



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 394 371 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2743/87

(51) Int.Cl.⁵ : **C08K 9/06**

(22) Anmeldetag: 16.10.1987

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1991

(45) Ausgabetag: 25. 3.1992

(56) Entgegenhaltungen:

US-PS2993809 DE-OS1645679

(73) Patentinhaber:

GREBER GERD DR.
A-2540 BAD VÖSLAU, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) NEUE KUNSTSTOFF-ADDITIVE AUF BASIS VON MODIFIZIERTEM SILICIUMDIOXID, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Migrationsechte und physiologisch unbedenkliche Kunststoff-Additive auf Basis von modifiziertem Siliciumdioxid. Durch Reaktion von feinteiligem Siliciumdioxid mit siliciumständigen Wasserstoff enthaltenden Organodichlorsilanen, insbesondere Methylchlorosilan, wurden zunächst über hydrolysestabile Siloxanbindungen H-Si-Gruppen in die SiO_2 -Partikel eingeführt.

Durch Addition der H-Si-Gruppen an C-C-Mehrfachbindungen enthaltende Verbindungen, die noch andere reaktive Gruppen (z.B. $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$, $\text{HO}-$, NH_2- , $\text{HOOC}-$, $\text{HS}-$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{N} = \text{C} = \text{O}$, 2-Oxacyclopropyl,

$-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{X}^-$ enthalten können, ist u. a. eine Vielzahl neuer Siliciumdioxid-Derivate zugänglich, so z.B. Pigmente, Flammschutzmittel, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, optische Aufheller, Hitzestabilisatoren, durch Vinylmonomere gepfropfte Füllstoffe sowie neue Reaktivfüllstoffe für die Härtung von Isocyanat-, Epoxid-, Alkyd- oder ungesättigten Polyester-Harzen bzw. für die Vulkanisation von Polysiloxanen oder Polydienen zu den entsprechenden Kautschuken.

AT 394 371 B

Die Erfindung betrifft neue Kunststoff-Additive auf Basis von modifizierten Aerosilen, die hohe Temperaturbeständigkeit, gute Verträglichkeit und Migrationsechtheit aufweisen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Additive verschiedenster Art spielen bei der Verarbeitung und Konfektionierung von Kunststoffen eine äußerst wichtige Rolle. So sind z. B. zwei sehr wichtige Kunststoffklassen - nämlich Polyolefine und Polyvinylchlorid - ohne Zusatz von Stabilisatoren thermisch weder unzersetzt verarbeitbar noch unter Normalbedingungen gebrauchstüchtig. Für den technischen Einsatz von Additiven sind neben der eigentlichen Wirkung auch eine Reihe weiterer Voraussetzungen von entscheidender Bedeutung, wie z. B. Verträglichkeit mit dem Polymer, Beständigkeit bei der Verarbeitungs- und Gebrauchstemperatur, Migrationsechtheit und physiologische Unbedenklichkeit, die meist nicht alle gleich gut erfüllt werden, so daß Kompromisse notwendig sind. So besteht der grundsätzliche Nachteil aller niedermolekularen Additive darin, daß sie häufig schwer einarbeitbar, nicht migrationsecht, teilweise flüchtig und physiologisch nicht inert sind. Polymere Additive - bei denen die wirksamen Gruppen entweder in die Haupt- oder Seitenkette von Makromolekülen eingebaut sind - sind zwar migrationsecht, jedoch aufgrund der Polarität des Gesamtmoleküls oft mit dem Substrat unverträglich und thermisch und chemisch nicht beständig genug.

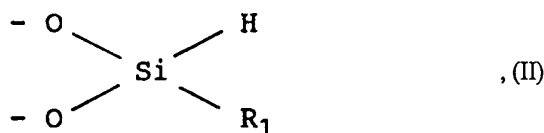
Anorganische Additive besitzen zwar hohe Temperaturbeständigkeit, weisen aber meist ebenfalls einige Nachteile niedermolekularer Additive auf, insbesondere eine schlechte Verträglichkeit mit organischen Kunststoffen. So wird feinteiliges Siliciumdioxid, wie es z. B. unter dem Markennamen „Aerosil“ von der Fa. Degussa vertrieben wird, - sehr häufig als Verdickungsmittel oder Füllstoff - bspw. für Silikonkautschuke - eingesetzt. Im folgenden wird immer auf dieses Produkt Bezug genommen. Die starke Hydrophilie der Aerosilteilchen - bedingt durch die an der Oberfläche befindlichen Silanol-Gruppen - bewirkt jedoch eine sehr schlechte Benetzbarkeit und Verträglichkeit mit organischen Lösungsmitteln oder Kunststoffen, was nicht nur beim Einarbeiten Schwierigkeiten bereitet, sondern auch zu Migrationseffekten (Auswandern der Partikel) führen kann.

Die eigentliche Problemlösung auf dem Gebiet der Kunststoff-Additive liegt also noch immer auf der Entwicklung von Additiven mit hoher Migrationsechtheit, guter Verträglichkeit hoher Temperaturbeständigkeit und physiologischer Unbedenklichkeit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Kunststoffadditive zu entwickeln, die diese Voraussetzungen erfüllen.

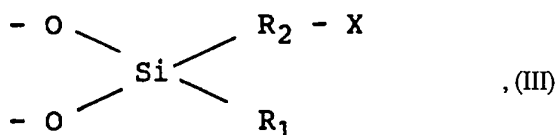
Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe mit Hilfe von modifizierten Aerosilen, die kovalent gebundene Additiv-Komponenten enthalten, gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind neue, migrationsechte und physiologisch unbedenkliche Kunststoff-Additive auf Siliciumdioxid-Basis der Formel II



worin R_1 einen aliphatischen, aliphatisch-aromatischen oder aromatischen Rest, bevorzugt einen Methyl-Rest, bedeutet.

Gegenstand der Erfindung sind ferner neue, migrationsechte und physiologisch unbedenkliche Kunststoff-Additive auf Siliciumdioxid-Basis der Formel III

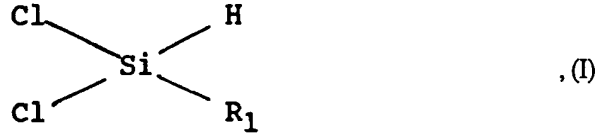


worin R_1 die obige Bedeutung hat, R_2 für $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ steht und X einen aliphatischen, aliphatisch-aromatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Rest bedeutet, der gegebenenfalls weitere reaktive Gruppen enthalten kann, insbesondere polymerisationsfähige Doppelbindungen, HO-, $\text{H}_2\text{N}-$, HS-, HOOC-, $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, oder OCN-Gruppen, und R_2-X auch Vinyl bedeuten kann.

