

(12)

## PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2090/86

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : **A61K 31/695**  
//C07F 7/08, C08G 77/22

(22) Anmeldetag: 26. 8.1980

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1990

(45) Ausgabetag: 25. 3.1991

(62) Ausscheidung aus Anmeldung Nr.: 4310/80

(30) Priorität:

24. 9.1979 US 78415 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

DOW CORNING CORPORATION  
48640 MIDLAND (US).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ANTIMIKROBIELL WIRKSAMEN SALBE ODER CREME

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung einer antimikrobiell wirksamen Salbe oder Creme, wobei man ein durch Umsetzung von einem Metall, Metallderivat oder einem Gemisch hiervon, das sich in dem Reaktionsgemisch unter Bildung von Metallaminkationen in Gegenwart eines Amins der allgemeinen Formel  $R-NH_2$  löst, einem Amin der allgemeinen Formel  $R-NH_2$ , mindest einem Monoorganosilicon, das in Gegenwart der anderen Reaktanten durch Hydrolyse Monoorganosilanole oder Monoorganosiloxanole und Hydrolyseprodukte bildet, die nicht stärker sauer sind als die Silanole oder Siloxanole, Wasser und gegebenenfalls weiteren Zusätzen und Entfernen der flüchtigen Bestandteile aus der so erhaltenen Metallaminsiliconatlösung gewonnenes amorphes Material mit einer Salben- oder Cremegrundlage versetzt.

AT 392 416 B

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer antimikrobiell wirksamen Salbe oder Creme.

Es ist bereits seit langem bekannt, daß bestimmte Metalle und Metallverbindungen antimikrobiell wirksam sind, z. B. Kupfer- und Zinkoxid. Zinkoxid wird beispielsweise als wesentlicher Bestandteil von Salben und Cremes verwendet, es ist umweltfreundlich, toxikologisch unbedenklich und wohlfeil.

Zur antimikrobiellen Ausrüstung von absorbierenden Trägern wurde auch bereits versucht, entsprechende Verbindungen von Metallen, wie Kupfer oder Zink, in brauchbaren Mengen in ammoniakalischen Lösungen zu lösen. Die besonders interessanten Oxide von Zink und Kupfer sind jedoch leider verhältnismäßig schlecht löslich, sogar in wässrigem Ammoniak. Die besten Erfolge wurden durch Zusatz der Metalloxide zu wässrigem Ammoniak, welcher saure Ammoniumsalze, wie Ammoniumcarbonat oder Ammoniumthiocyanat, enthielt, erzielt, wie in der US-PS 3 945 834 beschrieben. Auf diese Weise wird das jeweilige Metalloxid in ein wasserlösliches Salz der Säure übergeführt, bei dem das Metallkation mit mehreren Ammoniakmolekülen koordiniert ist. Obwohl in Gegenwart derartiger saurer Salze die Löslichkeit von Zinkoxid oder Kupfercarbonat in wässrigem Ammoniak stark verbessert ist, hat die Verwendung jedoch zugleich den Nachteil, daß dadurch große Mengen an auslaugbaren, nicht funktionellen Salzen in die behandelten Gegenstände eingeführt werden. Imprägniert man z. B. Träger mit solchen Lösungen, dann würde diese große Menge an auslaugbarem Ammoniumcarbonat, Ammoniumthiocyanat u. dgl. enthalten.

Weiters neigen die Metallsalze selbst zu einer so leichten Auslaugbarkeit, daß sich kein optimaler langzeitiger Schutz ergibt.

Zur Steigerung der hydrophoben Eigenschaften der behandelten Träger wurde häufig auch eine Kombination mit Siliconverbindungen angestrebt.

Alkalimetallorganosiliconate und Erdalkalimetallorganosiliconate sind beispielsweise in den US-PS 2 507 200 und 2 438 055 von C. G. Ladenburg in Ann. 173, Seite 148, von Meads und Kipping in J. Chem. Soc. 105, Seite 679 und von Kather und Torkelson in Ind. and Eng. Chem. 46(2), Seite 381 (1954) beschrieben. Keiner dieser Literaturstellen ist jedoch der Einsatz von Ammoniak zur Stabilisierung von Siliconatsalzen von Metallen zu entnehmen. Diese Materialien haben den Nachteil, daß sie in den mit ihnen behandelten Gegenständen wasserlösliche Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze zurücklassen, deren Gegenwart die Hydrophobizität nachteilig beeinflussen kann, die sich sonst durch die Organosiliciumharzabscheidung ergibt.

Die Herstellung verschiedener Metallorganosiloxane durch Reaktion von Natriumsalzen von Monoorganosilantriolen mit Metallchloriden in organischen Lösungsmitteln wird von A. A. Zhdanov, K. A. Adrianov und M. M. Levitskii in Seriya Khunicheskaya, Nr. 2, S. 395 - 399 (Februar 1976) beschrieben. Dieses Verfahren ist verhältnismäßig aufwendig und kompliziert, die erhaltenen Verbindungen haben ein niedriges Molekulargewicht und sind in organischen Lösungsmitteln löslich.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb ein Verfahren zur Herstellung einer antimikrobiell wirksamen Salbe oder Creme, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein durch Umsetzung von

(a) einem Metall, Metallderivat oder einem Gemisch hievon, das sich in dem Reaktionsgemisch unter Bildung von Metallaminkationen in Gegenwart eines Amins der allgemeinen Formel  $R-NH_2$  löst,

(b) einem Amin der allgemeinen Formel  $R-NH_2$ , worin R Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen oder Aminoalkyl mit 2 bis 6 C-Atomen bedeutet oder einem Gemisch hievon, wobei die Molkonzentration an  $-NH_2$  wenigstens dem n-fachen der Molkonzentration des Metalles oder des Metallderivates entspricht und n die Koordinationszahl des Metalles ist,

(c) einem Monoorganosilicon, das in Gegenwart der anderen Reaktanten durch Hydrolyse Monoorganosilanole oder Monoorganosiloxanole und Hydrolyseprodukte bildet, die nicht stärker sauer sind als die Silanole oder Siloxanole, wobei der Organorest dieses Monoorganosilicons bis zu etwa 50 C-Atome enthält und einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Halogenkohlenwasserstoffrest mit bis zu 6 C-Atomen, dessen Halogensubstituent jedoch nicht in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung vorliegt, einen Aminokohlenwasserstoffrest, einen Rest mit ein oder mehr Äther- oder Thioätherbrücken, einen hydroxyfunktionellen Alkylrest, einen Carbomethoxyalkylrest, einen Carbamoylalkoxyrest, einen quaternären Ammoniumalkylrest, einen quaternären Phosphoniumalkylrest bedeutet, oder einem Gemisch aus solchen Monoorganosiliconen, wobei dieses Monoorganosilicon bzw. Monoorganosilicongemisch in einer solchen Menge vorhanden ist, daß sich ein Verhältnis von Silicon zu Metall von etwa 1 bis etwa 10 ergibt,

(d) Wasser und

(e) gegebenenfalls wenigstens einem mischbaren Lösungsmittel, einem Farbstoff, einem Kolloid, einem oberflächenaktiven Mittel, einem mit Wasser verdünnbaren Polymer, einem Weichmacher, einem löslichen Metallsalz und/oder einem quaternären Ammoniumsalz und Entfernen der flüchtigen Bestandteile aus der so erhaltenen Metallaminsiliconatlösung gewonnenes amorphes Material mit einer an sich bekannten Salben- oder Cremegrundlage versetzt.

