

Wässrige Korrosionsschutzformulierung auf Silanebasis

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Korrosionsschutzformulierung auf der Basis eines wässrigen Silansystems als Bindemittel, ein Verfahren zu deren

5 Herstellung sowie deren Verwendung für Beschichtungen, insbesondere zum Schutz von Metallen vor Korrosion.

Wässrige Silansysteme finden zunehmend Interesse, da sie weniger bzw. keine organischen Lösungsmittel enthalten und deshalb umweltfreundlicher sind. Darüber
10 hinaus können diese Systeme ohne Ex-Schutz eingesetzt werden. Stabile, wässrige Silansysteme sind nicht einfach durch Mischen von Silanen mit Wasser herstellbar, da viele Silane in der wässrigen Phase unlöslich sind und bei Kontakt mit Wasser hydrolysieren und kondensieren. Deshalb werden üblicherweise Silansysteme mit organischen Lösungsmitteln und definierten Mengen an Wasser im Korrosionsschutz
15 eingesetzt. Um die Eigenschaften der Silansysteme zu modifizieren bzw. den Korrosionsschutz zu verbessern, können sie mit Additiven, Pigmenten und Füllstoffen formuliert werden.

Die Herstellung von wasserlöslichen Aminopolysiloxanen wird in EP 0 590 270
20 beschrieben. Die Aminosilane werden in einer 50-%igen alkoholischen Lösung mit einer entsprechenden Menge Wasser versetzt und bei 60 °C anhydrolysiert. Diese Produkte sind anschließend in Wasser löslich. Nachteilig sind nach wie vor der hohe Gehalt an organischen Lösungsmitteln und der damit einhergehende niedrige Flammpunkt.

25 DE 103 35 178 beschreibt ebenfalls die Herstellung von wasserlöslichen Silansystemen, z. B. einer Mischung aus 3-Aminopropyltrialkoxysilan und Bis(trialkoxysilylpropyl)amin. Die Silanmischung wird mit einer definierten Wassermenge anhydrolysiert. Aber auch hier enthält die Silanmischung 25 bis
30 99,99 % Alkohol und ist damit nicht VOC-frei.

In US 5,051,129 wird die Zusammensetzung einer wässrigen Lösung beansprucht, die aus einem wasserlöslichen Aminosilan und einem Alkyltrialkoxysilan besteht. Die

Herstellung erfolgt durch Zugabe einer definierten Menge Wasser zur Silanmischung und anschließender Temperierung bei 60 °C. Die so hergestellte Silanmischung wird in einem bestimmten Verhältnis in Wasser gelöst und dient zur Hydrophobierung von Oberflächen.

5

In EP 0 716 128 werden wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzungen, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung beansprucht. Durch Mischen von wasserlöslichen Aminoalkylalkoxysilanen mit Alkyltrialkoxysilanen und/oder Dialkyldialkoxysilanen und Zugabe von Wasser bei einem definierten pH-Wert entstehen organopolysiloxanhaltige Zusammensetzungen. Der entstandene Hydrolysealkohol wird destillativ entfernt. Es werden deshalb VOC-freie wässrige polysiloxanhaltige Zusammensetzungen erhalten, die zur Hydrophobierung von Oberflächen, mineralischen Baustoffen und weiteren Anwendungen eingesetzt werden können.

15

In WO 2000/39177 wird die Anwendung von Bis-Silylaminosilanen und/oder Bis-Silylpolsulfanen in wässrigen Lösungen beschrieben. Die Silane werden mit Wasser, einem Alkohol und optional Essigsäure gemischt und mindestens 24 Stunden hydrolysiert. Anschließend erfolgt die Anwendung auf Metallen.

20

US 6,955,728 beschreibt die Anwendung von Acetoxysilanen in Kombination mit anderen Silanen in wässrigen Lösungen und die Anwendung auf Metallen. Unter anderem werden auch Bis(trialkoxysilylpropyl)amine in Kombination mit Acetoxysilanen eingesetzt. Über die Stabilität der wässrigen Lösungen wird keine Aussage gemacht bzw. es wird ein 2-komponentiges System empfohlen, das erst vor der Anwendung vereinigt wird. Die wässrigen Lösungen enthalten zumindest immer den Hydrolysealkohol.

25

In WO 2004/076717 werden Bis-Silylaminosilane in Kombination mit weiteren Silanen und einem Metallchelat in wässrigen Lösungen eingesetzt. Die Silane werden durch eine Alterung von mindestens 2 Wochen in wässrigen Konzentraten teilweise hydrolysiert. Anschließend wird ein Metallchelat zugesetzt und mit Wasser weiter verdünnt. Darüber hinaus enthalten alle wässrigen Formulierungen nach wie

30

vor den Alkohol aus der Hydrolyse. Die wässrigen Systeme werden zur Vorbehandlung von Metalloberflächen eingesetzt.

WO 2004/076718 betrifft ein Verfahren zur Beschichtung einer metallischen Oberfläche mit einer wässrigen Lösung, die ein partiell hydrolysiertes Silan wie z. B. Bis-Silylaminosilan und ein partiell hydrolysiertes Fluor-haltiges Silan enthält. Durch den Einsatz des Fluor-haltigen Silans werden die Hydrophobie und die Korrosionsbeständigkeit des Beschichtungssystems verbessert. Der Hydrolysealkohol wird nicht aus den Systemen entfernt.

US 5,206,285 beschreibt die Herstellung und Anwendung von wasserbasierenden Additionsprodukten aus einem Epoxy- und einem Aminosilan. Die wässrigen Silansysteme sind nicht lösungsmittelfrei. Sie werden zur Metallbeschichtung eingesetzt und sollen die Korrosionsbeständigkeit verbessern.

In EP 1 760 128 wird eine wässrige zweikomponentige Haftvermittlerzusammensetzung sowie deren Verwendung zum Verkleben oder Abdichten beansprucht. Eine Komponente des Haftvermittlers kann ein Bis-Silylaminosilan enthalten.

DE 10 2004 037 045 betrifft wässrige Silan-Nanokomposite, die aus Glycidylalkoxypropylalkoxysilanen und wässrigen Kieselsole in Anwesenheit eines Katalysators hergestellt werden. Die wässrigen Systeme sind praktisch lösungsmittelfrei und sind für Metallbeschichtungen geeignet. Nachteilig sind die hohen

Vernetzungstemperaturen von 200 °C.

US 6,468,336 beschreibt die Formulierung und Anwendung einer Korrosionsschutzbeschichtung für Stahl. Die wasserbasierte Formulierung enthält als Bindemittel Wasserglas und als Pigmente, Zink, Eisenschichtsilikate sowie weitere Füllstoffe. Die beschriebenen Formulierungen sollen in Schichtdicken von 15 bis 25 µm einen ausgezeichneten Korrosionsschutz erzielen.

EP 1 191 075 lehrt ein wasserbasiertes Zwei-Komponentensystem für Korrosionsschutzbeschichtungen auf Stahl. Die erste Komponente enthält Wasser, ein Aminoalkyltrialkoxysilan, eine Säure, ein Epoxysilan sowie leitfähige Pigmente. Die zweite Komponente besteht aus Zinkpulver. Die fertige Mischung soll eine

5 Verarbeitungszeit von 16 Stunden ermöglichen. Der Alkohol aus der Hydrolyse des Silans wurde nicht entfernt und das wässrige System wurde so aufgetragen, dass eine Trockenschichtdicke von 25 µm resultierte. Die beschichteten Bleche zeigten nach 7 Monaten Außenbewitterung keine Korrosion.

10 In WO 2000/46311 wird die Behandlung von Metallsubstraten mit einer Formulierung aus einem Ureidosilan, einem Multisilylsilan sowie einem Lösungsmittel beschrieben. Die Silane werden zuerst teilweise hydrolysiert und anschließend formuliert. Der Hydrolysealkohol wird nicht entfernt und die Formulierung wird ohne Pigmente eingesetzt.

15 In WO 2002/22745 wird ein lösungsmittelfreier Korrosionsschutzprimer beansprucht. Der Primer setzt sich aus einem stabilisierten Kieselsol, einem Schichtsilikat, einem kalzinierten Aluminiumschichtsilikat sowie Zinkstaub zusammen. Die Trockenschichtdicke der Beschichtung beträgt ca. 15 bis 25 µm. Die Abriebsbeständigkeit

20 und die Verarbeitungszeit wurden bestimmt.

WO 2003/022940 beschreibt ein Korrosionsschutzsystem, das aus einem wässrigen Kieselsol, optional einem organischen Harz, Zinkstaub sowie weiteren Additiven besteht. Die Systeme werden durch die Abriebsfestigkeit und die Bleistifthärte

25 charakterisiert.

WO 2006/079516 betrifft ein wässriges Binde- bzw. Beschichtungsmittel, das auf einem Aminoalkylsilan bzw. einem Formylaminopropyltrialkoxysilan sowie einem Epoxysilan beruht.

30 In EP 1 191 075 B1 beruht das Bindemittel auf einem Aminoalkylalkoxysilan und einem Epoxy-funktionellen Alkoxysilan und einer wohl definierten Herstellungsweise.

Das dort offenbarte Beschichtungsmittel wurde auf der Basis des Bindemittels unter Zusatz von Pigmenten, u. a. leitfähigen Pigmenten, und Additiven formuliert.

WO 99/14277 beschreibt eine wässrige Primerzusammensetzung, die aus einem reaktiven Harz (Dispersion), einem organofunktionellen Silan (Amino- oder Epoxysilan, keine Bis-Silylsilane) und einem Härtingsreagenz besteht. Verklebungen von Metallsubstraten, die mit diesem Primer behandelt wurden, zeigen in Kombination mit einem Epoxyharz im Scherversuch sehr gute Festigkeiten.

- 10 In WO 2008/133916 wird eine Methode zur Behandlung von Metalloberflächen beschrieben. Die Methode beinhaltet die Behandlung mit einer wässrigen Formulierung, die aus hydrolysierten/kondensierten Silanen besteht. Die eingesetzten Silane können Aminosilane sein, die Hydroxylgruppen enthalten. Die so hergestellten Beschichtungssysteme sind nicht lösungsmittelfrei. Die behandelten
- 15 Metallsubstrate wurden lackiert und zeigen im Vergleich zur Standardbehandlung eine geringere Unterwanderung am Ritz.

- US 6,929,826 beansprucht eine Methode zur Oberflächenbehandlung von Metallen. Die Methode beinhaltet die Behandlung mit einer Formulierung, die ein Epoxysilan und ein Tetraalkoxysilan enthält.
- 20

- In WO 2006/137663 wird eine Zusammensetzung beschrieben, die aus einem Aminosilan und einem Epoxysilan besteht. Darüber hinaus enthält die Formulierung eine Magnesium- und Vanadiumverbindung sowie eine Säure. Die Herstellung erfolgt
- 25 in einem Wasser/Alkohol-Gemisch. Die mit dieser Formulierung behandelten Metallsubstrate zeigen eine gute Korrosionsresistenz und eine gute Haftung zu organischen Beschichtungen. Die Systeme sind nicht lösungsmittelfrei.

- WO 2009/059798 offenbart eine Formulierung und Beschichtung eines Metalls. Die Formulierung besteht aus Tetraethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, sowie Propyltrimethoxysilan. Darüber hinaus werden weitere Komponenten wie Alkohole, Katalysatoren, Kieselsole und Additive beansprucht. Die erfindungs-
- 30

gemäßen Beschichtungen müssen zur Härtung erwärmt werden. Die Formulierung soll Metallsubstrate vor Korrosion schützen.

5 EP 0 274 428 lehrt eine Zusammensetzung, die aus einem Alkyltrialkoxysilan, einem Vinyltrialkoxysilan und/oder weiteren Silanen wie einem Epoxysilan, einem organischen Lösungsmittel sowie einem Aluminiumsol besteht.

10 WO 2009/030538 lehrt wässrige Zusammensetzungen auf der Basis von Bis-alkoxyalkylsilylaminen, die im Wesentlichen frei von organischen Lösemitteln sind und auch beim Vernetzen keinen Alkohol freisetzen. Ferner können solche Systeme auf weiteren Organosilanen, wie 3-Glycidyloxypropyltrialkoxysilanen sowie Alkylalkoxysilanen beruhen. Auch können die Systeme Füllstoffe, wie Kieselsäure, Titandioxid und Aluminiumoxid, sowie Farbpigmente enthalten. Darüber hinaus wird
15 das Verfahren zur Herstellung sowie die Anwendung – unter anderem auch als Korrosionsschutzbeschichtung – offenbart.