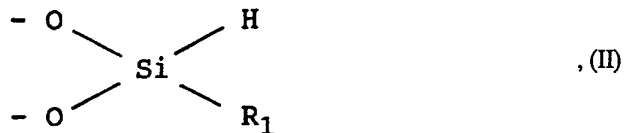


Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Additive auf Siliciumdioxid-Basis ist dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) unter wasserfreien Bedingungen feinteilige Siliciumdioxide mit einem Organochlorsilan I

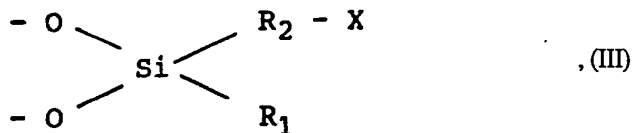


worin R_1 einen aliphatischen, aliphatisch-aromatischen oder aromatischen Rest bedeutet, zu Derivaten mit kovalent über hydrolysebeständige Siloxanbindungen verknüpften Resten II umsetzt



worin R_1 die obige Bedeutung hat, und

- b) gegebenenfalls die dabei erhaltenen H-Si-Gruppen enthaltenden Siliciumdioxid-Derivate II an C=C-Mehrfachbindungsderivate zu Produkten III addiert



worin R_1 , R_2 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

- c) gegebenenfalls anschließend die dabei erhaltenen Siliciumdioxid-Derivate II und III mit polymerisationsfähigen Monomeren bzw. Formaldehyd-, Isocyanat- oder Epoxid-Harz-Vorprodukten oder reaktiven Additiv-Komponenten umsetzt.

Erfindungsgemäß wird handelsübliches Aerosil (Korndurchmesser 10-20 nm, Silanol-Gruppen-Gehalt z. B. 1 mval/g) mit Organodichlorsilan - bevorzugt Dimethylchlorsilan - in einem inerten Lösungsmittel, wie z. B. Dioxan, THF, Toluol, Benzol, Xylol gegebenenfalls in Gegenwart von Basen - bspw. Dimethylanilin, Triethylamin - als Säurefänger unter gutem Rühren bei Temperaturen von - 20 bis + 100 °C umgesetzt.

Die Isolierung und Reinigung der unlöslichen Produkte der Formel II erfolgt in einfacher Weise durch Abfiltrieren, gegebenenfalls Nachwaschen zur Abtrennung der Salze und Trocknen. Die Silanol-Gruppen reagieren praktisch quantitativ mit dem Organodichlorsilan, je nach dem Molverhältnis von Silanol-Gruppen zu Organodichlorsilan resultieren Produkte mit bis zu 5 mval H-Si-Gruppen/g.

Die so erhaltenen modifizierten Aerosile stellen aufgrund ihrer reaktiven H-Si-Gruppen sehr interessante Additive dar, die z. B. erfolgreich als Reaktiv-Füllstoffe bei der Vulkanisation von additionsvernetzenden Silikon-Kautschuken einsetzbar sind. Dabei werden sie durch Reaktion mit der Vinyl-Gruppen-haltigen Komponente in das vernetzte System kovalent eingebunden, was zu Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften solcher Silikonkautschuke führt.

Die erfindungsgemäßen Aerosil-Derivate der Formel II lassen sich weiter durch Reaktion mit C-C-Mehrfachbindungsderivaten, die gegebenenfalls noch andere reaktive Gruppen enthalten können, in eine Vielzahl von neuen Produkten der Formel III mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten im Additiv-Sektor überführen. So erhält man z. B. durch Umsetzung mit Vinylessigsäure, Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylisocyanat, Vinylharnstoff, Acrylsäure- bzw. Methacrylsäure, deren Estern und Amiden, Acrylnitril, Malein- bzw. Fumarsäure, deren Estern und Amiden, Allylalkohol, -amin, -isocyanat, -harnstoff, -mercaptan, -glycidylether, Acetylen, Propargylalkohol, -amin, -chlorid, -essigsäure Aerosil-Derivate der Formel III mit OH-, NH₂-, SH-, COOH-, COOR₁-NCO-, Cl-, CONH₂-, Epoxid-, CH₂=CH- Gruppen im Rest X. Durch Addition von Aerosilen der Formel II an nur eine Mehrfachbindung in Verbindungen, die zwei oder mehrere polymerisationsfähige Mehrfachbindungen enthalten, z. B. Divinylbenzol, di- oder multifunktionellen Acrylaten bzw. Methacrylaten, Dienen, Acetylen, Vinyl- oder Isopropenylacetylen erhält man Produkte der Formel III mit polymerisationsfähigen Doppelbindungen im Rest X.

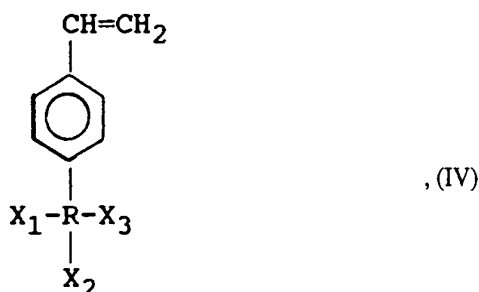
Die Reaktionen der Aerosil-Derivate der Formel II mit C=C-Doppelbindungsderivaten werden erfindungsgemäß entweder ohne Lösungsmittel oder in inerten Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Dioxan, in Gegenwart von Katalysatoren wie Raney-Nickel, Pt auf Aktivkohle, insbesondere mit H₂PtCl₆ bei Reaktionstemperaturen von 50 bis 200 °C unter gutem Rühren durchgeführt.

Auch hier erfolgt die Isolierung und Reinigung der Derivate in einfacher Weise durch Abfiltrieren, Waschen und Trocknen der unlöslichen Aerosil-Derivate.

Die erfindungsgemäßen Aerosil-Derivate der Formel III eignen sich bspw. als Reaktiv-Füllstoffe für verschiedenste Lack- und Harzformulierungen, z. B.

- Aerosil-Derivate mit OH-, NH₂- oder COOH-Gruppen für Isocyanat-, Alkyd- oder Epoxid-Harze
- Aerosil-Derivate mit $\text{CH}_2-\text{CH}-$ Gruppen für Epoxid-Harze
- Aerosil-Derivate mit CONH₂- oder Melamin-Resten für Aminoplaste
- Aerosil-Derivate mit polymerisationsfähigen Doppelbindungen für ungesättigte Polyester
- Aerosil-Derivate mit SH-Gruppen für Kautschuke auf Polydien- oder Thiokol-Basis.