Die Wassermenge muß zur Bildung einer wässrigen Metallsiliconatlösung ausreichen, d. h., daß das Wasser im Überschuß vorhanden sein muß. Die Gewichtsmenge an in der Lösung vorhandenem Wasser soll vorzugsweise mindestens der Gewichtsmenge an vorhandenem Amin der allgemeinen Formel  $R-NH_2$  entsprechen.

In der Beschreibung sind alle Temperaturen in °C angegeben; die Abkürzungen Me, Vi, Ph und Et stehen für Methyl, Vinyl, Phenyl und Äthyl. Wenn nichts anderes angegeben ist, sind unter Verhältnissen immer Molverhältnisse zu verstehen und die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente.

Die Konzentrationsverhältnisse einer Lösung, die  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{NH}_3$  enthält, werden demnach  
5 beispielsweise öfter auch als Verhältnisse von  $\text{Si/Zn}$ ,  $\text{N/Zn}$  oder  $\text{Si/N/Zn}$  beschrieben.

Es können irgendwelche Metalle oder Metallderivate von Substanzen verwendet werden, die nicht saurer sind als die Silanole oder Siloxanole und die sich im Reaktionsgemisch in Gegenwart eines Amins der allgemeinen Formel  $\text{R-NH}_2$  unter Bildung von Metallaminkationen lösen. Die Oxide oder Hydroxide von Metallen der Gruppen IB und IIB des Periodensystems der Elemente sind bevorzugt.

10 Gute Ergebnisse lassen sich unter Verwendung von Silberoxid, basischen Kupfercarbonaten, wie Malachit, Azurit oder Chessylit, Cadmiumoxid, Zinkoxid, Quecksilberoxid oder Gemischen hievon erzielen. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Metalloxide und Metallhydroxide können reine Verbindungen oder auch wesentlich billigere, entsprechende Handelsprodukte sein.

Zinkoxid wird dabei besonders bevorzugt, da es leicht verfügbar, wohlfeil und ökologisch unbedenklich ist.

15 Zur Herstellung der Lösungen kann man irgendein Amin der allgemeinen Formel  $\text{R-NH}_2$ , worin R Wasserstoff, Methyl, Äthylpropyl, Isopropyl oder Aminoalkyl mit 2 bis 6 C-Atomen bedeutet, oder auch Gemische davon verwenden. Wegen der niedrigen Kosten und günstigen Verfügbarkeit wird jedoch Ammoniak bevorzugt.

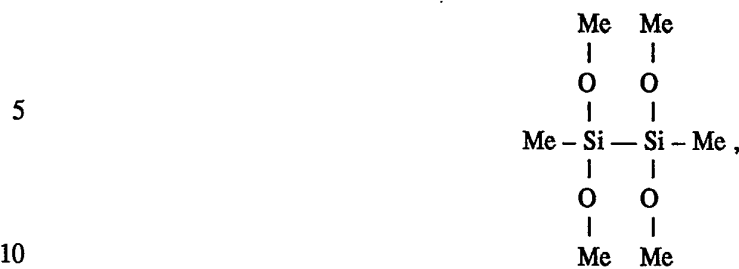
Das Amin der allgemeinen Formel  $\text{R-NH}_2$  kann in jeder brauchbaren Menge eingesetzt werden. Die molare  
20 Konzentration an  $-\text{NH}_2$  sollte jedoch wenigstens der Koordinationszahl des jeweiligen Metalles entsprechen. Hat das entsprechende Metall beispielsweise die Koordinationszahl 4, dann sollte das Amin der allgemeinen Formel  $\text{R-NH}_2$  in einer Molkonzentration vorhanden sein, die wenigstens dem 4-fachen der Molkonzentration des Metalles entspricht. Molverhältnisse von  $-\text{NH}_2$  zu Metall, die niedriger sind als die Koordinationszahl des jeweiligen Metalles, verhindern eine vollständige Reaktion des Oxides oder Hydroxides, was dann zu einer unerwünschten Organosilsesquioxangelbildung führt.

Das Molverhältnis von N zu Metall wird häufig über der Koordinationszahl des jeweiligen Metalles gehalten, da in einem solchen Fall die Reaktion rascher abläuft.

Als Siliciummaterialien eignen sich insbesondere Monoorganosiliciummaterialien, aus denen durch Hydrolyse Silanole oder Siloxanole entstehen können. Bevorzugt werden dabei Monoorganosiliciummaterialien, die zu Nebenprodukten führen, welche nicht stärker sauer sind als die Silanole oder Siloxanole. Die erfindungsgemäß zur Anwendung gelangenden Monoorganosiliciummaterialien sind Siliciumverbindungen mit einer Silicium-Kohlenstoff-Bindung. Die Verwendung von Siliciummaterialien, die bei der Hydrolyse stärker saure Nebenprodukte bilden, führt häufig zu einer unerwünschten Bildung von Silsesquioxangelen oder macht die Gegenwart von weiterem Metalloxid erforderlich, um dadurch den Verbrauch an Metalloxid durch das zu saure Nebenprodukt zu kompensieren. In einem solchen Fall neutralisiert das saure Nebenprodukt nämlich die Metallbase, die erforderlich ist, damit die Organosiliciumverbindungen in löslicher, niedermolekularer anionischer Form bleiben. Werden dagegen Nebenprodukte mit stärkerer Azidität gebildet, dann muß mit zusätzlichem Metalloxid und Amin der allgemeinen Formel  $\text{R-NH}_2$  gearbeitet werden, damit es gewährleistet ist, daß nicht nur die Nebenprodukte neutralisiert sondern auch die sauren Silanole in ihrer anionischen Form stabilisiert werden.

40 Siliciummaterialien, die keine Silicium-Kohlenstoff-Bindungen aufweisen, ergeben nicht einmal in Gegenwart eines Amins der allgemeinen Formel  $\text{R-NH}_2$ , wie wässrigem Ammoniak, mit Metallen brauchbare Lösungen. Aus solchen Lösungen fallen unlösliche Metallsilicate und Siliciumdioxid aus. Siliciummaterialien mit mehr als einer Silicium-Kohlenstoff-Bindung lösen dagegen Metalloxide in wässrigem Ammoniak, doch neigen die dabei entstehenden Siloxanolatsalze zu einer Disproportionierung oder Zersetzung unter Bildung von Siloxanen, welche eine, in Wasser unlösliche Phase bilden, wobei das Metallhydroxid in wässrigem Ammoniak zurückbleibt, welches dann ein unlösliches Metalloxid als Niederschlag bilden kann.

