte wie in Beispiel I.3 (a) beschrieben.

b) Herstellung des Beschichtungssols:

Eine Mischung auf 118,17 g GPTS und 62,50 g TEOS wurde mit 24,3 g des obigen Böhmitsols versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Eiskühlung mit 18,93 g Aluminiumtributoxyethanolat versetzt. Das resultierende klare Sol wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann unter Eiskühlung mit 93,14 g des obigen Böhmitsols und 79,30 g Butoxyethanol versetzt. Die Topfzeit betrug mehrere Monate bei Lagerung bei 4°C. Das transparente Beschichtungssol wurde analog zu Beispiel I.1 auf die Substrate aufgebracht und bei 90°C 4 Stunden thermisch gehärtet. Die so hergestellten Beschichtungen auf transparenten Kunststoffen wiesen gute optische Qualität und Haftung sowie eine sehr hohe mechanische Verschleißbeständigkeit (Ritzhärten 100 bis > 120 g) auf.

II. Synthese von hydrophilen Beschichtungsmaterialien

BEISPIEL II.1

Zu 23,63 g GPTS wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 2,70 g 0,01M Salzsäure gegeben. Nach 1 Stunden wurden zu der Mischung, die nach wenigen Sekunden unter leichter Erwärmung

einphasig wurde, 0,411 bis 0,821 g 1-Methylimidazol zugetropft, worauf weitere 30 Minuten gerührt wurde. Anschließend wurden 0,12 g (3 Gew.-%) eines nicht-ionischen Tensids zugesetzt. Verwendet wurden z.B. Tenside vom Malipal^{R}-Typ (Hüls) oder Disponil^{R} 05 bzw. Dehydrol^{R} LS7 (Henkel).

Das transparente, leicht gelbliche Sol konnte nach 10-minütigem Rühren durch Standard-Beschichtungsverfahren (Schleudern, Tauchen, Rakeln, Sprayen, Walzen) auf die Substratoberflächen aufgebracht werden. Als Substrate wurden organische Polymere und Glas eingesetzt. Die Aushärtung des Beschichtungsmaterials erfolgte durch 1-stündige thermische Behandlung bei 130°C im Falle von Glas bzw. 1,5-stündige Behandlung bei 90°C im Falle von organischen Polymeren. Die Beschichtungen waren transparent, kratz- und abriebbeständig und zeichneten sich durch eine dauerhaft hydrophile Oberfläche bzw. einen Antibeschlageffekt aus. Die Haftung war sehr gut.

BEISPIEL II.2

21,26 g GPTS, 1,24 g (3-Methacryloyloxypropyl)-trimethoxysilan und 1,14 g Tetraethyltitanat oder 1,64 g Zirkonium (IV)-propylat wurden in 15 ml Ethanol zum Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde mit 10 ml ethanolischer 1M Salzsäure versetzt, wobei die Zugabe in 4 Portionen à 2,5 ml alle 30 Minuten erfolgte, und für weitere 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde bei 70°C unter vermindertem Druck Lösungsmittel abgezogen. Zu dem klaren, leicht viskosen Vorkondensat wurden 7,2 g verdünnte Salzsäure (pH 3) gegeben und die Mischung wurde bei 80°C für weitere 30 Minuten gerührt. Das resultierende klare Sol wurde bei 70°C unter vermindertem Druck so weit eingeengt, daß ein Vermischen mit den zuzusetzenden Methacrylaten und ein anschließendes Beschichten noch möglich war. Dem Sol wurden zwischen 6,02 und 32,79 g einer Mischung von 2-Hydroxyethylmethacrylat und 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandioltrimethacrylat (Molverhältnis 95:5), 1 Gew.-% 2-Hydroxycyclohexylphenylketon als Photoinitiator und

3 Gew.-% nicht-ionische Tenside (wie in Beispiel II.1) zugesetzt. Das Beschichtungssol konnte durch die in Beispiel II.1 erwähnten Standard-Beschichtungsverfahren auf die Polymer- oder Glassubstratoberflächen aufgebracht werden. Die Aushärtung erfolgte in 2 Stufen, wobei zuerst eine UV-induzierte Polymerisation durchgeführt wurde, an die sich eine 1-stündige thermische Nachbehandlung bei 130°C anschloß.