Die Aerosil-Derivate der Formel III mit polymerisationsfähigen Doppelbindungen im Rest X lassen sich mit polymerisationsfähigen Monomeren radikalisch copolymerisieren. Als solche eignen sich bspw. Styrol, α -Methylstyrol, Styrol-Derivate IV



worin R = Si, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Si}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}-$,

$-\text{C}-\text{Si}-$ und $\text{X}_1=\text{X}_2=\text{X}_3= -\text{OR}_1, -\text{OCOR}_1, -\text{NHR}_1, -\text{N}(\text{R}_1)_2, -\text{Cl}$

$\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{CH}_3$ und $\text{X}_3 = -[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-]_n-\text{X}_1$ bedeuten und R₁

die obige Bedeutung hat.

Mit hydrophoben Monomeren wie z. B. Styrol, Butadien oder Styrol-Derivaten der Formel IV erhält man hydrophobierte Aerosile, die sich wesentlich leichter als Aerosil in organische Harz- oder Lacksysteme einarbeiten lassen und auch weniger migrieren, mit hydrophilen Monomeren wie z. B. Acrylamid, Hydroxyethylmethacrylat oder N-Vinylpyrrolidon resultieren stark hydrophile Aerosile mit guter Verträglichkeit mit wässrigen Systemen.

Derartige Aerosil-Derivate mit aufgepfropften Polymer-Ketten lassen sich aber auch durch Einsatz von SH-Gruppen enthaltenden Aerosilen der Formel III als Regler bei radikalischen Polymerisationen herstellen.

Zur Copolymerisation kann man erfindungsgemäß auch Monomere mit funktionellen Gruppen, bspw. NH_2 -Gruppen oder ihren Vorstufen (NO_2 - oder $\text{N}=\text{C}$ -Gruppen), die nach erfolgter Polymerisation in Amino-Gruppen übergeführt werden, einsetzen. Dadurch wird ein Konzentrationseffekt erzielt und man erhält Aerosil-Derivate mit hohen Belegungen von bspw. Amino Gruppen, was für weitere Umsetzungen mit reaktiven Additiv-Komponenten von Bedeutung sein kann, da auf diese Weise Aerosil-Additive mit hohem Wirkstoffgehalt entstehen.

Aerosil-Derivate der Formel III mit zusätzlichen reaktiven Gruppen lassen sich erfindungsgemäß durch weitere Reaktionen mit geeigneten Additiv-Komponenten zu neuen Additiven auf Aerosil-Basis umsetzen, z. B. erhält man durch Diazotierung von Aerosil-Derivaten mit aromatischen Amino-Gruppen und anschließende Kupplung mit

- Farbstoff-Komponenten, wie z. B. Resorcin, p-Kresol, α - oder β -Naphthol und ihren Derivaten (1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure „H-Säure“), 2-Hydroxy-3-naphthoesäureanilid und Derivaten, („Naphthol AS“-Derivate), Hydroxyanthrachinonen, oder anderen aus der Farbstoff-Chemie bekannten Kupplungskomponenten Pigmente auf Aerosil Basis
- Lichtschutzmittel-Komponenten, wie z. B. 2-Hydroxy- bzw. 2,4-Dihydroxybenzophenon und ihren Derivaten, Hydroxyphenylbenzotriazol-Derivaten Lichtschutzmittel auf Aerosil-Basis
- Antioxidantien-Komponenten, wie z. B. Phenolen mit einer oder zwei ortho-ständigen tert. Butyl-Gruppen - 2,6-Di-tert.butylphenol, 2,2'-Methylenbis-(6-tert.butylphenol) 4,4'-Thiobis-(6-tert.butylphenol), p-Phenylendiamin- oder Naphthylamin-Derivaten - Antioxidantien auf Aerosil-Basis.

Derartige Additive lassen sich aber auch durch Umsetzung von reaktiven Aerosil-Derivaten der Formel II oder III mit geeigneten reaktiven Additiv-Komponenten herstellen, so z. B. durch Reaktion von H-Si- bzw. OH-, NH_2 -, SH- oder $\text{CH}_2=\text{CH}-$ Gruppen enthaltenden Aerosilen mit

- Farbstoff-Komponenten mit COOH , COCl oder $-\text{SO}_3\text{H}$ bzw. $-\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppen aus der Klasse der Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Triphenylmethan-, Phthalocyanin-Farbstoffe oder anderen bekannten Farbstoffklassen, Reaktiv-Farbstoffen auf Basis von Cyanurchlorid oder Divinylsulfon,
- Flammhemmer-Komponenten mit Allyl-, COOH bzw. COCl - oder Carbonsäureanhydrid-Gruppen, z. B. Tribromphenylallylether, 2,2-Bis-(4-allyloxy-3,5-dibromphenyl)-propan, Hexachlorendomethylenphthal-säureanhydrid (HET-Säureanh.), Tetrachlrophthalsäureanhydrid, 4-Chlorformylanilino-bis-(dimethylamino)-phosphorsäuretriamid, Bis-allylamino-4-chlorformylanilino-phosphorsäuretriamid
- Lichtschutzmittel-Komponenten mit COOH - bzw. COCl -Gruppen, z. B. p-N,N-Dimethylaminobenzoylchlorid, 4-Methoxyzimtsäurechlorid, 2-Carboxy-2'-hydroxy-4'-methylbenzophenon, 2-Cyano-3-phenyl-zimtsäure
- Antioxidantien-Komponenten mit COOH - bzw. COCl -Gruppen, wie z. B. 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butylbenzoesäure, 1-(4-Hydroxy-3,5-di-tert.butyl) amino-3,5-dichlortriazin, 3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäurechlorid
- Hitzestabilisator-Komponenten, wie z. B. Organozinn-carboxylaten, schwefelhaltigen Organozinnverbindungen mit Carboxylgruppen, z. B. Dibutylzinn-bis(thioglykolsäure), Dialkylzinnmaleinate
- optischen Aufheller-Komponenten, wie 5,6-Benzocumarin-3-carbon-säure, 4-(2H-naphtho-[1,2-d]-triazol-2-yl)-stilben-4'-carbonsäure oder umgekehrt durch Reaktion von COOH -, NCO -, $\text{CH}_2=\text{CH}-$ Gruppen enthaltenden Aerosilen mit entsprechend reaktiven Additiv-Komponenten, z. B.
- Farbstoff-Komponenten mit OH-, NH_2 -Gruppen aus allen bekannten Farbstoff-Klassen
- Flammhemmer-Komponenten, wie z. B. Tetrabrombisphenol-A, Dibrompentaerythrit
- Lichtschutzmittel-Komponenten, wie z. B. 2,2,6,6-Tetramethyl-4-amino-piperidin, 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxi-piperidin 2-Hydroxi- bzw. 2,4-Dihydroxybenzophenone
- Hitzestabilisator-Komponenten, wie z. B. Bis-Trialkylzinnoxiden.