Silane und wässrige Silansysteme können bei entsprechender Formulierung eine Beschichtung auf vielen Substraten ausbilden. Diese Beschichtungen können keinen aktiven Korrosionsschutz, sondern nur einen passiven Korrosionsschutz ausbilden
20 sowie als Bindemittel bzw. Vernetzer in Beschichtungszusammensetzungen (Coatings) wirken. So können Bindemittel auch als Vernetzer gesehen werden. Ein aktiver Korrosionsschutz kann durch Korrosionsinhibitoren erzielt werden. Damit solche Formulierungen, insbesondere umweltfreundliche wässrige Formulierungen, hergestellt werden können, müssen das Bindemittel und die Korrosionsschutz-
25 zusätze kompatibel sein, um eine möglichst stabile und wirkungsvolle Formulierung bereitstellen und im industriellen Maßstab in einem angemessenen Zeitrahmen verarbeiten zu können.

Somit lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine weitere wässrige
30 und weitgehend VOC-freie Korrosionsschutzzusammensetzung auf Basis von so genannten Bis-Aminosilan-Cokondensaten als Bindemittel zur Verfügung zu stellen, wobei diese mit partikulären Zusätzen sowie gegebenenfalls weiteren Additiven im Wesentlichen verträglich und als solche zumindest mehrere Stunden bis Wochen bis

zur Applikation lagerstabil sind. Darüber hinaus war es ein besonderes Anliegen, dass solche Formulierungen bei Raumtemperatur gehärtet werden können sowie auf Metallsubstraten eine gute Haftung und einen Korrosionsschutz erzielen. Weiterhin wird angestrebt, dass auf dieser Grundlage erhältliche Korrosionsschutz-

- 5 beschichtungen in unterschiedlicher Schichtdicke aufgetragen werden können und nach der Härtung gut überlackierbar sind, d. h. eine gute Haftung zu Beschichtungen, insbesondere zu organischen (Lack-)Beschichtungen erzielen.

- Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß entsprechend den Merkmalen in den
10 Patentansprüchen gelöst.

- So wurde überraschend gefunden, dass man auf der Basis von praktisch vollständig hydrolysierten Cokondensaten eines epoxyalkylfunktionellen Alkoxysilans vgl. nachstehende Formel I, mit mindestens einem bis-aminoalkylfunktionellen
15 Alkoxysilan, vgl. auch nachstehende Formeln II und IIa, sowie optional weiteren organofunktionellen Alkoxysilanen bzw. Kieselzol-Systemen spezielle wässrige Bindemittel für Korrosionsschutzformulierungen mit einem definiertem pH-Wert und einem definierten Trockenrückstand herstellen kann, die weitgehend VOC-frei sind, an der Luft bei niedrigen Temperaturen, d. h. bevorzugt bei Raumtemperatur,
20 vorzugsweise bei 16 bis 26 °C, insbesondere bei 20 °C, härten und mit Zusätzen aus der Reihe partikulärer Metalle, Metalllegierungen und/oder Metallverbindungen, u. a. Metalloxide oder Metallsalze, sowie optional weiterer Additive vorteilhaft verträglich, lagerstabil und applikationsfähig sind. Darüber hinaus kann man unter Einsatz vorliegender Zusammensetzungen vorteilhaft dünne Schichten auf Metall erzeugen,
25 auf die man weitere Lackschichten aufbringen und gleichzeitig eine gute Haftung zum Primer bzw. zum Metall erzielen kann.

- Bindemittel sind in der Regel Flüssigkeiten, die Feststoffe mit einem feinen Zerteilungsgrad verkleben, ferner in einer Zubereitung vernetzend wirken können
30 und eine Haftung zum Untergrund ermöglichen. Damit eine Formulierung aus einem Bindemittel und einem partikulären Zusatzstoff hergestellt werden kann, muss das Bindemittel mit dem Zusatzstoff verträglich sein, d. h. es muss den Zusatzstoff benetzen. Dadurch kann der Zusatzstoff im Bindemittel verteilt und die positiven

Eigenschaften des Systems erhalten werden. Formulierungen aus einem Bindemittel und Zusatzstoff können beispielsweise im Korrosionsschutz eine breite Anwendung finden. Besonders vorteilhaft sind dabei wässrige Systeme, da sie im Wesentlichen keine organischen Lösungsmittel oder andere umweltgefährdende Stoffe enthalten.

- 5 Wässrige Sol-Gel-Systeme sind nicht nur umweltfreundlich, sondern auch sehr variabel und sehr vielseitig einsetzbar. Neue vorliegende Bindemittel auf Basis wässriger Sol-Gel-Systeme können nicht nur bei niedrigen Temperaturen härten, sondern sie verbessern auch die Haftung von weiteren Beschichtungen auf diesen Systemen, d. h. sie sind gut überlackierbar.

10

Das Anwendungsspektrum der vorliegenden wässrigen Bindemittel ist sehr vielseitig. Sie können als Basis für diverse Formulierungen insbesondere als Bindemittel in Kombination mit partikulären Metallen und/ oder partikulären Metallverbindungen sowie gegebenenfalls weiteren Additiven eingesetzt werden. Soll das System

15

hydrophobe Eigenschaften aufweisen, dann kann neben dem epoxyfunktionellen Alkoxysilan und den bis-aminofunktionellen Alkoxysilanen auch ein Alkyltrialkoxysilan als weitere Komponente eingesetzt werden. Sind spezielle Eigenschaften des wässrigen Bindemittelsystems oder spezielle Funktionen zur Ankopplung an ein organisches Beschichtungssystem erforderlich, dann können auch weitere

20

organofunktionelle Silane oder auch Tetraalkoxysilane neben den epoxyfunktionellen Alkoxysilanen und den bis-aminofunktionellen Alkoxysilanen eingesetzt werden. Die Verhältnisse der Silankomponenten können vorteilhaft so eingestellt werden, dass das vollständig hydrolysierte und kondensierte Produkt in der wässrigen Lösung stabil ist und trotzdem bei niedriger Temperatur auf dem Substrat bzw. als

25

Bindemittel in der Formulierung härtet. Aber nicht nur das Verhältnis, sondern auch die Reihenfolge der Dosierung hat einen wesentlichen Einfluss auf die Produkteigenschaften. Der Hydrolysealkohol wird vorteilhaft während der Herstellung des Bindemittels aus dem Reaktionssystem entfernt, sodass ein weitgehend VOC-freies wässriges Produkt bereit gestellt werden kann.

30

Auch wurde gefunden, je geringer der Anteil des epoxyfunktionellen Alkoxysilans, im Bindemittel ist und je höher der Anteil des bis-aminofunktionellen Alkoxysilans, vgl. auch Formel II, desto geringer können die Einwaagen an Silan in der wässrigen

Formulierung gewählt werden. Der Wirkstoff des Bindemittels besteht in der Regel aus vollständig hydrolysierten und zumindest partiell kondensierten bzw.

cokondensierten Silanen. Um lagerstabile Silansysteme zu erhalten, darf der

Feststoffgehalt des reinen epoxyfunktionellen Alkoxysilans im wässrigen Sol-Gel

5 System vorteilhaft bis zu 70 Gew.-% betragen, während der Feststoffgehalt des

reinen bis-aminofunktionellen Alkoxysilans nur maximal ca. 10 Gew.-% betragen

sollte, ohne fest zu werden. Der Trockenrückstand (hier auch als Feststoffgehalte

bezeichnet) der Kondensate bzw. Cokondensate im Bindemittel liegt bevorzugt im

Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 45 Gew.-% und

10 ganz besonders bevorzugt zwischen 5 und 35 Gew.-%.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Zusammensetzung umfassend

- ein Bindemittel enthaltend mindestens ein Cokondensat auf der Basis von einem

15 ω -Glycidyoxyalkylalkoxysilan der Formel I



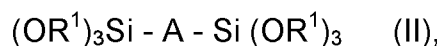
worin X für eine 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl-, 1-Glycidyloxymethyl-, 2-

20 Glycidyoxyethyl-, 3-Glycidyoxypropyl- oder 3-Glycidyoxyisobutyl-Gruppe

steht, R^1 sowie R^2 unabhängig von einander eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen, und x gleich 0 oder 1 ist,

und mindestens ein Bis(alkoxysilylalkyl)amin der allgemeinen Formel II

25



worin die Gruppen R^1 gleich oder verschieden sind und R^1 eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt und A für eine bis-

30 aminofunktionelle Gruppe der Formel IIa steht



worin i , i^* , f , f^* , g oder g^* gleich oder verschieden sind, mit i und/ oder $i^* = 1, 2, 3$ oder 4 , f und/ oder $f^* = 1$ oder 2 , g und/ oder $g^* = 0$ oder 1 , vorzugsweise mit i und i^* gleich 3 sowie g und g^* gleich 0 und R^1 steht für Methyl und/ oder Ethyl,

5

sowie optional mindestens eine weitere Siliciumverbindung aus der Reihe Tetraalkoxysilan, Alkylalkoxysilan, Mercaptoalkylalkoxysilan, Aminoalkylalkoxysilan, Carboxyalkylalkoxysilan, Ureidoalkylalkoxysilan, Thiocyanatoalkylalkoxysilan und der Kieselsole,

10

- Wasser,
- Alkohol in eine Menge von weniger als 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2,2 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung,
- mindestens einen Zusatz aus der Reihe partikulärer Metalle, Metalllegierungen und/ oder Metallverbindungen und

15

- optional mindestens ein Additiv, wobei der pH-Wert in der Zusammensetzung 1 bis 14, vorzugsweise 2 bis 13, insbesondere 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0 einschließlich aller positiven Zahlen von $\geq 2,5$ bis ≤ 12 , beträgt und

20

der Trockenrückstand des Bindemittels 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, ferner 2, 3, 4, 6, 7, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Bindemittel, beträgt.

25

Das Bindemittel für die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann man vorteilhaft herstellen, indem man zunächst Wasser in einem molaren Überschuss, bezogen auf die eingesetzten Silane gemäß der Formeln I und II sowie ggf. der zuvor genannten Siliciumverbindungen, vorlegt und unter Zusatz einer organischen oder anorganischen Säure auf einen sauren pH-Wert einstellt und optional dabei ein

30

Kieselöl zusetzt, ein ω -Glycidylalkylalkoxysilan der Formel I zudosiert und erwärmt, optional Säure nachdosiert,

und mindestens ein Bis(alkoxysilylalkyl)amin der allgemeinen Formel II sowie optional mindestens eine weitere Siliciumverbindung aus der Reihe Tetraalkoxysilan, Alkylalkoxysilan, Aminoalkylalkoxysilan, Ureidoalkylalkoxysilan, Carboxyalkylalkoxysilan und Thiocyanatoalkylalkoxysilan zudosiert

5 und reagieren lässt,
anschließend den dabei entstandenen Hydrolysealkohol unter vermindertem Druck zumindest anteilig aus dem Reaktionsgemisch entfernt,
das so erhaltene Bindemittel optional mit Wasser und/ oder einer wässrigen Säure verdünnt und anschließend filtriert,

10 wobei der Trockenrückstand des Bindemittels 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Bindemittel, beträgt.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann vorteilhaft als Einkomponenten-
15 system vorliegen und verwendet werden.

Man kann aber auch das zuvor beschriebene Bindemittel und mindestens einen der genannten Zusätze als Zweikomponentensystem verwenden, indem man die Komponenten vor der Applikation mischt und so eine entsprechende
20 Zusammensetzung erhält. Dabei kann man auch weitere Additive zusetzen.

Vorteilhaft weist eine erfindungsgemäße Zusammensetzung einen Trockenrückstand (Feststoffgehalt) von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, auf.

25
Ferner ist eine erfindungsgemäße Zusammensetzung durch einen Gehalt an partikulären Metalle und/ oder Metallverbindungen in der Zusammensetzung 1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 85 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, gekennzeichnet.