Das erfindungsgemäß zum Einsatz gelangende Monoorganosiliciummaterial muß unter den angewandten alkalischen Bedingungen zu Silanolen hydrolysierbar sein. Zusätzlich zu dem organischen Substituenten am Siliciumatom enthält das Monoorganosiliciummaterial daher normalerweise drei siliciumgebundene hydrolysierbare Reste. Bei der Hydrolyse dieser hydrolysierbaren Reste sollen aus den oben angegebenen Gründen vorzugsweise jedoch keine Nebenprodukte gebildet werden, die stärker sauer sind als die entstehenden Silanolgruppen. Beispiele für solche hydrolysierbare Reste, die in den Monoorganosiliciummaterialien vorhanden sein können, sind Methoxy-, Äthoxy-,  $\beta$ -Methoxyäthoxy-, Amino- und Alkylaminogruppen sowie Wasserstoff und Siloxansauerstoff. Die Methoxygruppe wird als hydrolysierbarer Rest bevorzugt. Erfindungsgemäß können  
55 auch Disilane, wie beispielsweise ein Disilan der Formel



verwendet werden. Solche Disilane werden jedoch nicht bevorzugt, da sie teurer sind, bei der Hydrolyse Wasserstoff bilden und somit gefährlich sind. Aus ähnlichen Gründen wird auch das Disilan der Formel  $\text{MeHSi(OMe)}_2$  nicht bevorzugt.

15 Die vorzugsweise zum Einsatz gelangenden Monoorganosiliciummaterialien sind Organotrialkoxysilane. Das Organotrimethoxysilan der Formel  $\text{MeSi(OMe)}_3$  wird dabei besonders bevorzugt, weil es wohlfeil und leicht verfügbar ist. Andere anwendbare Monoorganosilane sind  $\text{MeSi(OEt)}_3$ ,  $\text{PhSi(OMe)}_3$ -,  $\text{ViSi(OMe)}_3$ ,  $\text{F}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Si(OMe)}_3$ ,  $\text{MeOOC(CH}_2\text{)}_{10}\text{Si(OMe)}_3$ ,  $\text{N},\alpha\text{-((Trimethoxysilyl)-Äthylpyrrolidon, Dimethyl-n}$   
 20  $\text{octadecyl-[3(trimethoxysilyl)-propyl]-ammoniumchlorid, (3-Hydroxypropyl)-trimethoxysilan, MeO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OMe)}_3$ , worin n für 0 bis 20 steht, Tributyl-(3-trimethoxysilylpropyl)-  
 phosphoniumchlorid, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, N-[3-Trimethoxysilylpropyl]-Äthylendiamin oder 10-Carbamoyldecyltrimethoxysilan.

Das Siliciummaterial wird in einer Menge eingesetzt, die zu stabilen Siliconatlösungen führt. Eine Instabilität tritt in unterschiedlichen Systemen bei verschiedenen Verhältnissen von Silicium zu Metall auf, weitgehend abhängig vom Organosubstituenten am Silicium und ferner auch von den Relativkonzentrationen der verschiedenen Komponenten. Ist das Monoorganosiliciummaterial beispielsweise Methyltrimethoxysilan der Formel  $\text{MeSi(OMe)}_3$ , dann ist die obere Grenze für das Verhältnis von Silicium zu Metall etwa 3,6. Bei anderen Substituenten kann der obere Grenzwert für eine Stabilität höher sein. Bei instabilen Lösungen kondensiert eine gewisse Menge der Siloxanole unter Bildung von Gelen.

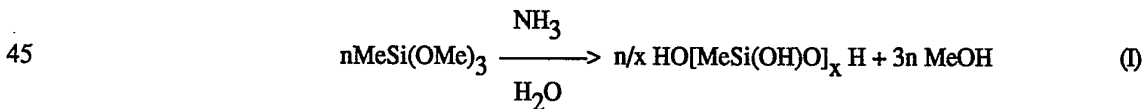
30 Häufig werden Lösungen verwendet, mit einem Verhältnis Silicium zu Metall von etwa 1,0 oder darüber. Bei einem Verhältnis von unter etwa 2,0 läßt sich die Metallverbindung zunehmend schwieriger in Lösung bringen, wenn das Metall der Gruppe IIB des Periodensystems der Elemente angehört.

Konzentrationen an Siliciummaterial, die ein Verhältnis von Silicium zu Metall von über 2,0 ergeben, werden gelegentlich bevorzugt, da sich Metalloxide ergeben, die verhältnismäßig rasch in Lösung gehen.

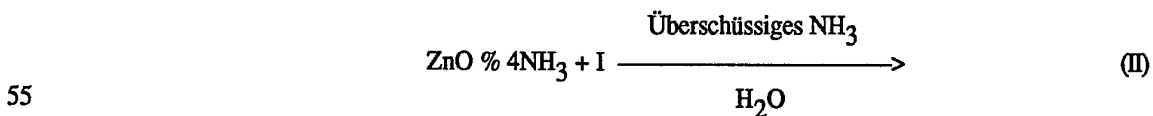
35 Es wird angenommen, daß die Kombination aus Wasser,  $\text{R-NH}_2$ , Metalloxid und Monoorganosiliciummaterial ein wässriges Metallaminsiliconat bildet, das ein Metallsalz mit komplexgebundenem Stickstoff darstellt. Diese Annahme und die beschriebenen chemischen Reaktionen beruhen auf der derzeit verfügbaren besten Information und sollen keineswegs als beschränkend aufgefaßt werden.

40 Hydrolysiert man beispielsweise Methyltrimethoxysilan mit wässrigem Ammoniak in Gegenwart von Zinkoxidpulver, dann kommt es zu folgenden Reaktionen:

Zuerst hydrolysiert das Alkoxysilan unter Bildung von Siloxanolen der Formel (I):



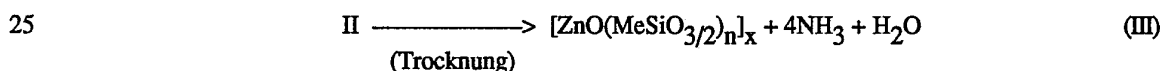
50 In Gegenwart von wässrigem Ammoniak reagieren die Siloxanole der Formel (I) mit Zinkoxid unter Bildung des niedermolekularen Siliconatsalzes der Formel (II) nach folgender Gleichung:



Es wird angenommen, daß das Metallaminhydroxid so stark alkalisch ist, daß es irgendwelche zu Beginn gebildeten Siloxankondensate hydrolysiert und diese in eine niedermolekulare Form überführt. In einigen Fällen konnte sogar eine vorübergehende Gelbildung unter nachfolgender Auflösung dieses Gels und Bildung einer niederviskosen wässrigen Lösung beobachtet werden.

5 Normalerweise hydrolysiert das Chelat (I) jedoch nicht, da es so rasch unter Bildung des Salzes (II) reagiert, daß es zu keiner Polykondensation kommt. In Vergleichsversuchen unter ähnlichen Bedingungen, bei denen das Metalloxid oder Metallhydroxid nicht vorhanden ist, kondensieren die Hydrolysate in 28 %igem wässrigem Ammoniak innerhalb von min unter Bildung von Gelen, Metalloxide allein, wie ZnO oder CuO, sind nur schlecht in wässrigem Ammoniak löslich. Daher führt, obwohl weder wässriges Ammoniak noch Metalloxid  
10 so stabil sind, daß sich durch deren einzelne Verwendung eine stabile Silanolatlösung aufrecht erhalten läßt, der gemeinsame Einsatz dieser beiden Verbindungen zur Bildung einer Metallaminhydroxidbase, deren Alkalität für die Bildung eines stabilen Siliconatsalzes ausreichend ist.