Diese Reaktionen der Aerosile der Formel III zu weiteren Additiven werden unter den in der organischen Chemie für die betreffenden Reaktionstypen üblichen Bedingungen durchgeführt; so z. B. Reaktionen von OH- oder NH_2 -Gruppen enthaltenden Aerosil-Derivaten mit COCl -Gruppen enthaltenden Additiv-Komponenten nach Schotten-Baumann in Gegenwart von Basen als Säurefänger. Da es sich immer um heterogene Reaktionen handelt, ist gute Durchmischung durch Rühren oder Walzen erforderlich.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die einfache Isolierung und Reinigung der Produkte, da sämtliche Katalysatoren und Nebenprodukte durch einfache Waschkvorgänge abgetrennt werden können.

Beispiel 1:

Silylierung von Aerosil 200 mit Dichlormethylsilan

100 g Aerosil 200 (Fa. Degussa) werden im Hochvakuum bei 100 °C 8 Stunden entgast. Dieses entgaste Gel wird in 2250 ml absolutem Dioxan suspendiert und 17 g Dimethylanilin zugesetzt. 7 g Dichlormethylsilan werden im Verlauf einer Stunde zugetropft und das Reaktionsgemisch anschließend noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hernach wird das Produkt abfiltriert, mit Methanol salzfrei gewaschen und im Hochvakuum bei 110° 3 Stunden getrocknet. Ausbeute: 82 g trockenes Aerosil. Die Silan-H-Bestimmung ergab bei diesem Produkt 0,49 mval Si-H/g Aerosil.

Ein Zusatz von 10 % dieses silylierten Aerosils zu einer handelsüblichen additionsvernetzenden Silikonkautschukmischung (z. B. Vinyl-Si-Komponente Silgel 604 A und H-Si-Komponente Silgel 604 B der Fa. Wacker) und anschließende Vulkanisation bei 70 °C ergibt einen Silikonkautschuk mit 10 - 15 % höherer Reißfestigkeit und Reißdehnung als die gleiche Mischung mit nicht modifiziertem Aerosil.

Beispiel 2:

Addition von techn. Divinylbenzol an H-Si-Aerosil

In einem 1 Liter Einhalskolben werden 50 g H-Si-Aerosil, hergestellt nach Bsp 1, mit 750 ml absolutem Dioxan versetzt. Unter Rühren werden 150 ml technisches Divinylbenzol, das zuvor über Calciumchlorid im Vakuum destilliert worden war, und 7,5 g Hydrochinon zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluß erhitzt und nach einer Stunde 0,5 ml einer 0,25 molaren Isopropanollösung von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Katalysator zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt, danach das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Produkt auf einem großen Büchner-Trichter zweimal mit Benzol und dreimal mit Methanol gewaschen. Es wird zunächst bei 60 °C getrocknet, letzte Lösungsmittelreste werden im Hochvakuum bei 80 °C entfernt.

Ausbeute: 46 g 4-vinylphenylmodifiziertes Aerosil (DVB-Aerosil)

Belegung: 0,22 mval C-C-Doppelbindungen/g

Beispiel 3:

Addition von reinem p-Divinylbenzol an H-Si-Aerosil

In einem 500 ml Einhalskolben werden 12 g H-Si-Aerosil, hergestellt nach Bsp 1, mit 200 ml absolutem Dioxan versetzt. Unter Rühren werden 12 g reines 1,4-Divinylbenzol und 3 g Hydrochinon zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluß erhitzt und nach einer Stunde 0,2 ml einer 0,25 molaren Isopropanollösung von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Katalysator zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt, danach das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Produkt auf einem großen Büchner-Trichter zweimal mit Benzol und dreimal mit Methanol gewaschen. Es wird bei 60 °C getrocknet, letzte Lösungsmittelreste werden bei 80 °C im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: 11,5 g 4-vinylphenylmodifiziertes Aerosil

Belegung: 0,44 mval C-C-Doppelbindungen/g

Beispiel 4:

Additionen von Ethylenglykoldiacrylat an H-Si-Aerosil

In einem 500 ml Kolben werden 20 g silyliertes Aerosil, hergestellt nach Beispiel 1, mit 300 ml absolutem Dioxan versetzt und unter Rühren 30 g Ethylenglykoldiacrylat und 3 g Hydrochinon zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluß erhitzt und 0,5 ml einer 0,25 molaren Isopropanollösung von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Katalysator zugegeben. Nach etwa 20 Stunden Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Produkt abfiltriert, zweimal mit Benzol und dreimal mit Methanol gewaschen und bei 70 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 18 g Acryloyloxyethyl-modifiziertes Aerosil

Belegung: 0,40 mval C-C-Doppelbindungen/g

Beispiel 5:

Addition von Acetylen an H-Si-Aerosil

In einem 500 ml Kolben werden 10 g silyliertes Aerosil, hergestellt nach Beispiel 1, mit 200 ml absolutem THF versetzt, 0,5 ml einer 0,25 molaren Lösung von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Isopropanol zugegeben und unter Rühren und Rückflußkochen 3 Stunden lang Acetylen eingeleitet. Das Produkt wird abfiltriert, mit Benzol und Methanol gewaschen und bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 9,5 g vinylmodifiziertes Aerosil
 Belegung: 0,38 mval C-C-Doppelbindungen/g

Beispiel 6:

Addition von Allylalkohol an H-Si-Aerosil

In einem 500 ml Kolben werden 12 g H-Si-Aerosil, hergestellt nach Beispiel 1, mit 200 ml absolutem Dioxan versetzt, 20 ml Allylalkohol zugegeben und 1 Stunde unter Rückfluß gerührt. Dann werden 0,5 ml einer 0,25 molaren Lösung von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Isopropanol zugegeben und weitere 16 Stunden unter Rückfluß gerührt. Das Produkt wird abfiltriert, mit Benzol und Methanol gewaschen und im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

Ausbeute: 10 g OH-Gruppen enthaltendes Aerosil
 Belegung: 2,8 %

Beispiel 7:

Addition von N-Trimethylsilyl-Allylamin an silyliertes Aerosil

In einem ausgeflamten 250 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Trockenrohr und Septum werden 20 g H-Si-Aerosil, hergestellt nach Bsp 1, in 100 ml abs. Dioxan unter Wasserausschluß suspendiert und durch das Septum 10 g (10-facher Überschuß) N-TMS-Allylamin eingespritzt. Nach 0,5 Stunden Rückflußkochen werden durch das Septum 3 ml 0,1 molare Katalysatorlösungen eingespritzt und weitere 24 Stunden rückflußgekocht.