BEISPIEL II.3

a) **Herstellung des Böhmitsols:**

10,4 g Essigsäure-stabilisiertes (6,4 Gew.-% Essigsäure) Böhmitpulver wurden in 250 g einer Ethanol/Wasser-Mischung (Gewichtsverhältnis 1:1) dispergiert. Die entstandene Suspension wurde mit 7,7 g Essigsäure versetzt und mehrere Stunden unter Rückfluß gerührt, wodurch sich ein transluzentes, leicht viskoses Sol bildete. Zur Verringerung des Wassergehalts des Sols wurden 2 Liter absolutes Ethanol zugesetzt und durch Destillation unter vermindertem Druck wieder auf das ursprüngliche Volumen eingeengt.

b) **Herstellung des Beschichtungssols:**

Zu 23,63 g GPTS wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 2,70 g 0,01M Salzsäure gegeben. Nach 1 Stunde wurden der Mischung 0,6 g 1-Methylimidazol zugegeben, worauf weitere 30 Minuten lang gerührt wurde. Anschließend wurden nacheinander 3 g des Böhmit-Sols und 0,15 g (4 Gew.-%) eines nicht-ionischen Tensids zugesetzt. Verwendet wurden die nicht-ionischen Tenside, die in Beispiel II.1 angegeben sind. Das Beschichtungssol konnte, gegebenenfalls nach Abfiltration entstandender Trübungen, durch Standard-Beschichtungsverfahren auf die Polymer-oder Glassubstratoberflächen aufgebracht werden. Die Aushärtung erfolgte durch 1-stündige thermische Behandlung bei 130°C.

BEISPIEL II.4

Das Verfahren von Beispiel II.3 wurde wiederholt, allerdings wurde auf die Zugabe des Tensides verzichtet. Die erhaltenen Schichten waren transparent, zeigten eine gute Haftung, z.B. auf Glasoberflächen, sowie hydrophile Eigenschaften (Kontaktwinkel H_2O: 35°), jedoch keinen dauerhaften Antibeschlageffekt.

BEISPIEL II.5

Das Verfahren von Beispiel II.3 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß nach der Hydrolyse des GPTS und vor Zugabe des 1-Methylimidazols 2,3 g (9,2 Mol-%, bezogen auf GPTS) Bisphenol A unter Rühren zugegeben wurden. Die transparenten Schichten zeigten auf Glas- bzw. Polycarbonat-Oberflächen eine sehr gute Haftung, vollständige Transparenz, Antibeschlageigenschaften (DIN 4646, Teil 8), sowie dauerhafte Resistenz im Kondenswasser-Prüfklimatest nach DIN 50017.

III. Synthese von korrosionsinhibierenden Beschichtungsmaterialien

Beispiel III.1

a) Herstellung des Böhmitsols:

3,1 g Böhmit-Pulver (Disperal^R P3, Firma Condea) wurden in 12,0 g Ethanol suspendiert und mit 27,0 g 0,1n HCl versetzt. Nach 16-stündigem Rühren der Lösung wurde eine klare Lösung erhalten.

b) Herstellung des Beschichtungssols:

23,63 g GPTS wurden unter Rühren mit 1,20 g 0,1n HCl versetzt. Nach 1 Minute wurden zum resultierenden Vorhydrolysat 2,35 g des obigen Böhmitsols gegeben und es wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus 9,12 g Bisphenol A und 0,82 g 1-Methylimidazol in 12 g Butoxyethanol zugegeben und es wurde weitere 30 Minuten lang gerührt. Das erhaltene transparente Sol ließ sich, gegebenenfalls nach Anpassung der rheologischen Eigenschaften durch

Zugabe geeigneter Lösungsmittel (in der Regel Alkohole), mittels Standard-Beschichtungsverfahren (Tauch- und Schleuderbeschichtung, Rakeln, Sprühen, Walzen) auf Substratoberflächen auftragen. Die thermische Härtung der Schichten kann zwischen 80 und 200°C, insbesondere zwischen 100 und 130°C, erfolgen. Die Härtungszeiten lagen je nach Härtungstemperatur zwischen 2 Stunden und 5 Minuten. Die Topfzeiten der Beschichtungsmaterialien betrugen einige Wochen bei Lagerung bei ca. 0°C. Die hergestellten Schichten waren hochtransparent und zeigten eine sehr gute Haftung auf Metalloberflächen (insbesondere auf Aluminium, Magnesium und Messing). Die Ritzhärte der Materialien (modifizierter Erichsen-Test) betrug bei Schichtdicken zwischen 15 und 20 µm 40 bis 50 g.