Die ammoniakstabilisierten Metallsiliconatlösungen lassen sich durch Entfernen der flüchtigen stickstoffhaltigen Basen in amorphe Materialien überführen. Die Tatsache, daß das erhaltene Material amorph ist und keine kristallinen Strukturen aufweist, läßt sich durch mikroskopische Untersuchung und durch Röntgenstrahlenbeugung ermitteln. Das jeweilige Metalloxid liegt demnach in einem solchen Material in gebundenem Zustand vor und bildet keine getrennte Phase mehr. Das solubilisierete Siliconatsalz kondensiert zu einem Copolymer und die Metalloxideinheiten werden eingebaut, während die flüchtigen Bestandteile austreten. Das wasserlösliche ionische Metallaminsiliconatsalz wird demnach nach Verlust von Ammoniak oder sonstigen  
15 flüchtigen Gasen und Wasser in ein unlösliches kovalentes Copolymer übergeführt, das Metall-Sauerstoff-Silicium-Bindungen enthält. Im Falle des oben beschriebenen und mit Ammoniak umgesetzten Zinkmethylsiliconats hat dieses Reaktionsprodukt die folgende allgemeine Formel (III).



Das Material der obigen allgemeinen Formel (III) wird gewöhnlich durch Trocknen der Siliconatlösung  
30 gebildet. Eine solche Trocknung erfolgt normalerweise einfach durch Lufttrocknung unter Umgebungsbedingungen, wobei diese Trocknung gewünschtenfalls selbstverständlich auch durch Evakuieren und/oder Erwärmen beschleunigt werden kann. Das amorphe Copolymer läßt sich durch Umsetzung mit wässrigem Ammoniak zwar wieder in Lösung bringen, es ist jedoch in Wasser und üblichen Lösungsmitteln unlöslich, was seine mögliche kovalent vernetzte Struktur weiter bestätigt. Ist das Verhältnis von Silicium zu Metall höher,  
35 dann verwendet man zur vollständigen Wiederauflösung der amorphen Materialien zweckmäßigerweise alkoholisches wässriges Ammoniak. Alkoholische Lösungen eignen sich bei verschiedenen Ausführungsformen in unterschiedlichen Verhältnissen von Silicium zu Metall.

Der Organosubstituent des Monoorganosiliciummaterials kann so ausgewählt werden, daß sich ein amorphes Material ergibt, welches in verschieden starkem Ausmaß entweder hydrophobe oder hydrophile Eigenschaften  
40 aufweist. Wird ein Material mit hydrophoben Eigenschaften gewünscht, dann werden Methylsubstituenten oder andere Alkylsubstituenten bevorzugt. Soll andererseits das amorphe Material hydrophile Eigenschaften haben, dann werden polare Substituenten verwendet, wie  $\text{Cl}^\ominus \text{Me}_3\text{N}^\oplus \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ ,  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$  oder  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ .

Das durch Abdampfen der flüchtigen Bestandteile und Trocknen des Rückstandes erhaltene amorphe Material stellt erfindungsgemäß einen antimikrobiell wirksamen Füllstoff für Salben und Cremen dar. Zu diesem Zweck kann man das amorphe Material zur Beseitigung eines eventuell vorhandenen rauhen Griffes erforderlichenfalls mahlen, bevor man es mit einer Salbengrundlage vermischt. Dieses Vermahlen wird gewöhnlich in einer Kugelmühle durchgeführt, obwohl jede andere geeignete Mahlmethode angewendet werden kann. Das erhaltene  
45 Pulver kann dann in den jeweils üblichen Mengen den verschiedensten bekannten Salbengrundlagen zugesetzt werden, wie beispielsweise Petrolatum. Vergleicht man die Menge an Zinkoxid und die Menge an erfindungsgemäß verwendetem amorphem Pulver, die zur Erzielung der gleichen antimikrobiellen Wirkung in einer Salbe erforderlich ist, dann ergibt sich, daß weniger amorphes Pulver benötigt wird. Zur antimikrobiellen Behandlung eines entsprechenden Subjektes bringt man die Salbe einfach topisch auf die jeweils zu schützende  
50 Fläche auf.

55 Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

60

Herstellungsbeispiele:Beispiel 1:

Zur Herstellung einer wässrigen Zinkaminmethylsiliconatlösung werden 20,0 g Methyltrimethoxysilan zu einer Suspension von 8,14 g Zinkoxidpulver in 50 g 28 %igem wässrigem Ammoniak in einem etwa 100 ml fassenden Kolben gegeben, der mit einer Polyäthylenkappe verschlossen ist, damit er den während der Reaktion herrschenden geringen Druck aushält. Zur Abfuhr der durch die Hydrolyse auftretenden Wärmetönung schüttelt man den Kolben während der Reaktion und des Auflörens des Silans unter einem Strom aus kaltem Wasser. Sodann wird die Lösung noch solange getaumelt, bis das Zinkoxidpulver verbraucht ist. Hierbei läßt sich keinerlei Gelierung feststellen. Das Zinkoxidpulver ist innerhalb von 2 h weitgehend verbraucht, wobei der endgültige Verbrauch des gesamten Zinkoxidpulvers jedoch etwa 2 Tage dauert.

Bei diesem Verfahren erhält man eine unbegrenzt stabile Lösung mit einem Verhältnis von Silicium zu Zink von 2,2 und einem Verhältnis von Stickstoff zu Zink von 8,2.

Eine Probe dieser Lösung wird auf ein Mikroskopiergläschen gegeben und zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile an der Luft getrocknet. Der erhaltene Rückstand stellt ein amorphes glasartiges Material dar. Eine entsprechende mikroskopische Untersuchung zeigt, daß dieses Material amorph ist, und eine Röntgenbeugungsanalyse zeigt keinerlei Anzeichen für eine kristalline Struktur. Das amorphe Material ist unlöslich in Wasser, Alkohol und sonstigen üblichen Lösungsmitteln, löst sich jedoch langsam in 24 %igem wässrigem Ammoniak, mit dem es unter erneuter Bildung der ionischen Zinkaminmethylsiliconatlösung reagiert.

In der oben beschriebenen Weise stellt man auch Siliconatlösungen mit einem höheren Verhältnis von Silicium zu Zink (2,5 bis 3,0) her, indem man die ammoniakalische Zinkoxidsuspension mit entsprechenden größeren Mengen an Silan versetzt. In solchen Lösungen löst sich das Zinkoxid rascher als in Lösungen mit niedrigerem Verhältnis von Silicium zu Zink. Die Lösungen mit einem Verhältnis von Silicium zu Zink von 2,5 und 3,0 werden in weniger als einem Tag klar und sind ebenfalls unbegrenzt stabil.

Nach dem oben beschriebenen allgemeinen Verfahren stellt man auch eine Zinkaminmethylsiliconatlösung her, deren Verhältnis von Silicium zu Zink bei 3,5 liegt. Diese Lösung wird innerhalb von 28 Tagen stärker viskos, bläulich und opaleszent. Die Lösung geliert innerhalb von 30 bis 32 Tagen. Eine entsprechende Lösung, bei der das Verhältnis von Silicium zu Zink 4,0 beträgt, geliert innerhalb von 18 h und wird nach längerem Stehen weiß und steif.