Zur Abspaltung der TAS-Schutzgruppe wird das Lösungsmittel über eine Umkehrfritte abgesaugt und das Aerosil mit 100 ml Methanol 1 Stunde gekocht. Das Methanol wird über eine Glasfritte abgesaugt und das Produkt zweimal mit Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen im Trockenschrank werden im Hochvakuum bei 90 °C/0,005 mbar letzte Lösungsmittelreste entfernt. Es wurde ein Glühverlust bei 800 °C zu 2,2 % (theor. 2,33 %) bestimmt.

Die Bestimmung des Aminogruppengehalts im Gel erfolgt durch eine Titration mit Perchlorsäure in Eisessig.

Ausbeute: 18 g, 0,37 mval NH_2 /g
 (90 % bezogen auf die H-Si-Belegung)

Beispiel 8:

Addition von Allylharnstoff an H-Si-Aerosil

In einem 500 ml Einhalskolben werden 25 g H-Si-Aerosil, hergestellt nach Bsp. 1, mit 200 ml absolutem Dioxan und 10 g Allylharnstoff versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit einem Magnetrührer gerührt und unter Wasserausschluß zum Rückfluß erhitzt. Nach 1 Stunde werden 0,5 ml einer 0,25 molaren Isopropanollösung von Platinchlorwasserstoffsäure als Katalysator zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 24 Stunden unter Rückfluß kochen gelassen. Das noch heiße Lösungsmittel wird in eine angewärmte Glassinterfritte abgesaugt und zweimal mit Methanol und zweimal mit Aceton gewaschen. Es wurde zunächst bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet und dann letzte Lösungsmittelreste an der Hochvakuumpumpe entfernt. Der Glühverlust bei 800 °C beträgt 4,02 % (theoretisch 4,1 %).

Dieses Produkt kann als Reaktiv-Füllstoff in handelsübliche Harnstoff- oder Melaminharz-Preßmassen eingearbeitet werden. Ausgehärtete Probenkörper aus solchen, mit CONH_2 -Aerosil gefüllten Preßmassen weisen bessere elastische Eigenschaften auf, als mit nicht modifiziertem Aerosil gefüllte Harze.

Beispiel 9:

Addition von Allylglycidylether an H-Si-Aerosil

Die Vorgangsweise von Beispiel 6 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß 12 g H-Si-Aerosil mit 20 ml Allylglycidylether umgesetzt werden.

Ausbeute: 12,5 g Epoxid-Gruppen enthaltendes Aerosil
 Belegung: 3,2 %

Beispiel 10:

Addition von Allylisocyanat an H-Si-Aerosil

Die Vorgangsweise von Beispiel 6 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß 5 g H-Si-Aerosil mit 7 g Allylisocyanat umgesetzt werden.

Ausbeute: 4,5 g Isocyanat-Gruppen modifiziertes Aerosil
 Belegung: 2,3 %

Beispiel 11:

Addition von Acrylsäure an H-Si-Aerosil

Die Vorgangsweise von Beispiel 6 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß 20 g H-Si-Aerosil und 15 ml Acrylsäure eingesetzt werden.

Ausbeute: 18 g Carboxyl-Gruppen modifiziertes Aerosil

Belegung: 1,9 %

Beispiel 12:

Copolymerisation von Styrol mit DVB-Aerosil

In einem 250 ml-Dreihalskolben, der mit Anschützaufsatz, 2 Tropftrichtern, einem Rückflußkühler und einem Einleitrohr versehen war, werden 4 g DVB-Aerosil, hergestellt nach Bsp 2, in 50 ml absolutem Benzol suspendiert. Ein Tropftrichter wird mit 20 ml reinem Styrol, der zweite mit einer Lösung von 1,5 g AiBN in 50 ml absolutem Benzol befüllt. Dann wird die ganze Apparatur mit trockenem Stickstoff gespült und das Reaktionsgemisch auf 60° erwärmt. Sowohl Initiatorlösung als auch Styrol werden in 8 Portionen stundenweise zugesetzt. Die Gesamtreaktionszeit betrug 24 Stunden bei 60°. Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Soxhlet 48 Stunden mit Benzol extrahiert. Hierauf wird das Aerosil bei 110° 3 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 3,9 g und der Glühverlust zeigte eine Polymerbelegung von 16 %.

Beispiel 13:

Copolymerisation von Acrylnitril auf DVB-Aerosil

Zur Polymerisation wurde getrocknetes und frisch destilliertes Acrylnitril eingesetzt.

In einem 250 ml-Dreihalskolben, der mit Anschützaufsatz, 2 Tropftrichtern, einem Rückflußkühler und einem Einleitrohr versehen war, werden 6 g DVB-Aerosil, hergestellt nach Bsp. 2, in 70 ml absolutem Dimethylformamid suspendiert. Ein Tropftrichter wird mit 30 ml Acrylnitril, der zweite mit einer Lösung von 1,5 g AiBN in 50 ml DMF befüllt. Dann wird die ganze Apparatur mit trockenem Stickstoff gespült und das Reaktionsgemisch auf 60° erwärmt. Sowohl Initiatorlösung als auch Acrylnitril werden in 8 Portionen stundenweise zugegeben.

Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen zentrifugiert und der abgesetzte Produktanteil wird mehrmals in DMF aufgeschlämmt und wieder abzentrifugiert. Schließlich wurde das reine Produkt im Hochvakuum bei 110° 3 Stunden getrocknet.

3,5 g,

Polymerbelegung: 11,2 % (best. durch Glühverlust)

Beispiel 14:

Copolymerisation von Acrylsäureäthylester auf DVB-Aerosil

Der eingesetzte Acrylester wurde zuvor mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert.