30
So sind als Zusätze in vorliegenden Zusammensetzungen bevorzugt partikuläre Metalle, Metalllegierungen und/ oder Metallverbindungen, insbesondere Metalloxide, ausgewählt aus der Reihe leitfähiger bzw. nichtleitfähiger Füllstoffe, Zinkpulver,

- Zinklamellen, Zinkstaub, Pulver sowie Lamellen aus Zinklegierungen, wie z. B. Zinkwismutlegierungen, Magnesium sowie Magnesiumlegierungen, Aluminiumpulver, Aluminiumlamellen, Pulver sowie Lamellen aus Aluminiumlegierungen, Titandioxid, rotes Eisenoxid, gelbes Eisenoxid, Kalziumcarbonat, Talk, Aluminiumsilikate,
- 5 Bariumsulfat, Kaolin, Magnesiumsilikate, kristalliner Quarz, amorpher Quarz, Kalzium-Magnesiumcarbonat, Kalziumsilikate, Aluminiumoxid, Zeolithe, Wollastonite, Zinkoxid, Zinkphosphat, Wismutvanadat, Bleichromat, Siliciumcarbid und anorganischer Farbpigmente.
- 10 Dabei weisen die partikulären Zusätze vorteilhaft eine Partikelgröße von 5 nm bis 50 µm, vorzugsweise von 10 nm bis 40 µm, besonders bevorzugt von 15 nm bis 30 µm, auf. Die Bestimmung der Partikelgröße kann z. B. mittels CAMSIZER, HORIBA LA-30, LB-550 sowie LA-950 von Retsch Technology erfolgen. So kann die Partikelgröße nass ab 1 nm und trocken ab 100 nm bestimmt werden.
- 15 Insbesondere die leitfähigen Zusätze schützen vor Korrosion, wenn sie in ausreichender Konzentration eingesetzt werden und mit dem Metallsubstrat in Kontakt sind. So können Metallsubstrate, die mit einer Beschichtung aus partikulären Metallen gegen Korrosion geschützt sind, vorteilhaft geschweißt werden.
- 20 Darüber hinaus können erfindungsgemäße Zusammensetzungen zusätzlich Additive enthalten, vorteilhaft ausgewählt aus der Reihe der Entschäumer, Verdickungsmittel, Rheologiehilfsmittel, Dispersionshilfsmittel, Antiabsetzmittel, Rostinhibitoren, Benetzungsmittel, organischen Pigmente, Polymere bzw. Polymerdispersionen sowie
- 25 der Katalysatoren für die Kondensation und Härtung. So können als Polymere beispielsweise, aber nicht ausschließlich, Acrylatdispersionen, PU-Dispersionen, Epoxyharzdispersionen, funktionalisierte Polyester, wasserlösliche Polymere, wie zum Beispiel PVA, Polyacrylsäure, - um nur einige geeignete Polymere zu nennen – eingesetzt werden. Ferner können als Additive bzw. Polymere bzw. Cobindemittel
- 30 organische Filmbildner sowie Haftvermittler auf Basis von Acrylsäureestern, Acryl-Polyester-Polyurethan-Copolymerisaten, Ethylen-Acryl-Copolymerisaten, Polyesterharze mit freien Carboxylgruppen eingesetzt werden.

So können erfindungsgemäße Zusammensetzungen durch einen Gehalt an Additiven von jeweils 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere an Verdickungsmittel von 0 bis 5 Gew.-% und/ oder an Antiabsetzmittel von 0 bis 5 Gew.-% und/ oder an Benetzungsmittel von 0 bis 3 Gew.-% und/oder an Korrosionsinhibitor von 0 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung, wobei die Summe aller in der Zusammensetzung befindlichen Bestandteile 100 Gew.-% ergeben, gekennzeichnet sein.

Typische Verdickungsmittel sind z. B. Polyacrylsäurepolymere, Celluloseether, Polyurethane, Acrylatpolymere, Hydroxyethylcellulose, die in Konzentrationen von 0,005 bis 4,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,008 bis 3,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,01 bis 2,0 Gew.-% eingesetzt werden. Beispiele für Verdickungsmittel bzw. Rheologiemodifizierer sind u. a. Coapur 6050 sowie Coapur XS 71 der Firma Coatex.

Beispiele für Antiabsetzmittel sind u. a. Laponite, Bentonite, Glycerolstearate, Polyamide, Xanthan, Polyethylenwachse, modifizierte und unmodifizierte pyrogene Kieselsäure, beispielsweise Aerosil® R 812 S oder Aerosil® R 805, die ebenfalls in Konzentrationen bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Als typische Benetzungsmittel sind z. B. BYK 348 sowie ethoxylierte Alkohole zu nennen, die in Konzentrationen bis 3 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 2,5 Gew.-% oder ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-% eingesetzt werden.

Als typische Korrosionsinhibitoren sind Molybdate, Phosphate, Chromate, Borate sowie insbesondere organische Korrosionsinhibitoren. Die organischen Korrosionsinhibitoren werden dabei in geringeren Konzentrationen eingesetzt, geeigneterweise bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 Gew.-%, insbesondere von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung, wobei die Summe aller in der Zusammensetzung befindlichen Bestandteile 100 Gew.-% ergeben.

Mögliche Katalysatoren für die Kondensation und Härtung sind z. B. TYZOR LA (DuPont), Titanacetylacetonat, Tetrakis(triethanolamin)zirkonat.

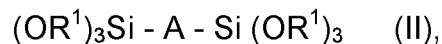
Ferner ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zunächst ein Bindemittel enthaltend mindestens ein Cokondensat auf der Basis von einem ω -Glycidyoxyalkylalkoxysilan der Formel I



worin X für eine 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyl-, 1-Glycidyloxymethyl-, 2-Glycidyoxyethyl-, 3-Glycidyoxypropyl- oder 3-Glycidyoxyisobutyl-Gruppe steht, R^1 sowie R^2 unabhängig von einander eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen, und x gleich 0 oder 1 ist,

und

mindestens einem Bis(alkoxysilylalkyl)amin der allgemeinen Formel II



worin die Gruppen R^1 gleich oder verschieden sind und R^1 eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt und A für eine bis-aminofunktionelle Gruppe der Formel IIa steht



worin i, i^* , f, f^* , g oder g^* gleich oder verschieden sind, mit i und/ oder $i^* = 1, 2, 3$ oder 4, f und/ oder $f^* = 1$ oder 2, g und/ oder $g^* = 0$ oder 1, vorzugsweise mit i und i^* gleich 3 sowie g und g^* gleich 0 und R^1 steht für Methyl und/ oder Ethyl,

sowie

- optional mindestens einer weiteren Siliciumverbindung aus der Reihe Tetraalkoxysilan, Alkylalkoxysilan, Mercaptoalkylalkoxysilan, Carboxyalkylalkoxysilan, Aminoalkylalkoxysilan, Ureidoalkylalkoxysilan, Thiocyanatoalkylalkoxysilan und der Kieselsole herstellt, indem man Wasser in einem molaren Überschuss, bezogen auf
- 5 die eingesetzten Silane gemäß der Formeln I, II sowie ggf. der zuvor genannten Siliciumverbindungen, vorlegt und unter Zusatz einer organischen oder anorganischen Säure auf einen sauren pH-Wert einstellt und optional dabei ein Kieselöl unter Rühren zusetzt,
- ein ω -Glycidylalkylalkoxysilan der Formel I zudosiert und erwärmt,
- 10 optional Säure nachdosiert,
- und mindestens ein Bis(alkoxysilylalkyl)amin der allgemeinen Formel II sowie optional mindestens eine weitere Siliciumverbindung aus der Reihe Tetraalkoxysilan, Alkylalkoxysilan, Mercaptoalkylalkoxysilan, Aminoalkylalkoxysilan, Carboxyalkylalkoxysilan, Ureidoalkylalkoxysilan und Thiocyanatoalkylalkoxysilan zudosiert und
- 15 reagieren lässt,
- anschließend den dabei entstandenen Hydrolysealkohol unter vermindertem Druck zumindest anteilig aus dem Reaktionsgemisch entfernt,
- das so erhaltene Bindemittel optional mit Wasser und/ oder einer wässrigen Säure verdünnt, anschließend filtriert
- 20 und
- in das so erhaltenen Bindemittel mindestens einen Zusatz aus der Reihe partikulärer Metalle, Metalllegierungen und/ oder Metallverbindungen dispergiert sowie optional mindestens ein Additiv einrührt.
- 25 Dabei setzt man für die Zubereitung des Bindemittels bevorzugt das ω -Glycidylalkylalkoxysilan der Formel I in einem molaren Verhältnis zum Bis(alkoxysilylalkyl)amin der allgemeinen Formel II von 0,1 zu 99,9 bis 99 zu 1, vorzugsweise von 1 zu 99 bis 95 zu 5, besonders bevorzugt bis 80 zu 20, ganz besonders bevorzugt bis 70 zu 30, ein, insbesondere setzt man das ω -Glycidylalkylalkoxysilan im Bindemittel mit 0,001 bis 42 Mol-%, bevorzugt von 0,01 und 30 Mol-%,
- 30 besonders bevorzugt von 0,1 bis 15 Mol-%, ganz besonderes bevorzugt von 0,2 und 1,5 Mol-% ein.

Insbesondere geht man beim erfindungsgemäßen Verfahren so vor, dass man Wasser in einem molaren Überschuss, bezogen auf die eingesetzten Silane gemäß der Formeln I und II sowie optional der zuvor genannten Siliciumverbindungen, geeigneterweise 2 bis 1000 Mol Wasser, vorzugsweise 5 bis 500 Mol, insbesondere 5 10 bis 100 Mol Wasser pro Mol der vorliegenden Si-gebundenen Alkoxygruppen der eingesetzten Silane, unter Schutzgas vorlegt. Bei der Umsetzung verwendet man als Schutzgas in der Regel Stickstoff oder Argon.

Weiter kann man bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine 10 organischen oder anorganischen Säure verwenden, wobei diese vorteilhaft ausgewählt ist aus der Reihe Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure. Besagte Säuren können in wässriger aber auch in konzentrierter Form eingesetzt werden. Insbesondere kann man mit einer der besagten Säuren, vorzugsweise mit Ameisensäure, den pH-Wert der 15 Reaktions- bzw. Produktmischungen, insbesondere des Bindemittels, während und/oder nach der Umsetzung auf 1 bis 6,5, vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere auf 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5 sowie 5,5 vorteilhaft einstellen.

Überraschender Weise wurde gefunden, dass man einige der erfindungsgemäß 20 eingesetzten Bindemittel auch im neutralen sowie alkalischen Bereich stabilisieren kann. So kann man beispielsweise durch Zusatz einer wässrigen Alkalilauge oder einer geeigneten Base den pH-Wert vorteilhaft neutral sowie alkalisch, insbesondere auf 7; 7,5; 8; 8,5; 9; 9,5; 10; 10,5; 11; 11,5; 12; 12,5; 13 sowie 14, einstellen, vgl. die Beispiele. Weitere Basen neben Alkalilaugen, wie wässrige NaOH oder KOH, die 25 vorteilhaft eingesetzt werden können, sind vorzugsweise N,N-Dimethyl-ethanolamin oder auch das TYZOR TEAZ [Tetrakis(triethanolamin)-Zirkonat].

Weiter setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als ω -Glycidyoxyalkylalkoxy- 30 silan der Formel I bevorzugt 3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan und/ oder 3-Glycidyoxypropyltriethoxysilan ein und dosiert dies in das vor erhaltene saure wässrige Gemisch und erwärmt das Gemisch über 0,1 bis 3 Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 bzw. 2 Stunden, unter Rühren bzw. Mischen auf eine Temperatur von 50 bis 90 °C, vorzugsweise 55 bis 70 °C, insbesondere 60 bis 65 °C.

Anschließend dosiert man zu dem erwärmten, sauren und ω -Glycidyoxyalkylalkoxysilan enthaltenden Gemisch bevorzugt das Bis(trimethoxysilylpropyl)amin und/oder Bis(triethoxysilylpropyl)amin. Zusätzlich kann man, beispielsweise gemeinsam mit dem Bis(alkoxysilylalkyl)amin, optional als weitere Siliciumverbindung ein Tetraalkoxysilan, vorzugsweise Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, ein Alkylalkoxysilan, vorzugsweise C1-C16-Alkylalkoxysilane, insbesondere Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, n-Propyltrimethoxysilan (PTMO), n-Propyltriethoxysilan (PTEO), i-Butyltrimethoxysilan (IBTMO), i-Butyltriethoxysilan (IBTEO), Octyltrimethoxysilan (OCTMO), Octyltriethoxysilan (OCTEO), Mercaptoalkylalkoxysilan, vorzugsweise 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MTMO), Mercaptopropyltrimethoxysilan (MTEO), Aminoalkylalkoxysilan, vorzugsweise 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AMMO), 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO), N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (DAMO), N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N, N'-Diaminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (TriAMO), N, N'-Diaminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan, ein Ureidoalkylalkoxysilan, vorzugsweise 3-Ureidopropyltrimethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, und/ oder ein Thiocyanatoalkylalkoxysilan, vorzugsweise 3-Thiocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Thiocyanatopropyltriethoxysilan, Carboxyalkyltrialkoxysilane, vorzugsweise 4-(Trimethoxysilyl)butansäure, 5-(Trimethoxysilyl)pentansäure, 5-(Triethoxysilyl)pentansäure, einsetzen. Dabei erfolgt das Zudosieren der zuvor genannten Silane vorteilhaft bei einem pH-Wert von 2 bis 6, vorzugsweise 3 bis 5, und unter Rühren bei 50 bis 90 °C, vorzugsweise 60 bis 65 °C. Anschließend lässt man das Gemisch vorteilhaft noch über 0,3 bis 6 Stunden, vorzugsweise 2 bis 4 Stunden reagieren, wobei man weiter Rühren kann; d. h. die eingesetzten Alkoxysilane hydrolysieren dabei im Wesentlichen vollständig hydrolysiert und kondensiert bzw. cokondensiert.