Bei weiteren Versuchen erniedrigt man das Verhältnis von Stickstoff zu Zink in Lösungen, bei welchem das Verhältnis von Silicium zu Zink 3,0 und 2,5 beträgt, indem man weniger 28 %iges wässriges Ammoniak verwendet und dies mit Wasser kompensiert. Auf diese Weise werden Lösungen mit einem Verhältnis von Stickstoff zu Ammoniak von etwa 6,6 und etwa 5 hergestellt, wobei bei einem derartigen Verhältnis jedoch das Zinkoxid langsamer in Lösung geht.

Das obige Beispiel zeigt, daß sich stabile wässrige Metallaminsiliconatlösungen mit einem verschiedenen Verhältnis von Stickstoff zu Silicium zu Metall herstellen lassen. Ammoniak, Zinkoxid und Methyltrimethoxysilan sind demnach brauchbare Materialien. Weiter ist ersichtlich, daß die Entfernung der flüchtigen Bestandteile aus solchen Lösungen zu amorphen Feststoffen führt. Diese amorphen Feststoffe sind hochmolekulare unlösliche vernetzte copolymere Materialien, die sich nur dann wieder auflösen lassen, wenn man den ursprünglichen Ammoniakgehalt wieder herstellt.

Beispiel 2:

Zur Herstellung eines verhältnismäßig großen Laboransatzes an wässrigem Zinkaminmethylsiliconat werden 327 g (2,40 Mol) Methyltrimethoxysilan unter Rühren bei 15 bis 20 °C zu einem in einem etwa 2 l fassenden Kolben befindlichen Gemisch aus 600 g 28 %igem wässrigem Ammoniak (9,9 Mol NH<sub>3</sub> in 24,0 Mol H<sub>2</sub>O) und 97,6 g (1,20 Mol) Zinkoxidpulver gegeben. Das Silan wird während einer Zeitdauer von 45 min zugesetzt. Der Kolben wird dann 5 Tage lang gerollt, wobei eine klare Lösung erhalten wird. Die erhaltene Lösung hat einen Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen von 25,2 % unter Einschluß von 9,5 % ZnO und 15,7 % CH<sub>3</sub>SiO<sub>3/2</sub>; daraus ergibt sich ein Verhältnis von Silicium zu Zink von etwa 2,0 und ein Verhältnis von Stickstoff zu Zink von etwa 8,25.

Beispiel 3:

Zur Herstellung einer klaren wässrigen Silberaminsiliconatlösung werden 3,0 g Methyltrimethoxysilan zu einem Gemisch aus 2,35 g Silberoxidpulver und 50 g 28 %igem wässrigem Ammoniak zugegeben. Anschließend läßt man 2 Wochen in einer Glasampulle entweder unter Licht oder in einem dunklen Raum stehen, wobei an den Wänden der Ampulle ein Silberspiegel erhalten wird. Sodann entnimmt man aus der Ampulle eine Probe und verdünnt diese mit 4 Teilen Wasser. Die erhaltene verdünnte Probe bleibt klar und farblos und bildet innerhalb eines Monats keine spiegelartige Abscheidung. Ein Teil dieser Probe wird auf eine Glasoberfläche aufgebracht und an der Luft getrocknet, die erhaltenen konzentrierten Feststoffe sind glasartig, brüchig und werden mit der Zeit dunkel. Silberoxid eignet sich demnach als erfindungsgemäß verwendbares Metalloxid.

Beispiel 4:

Zur Herstellung gemischter Silber-Zinkaminsiliconatlösungen löst man verschiedene Mengen an pulverförmigem Silberoxid in ähnlichen Lösungen wie sie im ersten Absatz von Beispiel 1 beschrieben sind. Es werden verschiedene Proben hergestellt, deren Silberoxidgehalt 0,4 %, 2,8 % und 18 % der Zinksiliconatfeststoffe beträgt. Die entsprechenden luftgetrockneten Feststoffe sind brüchig und die Feststoffe mit einem Silberoxidgehalt von 18 % werden braun.

Beispiel 5:

5,4 g (0,04 Mol)  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  werden innerhalb von 5 min unter mechanischem Rühren zu einem Gemisch aus 3,2 g (0,040 Mol) Kupfer(II)-oxidpulver und 20 g 28 %igem wässrigem Ammoniak zugegeben. Um die weitgehend ungelösten Oxidteilchen fällt ein dunkles Gel aus, während das wässrige Medium blau gefärbt ist. Nach Dekantieren der blauen Lösung wird der Rückstand mit weiteren 150 g 28 %igem wässrigem Ammoniak in Anteilen über eine Zeitdauer von 5 Tagen gerührt, um allmählich lösliche Salze zu bilden und zu extrahieren. Durch anschließendes Verdampfen der flüchtigen Bestandteile und Trocknen bei 95 °C erhält man 2 g bläulich-weiße Feststoffe. Die Feststoffe werden dann in 50 g 28 %igem wässrigem Ammoniak wieder aufgelöst. Nach einer Kontaktzeit von 16 h konzentriert man ein Filtrat von einer Spur an unlöslichem Material wieder zu einem bläulich-weißen festen Pulver, das gemäß einer Analyse 29,9 % Kupfer und 21,0 % Silicium enthält. Die Analyse zeigt, daß dieses Produkt ein amorphes Kupfermethylsiliconat mit einem Verhältnis von Silicium zu Kupfer von 1,6 : 1 ist.

Man kann erkennen, daß sich Kupfer(II)-oxid erfindungsgemäß verwenden läßt, wenn auch nur mit ziemlicher Schwierigkeit.

Beispiel 6:

Zur Herstellung einer dunkelblauen homogenen und gelierungsstabilen Lösung werden unter Rühren und Kühlen 7,5 g  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  zu 5,65 g eines basischen Kupfer(II)-carbonates in 50 g 28 %igem wässrigem Ammoniak zugefügt, wobei man von der dabei erhaltenen Lösung dann eine Spur dunkler Kupferoxidteilchen abzentrifugiert oder dekantiert. Das Kupfercarbonat besteht weitgehend aus Malachit, einem Komplexsalz der Formel  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$ , mit einem Kupfergehalt von 56,3 %. Dies ergibt ein Gesamtverhältnis von Silicium zu Kupfer von 1,1. Das Silanhydrolysat reagiert mit dem Kupferhydroxid unter Bildung eines löslichen Kupfer(II)-aminmethylsiliconats mit einem Verhältnis von Silicium zu Kupfer von etwa 2,2 : 1 in einer Lösung, die auch noch Kupfer(II)-amincarbonat enthält. Durch Verdampfen dieser Lösung erhält man weitgehend amorphe weiße Feststoffe, die hellblau getönt, wasserunlöslich und wasserabweisend sind. Eine Vergleichslösung aus dem Silanhydrolysat in wässrigem Ammoniak, die kein basisches Kupfersalz enthält, härtet innerhalb von 5 min zu einem Hydrogel. Dieses Beispiel zeigt, daß basisches Kupfer(II)-carbonat ein erfindungsgemäß verwendbares Material darstellt.