BEISPIEL III.2

a) Herstellung des Böhmitsols:

3,3 g Böhmit-Pulver (Disperal^{R} Sol P3) wurden in 25,0 g einer 0,1n Salzsäure suspendiert und 24 Stunden gerührt, wodurch man eine klare Lösung erhielt.

b) Herstellung des Beschichtungssols:

Zu einer Mischung aus 23,63 g GPTS und 4,48 g 3-Aminopropyltrimethoxysilan wurden unter Rühren 1,50 g 0,1n Salzsäure gegeben. Nach 15 Minuten wurden dem resultierenden Vorhydrolysat 2,15 g des obigen Böhmitsols zugesetzt, worauf 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend wurde eine Lösung aus 10,0 g Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon (Bisphenol S) in 40 g Ethanol zugegeben, worauf weitere 30 Minuten gerührt wurde. Das erhaltene Sol ließ sich mittels der in Beispiel III.1 angegebenen Standard-Beschichtungsverfahren auf Substrate auftragen; die thermische Härtung der Schichten erfolgte bei 130°C innerhalb 1 Stunde. Die erhaltenen Schichten zeigten ausgezeichnete Kratz- und Abriebbeständigkeiten auf Al, Mg, Messing und Ag, waren transparent und wiesen eine gute Haftung auf. Im Fall von Schichten auf Silber verhinderte die Beschichtung das "Anlaufen" (Bildung von Ag_2S) bei Aus-

lagerung in H_2S-Atmosphäre (10 Volumen-%, 500 Stunden).

BEISPIEL III.3

Zu einer Mischung aus 23,63 g GPTS und 4,17 g Tetraethoxysilan wurden unter Rühren 1,75 g 0,1n Salzsäure gegeben. Nach 1 Minute wurden zum resultierenden Vorhydrolysat 2,60 g des nach Beispiel III.1 hergestellten Böhmitsols gegeben, worauf 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend wurde eine Lösung aus 11,42 g Bisphenol A und 0,41 g 1-Methylimidazol in 15 g Butoxyethanol zugesetzt, worauf weitere 30 Minuten gerührt wurde. Das so erhaltene Sol ließ sich mittels der in Beispiel III.1 angegebenen Standard-Beschichtungsverfahren auf Substratoberflächen auftragen; die thermische Härtung der Schichten erfolgte bei 130°C innerhalb 1 Stunde.

BEISPIEL III.4

4,73 g GPTS wurden mit 1,08 g 0,1n Salzsäure unter Rühren versetzt und anschließend wurden 3 g Böhmitpulver (Disperal^R P3, Firma Condea) zugesetzt. Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur war die Lösung transparent. Anschließend wurden 0,5 g Tridecafluoroctyltriethoxysilan zugesetzt und es wurde weitere 30 Minuten gerührt. Daran schlossen sich die Zugabe einer Mischung aus 1,8 g Bisphenol A, 0,08 g 1-Methylimidazol und 5 g Butoxyethanol und ein weiteres 30-minütiges Rühren an. Das erhaltene Beschichtungsmaterial konnte z.B. mittels Spritzen auf Aluminium- bzw. Magnesiumoberflächen aufgetragen werden und zeigte die gleichen Eigenschaften, die in Beispiel II.3 beschrieben sind. Zusätzlich wiesen die Schichten Benetzungseigenschaften auf, die perfluorierten Polymeren vergleichbar waren, d.h. hydrophobes und oleophobes Verhalten (Antihafteigenschaften, schmutzabweisende Eigenschaften). Die bestimmten Kontaktwinkelwerte betrugen für H_2O 112° und für Hexadecan 53°.