Aus dem so erhaltenen Produktgemisch kann anschließend den bei der Umsetzung entstandenen Hydrolysealkohol mit in der Regel Anteilen an Wasser unter vermindertem Druck (Vakuumdestillation) zumindest anteilig aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Das so vorliegende Bindemittel kann optional mit Wasser und/oder einer wässrigen Säure oder wässriger Base verdünnt werden, beispielsweise um den pH-Wert, den

Gehalt an Trockenrückstand und/oder die Viskosität einzustellen. Anschließend wird das Bindemittel geeigneterweise filtriert, wobei man vorzugsweise eine feinporige Filterplatte verwendet, um größere bei der Umsetzung gegebenenfalls entstandene Aggregate abzutrennen. Ein so erhältliches Bindemittel besitzt bei Raumtemperatur in der Regel ölarziger Konsistenz, ist leicht trübe bis klar und von gelblich bis farblos.

In das so erhaltenen Bindemittel kann nun mindestens einen Zusatz aus der Reihe der bereits oben offenbarten partikulären Metalle, Metalllegierungen und/ oder Metallverbindungen dispergiert sowie optional mindestens ein Additiv, wie sie ebenfalls oben dargelegt sind, einrührt werden.

Ferner wird erfindungsgemäß eine organischen oder anorganischen Säure ausgewählt aus der Reihe Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure sowie eine wässrige Base ausgewählt aus der Reihe Natronlauge, Kalilauge oder auch „TYZOR TEAZ“ [Tetrakis(triethanolamin)-Zirkonat] oder N,N-Dimethylethanolamin oder andere Basen bevorzugt eingesetzt, wobei man den pH-Wert während und/oder nach der Umsetzung im Bindemittel und/oder nach Formulierung in der Zusammensetzung auf 1 bis 14, vorzugsweise 2 bis 12, besonders bevorzugt 2,5 bis 9, ganz besonders bevorzugt 3 bis 8, insbesondere auf 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8 sowie 8,5 einstellt, wobei auch der Zusatz mindestens eines der bereits oben genannten partikulären Metalle, Metalllegierungen und/ oder Metallverbindungen zum Bindemittel zu einer Veränderung des pH-Werts führen kann, insbesondere der Zusatz von Zink, Zinkoxid, Zinklegierungen, Magnesium, Aluminium, Magnesiumlegierungen, Aluminiumlegierungen oder einem Eisenglimmer, wie Miox Micron, zu einem sauer eingestellten Bindemittel.

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung kann in entsprechenden und dem Fachmann an sich bekannten Mischern bzw. Mischaggregaten hergestellt werden.

Ferner ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzung für Beschichtungen, die bei einer Temperatur von 16 bis 26 °C an der Luft aushärten,

insbesondere vorteilhaft für Beschichtungen von Metallen sowie Metalllegierungen zum Schutz vor Korrosion.

So zeichnen sich diese speziellen, erfindungsgemäße Zusammensetzungen

- 5 besonders vorteilhaft durch eine vergleichsweise ausgezeichnete Verarbeitungsstabilität und hervorragende Anwender- sowie umweltfreundliche Eigenschaften für Korrosionsschutzanwendungen auf Metallsubstraten aus.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert,

- 10 ohne den Erfindungsgegenstand zu beschränken.

Beispiele:

Chemikalien und verwendete Abkürzungen:

Handelsname	Beschreibung	Hersteller
Dynasylan® GLYMO	3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GLYMO)	Evonik Degussa
Dynasylan® 1122	Bis(triethoxysilylpropyl)amin (Bis-AMEO)	Evonik Degussa
Dynasylan® AMEO	3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO)	Evonik Degussa
Dynasylan® PTMO	Propyltrimethoxysilan (PTMO)	Evonik Degussa
Dynasylan® MTMO	3-Mercaptopropyltrimethoxysilan	Evonik Degussa
Dynasylan® 2201 EQ	3-Ureidopropyltriethoxysilan in Methanol	Evonik Degussa
Si 264	3-Isocyanatopropyltriethoxysilan	Evonik Degussa
Dynasylan® A	Tetraethoxysilan (TEOS)	Evonik Degussa
Dynasylan® AR	lösemittelhaltiges Sol-Gel-System	Evonik Degussa
Köstrosol® 3550	Kieselsol, 35 nm	Chemische Werke Bad Köstritz
Levasil® 100S/45	Kieselsol, 100 nm	Akzo Nobel Chemicals GmbH

Handelsname	Beschreibung	Hersteller
HP 1535	Kieselsol, 30 nm	Silco International, USA
HP 5540	Kieselsol, 130 nm	Silco International, USA

Zusätze:

Zusätze	Hersteller/Lieferant
Zinkstaub 3 µm	Numinor
MIOX Micro 30	Kärntner Montanindustrie
Bayferrox Rot 130 BM	Harold-Scholz & Co. GmbH
Zinkoxid Red Seal (STD)	Numinor
Sibelco SiO ₂ M500	S.C.R.-Sibelco N.V
Aerosil® 300	Evonik Degussa

Analytische Untersuchungen:

5

pH-Wert-Bestimmung:

Der pH-Wert der Reaktionsmischungen wurde mittels eines pH-Papier bestimmt (Spezialindikator pH 2,5 – 4,5, Merck; pH-Fix 0,0 – 6,0, Machery-Nagel)

- Die Bestimmung der pH-Werte in den Bindemitteln und der daraus formulierten Zusammensetzungen erfolgte alternativ mit einem pH-Meter, Metrohm 826 pH mobile. Die Formulierungen wurden vor der Messung 1 : 1 mit Wasser verdünnt.

10

Bestimmung des Trockenrückstands (Feststoffgehalt):

Der Feststoffgehalt (auch als Trockenrückstand bezeichnet) der wässrigen

- 15 Silansysteme wurde wie folgt bestimmt:

1 g der Probe wurde in eine kleine Porzellanschale eingewogen und bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet.

Bestimmung des SiO₂-Gehalts:

- 20 1,0 bis 5,0 g der Probe wurden in einem 400-ml-Becherglas mit einer Kjeldahl-Tablette und 20 ml Schwefelsäure versetzt und zunächst langsam erhitzt. Dabei

wurde das Becherglas mit einem Uhrglas abgedeckt. Die Temperatur wurde erhöht, bis die Schwefelsäure stark rauchte und alle organischen Bestandteile zerstört waren und die Lösung klar und hell blieb. Die kalte Aufschlusslösung wurde mit dest. Wasser auf ca. 200 ml verdünnt und kurz aufgekocht (Wasser am Rande des Becherglases unter die Säure fließen lassen). Der Rückstand wurde durch einen Weißbandfilter filtriert und mit heißem Wasser gewaschen bis das Waschwasser einen pH-Wert von > 4 anzeigte (pH-Papier). Der Filter wurde in einem Platintiegel getrocknet, verascht und 1 Stunde bei 800 °C im Muffelofen geglüht. Der Rückstand wurde nach dem Wiegen mit Flusssäure abgeraucht, der Tiegel mittels eines Gebläsebrenners geglüht und gegebenenfalls nochmals bei 800 °C geglüht und nach dem Abkühlen gewogen. Die Differenz beider Wägungen entsprach dem Gehalt an SiO₂.

Auswertung: $D \times 100/E = \text{Gew.-% SiO}_2$

D = Gewichts Differenz vor und nach dem Abfluorieren in mg

100 = Umrechnung auf %

E = Einwaage in mg

Bestimmung des freien Methanol- und Ethanolgehalts:

Die Alkohol-Bestimmung wurde mittels GC durchgeführt.

20 Säule: RTX 200 (60 m)

Temperaturprogramm: 90-10-25-240-0

Detektor: FID

Injektionsmenge: 1,0 µl

Innerer Standard: 2-Butanol

25

Beispiel 1

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1328,26 g Wasser und 1 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 90,0 g 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GLYMO) zudosiert (pH nach der Zugabe bestimmt = 3,4) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 27,0 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 210,0 g Dynasylan® 1122 zudosiert. Bei einem

pH-Wert von 4,94 wurde 3 Stunden bei 65 °C nachgerührt. Schließlich wurden bei ca. 130 mbar 362,93 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem gelartigen Ansatz wurden 400,0 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des

5 Rückstandes betrug 1681,4 g.

Es wurde eine klare, gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 5,6 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 11,82 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: n. b.

10 Freies Methanol: 0,6 Gew.-%

Freies Ethanol: 1,5 Gew.-%

Beispiel 2

15 In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1336,0 g Wasser und 2 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 150,0 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 3,0) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 19,0 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 150,0 g Dynasylan®

20 1122 zudosiert. Es wurden 2,94 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) nachdosiert. Bei einem pH-Wert von 3,82 wurde 3 Stunden bei 65 °C nachgerührt und nochmals 1,29 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) nachdosiert. Schließlich wurden bei einem pH von 3,8 und ca. 170 mbar 318,0 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 27,67 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1312,33 g.

25 Es wurde eine klare, gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,3 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 14,9 Gew.-%

30 SiO₂-Gehalt: 5,9 Gew.-%

Freies Methanol: 1,1 Gew.-%

Freies Ethanol: 1,1 Gew.-%

Beispiel 3

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1338,3 g Wasser und 2 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) vorgelegt. Es wurden 180,0 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 2,5) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 16,7 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 120,0 g Bis-AMEO zudosiert. Es wurden 1,5 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) nachdosiert. Bei einem pH-Wert von 3,8 bis 4,0 wurde 3 Stunden bei 65 °C nachgerührt. Schließlich wurden bei ca. 200 mbar 342,12 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 74,79 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1280,21 g.

Es wurde eine klare, gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 5,0 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 15,7 Gew.-%

SiO_2 -Gehalt: 5,7 Gew.-%

Freies Methanol: 0,7 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,5 Gew.-%

Beispiel 4

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1329,2 g Wasser und 2 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) vorgelegt. Es wurden 120,0g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 2,5) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 25,9 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 180,0 g Bis-AMEO zudosiert. Bei einem pH-Wert von 4,0 wurde 3 Stunden bei 65 °C nachgerührt. Schließlich wurden bei ca. 200 mbar 344,57g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 20,18 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1304,82 g.

Es wurde eine klare, gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,4 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 15,0 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 6,1 Gew.-%

5 Freies Methanol: 0,7 Gew.-%

Freies Ethanol: 1,1 Gew.-%

Beispiel 5

10 In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1319,6 g Wasser und 2 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 60,0 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 2,5) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 34,5 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 240,0 g Bis-AMEO
15 zudosiert. Bei einem pH-Wert von 3,8 bis 4,0 wurde 3 Stunden bei 65 °C nachgerührt. Schließlich wurden bei ca. 200 mbar 356,64g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 95,71 g Wasser zugefügt, um den theoretischen Feststoffgehalt von 15 % zu erreichen. Jedoch war die Viskosität so hoch, dass zusätzlich mit 272,2 g Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 10 %
20 verdünnt wurde. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1472,29 g. Es wurde eine klare, gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,4 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 10,4 Gew.-%

25 SiO₂-Gehalt: 4,3 Gew.-%

Freies Methanol: 0,2 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,6 Gew.-%

Beispiel 6

30

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1346,3 g Wasser und 2 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 210,0 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 2,5) und

auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 11,73 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 90,0 g Bis-AMEO zudosiert. Bei einem pH-Wert von 4,0 wurde 3 Stunden bei 65 °C nachgerührt.

Schließlich wurden bei ca. 180 mbar 335,16 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ

5 entfernt. Dem Ansatz wurden 72,14 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1299,86 g.

Es wurde eine klare, gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,2 erhalten.

Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

10 Trockenrückstand: 15,6 Gew.-%

SiO_2 -Gehalt: 5,8 Gew.-%

Freies Methanol: 1,1 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,5 Gew.-%

15 **Beispiel 7**

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1347,9 g Wasser und 2 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 240,0 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 2,5) und

20 auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 7,1 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 60 g Bis-AMEO zudosiert. Bei einem pH-Wert von 4,0 bis 4,5 wurde 3 Stunden bei 65 °C nachgerührt. Es wurden zwischenzeitlich 3,0 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%)

nachdosiert, um pH 3,5 zu erreichen. Schließlich wurden bei ca. 180 mbar 295,81 g

25 Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 50,62 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1333,38 g.

Es wurde eine klare, gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 5,2 erhalten.

Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

30 Trockenrückstand: 16,2 Gew.-%

SiO_2 -Gehalt: 5,6 Gew.-%

Freies Methanol: 1,4 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,4 Gew.-%

Beispiel 8

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1353,2 g Wasser und 2 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) vorgelegt. Es wurden 270 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 2,5) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 2,6 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 30,0 g Dynasylan® 1122 zudosiert. Bei einem pH-Wert von 4,3 wurde 3 Stunden bei 65 °C nachgerührt. Es wurden zwischenzeitlich 1,1 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) nachdosiert, um pH 4,0 zu erreichen. Schließlich wurden bei ca. 180 mbar 289,82g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 43,64 g Wasser und nochmals 0,5 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1355,06g.

Es wurde eine klare, gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,8 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 16,2 Gew.-%
SiO₂-Gehalt: 5,3 Gew.-%
Freies Methanol: 1,7 Gew.-%
Freies Ethanol: 0,2 Gew.-%

Beispiel 9

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1524,8 g Wasser und 2 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) vorgelegt. Es wurden 180,0 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 2,0) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 15,0 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 105,0 g Dynasylan® 1122 zudosiert. Bei einem pH-Wert von 4,0 wurden 15,0 g n-Propyltrimethoxysilan (PTMO) zugegeben und danach 3 Stunden bei 65 °C nachgerührt. Schließlich wurden bei ca. 130 mbar 585,35 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 4,83 g Wasser und nochmals 0,90 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$

Gew.-%) zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1235,30 g. Es wurde eine klare, gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,5 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

5 Trockenrückstand: 16,8 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 6,3 Gew.-%

Freies Methanol: 0,3 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,1 Gew.-%

10 **Beispiel 10**

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1220,0 g Wasser und 2 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 165,10g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 2,5) und
15 auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 15,0 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 105,0 g Bis-AMEO zudosiert. Bei einem pH-Wert von 4,0 wurden 30,0 g PTMO zugegeben und danach 3 Stunden bei 65 °C nachgerührt. Schließlich wurden bei ca. 130 mbar 323,13 g
20 Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 158,76 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1196,54 g. Es wurde eine klare, gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,5 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 15,2 Gew.-%

25 SiO₂-Gehalt: 6,0 Gew.-%

Freies Methanol: 1,4 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,7 Gew.-%

Beispiel 11

30

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1193,8 g Wasser und 2 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 152,6 g Levasil 100S/45 und anschließend 210 g GLYMO

- zudosiert (pH nach der Zugabe = 3,8) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 11,75 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 90 g Dynasylan® 1122 zudosiert. Insgesamt mussten noch 4,93 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben werden, um pH 3,8 zu erreichen. Danach wurde noch 3 Stunden bei 65 °C weitergerührt. Schließlich wurden bei ca. 180 mbar 374,22 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 92 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über einen Lackfilter filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1279,92 g.
- Es wurde eine milchig trübe, leicht orange Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,0 erhalten.
- Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.
- Trockenrückstand: 20,3 Gew.-%
- SiO_2 -Gehalt: 9,7 Gew.-%
- Freies Methanol: 0,8 Gew.-%
- Freies Ethanol: 0,4 Gew.-%

Beispiel 12

- In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1041,7 g Wasser und 3,63 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 305,0 g Levasil® 100S/45 und anschließend 210 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 3,5) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 11,79 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 90 g Bis-AMEO zudosiert. Insgesamt mussten noch 6,67 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben werden, um pH 3,8 zu erreichen. Danach wurde noch 3 Stunden bei 65 °C weiter gerührt. Schließlich wurden bei ca. 120 mbar 320,71 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 55,38 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über einen Lackfilter filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1316,62 g.
- Es wurde eine milchig trübe Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 3,9 erhalten.
- Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 25,4 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 13,9 Gew.-%

Freies Methanol: 1,0 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,5 Gew.-%

5

Beispiel 13

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 954,9 g Wasser und 2,16 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 392 g HP 1535 und anschließend 210,8 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 3,0) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 11,79 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 90g Bis-AMEO zudosiert. Insgesamt mussten noch 2,58 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben werden, um pH 4,0 zu erreichen. Danach wurde noch 3 Stunden bei 65 °C weitergerührt. Schließlich wurden bei ca. 16 Ombar 291,96 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 12,23 g Wasser sowie 1,04 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über einen Lackfilter filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1359,80g. Es wurde eine leicht gelbe milchig trübe Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,2 erhalten.

Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 25,8 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 15,6 Gew.-%

25 Freies Methanol: 1,5 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,7 Gew.-%

Beispiel 14

30 In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 501,8 g Wasser und 1,5 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 171,6 g HP 5540 und anschließend 105,7 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 2,0) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es

wurden 5,88 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 44,45 g Dynasylan® 1122 zudosiert. Es mussten noch 0,98 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) zugegeben werden, um pH 3,8 zu erreichen. Danach wurde noch 3 Stunden bei 65 °C weiter gerührt. Schließlich wurden bei ca. 120 mbar 159,4 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 24,57 g Wasser sowie 0,92 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über einen Lackfilter filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 661,44 g. Es wurde eine milchig trübe Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,0 erhalten.

Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 25,8 Gew.-%

SiO_2 -Gehalt: 15,5 Gew.-%

Freies Methanol: 1,1 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,5 Gew.-%

Beispiel 15

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1150,7 g Wasser und 2,0 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) vorgelegt. Es wurden 196 g HP 1535 und anschließend 210 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 2,5) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 11,73 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 90g Bis-AMEO zudosiert. Es mussten noch 2,6 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) zugegeben werden, um pH 4,0 zu erreichen. Danach wurde noch 3 Stunden bei 65 °C weitergerührt. Schließlich wurden bei ca. 230 mbar 321,52 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 42,85 g Wasser sowie 1,0 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85 \text{ Gew.-%}$) zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über einen Lackfilter filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1329,12 g.

Es wurde eine milchig trübe Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,3 erhalten.

Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 20,7 Gew.-%

SiO_2 -Gehalt: 10,7 Gew.-%

Freies Methanol: 1,1 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,6 Gew.-%

Beispiel 16

5

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 758,8 g Wasser und 2,13 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$ Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 588 g HP 1535 und anschließend 210 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 2,5) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 11,73 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$ Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 90 g Dynasylan® 1122 zudosiert. Danach wurde noch 3 Stunden bei 65 °C weitergerührt. Schließlich wurden bei ca. 300 mbar 306,17g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 25,15 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über einen Lackfilter filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1346,94 g. Es wurde eine milchig trübe Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,2 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

10

15

Trockenrückstand: 30,8 Gew.-%

SiO_2 -Gehalt: 20,5 Gew.-%

20

Freies Methanol: 1,3 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,6 Gew.-%

Beispiel 17

25

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 831,9 g Wasser und 3,0 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$ Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 514,5 g HP 5540 und anschließend 210 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 2,0) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 11,74 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$ Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 90 g Dynasylan® 1122 zudosiert. Es mussten noch insgesamt 1,77 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$ Gew.-%) zugegeben werden, um pH 4,0 zu erreichen. Danach wurde noch 3 Stunden bei 65 °C weitergerührt. Schließlich wurden bei ca. 180 mbar 314,63 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem

30

Ansatz wurden 38,02 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über einen Lackfilter filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1334,02 g.

Es wurde eine milchig trübe Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,3 erhalten.

5 Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 31,0 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 20,7 Gew.-%

Freies Methanol: 1,1 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,5 Gew.-%

10

Beispiel 18

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1003,7 g Wasser und 3,0 g Ameisensäure (HCOOH = 85

15 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 343 g HP 5540 und anschließend 210 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 3,0) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 11,88 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 90 g Bis-AMEO zudosiert. Es mussten noch 2,32 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben werden, um pH 4,0 zu erreichen.

20 Danach wurde noch 3 Stunden bei 65 °C weitergerührt. Schließlich wurden bei ca. 200 mbar 311,97g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 28,71 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über einen Lackfilter filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1343,39 g. Es wurde eine milchig trübe Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,2 erhalten.

25 Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 25,9 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 15,7 Gew.-%

Freies Methanol: 1,1 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,5 Gew.-%

30

Beispiel 19

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1175,1 g Wasser und 3,0 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$ Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 171,5 g HP 5540 und anschließend 210 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 2,0) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 11,73 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$ Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 90 g Bis-AMEO zudosiert. Es mussten noch 0,91 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$ Gew.-%) zugegeben werden, um pH 4,0 zu erreichen. Danach wurde noch 3 Stunden bei 65 °C weitergerührt. Schließlich wurden bei ca. 190 mbar 336,96 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 58,03 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über einen Lackfilter filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1314,02 g. Es wurde eine trübe hell beige Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 5,0 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 21,2 Gew.-%
SiO₂-Gehalt: 10,7 Gew.-%
Freies Methanol: 0,9 Gew.-%
Freies Ethanol: 0,5 Gew.-%

20

Beispiel 20

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1336,11 g Wasser und 2,07 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$ Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 150 g GLYMO zudosiert und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 18,21 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$ Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 30 g Dynasylan® A und 120 g Dynasylan® 1122 zudosiert. Danach wurde noch 3 Stunden bei 65 °C weitergerührt. Schließlich wurden bei ca. 140 mbar 332,97 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 13,65 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1311,58 g. Es wurde eine klare gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,5 erhalten.

30

Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 14,7 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 6,1 Gew.-%

Freies Methanol: 1,3 Gew.-%

5 Freies Ethanol: 1,1 Gew.-%

Beispiel 21

10 In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1419,98 g Wasser und 2,04 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 150 g GLYMO zudosiert und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 11,80 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 60 g Dynasylan® A und 90 g Dynasylan® 1122 zudosiert. Danach wurde noch 3 Stunden bei 65 °C weitergerührt.

15 Schließlich wurden bei ca. 150 mbar 417,63 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 81,99 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1306,34 g.

Es wurde eine klare gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,5 erhalten.

20 Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 13,4 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 5,8 Gew.-%

Freies Methanol: 0,8 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,7 Gew.-%

25

Beispiel 22

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1525,36 g Wasser und 2,06 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 180 g GLYMO zudosiert und auf 65 °C erhitzt und 30 1 Stunde gerührt. Es wurden 15,00 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 15 g Si 264 und 105 g Dynasylan® 1122 und zudosiert. Danach wurde noch 3 Stunden bei 65 °C

weitergerührt. Schließlich wurden bei ca. 130 mbar 408,08 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 124,11 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1417,98 g.

- 5 Es wurde eine klare gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,5 erhalten.
Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 13,4 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 5,1 Gew.-%

Freies Methanol: 0,9 Gew.-%

- 10 Freies Ethanol: 0,5 Gew.-%

Beispiel 23

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter

- 15 Stickstoffatmosphäre 1540,21 g Wasser und 2,06 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 180 g GLYMO zudosiert und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 15,01 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 30 g Dynasylan® 2201 und 105 g Dynasylan® 1122 zudosiert. Danach wurde noch 3 Stunden bei 65 °C

- 20 weitergerührt. Schließlich wurden bei ca. 150 mbar 424,56 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 123,63 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1433,42 g.

Es wurde eine gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,5 erhalten.

- 25 Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 13,5 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 5,1 Gew.-%

Freies Methanol: 0,8 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,4 Gew.-%

Beispiel 24

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1525,28 g Wasser und 2,02 g Ameisensäure (HCOOH = 5
85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 179,91 g GLYMO zudosiert und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 15,01 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 15,84 g Dynasylan® MTMO und 105,23 g DS 1127 zudosiert. Danach wurde noch 3 Stunden bei 65 °C weitergerührt. Schließlich wurden bei ca. 200 mbar 335,83 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ
10 entfernt. Dem Ansatz wurden 52,39 g Wasser zugefügt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1491,77 g.

Es wurde eine klare farblose Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,5 erhalten.

Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

15 Trockenrückstand: 13,5 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 5,1 Gew.-%

Freies Methanol: 1,1 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,6 Gew.-%

20 **Beispiel 25**

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1525,68 g Wasser und 2,02 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 180,15 g GLYMO zudosiert und auf 65 °C erhitzt
25 und 1 Stunde gerührt. Es wurden 15,01 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 29,98 g Si 264 in Methanol (1 : 1) und 105 g Dynasylan® 1122 zudosiert. Danach wurde noch 3 Stunden bei 65 °C weitergerührt. Schließlich wurden bei ca. 130 mbar 370,58 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 67,71 g Wasser zugefügt. Der auf
30 Raumtemperatur abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1474,32 g.

Es wurde eine klare farblose Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,5 erhalten.

Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 13,6 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 5,1 Gew.-%

Freies Methanol: 1,3 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,6 Gew.-%

5

Beispiel 26

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1203,89 g Wasser und 3,00 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden anschließend 135,68 g Köstrosol 3550 zügig zugegeben und 180 g Dynasylan® GLYMO über eine Dosiervorrichtung zudosiert. Der Ansatz wurde auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Es wurden 17,7 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 120 g Dynasylan® 1122 zudosiert. Danach wurde 3 Stunden bei 65 °C weitergerührt und zusätzlich 1,11 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben. Schließlich wurde bei ca. 180 mbar 340,64 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 38,80 g VE-Wasser zugefügt. Die Auswaage des Rückstands betrug 1347,82 g. Dem Ansatz wurden erneut bei ca. 180 mbar 36,19 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt und mit 51,22 g VE-Wasser versetzt. Der abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstands betrug 1347,82 g. Es wurde eine milchig weiße Flüssigkeit mit einem pH-Wert von ca. 4,3 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

25 Trockenrückstand: 20,6 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 10,8 Gew.-%

Freies Methanol: 0,4 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,7 Gew.-%

Beispiel 27

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1067,61 g Wasser und 3,00 g Ameisensäure (HCOOH =

85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden anschließend 271,09 g Köstrosol 3550 zügig zugegeben und 180,16 g GLYMO über eine Dosiervorrichtung zudosiert. Der Ansatz wurde auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt.

Nachdem 1 Stunde bei 65 °C gerührt wurde, wurde der Ansatz mit zusätzlich 2,79 g

- 5 Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) auf pH 3,0 eingestellt und nochmal 0,5 Stunden bei 65 °C gerührt. Anschließend wurden 17,71 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben und 120,06 g Dynasylan® 1122 zudosiert. Danach wurde der Ansatz 3 Stunden bei 65 °C weitergerührt und nochmals mit 3,21 g

- 10 Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) versetzt. Schließlich wurden bei ca. 160 mbar 343,80 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt.

Dem Ansatz wurden 48,91 g VE-Wasser zugefügt.

Der abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950 Filterplatte filtriert.

Die Auswaage des Rückstands betrug 1308,51 g.

Es wurde eine milchig weiße Flüssigkeit mit einem pH-Wert von ca. 4,0 erhalten.

- 15 Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 26,0 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 15,8 Gew.-%

Freies Methanol: 1,0 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,5 Gew.-%

20

Beispiel 28

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter

Stickstoffatmosphäre 1203,54 g Wasser und 2,99 g Ameisensäure (HCOOH =

- 25 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden anschließend 135,59 g Köstrosol 3550 zügig zugegeben und 165 g GLYMO über eine Dosiervorrichtung zudosiert. Der Ansatz wurde auf 65 °C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

Trockenrückstand: 20,4 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 13,6 Gew.-%

- 30 Freies Methanol: 1,2 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,5 Gew.-%

Beispiel 29

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1203,16 g Wasser und 3,00 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} =$

5 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden anschließend 135,55 g Köstrosol 3550 zügig zugegeben und 165 g GLYMO über eine Dosiervorrichtung zudosiert. Der Ansatz wurde auf 65 °C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

Trockenrückstand: 20,5 Gew.-%

SiO_2 -Gehalt: 11,0 Gew.-%

10 Freies Methanol: 1,5 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,6 Gew.-%

Beispiel 30

15 In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1112,88 g Wasser und 1,01 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$ Gew.-%) vorgelegt. Es wurden zunächst 225,49 g Köstrosol K 1530 (pH nach der Zugabe = 3,5), dann 180 g GLYMO zudosiert, auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Anschließend wurden 18,71 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$ Gew.-%) zugegeben,

20 und über die Dosiervorrichtung wurden 120 g Bis-AMEO zudosiert. Bei einem pH-Wert von 4,0 wurde 3 Stunden bei 65 °C gerührt. Schließlich wurden bei ca. 130 mbar 321,56 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 20,23 g Wasser zugefügt. Der auf RT abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950-Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1334,77 g.

25 Es wurde eine Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,0 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 20,9 Gew.-%

SiO_2 -Gehalt: 10,5 Gew.-%

Freies Methanol: 1,2 Gew.-%

30 Freies Ethanol: 0,8 Gew.-%

Beispiel 31

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1220,56 g Wasser und 2,02 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$ Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 180 g GLYMO zudosiert und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Anschließend wurden 15,00 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$ Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 90 g Bis-AMEO zudosiert. Nach 15 Minuten wurden 30,0 g PTMO zugegeben. Bei einem pH-Wert von 4,0 wurde 3 Stunden bei 65 °C gerührt. Schließlich wurden bei ca. 130 mbar 316,39 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 18,68 g Wasser zugefügt. Der auf RT abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz T-950-Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1212,58 g.

Es wurde eine klare, gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 4,0 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 16,9 Gew.-%
 SiO_2 -Gehalt: 6,7 Gew.-%
Freies Methanol: 1,6 Gew.-%
Freies Ethanol: 0,6 Gew.-%

Beispiel 32

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1333,02 g Wasser und 1,98 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$ Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 135,69 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 3,0) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Anschließend wurden 20,09 g Ameisensäure ($\text{HCOOH} = 85$ Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden 120,01 g Bis-AMEO zudosiert. Nach 15 Minuten wurden 44,96 g PTMO zugegeben. Bei einem pH-Wert von 3,9 wurde 3 Stunden bei 65 °C gerührt. Schließlich wurden bei ca. 130 mbar 344,63 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 45,51 g Wasser zugesetzt. Der auf RT abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz K-900-Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1340,46 g.

Es wurde eine klare, gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 3,9 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 14,7 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 6,9 Gew.-%

5 Freies Methanol: 1,0 Gew.-%

Freies Ethanol: 0,6 Gew.-%

Beispiel 33

- 10 In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1324,50 g Wasser und 2,01 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 120,27 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 3,0) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Danach wurden 22,01 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden
- 15 119,75 g Bis-AMEO zudosiert. Nach 15 Minuten wurden 60,35 g PTMO zugegeben. Bei einem pH-Wert von 3,9 wurde 3 Stunden bei 65 °C gerührt. Schließlich wurden bei ca. 130 mbar 314,81 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 3,59 g Wasser zugefügt. Der auf RT abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz K-900-Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1329,04 g.
- 20 Es wurde eine klare, gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 3,9 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 14,8 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 6,0 Gew.-%

Freies Methanol: 1,4 Gew.-%

25 Freies Ethanol: 0,8 Gew.-%

Beispiel 34

- 30 In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1265,70 g Wasser und 3,05 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden zunächst 133,43 g Köstrosol 3550 (pH nach der Zugabe = 3,0), dann 134,93 g GLYMO zudosiert, auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 21,08g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und

über die Dosiervorrichtung wurden 119,97 g Bis-AMEO zudosiert. Nach 15 Minuten Rühren wurden 44,99 g PTMO zugegeben. Bei einem pH-Wert von 3,9 wurde 3 Stunden bei 65 °C gerührt. Schließlich wurden bei ca. 130 mbar 370,09 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ entfernt. Dem Ansatz wurden 32,57 g Wasser

5 zugefügt. Der auf RT abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz K-900-Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1340,09 g.

Es wurde eine milchig trübe Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 3,9 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 19,8 Gew.-%

10 SiO₂-Gehalt: 11,0 Gew.-%

Freies Methanol: 1,3 Gew.-%

Freies Ethanol: 1,1 Gew.-%

Beispiel 35

15

In einer 2-l-Rührapparatur mit Dosiervorrichtung und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1275,04 g Wasser und 1,96 g Ameisensäure (HCOOH = 85 Gew.-%) vorgelegt. Es wurden 120,23 g GLYMO zudosiert (pH nach der Zugabe = 3,0) und auf 65 °C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Es wurden 18,03 g Ameisensäure

20 (HCOOH = 85 Gew.-%) zugegeben, und über die Dosiervorrichtung wurden zunächst 30,12 g Dynasylan® A zugegeben und gerührt bis der leicht trübe Ansatz klar wurde.

Dann wurden 119,98 g Bis-AMEO zudosiert. Nach 15 Minuten wurden 30,08 g PTMO zugegeben. Bei einem pH-Wert von 3,9 wurde 3 Stunden bei 65 °C gerührt. Schließlich wurden bei ca. 130 mbar 340,64 g Alkohol/Wasser-Gemisch destillativ

25 entfernt. Der auf RT abgekühlte Rückstand wurde über eine Seitz K-900-Filterplatte filtriert. Die Auswaage des Rückstandes betrug 1259,89 g.

Es wurde eine klare, gelbliche Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 3,9 erhalten. Das Produkt ist mindestens 6 Monate lagerstabil.

Trockenrückstand: 17,4 Gew.-% (für die Durchführung der Anwendungsversuche

30 wurde das Produkt mit VE-Wasser auf 15 Gew.-% Feststoffgehalt verdünnt)

SiO₂-Gehalt: 6,2 Gew.-%

Freies Methanol: 1,2 Gew.-%

Freies Ethanol: 1,2 Gew.-%

Versuche zur Stabilität wässriger Bindemittel im alkalischen Bereich

Bindemittel aus	Feststoffgehalt (Gew.-%) nach Zugabe wässriger KOH	pH-Wert mit wässriger KOH eingestellt auf	Bewertung der Stabilität des alkalisch eingestellten Bindemittels
Beispiel 8	10	12	stabil
Beispiel 7	10	12	stabil
Beispiel 6	10	12	stabil
Beispiel 3	10	12	stabil
Beispiel 2	10	12	stabil

Der pH-Wert von Proben der sauren, wässrigen Bindemittel aus den Beispielen 2, 3, 6, 7 und 8 wurden mit einer 10 %igen wässrigen KOH-Lösung auf pH 12 eingestellt. Dabei erfolgte der Zusatz an Alkalilauge rasch. Die in der Tabelle als „stabil“ gekennzeichneten Beispiele waren mindestens 1 Woche bei dem angegebene pH-Wert stabil.

Anwendungsbeispiele

5

1. Reinigung der Stahlprüfbleche R-36 aus DC01 C290, 152x76x0,8 mm (Rocholl)

Die Stahlprüfbleche wurden mit einem organischen Lösungsmittel (Ethylacetat) gereinigt und anschließend in ein alkalisches Reinigungsbad gestellt (Zusammensetzung: 10,0 g/l S 5610 (Chemetall), pH 11,5, 60 °C, 35 sec). Nach der alkalischen Reinigung wurden die Metallsubstrate mit VE-Wasser gespült. Das überschüssige Wasser wurde mit einer Druckluftpistole von der Oberfläche abgeblasen.

15

2. Korrosionsuntersuchungen

Die Korrosionstests (auch kurz NSS genannt) wurden in einem Salzsprühnebel durchgeführt (Prüfung nach DIN 50021-SS).

Die Gitterschnitt-Tests wurden gemäß EN ISO 2409 durchgeführt.