Beispiel 7:

Unter Kühlen und Schütteln wird ein Gemisch aus 1,63 g Zinkoxidpulver und 13,05 g 40 %igem wässrigem Methylamin ( $\text{MeNH}_2$ ) zu 7,83 g  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  zugegeben. Der Oxidverbrauch verläuft allmählich und ist nach 4 Tage Rühren noch unvollständig, wobei jedoch eine Gelierung des Silanhydrolysates unterbunden wird. Das dabei erhaltene opake Gemisch wird zur Abtrennung des nicht umgesetzten Oxids nach 4 Tagen zentrifugiert, welches nach Waschen mit Wasser und Trocknen 0,20 g ergibt. Eine Analyse der dekantierten Lösung ergibt ein Molverhältnis von Stickstoff : Silicium : Zink von 8,4 : 2,4 : 1. Nach Trocknen dieser Lösung erhält man ein festes brüchiges glasartiges Zinkmethylsiliconat, das dem aus mit Ammoniakkomplex gebundenen Zinkmethylsiliconat gebildeten ähnlich ist. Eine höhere Konzentration an  $\text{MeNH}_2$  ergibt eine raschere Auflösung des Zinkoxids. Dieses Beispiel zeigt, daß auch  $\text{MeNH}_2$  ein erfindungsgemäß verwendbares Material ist.

Beispiel 8:

Unter Kühlen und Schütteln fügt man zu einer Mischung aus 0,81 g Zinkoxidpulver, 5,05 g Äthylendiamin und 7,83 g Wasser 3,41 g Methyltrimethoxysilan zu. Das Oxid geht allmählich in Lösung, ohne daß sich dabei ein Gel bildet; die erhaltene Mischung geht innerhalb von 4 h in eine trübe Lösung über und wird innerhalb von 12 h klar. Die erhaltene Lösung wird analysiert, wobei sich ergibt, daß das enthaltene Zinkaminmethylsiliconat ein Molverhältnis von Stickstoff : Silicium : Zink von 4,2 : 2,5 : 1,0 aufweist. Durch Verdampfen der flüchtigen Bestandteile erhält man harte glasartige Feststoffe.

Ähnliche Lösungen und Feststoffe daraus werden durch Zugabe von Äthylendiamin zu der gemäß Beispiel 2 erhaltenen Zinkaminsiliconatlösung und Entfernen des Ammoniaks durch Erhitzen am Rückfluß erhalten. Dieses Beispiel zeigt, daß das Amin der allgemeinen Formel  $\text{R-NH}_2$  Äthylendiamin oder ein Gemisch aus stickstoffhaltigen Verbindungen sein kann, wie Äthylendiamin und Ammoniak.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man, wenn man anstelle von Äthylendiamin 1,2-Propandiamin oder andere niedrigere Alkandiamine verwendet.

Beispiel 9:

Das in Beispiel 1 beschriebene Zinkaminmethylsiliconat mit einem Verhältnis von Stickstoff : Silicium : Zink von 8,2 : 2,2 : 1 wird mit einer zu Zink nahezu äquivalenten Menge an Ammoniumcarbonat versetzt, wodurch sich innerhalb weniger Minuten ein gelierendes Sol bildet.

5 Es wurde beobachtet, daß sich mit der Zugabe einer zur Carbonierung von 40 % des Zinksalzes ausreichenden Menge an Ammoniumcarbonat das Verhältnis von Silicium zu nicht carboniertem Zinksalz auf 3,6 erhöht und das Sol innerhalb von 4 Tagen geliert.

Kleinere Mengen an Ammoniumcarbonat ergeben dagegen Sole, die bei einem Verhältnis von Silicium zu Zink zwischen 2,2 und 3,5 stabil bleiben.

10 Das folgende Beispiel zeigt den nachteiligen Einfluß saurer Substanzen auf erfindungsgemäß verwendbare Siliconatlösungen.

Beispiel 10:

15 42,7 g der wässrigen ammoniakkomplexierten Zinkmethylsiliconatlösung gemäß Beispiel 2, mit einem Verhältnis von Stickstoff : Silicium : Zink von 8,2 : 2,0 : 1 werden durch Vakuumtrocknung (25 °C, 13,3 bis 20 mbar) zur Entfernung von überschüssigem Ammoniak, Methanol und etwas Wasser konzentriert, wobei 29,0 g eines viskosen Sols erhalten werden, das über Nacht zu einem festen Hydrogel härtet. Das Gel wird dann in kleine Klumpen zerbrochen und anschließend solange weiter vakuumgetrocknet, bis 14,0 g methanolfreie, harte, glasartige Feststoffe erhalten werden. Die Feststoffe enthalten gemäß einer Analyse noch immer 2,1 % Ammoniak und 22 % Wasser. Die Feststoffe werden sodann während 5 h wieder in soviel 28 %igem wässrigem Ammoniak aufgelöst, daß sich eine ammoniakalische Lösung von Zinkmethylsiliconat mit der gleichen Gewichtskonzentration wie bei der methanolhaltigen Ausgangslösung ergibt. Die methanolfreie Lösung weist ein Verhältnis von Stickstoff : Silicium : Zink von 9,45 : 2,0 : 1 auf und reagiert mit zusätzlichem Zinkoxidpulver. 21,35 g dieser Lösung lösen 1,02 g Zinkoxid innerhalb von 4 Tagen auf, wodurch sich das Verhältnis von Stickstoff : Silicium : Zink in 26,45 : 1,3 : 1 ändert. Durch weiteres Rühren dieser Lösung mit einer zusätzlichen ähnlichen Menge an Zinkoxidpulver über eine Zeitdauer von 2 Tagen erfolgt eine teilweise Auflösung des Zinkoxidpulvers. Nach Abzentrifugieren des nicht umgesetzten Zinkoxids erhält man eine an Zinkoxid angereicherte Lösung, die 14,7 % NH<sub>3</sub>, 15,62 % CH<sub>3</sub>SiO<sub>3/2</sub> und 17,3 % ZnO enthält, was einem Verhältnis von Stickstoff : Silicium : Zink von 4,1 : 1,1 : 1 entspricht.

30 Dieses Beispiel zeigt, daß ein Verhältnis von Stickstoff zu Metall möglich ist, das sich der Koordinationszahl des jeweiligen Metalles annähert, und daß auch ein Verhältnis von Silicium zu Metall von etwa 1 möglich ist, wenn man zweiwertige Metalle verwendet.

Beispiel 11:

35 Unter Anwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens wird Methyltrimethoxysilan in solchen Mengen zu mehreren Proben von 28 %igem wässrigem Ammoniak und Zinkoxidpulver zugegeben, daß sich ein Verhältnis von Silicium zu Zink von 2,2 ergibt. Hierbei zeigt sich, daß eine Erhöhung der Menge an 28 %igem wässrigem Ammoniak mit einer Steigerung der Auflösungsgeschwindigkeit von Zinkoxid verbunden ist. Klare Lösungen ergeben sich in weniger als 20 h, wenn mit solchen Mengen an wässrigem Ammoniak gearbeitet wird, daß das Verhältnis von Stickstoff : Zink 9,8 bis 13,0 beträgt. Steigert man die Menge an Ammoniak auf ein Verhältnis von Stickstoff : Zink von 16,4, dann ist die Auflösung des Zinkoxids bei 25 °C innerhalb von 2 bis 4 h beendet.