BEISPIEL III.5

23,64 g GPTS wurden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 2,70 g einer 0,1n Salzsäure 3 Stunden lang hydrolysiert. Dem entstandenen Vorhydrolysat wurden ebenfalls unter Rühren bei Raumtemperatur 0,82 g 1-Methylimidazol und eine Lösung aus 9,12 g Bisphenol A in 20 ml Ethanol zugesetzt. Danach wurde das Sol noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die thermische Härtung der Schichten erfolgte nach Auftragung auf das gewünschte Substratmaterial bei 130°C innerhalb 1 Stunde.

BEISPIEL III.6

23,64 g GPTS wurden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 2,70 g einer 0,1n Salzsäure 2 Stunden lang hydrolysiert. Dem entstandenen Vorhydrolysat wurden ebenfalls unter Rühren bei Raumtemperatur 0,82 g 1-Methylimidazol sowie eine Lösung von 4,57 g Bisphenol A und 3,20 g 1,5-Dihydroxynaphthalin in 20 ml Ethanol zugesetzt. Das entstandene Sol wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die thermische Härtung der Schichten erfolgte nach Auftragung auf das gewünschte Substratmaterial bei 130°C innerhalb 1 Stunde.

BEISPIEL III.7

Eine Mischung aus 23,64 g GPTS und 1,79 g 3-Aminopropyltrimethoxysilan wurde bei Raumtemperatur unter Rühren 2 Stunden lang mit 2,70 g einer 0,1n Salzsäure hydrolysiert. Dem entstandenen Vorhydrolysat wurde unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 9,12 g Bisphenol A in 20 ml Ethanol zugesetzt. Daraufhin wurde das Sol 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann wie in Beispiel III.5 und Beispiel III.6 beschrieben weiter verarbeitet.

Schichten auf Metalloberflächen, insbesondere auf Aluminium und Magnesium, waren hochtransparent, zeigten hohe Kratz- und Abriebbeständigkeit (Ritzhärten von 30 bis 45 g bei Schichtdicken zwischen 20 und 30 µm) und hafteten sehr gut auf der Oberfläche. Durch Salz-Sprühnebeltests (DIN 50021; 1000 Stunden) wurden keinerlei Veränderungen der Materialeigenschaften

bzw. Enthaftung oder optische Veränderungen festgestellt. An vor dem Test durchtrennten Schichten konnte keinerlei korrosive Unterwanderung festgestellt werden, was die korrosionsinhibierenden Eigenschaften dieser Schichten belegte.

Die obigen Zusammensetzungen wurden auch zum Beschichten von Polymeren eingesetzt. Schichten auf Polycarbonatoberflächen ließen sich mit ausgezeichneter Haftung, sehr guter Kratz- und Abriebbeständigkeit (z.B. Ritzhärte 50 g) und sehr guter Haftung z.B. durch Tauchbeschichtung herstellen. Die Aushärtetemperaturen betrugen in diesem Fall 90°C (Aushärtezeit 70 Minuten).

IV. Herstellung von nanoskaligen ZrO_2- und TiO_2-Suspensionen, die anstelle der in den obigen Beispielen eingesetzten Böhmitsole (in gleichen Mengen) verwendet werden können

0,5 g TiO_2 (Fa. Degussa, Typ P25; Teilchengröße ca. 30 nm) wurden in 50 ml einer Ethanol/Wasser-Mischung (Gew.-Verhältnis 1:1) unter Rühren suspendiert. Anschließend wurden 10 g Guanidinpropionsäure zugesetzt. Nach 4-stündigem Refluxieren der resultierenden Mischung wurden 2,5 g Tetrabutylammoniumhydroxid zugesetzt, worauf weitere 2-3 Stunden refluxiert wurde. Anschließend wurde auf die Hälfte des Volumens eingeengt.

Das obige Verfahren wurde auch mit den folgenden Pulvern durchgeführt:

Al_2O_3 C (Fa. Degussa; Teilchengröße 13 nm)
ZrO_2VP (Fa. Degussa; Teilchengröße 30 nm)
TiO_2 P25 (Fa. Degussa; Teilchengröße 21 nm) und
TiN (H.C. Starck, Teilchengröße 30 nm).