In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit Anschützaufsatz, zwei Tropftrichtern, einem Rückflußkühler und einem Einleitrohr versehen war, werden 6 g DVB-Aerosil, hergestellt nach Bsp. 3, in 70 ml absolutem Benzol suspendiert. Ein Tropftrichter wird mit 30 ml reinem Acrylsäureäthylester, der zweite mit einer Lösung von 1,5 g AiBN in 50 ml absolutem Benzol befüllt. Dann wird die ganze Apparatur mit trockenem Stickstoff gespült und das Reaktionsgemisch auf 60° erwärmt. Sowohl Initiatorlösung als auch Acrylester werden in 8 Portionen stundenweise zugesetzt. Die Gesamtreaktionszeit, während der die Viskosität des Reaktionsgemisches beträchtlich anstieg, betrug 24 Stunden bei 60°. Nach der Reaktion wurde das Lösungsmittel abdestilliert, im Soxhletextraktor mit Benzol extrahiert und im Hochvakuum 3 Stunden getrocknet. Die Ausbeute betrug 5,8 g, der Glühverlust zeigte eine Polymerbelegung von 20 %.

Beispiel 15:

Copolymerisation von DVB-Aerosil mit 3-Nitrostyrol und Reduktion der Nitrogruppen

10 g DVB-Aerosil, hergestellt nach Beispiel 2, werden in 100 ml absolutem Benzol vorgelegt und unter Stickstoff auf 60 °C erwärmt. Dann werden Lösungen von 10 g Nitrostyrol und 2 g AiBN in jeweils 40 ml Benzol in acht Portionen stündlich zugesetzt. Die Gesamtreaktionszeit betrug 24 Stunden. Danach wurde das Gel 48 Stunden im Soxhlet mit Benzol extrahiert und getrocknet.

Glühverlust: 11,4 %

Ausbeute: 9,5 g NO₂-Gruppen erhaltendes Aerosil

Copolymeranteil bezogen auf Monomereinsatz 13 %.

Zur Reduktion der Nitrogruppen am polymermodifizierten Aerosil zu Aminogruppen werden 3 g NO_2 -Aerosil in 50 ml Pyridin dispergiert und eine gesättigte Lösung von 3 g Natriumdithionit in Wasser zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 90 Minuten gerührt und dann im Vakuum eingedampft. Das Gel wird mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet.

NH_2 -Gruppenbelegung (bestimmt durch Diazotierung) 0,45 mval/g
Ausbeute: 2,5 g

Beispiel 16:

Copolymerisation von DVB-Aerosil mit 4-Aminostyrol
7,2 g DVB-Aerosil (hergestellt nach Bsp 2) werden in 70 ml absolutem Toluol vorgelegt und unter Stickstoff auf 60 °C erwärmt. Dann wurden Lösungen von 7,2 g 4-Aminostyrol und 1,5 g AiBN in jeweils 40 ml Toluol in acht Portionen stündlich zugesetzt. Die Gesamtreaktionszeit betrug 24 Stunden. Danach wird das Gel 48 Stunden im Soxhlet mit Benzol und Methanol extrahiert und getrocknet.

Glühverlust: 5,5 %
Ausbeute: 7 g polymermodifiziertes Aerosil Nr. 9
Copolymeranteil bezogen auf Monomereinsatz 5,8 %
Amino-Gruppenbelegung (best. durch Diazotierung): 0,20 mval/g

Beispiel 17:

Copolymerisation von DVB-Aerosil mit Benzyliden-4-methacryloyloxanilin
10 g DVB-Aerosil (hergestellt nach Bsp. 2) werden in 100 ml absolutem Benzol vorgelegt und unter Stickstoff auf 60 °C erwärmt. Dann werden Lösungen von 10 g Monomer und 2 g AiBN in jeweils 40 ml Benzol in acht Portionen stündlich zugesetzt. Die Gesamtreaktionszeit bei 60 °C betrug 24 Stunden. Danach wird das Gel 48 Stunden mit Benzol extrahiert und getrocknet.

Glühverlust: 26 %
Ausbeute: 9,8 g polymermodifiziertes Aerosil
Copolymeranteil bezogen auf Monomereinsatz 35 %

Zur Freisetzung der Aminogruppen werden 5 g Gel 30 Minuten in 100 ml 5n HCl gerührt, mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet.

NH_2 -Gruppenbelegung (bestimmt durch Diazotierung) 0,75 mval/g
Ausbeute: 4 g Polymermodifiziertes Aerosil

Beispiel 18:

Copolymerisation von DVB-Aerosil mit 4-Aminophenylmethacrylamid
20 g Aerosil 3 (hergestellt nach Bsp 3) werden in 100 ml absolutem Methanol vorgelegt und unter Stickstoff auf 60 °C erwärmt. Dann werden Suspensionen von 20 g Monomer und 4 g AiBN in jeweils 50 ml Methanol in acht Portionen stündlich zugesetzt. Die gesamte Reaktionszeit bei 60 °C betrug 24 Stunden. Danach wurde das Gel 48 Stunden mit Methanol extrahiert und getrocknet.

Glühverlust: 52 %, NH_2 -Gruppenbelegung: 2,8 mval/g
Ausbeute: 20 g polymermodifiziertes Aerosil
Copolymeranteil bezogen auf Monomereinsatz 54 %

Beispiel 19:

Herstellung von Pigmenten auf Aerosil-Basis

a) durch Kupplung von diazotierten Aerosilen mit Farbstoffkomponenten

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Diazotierung von arom. Aminogruppen an Aerosilen und Kupplung der Diazoniumsalze

3 g Aerosil mit aromatischen NH_2 -Gruppen (hergestellt nach Bsp 15-18) werden in 100 ml 0,1n HCl suspendiert und bei 0-5 °C solange 0,1n NaNO_2 -Lösungen zugesetzt, bis ein KJ-Stärkepapier für Minuten nach dem letzten Zusatz einen kleinen Nitritüberschuß anzeigte. Danach werden dem Reaktionsgemisch 250 mg der jeweiligen

Kupplungskomponente zugesetzt und bei 5-10 °C solange 0,1n NaOH zugetropft, bis ein pH von 8 erreicht ist. Nach 15 Minuten wird das Reaktionsgemisch mit HCl angesäuert, das Gel abfiltriert, mit Wasser und Aceton extrahiert und getrocknet.