Beispiel 12:

45 Zur Herstellung einer Lösung von Zinkaminvinylsiliconat (Verhältnis von Stickstoff : Silicium : Zink von 8,2 : 2,2 : 1) wird Zinkoxid in Form einer Suspension in 28 %igem wässrigem Ammoniak mit den Silanolen, die nach Zugabe von Vinyltrimethoxysilan gebildet werden, umgesetzt. Eine kleine Probe der erhaltenen Lösung wird an der Luft getrocknet, wodurch man zu einem brüchigen harzartigen amorphen Material gelangt, das bei mikroskopischer Untersuchung ein Streifenmuster zeigt, jedoch nicht kristallin ist. Die erhaltenen Siliconatfeststoffe sind den in Beispiel 1 beschriebenen ähnlich und unlöslich.

Beispiel 13:

55 Zur Herstellung wässriger Zinkaminäthylsiliconatlösungen mit einem Verhältnis von Stickstoff : Silicium : Zink von 8,4 : 2,2 : 1 wird das in Beispiel 1 beschriebene Äthyltrimethoxysilan mit Zinkoxid umgesetzt. Die Reaktion mit Zinkoxid verläuft verhältnismäßig langsam (sie ist nach 3 Tagen nahezu beendet), jedoch rasch genug, daß es zu einer Blockkondensation des Silanhydrolysates unter Bildung eines (ÄtSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>-Gels kommt. Das erhaltene feste getrocknete Siliconat-Produkt (31 % der Lösung nach 1 h Trocknen bei 150 °C) ist farblos, brüchig, amorph und unlöslich.

60

Beispiel 14:

Zur Herstellung einer wässrigen Lösung eines Zinkaminorganosiliconates mit einem Molverhältnis von  $\text{NH}_3 : \text{MeSiO}_{3/2} : \text{PhSiO}_{3/2} : \text{ZnO}$  von 8,2 : 1,47 : 0,73 : 1,0 wird ein Gemisch aus 2 Mol  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  und 1 Mol  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  mit Zinkoxid in 28 %igem wässrigem Ammoniak umgesetzt. Durch Trocknen des erhaltenen gemischten Siliconates ergibt sich ein amorpher Feststoff (34 % der Lösung), der in Wasser oder Isopropylalkohol unlöslich ist, sich durch Reaktion mit 28 %igem wässrigem Ammoniak jedoch wieder langsam löst.

Beispiel 15:

Zur Herstellung einer Lösung von Zinkamin-3,3,3-trifluorpropylsiliconat mit einem Verhältnis von Stickstoff : Silicium : Zink von 12,3 : 2,2 : 1 wird das Silan der Formel  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  mit Zinkoxidpulver in Form einer Suspension in 28 %igem wässrigem Ammoniak bei 25 °C während 1 bis 3 h umgesetzt. Nach Trocknen der erhaltenen Lösung gelangt man zu einem festen Harz, das glasartig, brüchig (es springt unter Schrumpfung) und hydrophob ist.

Beispiel 16:

Zur Herstellung eines Zinkaminphenylsiliconates werden 19,8 g (0,100 Mol) Phenyltrimethoxysilan zu einer Suspension von 4,07 g (0,050 Mol) Zinkoxidpulver in 50 g 28 %igem wässrigem Ammoniak und 20 g n-Butanol zugegeben. Das Gemisch wird unter Kühlung zur Abfuhr der von der Hydrolyse herrührenden Wärmetönung geschüttelt, worauf man es solange taumelt, bis es völlig klar ist (etwa 8 h). Die erhaltene Siliconatsalzlösung enthält auf Feststoffbasis 4,3 % Zinkoxid und 13,7 %  $\text{PhSiO}_{3/2}$ . Die Lösung ist unbegrenzt stabil und ergibt nach Lufttrocknung ein äußerst brüchiges amorphes Harz.

Beispiel 17:

Zur Herstellung einer Lösung von Zinkaminhexylsiliconatmethylsiliconat mit einem Molverhältnis von  $\text{Hexyl-SiO}_{3/2} : \text{MeSiO}_{3/2} : \text{ZnO}$  von 0,7 : 2,2 : 1,0 wird ein Gemisch aus 0,81 g Zinkoxid, 1,41 g n-Hexyltrimethoxysilan, 3,00 g Methyltrimethoxysilan und 5,0 g 28 %igem wässrigem Ammoniak umgesetzt. Als Lösungsmittel wird dem Gemisch n-Butanol in einer Menge von 23 % zugesetzt. Durch Taumeln über Nacht ergibt sich eine klare Lösung. Das gleiche homogene Produkt erhält man auch, wenn man n-Hexyltrimethoxysilan und n-Butanol in gleichen Mengen zu 8,81 g der im ersten Absatz von Beispiel 1 beschriebenen Lösung zugibt und 6 h taumelt. Durch anschließendes langsames Verdampfen der flüchtigen Bestandteile aus diesen Lösungen erhält man glasartige Feststoffe, die amorph, brüchig und hydrophob sind und gegenüber Wasser einen hohen Kontaktwinkel aufweisen.

Beispiel 18:

Zur Herstellung einer ein quaternäres Ammoniumsalz enthaltenden Zinkaminorganosiliconatlösung mit einem Verhältnis von Stickstoff : Silicium : Zink von 16,4 : 1,63 : 1,00 werden 4,2 g des quaternären Salzes  $(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}\text{Me}_3\text{Cl}^{\ominus}$  in 3,4 g Methanol zu 10,0 g 28 %igem wässrigem Ammoniak, in dem 0,81 g Zinkoxidpulver suspensiert sind, zugegeben. Das Gemisch wird unter anfänglicher Kühlung mit Wasser geschüttelt und bildet in weniger als 0,5 h eine homogene Lösung. Die Lösung trocknet bei 25 °C zu einer viskosen Flüssigkeit und bei 115 °C (1 bis 2 h) zu einem Feststoff, der amorph, brüchig und zerfließend ist, der sich bei Umgebungsbedingungen zu einer wasserlöslichen Flüssigkeit rückbildet. Mischungen des Lösungsproduktes oder des als Ausgangsmaterial verwendeten, ein quaternäres Salz enthaltenden Organotrimethoxysilans mit größeren Molmengen der Zinkaminmethylsiliconatlösung gemäß Beispiel 2 ergeben gemischte Organosiliconatlösungen, die unter Bildung brüchiger und unlöslicher fester Copolymerer trocknen. Eine Erhöhung der Konzentration an quaternären Ammoniumsalzen führt demnach zu einem Material, das nach entsprechender Trocknung Feststoffe ergibt, die weniger hydrophob sind als das Methylsiliconat als solches.

0,81 g Zinkoxid, 9,91 g Dimethyl-n-octadecyl-[3(trimethoxysilyl)propyl]-ammoniumchlorid und 10,0 g 28 %iges wässriges Ammoniak in 100 g 2-n-Propoxyäthanol werden über Nacht gerührt und das erhaltene Reaktionsprodukt dann mit weiteren 15,0 g 2-n-Propoxyäthanol verdünnt, wodurch man eine klare homogene Lösung eines Zinkaminsiliconates mit einem Verhältnis von Silicium : Zink von 2,0 : 1,0 erhält. Nach Lufttrocknung ergibt diese Lösung einen nicht klebrigen Überzug, der fest, weich, wasserabstoßend und wasserunlöslich ist, in Toluol jedoch aufquillt.