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen auf der Basis von hydrolysierbaren Silanen mit Epoxidgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt die Zugabe

   (i) eines teilchenförmigen Materials B, das aus Oxiden, Oxidhydraten, Nitriden und Carbiden von Si, Al und B sowie von Übergangsmetallen, vorzugsweise Ti und Zr, ausgewählt ist und eine Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm aufweist; und/oder
   (ii) eines vorzugsweise nicht-ionischen Tensids C; und/oder
   (iii) eines aromatischen Polyols D mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von nicht mehr als 1000;

   zu mindestens einer vorhydrolysierten Siliciumverbindung A mit mindestens einem hydrolytisch nicht abspaltbaren, direkt an Si gebundenen Rest, der über einen Epoxidring verfügt, mit der Maßgabe, daß die Hydrolyse der Siliciumverbindung A auch in Anwesenheit des teilchenförmigen Materials B erfolgen kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung einer Zusammensetzung für hochkratzfeste Beschichtungen und Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt die Vereinigung des teilchenförmigen Materials B mit der hydrolysierten oder zu hydrolisierenden Siliciumverbindung A.

3. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung einer Zusammensetzung für Langzeit-hydrophile Beschichtungen und Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt die Zugabe mindestens eines nicht-ionischen Tensids C zur vorhydrolysierten Siliciumverbindung A.

4. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung einer Zusammensetzung für korrosionsinhibierende Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt die Zugabe mindestens eines aromatischen Polyols D zur vorhydrolysierten Siliciumverbindung A.

5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich eine Lewis-Base E oder ein Alkoholat F von Ti, Zr oder Al als Katalysator für die Epoxid-Epoxid- bzw. Polyol-Epoxid-Vernetzung eingesetzt wird.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich das teilchenförmige Material B und/oder das aromatische Polyol D, wie in Anspruch 1 definiert, zugegeben wird.

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 2, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens eine hydrolysierbare Siliciumverbindung G, die über mindestens einen nicht hydrolysierbaren Rest verfügt, der 5 bis 30 Fluoratome an Kohlenstoffatomen aufweist, die durch mindestens 2 Atome von Si getrennt sind, eingesetzt wird.

8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliciumverbindung(en) A ausgewählt wird (werden) aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I):

$$R_3SiR' \qquad (I)$$

in welcher die Reste R, gleich oder verschieden voneinander, für eine hydrolysierbare Gruppe stehen und R' einen Glycidyloxy-(C_1-C_6)-alkylen-Rest darstellt.

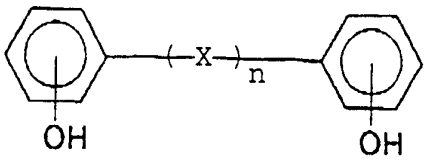
9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliciumverbindung(en) A unter Verwendung eines sauren Katalysators, vorzugsweise wäßriger HCl, hydrolysiert wird (werden).

10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliciumverbindung(en) A zusammen mit einer oder mehreren anderen hydrolysierbaren Verbindungen H, vorzugsweise Alkoxiden, von Elementen aus der Gruppe Si, Ti, Zr, Al, B, Sn und V hydrolysiert wird (werden), wobei die Menge der Verbindungen G 70 Mol-%, bezogen auf die insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen, nicht übersteigt.

11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1, 2 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das teilchenförmige Material B Böhmit, vorzugsweise in Form eines Sols, umfaßt.

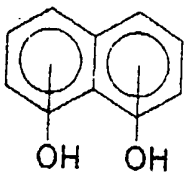
12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1, 3, 5, 6 und 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das nicht-ionische Tensid C ausgewählt wird aus solchen, die bei Raumtemperatur in flüssiger Form vorliegen, insbesondere Polyoxyethylenoleylethern, Polyoxyethylencetylethern, Natriumlaurylsulfat, Laurylpyridiniumchlorid, Polyoxyethylensorbitanmonooleat und Mischungen derselben.

13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1, 4 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Polyol D ausgewählt wird aus Diolen, insbesondere aus Verbindungen mit den allgemeinen Formeln (II) und (III):



(II)

worin X für einen (C_1-C_8)-Alkylen- oder Alkyliden-Rest, einen (C_6-C_{14})-Arylenrest, -O-, -S-, -CO- oder -SO_2- steht und n 0 oder 1 ist;



(III)

14. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Lewis-Base E um eine Stickstoffverbindung handelt, die vorzugsweise ausgewählt wird aus N-Heterocyclen, Aminogruppen-haltigen Phenolen, polycyclischen Aminen, Ammoniak und hydrolysierbaren Verbindungen der allgemeinen Formel (IV):

$$R_3SiR'' \qquad (IV)$$

worin die Reste R wie in Anspruch 8 angegeben definiert sind und R" für einen nicht hydrolysierbaren, an Si gebundenen Rest steht, der mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe umfaßt.