Mit dem Aminogruppen enthaltenden Aerosil, hergestellt nach Beispiel 18, werden folgende Produkte erhalten:

5

	Kupplungskomponente	Farbton des Pigments	Ausbeute (g)	Glühverlust (%)
10	Naphthol	rotbraun	2,8	66
	Resorcin	orange	2,5	58
	p-Kresol	grünlich-gelb	3,0	53

15 b) durch Reaktion von NH₂-Gruppen enthaltenden Aerosilen mit COCl-Gruppen enthaltenden Farbstoffkomponenten

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

20 2 g der jeweiligen COOH-Gruppen enthaltenden Farbstoffkomponenten werden in 120 ml Thionylchlorid 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum restlos abdestilliert und der Rückstand in 200 ml absolutem Benzol aufgenommen. Nach Zusatz von 10 ml absolutem Pyridin und 1,5 g des jeweiligen NH₂-Gruppen modifizierten Aerosils wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Pigment abfiltriert, mit Benzol und Methanol solange extrahiert, bis der Extraktorablauf farblos ist, und getrocknet.

25

	NH ₂ -Aerosil Bsp. Nr. 2	Farbstoff	Farbton	Ausbeute g	Glühverlust %
30	17	4-[(2,5-dichlor-phenyl)azo]-3-hydroxy-2-naphtalin carbonsäure	gelb	2,2	38
35	18	5-Methoxy-3[(1-[4-nitrophenyl]amino carbonyl)-2-oxopropyl azo]benzolsäure	rotbraun	2,3	65

40

Beispiel 20:

Herstellung von Lichtschutzmitteln auf Aerosil-Basis

a) durch Kupplung von diazotierten Aerosilen mit **Lichtschutzmittel-Komponenten**

45

Die Vorgangsweise von Beispiel 19a wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß **kupplungsfähige Lichtschutzmittel als Kupplungskomponenten** eingesetzt werden, z. B.

	NH ₂ -Aerosil	Lichtschutzmittel-Komponente	Ausbeute g	Glühverlust %
50	17	2,2'-Dihydroxy-4'-methoxy-benzophenon	2,0	35
55	18	2-(2-Hydroxy)-2H-4-methoxy-benzotriazol	2,2	63

b) durch Reaktion von NH_2 -Gruppen enthaltende Aerosilen mit COOH bzw. COCl -Gruppen enthaltenden Lichtschutzmittel-Komponenten.

Die Vorgangsweise von Beispiel 19b wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß COOH -Gruppen enthaltende Lichtschutzmittel-Komponenten eingesetzt werden, z. B.

5

	NH_2 -Aerosil	Lichtschutzmittel-Komponente	Ausbeute g	Glühverlust %
10	18	2-Hydroxy-4-methyl-2'-carboxybenzophenon	2,2	69
	18	2-Cyano-3-phenylzimtsäure	2,1	59

15

c) durch Reaktion von COOH -Gruppen enthaltenden Aerosilen mit OH - bzw. NH_2 -Gruppen enthaltenden Lichtschutzmittel-Komponenten

Allgemeine Anteilsvorschrift:

20 2 g COOH -Gruppen enthaltendes Aerosil, (hergestellt z. B. nach Beispiel 11) werden in einem Gemisch aus 30 ml abs. Benzol und 30 ml Thionylchlorid 2 Stunden unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Das Aerosil wird abfiltriert, mit abs. Benzol gewaschen und 20 ml abs. Pyridin suspendiert. Dann wird die OH - bzw. NH_2 -Gruppen enthaltende Komponente zugegeben und 3 Stunden unter Rückfluß gerührt. Das modifizierte Aerosil wird abfiltriert, mehrmals mit Benzol und Methanol extrahiert und im Vakuum getrocknet.

25

	COOH -Aerosil Bsp.	Lichtschutzmittel-Komponente	Ausbeute g	Glühverlust %
30	11	2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin	2,1	8
	11	2,2'-Dihydroxy-4'-methylbenzophenon	2,0	6

35

Beispiel 21:

Herstellung von Antioxidantien auf Aerosil-Basis

40

a) durch Kupplung von diazotierten Aerosilen mit Antioxidantien-Komponenten.

Die Vorgangsweise von Beispiel 19a wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß kupplungsfähige Antioxidantien-Komponenten eingesetzt werden, z. B.

	NH_2 -Aerosil	Antioxidantien-Komponente	Ausbeute g	Glühverlust %
45	18	2,6-Di-tert.butylphenol	2,1	61
50	18	4-Anilinoanilin	2,1	63

55

b) durch Reaktion von NH_2 -Gruppen enthaltenden Aerosilen mit COOH - bzw. COCl -Gruppen enthaltenden Antioxidantien-Komponenten

Die Vorgangsweise von Beispiel 19b wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß COOH -Gruppen enthaltende Antioxidantien-Komponenten eingesetzt werden.

	NH ₂ -Aerosil	Antioxidantien-Komponente	Ausbeute g	Glühverlust %
5	17	3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxy-phenyl)propionsäure	2,0	33
10	18	1-(4-Hydroxy-3,5-di-tert.butylamino)-3,5-dichlortriazin	2,2	68

Beispiel 22:

Herstellung von Flammhemmern auf Aerosil-Basis

- 15 a) durch Addition von C-C-Doppelbindungen enthaltenden Flammhemmer-Komponenten an H-Si-Aerosil
 2 g H-Si-Aerosil, hergestellt nach Bsp. 1, werden in 30 ml abs. Toluol mit 1 g Flammhemmer-Komponente und 0,1 ml H₂PtCl₆-6-H₂O-Lsg 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt mit Toluol und Methanol gewaschen und in Vakuum getrocknet.

	H-Si-Aerosil Bsp.	Flammhemmer-Komponente	Ausbeute g	Glühverlust %
20	1	Pentabromphenylallylether	2,4	15
25	1	2,2-Bis-(4-allyloxy-3,5-di-bromphenyl)propan	2,3	13

- 30 b) durch Reaktion von NH₂-Gruppen enthaltende Aerosilen mit COOH- bzw. COCl-Gruppen enthaltenden Flammhemmer-Komponenten
 Die Vorgangsweise von Beispiel 19b wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß COOH-Gruppen enthaltende Flammhemmer-Komponenten eingesetzt werden, z. B.