20

3. Für die Anwendungsbeispiele verwendete Zusätze

- Zinc dust "superfine" 3 Micron (Numinor) (Zinkpulver)
- MIOX MICRO 30 (Kärntner Montanindustrie) (natürlicher Eisenglimmer)
- 5 - Bayferrox Rot 130 BM (Harald-Scholz Co. & GmbH) (org. Farbmittel mit Fe_2O_3)
- Zinc Oxide Red Seal (NUMINOR) (Zinkoxid)
- Sikron M500 (SIBELCO, Benelux) (kristalliner Silica Staub, SiO_2 -Pulver)

4. Für die vergleichenden Anwendungsbeispiele eingesetzte Bindemittel

10

Für die Anwendungsbeispiele wurden folgende Bindemittel eingesetzt:

	Bindemittel 1	nachgestellt gemäß Beispiel 3 aus WO2006/079516 (Vergleichsmittel)
15		Trockenrückstand 16,2 Gew.-%
	Bindemittel 2	Dynasylan® AR (Vergleichsmittel, lösemittelhaltig) Trockenrückstand 27,3 Gew.-%
	Bindemittel 3	aus Beispiel 6 (70 % GLYMO) Trockenrückstand 15,6 Gew.-%
20	Bindemittel 4	aus Beispiel 2 (50 % GLYMO) Trockenrückstand 14,9 Gew.-%
	Bindemittel 5	aus Beispiel 9 (60 % GLYMO) Trockenrückstand 16,8 Gew.-%
	Bindemittel 6	aus Beispiel 30
25		Trockenrückstand 20,9 Gew.-%
	Bindemittel 7	aus Beispiel 31 Trockenrückstand 15,0 Gew.-%
	Bindemittel 8	aus Beispiel 35 Trockenrückstand 17,4 Gew.-%

30

5. Zusätze und Herstellung der Zusätze B und C erfolgte im Universal-Mischgerät, Maschinen-Typ AM 501 T, von Hauschild

- 5 - Zusatz-Mischung B: 12,06 Gew.-% Zinc Oxide Red Seal, 12,08 Gew.-%
Bayferrox Rot 130 BM, 35,86 Gew.-% MIOX MICRO 30,
40,00 Gew.-% Zinc dust 3 Micron
- Zusatz-Mischung C: 43,13 Gew.-% Sikron M500, 43,13 Gew.-% Zinc dust 3
Micron, 13,74 Gew.-% MIOX MICRO 30
- Zusatz M: Sikron M500
- 10 - Zusatz D: Aerosil® 300

Die Herstellung der Zusätze B und C erfolgte im Universal-Mischgerät (Maschinen-Typ AM 501 T der Firma Hauschild). Die Zusatz-Mischungen B und C wurden jeweils 3 x 30 sec bei 3000 rpm im Universal-Mischgerät gemischt.

15

6. Die Herstellung der Zusammensetzungen für die vergleichenden Anwendungsbeispiele erfolgte im Universal-Mischgerät (Maschinen-Typ AM 501 T der Firma Hauschild)

- 20 Der betreffende Zusatz bzw. Zusatz-Mischung wurde jeweils 3 x 20 sec lang bei 3000 rpm in das betreffende Bindemittel dispergiert, siehe Tabellen 1 und 2.

Tabelle 1:

Hergestellte Zusammensetzungen für Vergleichsbeispiele (Der pH-Wert der Zusammensetzungen wurde jeweils 30 Minuten nach Zubereitung gemessen.):

25

Vergleichs- beispiele	Binde- mittel	Zusatz	Masse Binde- mittel [g]	Masse Zusatz [g]	Gewichts- verhältnis Bindemittel : Zusatz	pH- Wert
1	1	75 Gew.-% B, 25 Gew.-% M	4,0	8,0	1 : 2	7,1
2	2	75 Gew.-% B,	5,0	16,0	1 : 3,2	7,2

Vergleichs- beispiele	Binde- mittel	Zusatz	Masse Binde- mittel [g]	Masse Zusatz [g]	Gewichts- verhältnis Bindemittel : Zusatz	pH- Wert
		25 Gew.-% M				
3	1	C	4,0	8,0	1 : 2	7,2
4	2	C	4,0	16,0	1 : 4	7,1
5	1	75 Gew.-% B, 25 Gew.-% M	4,0	8,0	1 : 2	7,3

Tabelle 2:

Hergestellte Zusammensetzungen für erfindungsgemäße Anwendungsbeispiele (Der pH-Wert der Zusammensetzungen wurde jeweils 30 Minuten nach Zubereitung
5 gemessen.):

Anwendungs- beispiele	Binde- mittel	Zusatz	Masse Binde- mittel [g]	Masse Zusatz [g]	Gewichts- verhältnis Bindemittel/ Zusatz	pH- Wert
1	3	75 Gew.-% B, 25 Gew.-% M	4,0	8,0	1 : 2	7,1
2	4	C	4,0	8,0	1 : 2	7,2
3	5	75 Gew.-% B, 25 Gew.-% M	4,0	8,0	1 : 2	7,1
4	4	72,5 Gew.-% B, 22,5 Gew.-% M, 5 Gew.-% D	4,0	8,0	1 : 2	7,3
5	6	75 Gew.-% B, 25 Gew.-% M	4,0	10,0	1 : 2,5	7,1
6	7	75 Gew.-% B, 25 Gew.-% M	4,0	10,0	1 : 2,5	7,2

Anwendungs- beispiele	Binde- mittel	Zusatz	Masse Binde- mittel [g]	Masse Zusatz [g]	Gewichts- verhältnis Bindemittel/ Zusatz	pH- Wert
7	8	75 Gew.-% B, 25 Gew.-% M	4,0	10,0	1 : 2,5	7,1

7. Beschichtung der gereinigten Stahlprüfbleche

Die gemäß den Tabellen 1 und 2 hergestellten Formulierungen bzw.

- 5 Zusammensetzungen wurden mittels einer Lack-Hantel mit einer Nassschichtdicke von 80 µm auf die vorbereiteten Stahlprüfbleche, vgl. Punkt 1, aufgetragen.

Nach dem Beschichten wurden die Platten 24 Stunden bei 20 °C getrocknet und angeritzt.

10

Die Haftung der beschichteten Substrate wurde mittels Gitterschnitt-Test geprüft.

Ergebnisse „Gitterschnitt“ (EN ISO 2409) nach 24 Stunden Härtung bei 20 °C:

- | | | |
|----|-----------------------|---|
| | Vergleichsbeispiel 1: | 1 |
| 15 | Vergleichsbeispiel 2: | 1 |
| | Anwendungsbeispiel 1: | 1 |
| | Vergleichsbeispiel 3: | 0 |
| | Vergleichsbeispiel 4: | 1 |
| | Anwendungsbeispiel 2: | 1 |
| 20 | Vergleichsbeispiel 5: | 2 |
| | Anwendungsbeispiel 3: | 0 |
| | Anwendungsbeispiel 4: | 1 |

- 25 Darüber hinaus wurden die beschichteten und geritzten Substrate im Salzsprühnebel (DIN 50021-SS) auf Korrosionsbeständigkeit geprüft und beurteilt.

Ergebnisse nach 26 Stunden Salzsprühtest (vgl. auch Tabelle 3):

Vergleichsbeispiel 1:	Korrosion am Ritz und teilweise in der Fläche
Vergleichsbeispiel 2:	weitgehend korrosionsfrei
Anwendungsbeispiel 1:	weitgehend korrosionsfrei
Vergleichsbeispiel 3:	Korrosion am Ritz und in der Fläche
5 Vergleichsbeispiel 4:	Abplatzungen der Beschichtung mit Korrosion
Anwendungsbeispiel 2:	weitgehend korrosionsfrei

Ergebnisse nach 150 Stunden im Salzsprühnebel (vgl. auch Tabelle 3):

Vergleichsbeispiel 5:	Korrosion am Ritz und teilweise in der Fläche
10 Anwendungsbeispiel 3:	keine Korrosion am Ritz und der Fläche
Anwendungsbeispiel 4:	Korrosion am Ritz und teilweise in der Fläche

Die Probe aus Anwendungsbeispiel 3 wurde mit einem 2K-Epoxyharz beschichtet: Standox, EP-Grundierfüller und Standox EP-Härter. Mischungsverhältnis 2:1 (nach
 15 Vorschrift). Das Beschichtungssystem wurde mit einer Rakel (80 µm Nassschichtdicke, ~ 30 µm Trockenschichtdicke) aufgetragen und 24 Stunden bei 20 °C gehärtet. Eine Vergleichsprobe (nur gereinigtes Stahlblech) wurde ebenfalls beschichtet.

Gitterschnitt Probe 1 (Anwendungsbeispiel 3 + Epoxyharzbeschichtung): 0

20 Gitterschnitt Probe 2 (Stahlblech + Epoxyharzbeschichtung): 0

Beide Proben wurden mit 1 mm Ritzer angeritzt und im Salzsprühnebel auf Korrosion untersucht. Nach 200 h zeigte Probe 2 massive Korrosion am Ritz und Abplatzungen, während Probe 1 auch am Ritz korrosionsfrei war.

25 Die Ergebnisse aus der Anwendungsuntersuchungen sind in der nachfolgenden Tabelle 3 nochmals zusammengefasst, da die Wiedergabe entsprechender, geeigneter Abbildungen in Patentschriften leider noch nicht möglich ist.

Tabelle 3:

Zusammenstellung der Ergebnisse aus den anwendungstechnischen Untersuchungen vor und nach Salzsprühtest

Anwen- dungs- beispiel	Ver- gleichs- beispiel	Bindemittel	Vor Korrosionstest Gitterschnitt nach EN ISO 2409 ¹⁾	Korrosionstest: Neutraler Salzsprühtest nach DIN 50021-SS	
				Bewertung ²⁾	Stundenanzahl
-	1	1	1	0	26 h
-	2	2	1	+	26 h
1	-	3	1	+	26 h
-	3	1	0	--	26 h
-	4	2	1	-	26 h
2	-	4	1	+	26 h
-	5	1	2	0	150 h
3	-	5	0	++	150 h
4	-	4	1	0	150 h
5	-	6	1	+	150 h
6	-	7	4	0	250 h
7	-	8	3	0	135 h
1) Gitterschnitt nach 24 Stunden Härtung bei 20°C der beschichteten Probebleche 2) Bewertung: ++ Keine Korrosion am Ritz und in der Fläche. + Weitgehend Korrosionsfrei am Ritz sowie in der Fläche. 0 Korrosion am Ritz und teilweise in der Fläche. - Abplatzungen der Beschichtungen mit Korrosion. -- Starke Korrosion am Ritz und in der Fläche.					

5

Zusammenfassend ist festzuhalten:

Vergleichsbeispiele 1 und 2 sowie Anwendungsbeispiel 1 nach 26 Stunden im Salzsprühnebel:

- 10 Vergleichsbeispiel 1 zeigt bereits nach 26 Stunden Korrosion am Ritz und teilweise in der Fläche. Im Gegensatz dazu sind Anwendungsbeispiel 2 und Anwendungsbeispiel 1 ohne Korrosion am Ritz.

Vergleichsbeispiele 3 und 4 sowie Anwendungsbeispiel 2 nach 26 Stunden im Salzsprühnebel:

Vergleichsbeispiel 3 zeigt nach 26 Stunden im Salzsprühnebel Korrosion am Ritz und in der Fläche, während Anwendungsbeispiel 4 nur etwas Korrosion am Ritz aufweist, aber es können einige Abplatzungen beobachtet werden. Die besten Ergebnisse zeigt Anwendungsbeispiel 2. Es kann keine Korrosion am Ritz festgestellt werden.

10 Vergleichsbeispiel 5 sowie Anwendungsbeispiele 3 und 4 nach 150 Stunden im Salzsprühnebel:

Vergleichsbeispiel 5 und Anwendungsbeispiel 4 zeigen nach 150 Stunden im Salzsprühnebel Korrosion am Ritz, während Anwendungsbeispiel 3 nach 150 Stunden am Ritz vollkommen korrosionsfrei ist.

15 Anwendungsbeispiel 5 zeigt nach 28, 90 und 150 Stunden keine Korrosion am Ritz. Jedoch ist in der Fläche eine leichte Verfärbung zu beobachten.

Anwendungsbeispiel 6 zeigt nach 17 Stunden keine Korrosion am Ritz, nach 150 Stunden teilweise Korrosion am Ritz und nach 250 Stunden fast durchgehend Korrosion am Ritz. Die Fläche ist aber korrosionsfrei.

20

Anwendungsbeispiel 7 zeigt nach 19 Stunden im Salzsprühnebel keine Korrosion am Ritz. Jedoch kann nach 135 Stunden eine durchgehende Korrosion am Ritz festgestellt werden.