Beispiel 19:

Methyltrimethoxysilan wird in 3 Anteilen von jeweils 0,50 g unter Köhlen über eine Zeitdauer von 1,5 h zu einer Suspension von 0,64 g Cadmiumoxidpulver in 7,67 g 28 %igem wässrigem Ammoniak zugegeben. Nach Rühren über Nacht ist eine farblose Lösung von Cadmiumaminmethylsiliconat mit einem Verhältnis von Stickstoff : Silicium : Cadmium von 16,8 : 2,2 : 1 entstanden. Durch Stehen dieser Lösung bildet sich eine

kleine Menge an Kristallen. Die von den Kristallen dekantierte Lösung ergibt nach Lufttrocknung glasartige amorphe Fragmente eines Materials, das den Zinksiliconatfeststoffen gemäß Beispiel 1 ähnlich ist. Eine ähnliche Lösung, die anstelle von Methyltrimethoxysilan jedoch 3,3,3-Trifluormethoxysilan enthält, bildet beim Stehenlassen keine Kristalle und führt nach entsprechender Trocknung zu einem amorphen Material wie gemäß Beispiel 1.

Beispiel 20:

Ein Gemisch aus 4,45 g (0,020 Mol) des Silans  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ , 0,81 g (0,01 Mol) Zinkoxidpulver und 7,00 g 28 %igem wässrigem Ammoniak wird unter Kühlen unter der Wasserleitung zur Abfuhr der von der Hydrolyse herrührenden Wärme geschüttelt und dann bis zur Homogenität (4 bis 20 h) getaumelt. In gleicher Weise wird auch eine ähnliche Lösung hergestellt, die jedoch nur die Hälfte der Menge an 28 %igem wässrigem Ammoniak enthält. Bei der zweiten Lösung geht das Zinkoxid wesentlich langsamer in Lösung (Beendigung nach etwa 4 bis 6 Tagen), wobei man als Produkt eine hochviskose klare Lösung erhält, die mit Wasser verdünnbar ist. Nach Trocknung der so hergestellten Lösungen auf Objektträgern erhält man jeweils einen klaren Film, der abspringt und zerreißt. Der jeweilige Film ist anfänglich unlöslich, löst sich dann jedoch langsam in Wasser.

Beispiel 21:

Durch Zugabe des Aminosilans  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$  zu einer Methylsiliconatlösung in einer solchen Menge, daß sich ein Verhältnis von Stickstoff : Aminosilan : Methylsilan : Zink von 8,3 : 1,0 : 2,0 : 1 ergibt, wird eine Lösung hergestellt. Das Aminosilan geht dabei direkt in Lösung. Bringt man die erhaltene Lösung auf eine Glasfläche auf und läßt sie darauf verdampfen, dann entsteht ein unlöslicher opaleszenter Film. Der Film ist wasserbenetzbar, bleibt jedoch unlöslich.

Beispiel 22:

Ein Gemisch aus 1,08 g rotem Quecksilberoxidpulver, 10,0 g 28 %igem wässrigem Ammoniak, 2,50 g Äthylenglykolmonobutyläther und 1,20 g des Silans  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$  wird 1 h geschüttelt. Das Silanhydrolysat löst sich in der wässrigen Phase. Es wird eine zweite Menge von 1,20 g des Silans zugegeben und das Rühren 6 Tage fortgesetzt, wobei der Großteil des Oxids in Lösung geht, ohne daß es zu einer Gelbildung kommt. Das nicht umgesetzte Oxid wird abzentrifugiert, gewaschen und 1 h bei 150 °C in einem Ofen getrocknet, wodurch man 0,29 g eines orangefarbenen Pulvers erhält. Das in der farblosen Lösung gelöste Oxid macht im Gegensatz dazu 0,69 g aus und liegt darin als Quecksilberaminsiliconat mit einem Verhältnis von Silicium : Quecksilber von 3,4 : 1 vor. Wird diese Lösung eingedampft und 1 h bei 150 °C getrocknet, dann erhält man farblose, hydrophobe und glasartige Feststoffe, die den im Beispiel 18 beschriebenen brüchigen Feststoffen ähnlich sind.

Anwendungsbeispiel:

Zur Herstellung einer Salbe formuliert man eine Petrolatumbasis mit 10 % der gemäß Beispiel 2 erhaltenen pulverförmigen Methylsiliconatfeststoffe, die man vorher mittels Mörser und Pistill zu einem feinen Pulver zerkleinert. Die erhaltene Salbe erweist sich bei einem 28 Tage dauernden Standardversuch CTFM (Cosmetics, Toiletries and Fragrances Manufacturers Association) gegenüber *Asperilligus niger* resistent und wesentlich besser als eine entsprechende Vergleichssalbe, die anstelle der Methylsiliconatfeststoffe lediglich 10 % Zinkoxidpulver enthält. Ein weiterer derartiger Versuch zeigt, daß eine Salbe, welche die gemäß Beispiel 2 erhaltenen Methylsiliconatfeststoffe enthält, auch gegenüber *Pseudomonas aeruginosa* resistent ist.

## PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung einer antimikrobiell wirksamen Salbe oder Creme, dadurch gekennzeichnet, daß man ein durch Umsetzung von

(a) einem Metall, Metallderivat oder einem Gemisch hievon, das sich in dem Reaktionsgemisch unter Bildung von Metallaminkationen in Gegenwart eines Amins der allgemeinen Formel  $\text{R-NH}_2$  löst,

(b) einem Amin der allgemeinen Formel  $\text{R-NH}_2$ , worin R Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen oder Aminoalkyl mit 2 bis 6 C-Atomen bedeutet oder einem Gemisch hievon, wobei die Molkonzentration an  $-\text{NH}_2$  wenigstens dem n-fachen der Molkonzentration des Metalles oder des Metallderivates entspricht und n die

Koordinationszahl des Metalles ist,

- 5 (c) einem Monoorganosilicon, das in Gegenwart der anderen Reaktanten durch Hydrolyse Monoorganosilanole oder Monoorganosiloxanole und Hydrolyseprodukte bildet, die nicht stärker sauer sind als die Silanole oder Siloxanole, wobei der Organorest dieses Monoorganosilicons bis zu etwa 50 C-Atome enthält und einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Halogenkohlenwasserstoffrest mit bis zu 6 C-Atomen, dessen Halogensubstituent jedoch nicht in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung vorliegt, einen Aminokohlenwasserstoffrest, einen Rest mit ein oder mehr Äther- oder Thioätherbrücken, einen hydroxyfunktionellen Alkylrest, einen Carbomethoxyalkylrest, einen Carbamoylalkoxyrest, einen quaternären Ammoniumalkylrest, einen quaternären Phosphoniumalkylrest bedeutet, oder einem Gemisch aus solchen
- 10 Monoorganosiliconen, wobei dieses Monoorganosilicon bzw. Monoorganosilicongemisch in einer solchen Menge vorhanden ist, daß sich ein Verhältnis von Silicon zu Metall von 1 bis 10 ergibt,
- (d) Wasser und
- 15 (e) gegebenenfalls wenigstens einem mischbaren Lösungsmittel, einem Farbstoff, einem Kolloid, einem oberflächenaktiven Mittel, einem mit Wasser verdünnbaren Polymer, einem Weichmacher, einem löslichen Metallsalz und/oder einem quaternären Ammoniumsalz
- und Entfernen der flüchtigen Bestandteile aus der so erhaltenen Metallaminsiliconatlösung gewonnenes amorphes Material mit einer an sich bekannten Salben- oder Cremegrundlage versetzt.

20