15. Zusammensetzungen auf der Basis von hydrolysierbaren Silanen mit Epoxidgruppen, erhältlich nach irgendeinem der Verfahren der Ansprüche 1 bis 14.

16. Verwendung der nach den Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 2 und 8 bis 11 erhältlichen Zusammensetzungen zum Beschichten von (Brillen-)Glas und (insbesondere transparenten) Kunststoffen.

17. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 3, 5, 6 und 8 bis 14 erhältlichen Zusammensetzungen zum Beschichten von Glas und (insbesondere transparenten) Kunststoffen.

18. Verwendung der nach den Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 4, 5, 7 bis 10, 13 und 14 erhältlichen Zusammensetzungen zum Beschichten von Metallen, insbesondere von Al und Mg, und Kunststoffen, insbesondere Polycarbonaten.

19. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man die gegebenenfalls zwecks Einstellung der rheologischen Eigenschaften ein inertes Lösungsmittel, vorzugsweise einen C_1-C_8-Alkohol, enthaltende Zusammensetzung auf die Substratoberfläche aufträgt und (a) vorzugsweise bei Temperaturen von 90 bis 130°C thermisch härtet oder (b) nach vorheriger Zugabe eines Photoinitiators photochemisch aushärtet und gegebenenfalls thermisch nachhärtet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. nal Application No
PCT/EP 94/03336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09D183/06 C09D183/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 663 036 (NIPPON ARC CO. LTD.) 13 December 1991 see claims 1-3 see page 1, line 4 - line 9 see page 3, line 2 - line 14 see page 6, line 8 - line 15 see page 7, line 14 - page 8, line 10	1,2,4-6, 8,13, 15-19
X	FR,A,2 423 521 (AMERICAN OPTICAL CORPORATION) 16 November 1979 see claims 1,4-6,9-11 see page 2, line 32 - page 3, line 18 see page 5; example 7	1,3

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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 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

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 March 1995	30. 03. 95

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	Depijper, R

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten ɔnal Application No
PCT/EP 94/03336

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 134 191 (MITSUHIRO TAKARADA) 28 July 1992 see claims 1,2 see column 4, line 4 - line 42 see column 5, line 61 see column 5, line 68 - column 6, line 8	1
A	DE,A,40 20 316 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG EV.) 9 January 1992 see claims 1-11 see page 3, line 48 - page 4, line 38	1
A	EP,A,0 526 975 (ITOH OPTICAL INDUSTRIAL CO. LTD.) 10 February 1993 see claims 1,2,5 see page 2, line 38 - line 46 see page 4, line 20 - line 38 see page 5, line 40 - page 6, line 31	1
A	GB,A,2 137 648 (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD.) 10 October 1984 see claim 1	1
A	GB,A,2 051 843 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 21 January 1981 see claim 1	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inten. ...nal Application No
PCT/EP 94/03336

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR-A-2663036	13-12-91	JP-A-	4213338	04-08-92
		DE-A-	4118826	12-12-91
		US-A-	5367019	22-11-94
		US-A-	5314947	24-05-94
FR-A-2423521	16-11-79	US-A-	4173490	06-11-79
		US-A-	4229228	21-10-80
		AU-B-	520162	14-01-82
		AU-A-	4598379	25-10-79
		CA-A-	1111977	03-11-81
		CH-A-	644619	15-08-84
		DE-A-	2915066	31-10-79
		GB-A,B	2025444	23-01-80
		JP-A-	54139940	30-10-79
		NL-A-	7902845	22-10-79
US-A-5134191	28-07-92	JP-A-	2289801	29-11-90
DE-A-4020316	09-01-92	NONE		
EP-A-0526975	10-02-93	JP-A-	5001258	08-01-93
		AU-B-	653825	13-10-94
		AU-A-	1831392	07-01-93
		CA-A-	2071692	26-12-92
		US-A-	5322888	21-06-94
GB-A-2137648	10-10-84	JP-C-	1404745	09-10-87
		JP-A-	56099263	10-08-81
		JP-B-	62009266	27-02-87
		DE-A-	3100555	19-11-81
		FR-A,B	2473413	17-07-81
		GB-A,B	2068010	05-08-81
		US-A-	4394177	19-07-83
GB-A-2051843	21-01-81	JP-C-	1293603	16-12-85
		JP-A-	55164255	20-12-80
		JP-B-	60017380	02-05-85
		DE-A,C	3021018	18-12-80
		US-A-	4338375	06-07-82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. ..nales Aktenzeichen
PCT/EP 94/03336