Patentansprüche:

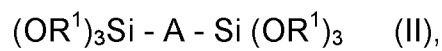
1. Zusammensetzung umfassend

- ein Bindemittel enthaltend mindestens ein Cokondensat auf der Basis von
einem ω -Glycidyoxyalkylalkoxysilan der Formel I

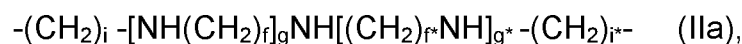


worin X für eine 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyl-, 1-Glycidyloxymethyl-, 2-Glycidyoxyethyl-, 3-Glycidyoxypropyl- oder 3-Glycidyoxyisobutyl-Gruppe steht, R^1 sowie R^2 unabhängig von einander eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen, und x gleich 0 oder 1 ist,

und mindestens einem Bis(alkoxysilylalkyl)amin der allgemeinen Formel II



worin die Gruppen R^1 gleich oder verschieden sind und R^1 eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt und A für eine bis-aminofunktionelle Gruppe der Formel IIa steht



worin i, i^* , f, f^* , g oder g^* gleich oder verschieden sind, mit i und/ oder i^* = 1, 2, 3 oder 4, f und/ oder f^* = 1 oder 2, g und/ oder g^* = 0 oder 1,

sowie optional mindestens einer weiteren Siliciumverbindung aus der Reihe Tetraalkoxysilan, Alkylalkoxysilan, Mercaptoalkylalkoxysilan, Carboxyalkylalkoxysilan, Aminoalkylalkoxysilan, Ureidoalkylalkoxysilan, Thio-cyanatoalkylalkoxysilan und der Kieselsole,

- Wasser,

- Alkohol in eine Menge von weniger als 3 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung,
- mindestens einen Zusatz aus der Reihe partikulärer Metalle, Metalllegierungen und/ oder Metallverbindungen und
- 5 - optional mindestens ein Additiv,

wobei der pH-Wert in der Zusammensetzung 1 bis 14 beträgt und der Trockenrückstand des Bindemittels 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Bindemittel, beträgt.

- 10 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei man zur Herstellung des Bindemittels Wasser in einem molaren Überschuss, bezogen auf die eingesetzten Silane gemäß der Formeln I, II sowie ggf. der zuvor genannten Siliciumverbindungen, vorlegt und unter Zusatz einer organischen oder anorganischen Säure auf
- 15 einen sauren pH-Wert einstellt und optional dabei ein Kieselsol zusetzt, ein ω -Glycidyoxyalkylalkoxysilan der Formel I zudosiert und erwärmt, optional Säure nachdosiert
- und mindestens ein Bis(alkoxysilylalkyl)amin der allgemeinen Formel II sowie optional mindestens eine weitere Siliciumverbindung aus der Reihe Tetra-
- 20 alkoxysilan, Alkylalkoxysilan, Mercaptoalkylalkoxysilan, Carboxyalkylalkoxysilan, Aminoalkylalkoxysilan, Ureidoalkylalkoxysilan und Thiocyanatoalkylalkoxysilan zudosiert und reagieren lässt,
- anschließend den dabei entstandenen Hydrolysealkohol unter vermindertem Druck zumindest anteilig aus dem Reaktionsgemisch entfernt,
- 25 das so erhaltene Bindemittel optional mit Wasser und/ oder einer wässrigen Säure verdünnt und anschließend filtriert,
- wobei der Trockenrückstand des Bindemittels 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Bindemittel, beträgt.
- 30
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch

einen Trockenrückstand (Feststoffgehalt) von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

- 5 4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass Gehalt der partikulären Metalle, Metalllegierungen und/ oder
Metallverbindungen in der Zusammensetzung 1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise
3 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 85 Gew.-%, ganz besonders
10 bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, beträgt.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Zusatz partikulärer Metalle, Metalllegierungen und/oder Metall-
15 verbindungen, insbesondere Metalloxide, ausgewählt ist aus der Reihe
leitfähiger bzw. nichtleitfähiger Füllstoffe, Zinkpulver, Zinklamellen, Zinkstaub,
Pulver oder Lamellen oder Staub aus Zinklegierungen, Zinkwismutlegierungen,
Aluminiumpulver, Aluminiumlamellen, Pulver oder Lamellen oder Staub aus
Aluminiumlegierungen, Magnesiumpulver, Magnesiumlamellen, Pulver oder
20 Lamellen aus Magnesiumlegierungen, Titandioxid, rotes Eisenoxid, gelbes
Eisenoxid, Kalziumcarbonat, Talk, Aluminiumsilikate, Bariumsulfat, Kaolin,
Magnesiumsilikate, kristalliner Quarz, amorpher Quarz, Kalzium-
Magnesiumcarbonat, Kalziumsilikate, Aluminiumoxid, Zeolithe, Wollastonite,
Zinkoxid, Zinkphosphat, Wismutvanadat, Bleichromat, Siliciumcarbid und
25 anorganischer Farbpigmente.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Additive aus der Reihe der Entschäumer, Verdickungsmittel,
30 Rheologiehilfsmittel, Dispersionshilfsmittel, Antiabsetzmittel, Rostinhibitoren,
Benetzungsmittel, organischen Pigmente, Polymere bzw. Polymerdispersionen
sowie der Katalysatoren für die Kondensation und Härtung ausgewählt sind.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
gekennzeichnet durch
einen Gehalt an Additiven insbesondere an Verdickungsmittel von 0 bis
5 Gew.-% und/ oder an Antiabsetzmittel von 0 bis 5 Gew.-% und/ oder an
Benetzungsmittel von 0 bis 3 Gew.-% an Korrosionsinhibitor von 0 bis 1 Gew.-%,
jeweils bezogen auf die Zusammensetzung, wobei die Summe aller in der
Zusammensetzung befindlichen Bestandteile 100 Gew.-% ergeben.

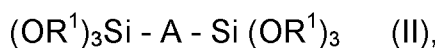
8. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche
1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass man zunächst ein Bindemittel enthaltend mindestens ein Cokondensat auf
der Basis von einem ω -Glycidylalkoxyalkoxysilan der Formel I



worin X für eine 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyl-, 1-Glycidylloxymethyl-, 2-Glycidylloxyethyl-, 3-Glycidylloxypropyl- oder 3-Glycidylloxyisobutyl-Gruppe steht, R^1 sowie R^2 unabhängig von einander eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen, und x gleich 0 oder 1 ist,

und

mindestens einem Bis(alkoxysilylalkyl)amin der allgemeinen Formel II



worin die Gruppen R^1 gleich oder verschieden sind und R^1 eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt und A für eine bis-aminofunktionelle Gruppe der Formel IIa steht



worin i, i*, f, f*, g oder g* gleich oder verschieden sind, mit i und/ oder i* = 1, 2, 3 oder 4, f und/ oder f* = 1 oder 2, g und/ oder g* = 0 oder 1,

sowie

5 optional mindestens einer weiteren Siliciumverbindung aus der Reihe Tetraalkoxysilan, Alkylalkoxysilan, Mercaptoalkylalkoxysilan, Carboxyalkylalkoxysilan, Aminoalkylalkoxysilan, Ureidoalkylalkoxysilan, Thiocyanatoalkylalkoxysilan und der Kieselsole

10 herstellt, indem man

Wasser in einem molaren Überschuss, bezogen auf die eingesetzten Silane gemäß der Formeln I, II sowie ggf. der zuvor genannten Siliciumverbindungen, vorlegt und

15 unter Zusatz einer organischen oder anorganischen Säure auf einen sauren pH-Wert einstellt und optional dabei ein Kieselsol unter Rühren zusetzt, ein ω -Glycidylalkylalkoxysilan der Formel I zudosiert und erwärmt, optional Säure nachdosiert

und mindestens ein Bis(alkoxysilylalkyl)amin der allgemeinen Formel II
20 sowie optional mindestens eine weitere Siliciumverbindung aus der Reihe Tetraalkoxysilan, Alkylalkoxysilan, Mercaptoalkylalkoxysilan, Carboxyalkylalkoxysilan, Aminoalkylalkoxysilan, Ureidoalkylalkoxysilan und Isocyanatoalkylalkoxysilan, zudosiert und reagieren lässt, anschließend den dabei entstandenen Hydrolysealkohol unter vermindertem
25 Druck zumindest anteilig aus dem Reaktionsgemisch entfernt, das so erhaltene Bindemittel optional mit Wasser und/ oder einer wässrigen Säure und/oder einer wässrigen Base verdünnt bzw. den pH-Wert einstellt, anschließend filtriert

30 und
in das so erhaltenen Bindemittel mindestens einen Zusatz aus der Reihe partikulärer Metalle, Metalllegierungen und/ oder Metallverbindungen

dispergiert sowie optional mindestens ein Additiv einrührt und optional den pH-Wert in der Zusammensetzung einstellt.

9. Verfahren nach Anspruch 8,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass man das ω -Glycidylalkoxyalkylalkoxysilan der Formel I in einem molaren Verhältnis zum Bis(alkoxysilylalkyl)amin der allgemeinen Formel II von 0,1 zu 99,9 bis 99 zu 1 einsetzt, insbesondere setzt man das ω -Glycidylalkoxyalkylalkoxysilan im Bindemittel mit 0,001 bis 42 Mol-%, bevorzugt von 0,01 bis 30
10 Mol-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 15 Mol-%, ganz besonderes bevorzugt von 0,2 bis 1,5 Mol-% ein.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass man Wasser in einem molaren Überschuss, bezogen auf die eingesetzten Silane gemäß der Formeln I und II sowie optional der zuvor genannten Siliciumverbindungen, geeigneterweise 2 bis 1000 Mol Wasser, vorzugsweise 5 bis 500 Mol, insbesondere 10 bis 100 Mol Wasser pro Mol der vorliegenden Si-gebundenen Alkoxygruppen der eingesetzten Silane unter Schutzgas vorlegt,
20 wobei die Umsetzung bevorzugt unter Stickstoff oder Argon durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass die organischen oder anorganischen Säure ausgewählt ist aus der Reihe Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und die wässrige Base ausgewählt ist aus der Reihe Natronlauge, Kalilauge, N,N-Dimethylethanolamin, Tetrakis(triethanolamin)-Zirkonat und man den pH-Wert während und/oder nach der Umsetzung im Bindemittel und/oder nach Formulierung in der Zusammensetzung auf 1 bis
30 14, vorzugsweise 2 bis 12, besonders bevorzugt 2,5 bis 9, ganz besonders bevorzugt 3 bis 8, insbesondere auf 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8 sowie 8,5 einstellt, wobei auch der Zusatz des partikulären Metalls, Metalllegierung und/ oder Metallverbindung zum Bindemittel zu einer Veränderung des pH-

Werts führen kann, vorzugsweise bei Zusatz von Eisenglimmer, Zink, Zinkoxid oder einer Zinklegierung zu einem sauer eingestellten Bindemittel.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11,
5 dadurch gekennzeichnet,
man als ω -Glycidyoxyalkylalkoxysilan der Formel I 3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan und/ oder 3-Glycidyoxypropyltriethoxysilan einsetzt bzw. zudosiert und das erhaltene saure wässrige Gemisch über 0,1 bis 3 Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 2 Stunden, unter Rühren bzw. Mischen auf eine
10 Temperatur von 50 bis 90 °C, vorzugsweise 60 bis 65 °C, erwärmt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
man dem erwärmten, sauren und ω -Glycidyoxyalkylalkoxysilan enthaltenden
15 Gemisch Bis(trimethoxysilylpropyl)amin und/oder Bis(triethoxysilylpropyl)amin und optional als weitere Siliciumverbindung ein Tetraalkoxysilan, vorzugsweise Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, ein Alkylalkoxysilan, vorzugsweise C1-C16-Alkylalkoxysilane, insbesondere Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, n-Propyltrimethoxysilan (PTMO), n-Propyltriethoxysilan (PTEO), i-Butyltrimethoxysilan (IBTMO), i-Butyltriethoxysilan (IBTEO), Octyltrimethoxysilan
20 (OCTMO), Octyltriethoxysilan (OCTEO), Mercaptoalkylalkoxysilan, vorzugsweise 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MTMO), Mercaptopropyltrimethoxysilan (MTEO), Aminoalkylalkoxysilan, vorzugsweise 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AMMO), 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO), N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (DAMO), N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N, N'-Diaminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (TriAMO), N, N'-Diaminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan, ein Carboxyalkyltrialkoxysilan, ein Ureidoalkylalkoxysilan, vorzugsweise 3-Ureidopropyltrimethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, und/oder ein Thiocyanatoalkylalkoxysilan,
25 vorzugsweise 3-Thiocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Thiocyanatopropyltrimethoxysilan, bei einem pH-Wert von 2 bis 6, vorzugsweise 3 bis 5, zudosiert und unter Rühren bei 50 bis 90 °C, vorzugsweise 60 bis 65 °C, über 0,3 bis 6 Stunden, vorzugsweise 1 bis 4 Stunden, reagieren lässt, d. h. die
30

eingesetzten Alkoxysilane im Wesentlichen vollständig hydrolysiert und kondensiert bzw. cokondensiert.

- 5 14. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 8 bis 13 für Beschichtungen, die bei einer Temperatur von 16 bis 26 °C an der Luft aushärten.
15. Verwendung nach Anspruch 14 für Beschichtungen von Metallen und Metalllegierungen zum Schutz vor Korrosion.