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D183/06 C09D183/14

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR,A,2 663 036 (NIPPON ARC CO. LTD.) 13. Dezember 1991 siehe Ansprüche 1-3 siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 9 siehe Seite 3, Zeile 2 - Zeile 14 siehe Seite 6, Zeile 8 - Zeile 15 siehe Seite 7, Zeile 14 - Seite 8, Zeile 10 ---	1,2,4-6, 8,13, 15-19
X	FR,A,2 423 521 (AMERICAN OPTICAL CORPORATION) 16. November 1979 siehe Ansprüche 1,4-6,9-11 siehe Seite 2, Zeile 32 - Seite 3, Zeile 18 siehe Seite 5; Beispiel 7 --- -/--	1,3

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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 zumVerständnis 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

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. März 1995	30. 03. 95
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Depijper, R

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/03336

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,5 134 191 (MITSUHIRO TAKARADA) 28. Juli 1992 siehe Ansprüche 1,2 siehe Spalte 4, Zeile 4 - Zeile 42 siehe Spalte 5, Zeile 61 siehe Spalte 5, Zeile 68 - Spalte 6, Zeile 8	1
A	DE,A,40 20 316 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG EV.) 9. Januar 1992 siehe Ansprüche 1-11 siehe Seite 3, Zeile 48 - Seite 4, Zeile 38	1
A	EP,A,0 526 975 (ITOH OPTICAL INDUSTRIAL CO. LTD.) 10. Februar 1993 siehe Ansprüche 1,2,5 siehe Seite 2, Zeile 38 - Zeile 46 siehe Seite 4, Zeile 20 - Zeile 38 siehe Seite 5, Zeile 40 - Seite 6, Zeile 31	1
A	GB,A,2 137 648 (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD.) 10. Oktober 1984 siehe Anspruch 1	1
A	GB,A,2 051 843 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 21. Januar 1981 siehe Anspruch 1	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. nales Aktenzeichen
PCT/EP 94/03336

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR-A-2663036	13-12-91	JP-A-	4213338	04-08-92
		DE-A-	4118826	12-12-91
		US-A-	5367019	22-11-94
		US-A-	5314947	24-05-94
FR-A-2423521	16-11-79	US-A-	4173490	06-11-79
		US-A-	4229228	21-10-80
		AU-B-	520162	14-01-82
		AU-A-	4598379	25-10-79
		CA-A-	1111977	03-11-81
		CH-A-	644619	15-08-84
		DE-A-	2915066	31-10-79
		GB-A,B	2025444	23-01-80
		JP-A-	54139940	30-10-79
		NL-A-	7902845	22-10-79
US-A-5134191	28-07-92	JP-A-	2289801	29-11-90
DE-A-4020316	09-01-92	KEINE		
EP-A-0526975	10-02-93	JP-A-	5001258	08-01-93
		AU-B-	653825	13-10-94
		AU-A-	1831392	07-01-93
		CA-A-	2071692	26-12-92
		US-A-	5322888	21-06-94
GB-A-2137648	10-10-84	JP-C-	1404745	09-10-87
		JP-A-	56099263	10-08-81
		JP-B-	62009266	27-02-87
		DE-A-	3100555	19-11-81
		FR-A,B	2473413	17-07-81
		GB-A,B	2068010	05-08-81
		US-A-	4394177	19-07-83
GB-A-2051843	21-01-81	JP-C-	1293603	16-12-85
		JP-A-	55164255	20-12-80
		JP-B-	60017380	02-05-85
		DE-A,C	3021018	18-12-80
		US-A-	4338375	06-07-82