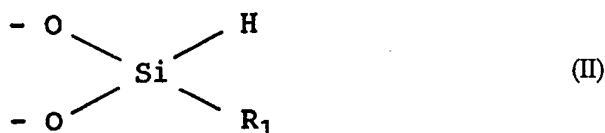
	NH ₂ -Aerosil Bsp.	Flammhemmer-Komponente	Ausbeute g	Glühverlust %
35	17	4-Carboxyanilino-bis-(dimethyl-amino)phosphorsäure-triamid	2,2	39
40	17	4-Carboxyanilino-bis-allyl-amino-phosphorsäuretriamid	2,3	42
45	17	Hexachlorendomethyletetrahydrophthalsäureanhydrid	2,5	48

50

55

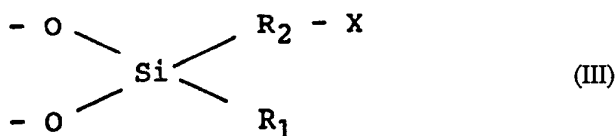
PATENTANSPRÜCHE

1. Feinteiliges Siliciumdioxid, das kovalent über hydrolysebeständige Siloxanbindungen gebundene Reste II enthält,



worin R_1 einen aliphatischen, aliphatisch-aromatischen oder aromatischen Rest bedeutet.

2. Feinteiliges Siliciumdioxid, das kovalent über hydrolysebeständige Siloxanbindungen gebundene Reste III enthält,

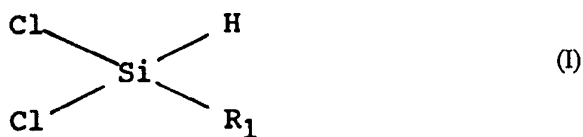


worin R_1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, R_2 für $\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ oder $\text{--CH(CH}_3\text{)--}$ steht und X einen aliphatischen, aliphatisch-aromatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Rest bedeutet, der gegebenenfalls weitere reaktive Gruppen enthalten kann, insbesondere polymerisationsfähige Doppelbindungen, HO-, $\text{H}_2\text{N--}$, HS-, HOOC-, $\text{H}_2\text{N--CO--}$, $\text{CH}_2\text{--CH--}$, oder OCN-Gruppen, und $\text{R}_2\text{--X}$ auch Vinyl bedeuten kann.

3. Feinteiliges Siliciumdioxid nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 für CH_3 steht.

4. Feinteiliges Siliciumdioxid nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß X für $\text{--CH}_2\text{--OH}$, $\text{--CH}_2\text{--NH}_2$, $\text{--CH}_2\text{--NCO}$, $\text{--CH}_2\text{--SH}$, $\text{--CH}_2\text{--NH--CO--NH}_2$ oder $\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH--CH}_2$ steht.

5. Verfahren zur Herstellung von feinteiligem Siliciumdioxid, das kovalent über hydrolysebeständige Siloxanbindungen gebundene Reste der Formel II nach Anspruch 1 enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man feinteiliges Siliciumdioxid mit einem Organochlorsilan I



unter wasserfreien Bedingungen umgesetzt, wobei R_1 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat.

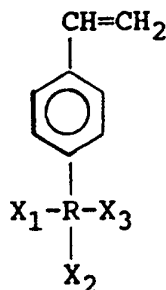
6. Verfahren zur Herstellung von feinteiligem Siliciumdioxid, das kovalent über hydrolysebeständige Siloxanbindungen gebundene Reste der Formel III nach Anspruch 2 enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß man feinteiliges Siliciumdioxid mit H-Si-Gruppen der Formel II an C=C-Mehrfachbindungsderivate addiert, die gegebenenfalls weitere reaktive Gruppen enthalten können, insbesondere polymerisationsfähige Doppelbindungen, HO-, H_2N -, HS-, HOOC-, H_2N-CO -, $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, oder OCN-Gruppen.

7. Verfahren zur Herstellung von neuen, migrationsechten Kunststoff-Formulierungen, die feinteilige, migrationsechte Siliciumdioxid-Additive enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Siliciumdioxide der Formel III nach Anspruch 2 mit polymerisationsfähigen Monomeren bzw. Formaldehyd-, Isocyanat- oder Epoxid-Harz-Vorprodukten oder reaktiven Additiv-Komponenten umgesetzt.

8. Verfahren nach mindestens zwei der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man an das Verfahren gemäß Anspruch 5 das Verfahren gemäß Anspruch 6 und gegebenenfalls das Verfahren gemäß Anspruch 7 anschließt oder an das Verfahren gemäß Anspruch 6 das Verfahren gemäß Anspruch 7 anschließt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Organodichlorsilan Methyl-dichlorsilan einsetzt, also in den Formeln II und III R_1 für CH_3 steht.

10. Verfahren nach Anspruch 6 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als C-C-Mehrfachbindungsderivate Vinyl- oder Acrylverbindungen einsetzt, die gegebenenfalls zusätzliche funktionelle Gruppen enthalten - insbesondere HO-, H_2N -, HS-, HOOC-, H_2NCO -, OCN-, $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ -Gruppen, wie z. B. Styrol, α -Methylstyrol, Vinyl-essigsäure, Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylisocyanat, Vinylharnstoff, Acryl- bzw. Methacrylsäure, deren Ester und Amide, Acrylnitril oder Malein- bzw. Fumarsäure, deren Ester und Amide, Acetylen, Propargylalkohol, -amin, -chlorid, -essigsäure sowie Styrol-Derivate IV



, (IV)

worin $R = \text{Si}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Si}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}-$,

$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{Si}-$ und $\text{X}_1=\text{X}_2=\text{X}_3 = -\text{OR}_1$, $-\text{OCOR}_1$, $-\text{NHR}_1$, $-\text{N}(\text{R}_1)_2$, $-\text{Cl}$
 $\begin{smallmatrix} | \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$

$\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{CH}_3$ und $\text{X}_3 = -[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n-\text{X}_1$ bedeuten und R_1

die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

11. Verfahren nach Anspruch 6 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als C-C-Mehrfachbindungsderivate Allylverbindungen, wie z. B. Allylalkohol, -amin, -isocyanat, -harnstoff, -mercaptan, -glycidylether einsetzt.

12. Verfahren nach Anspruch 6 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als C-C-Mehrfachbindungsderivate Verbindungen mit zwei oder mehreren polymerisationsfähigen Mehrfachbindungen, z. B. Divinylbenzol, di- oder multifunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate, Diene, Vinyl- oder Isopropenylacetylen einsetzt und dabei die Molverhältnisse so wählt, daß im Rest X mindestens eine Mehrfachbindung übrigbleibt.

13. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Siliciumdioxid-Derivate der Formel III mit polymerisationsfähigen Mehrfachbindungen im Rest X mit polymerisationsfähigen Monomeren, insbesondere Styrol, α -Methylstyrol, Vynlessigsäure, Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylisocyanat, N-Vinyl-pyrrolidon, Vinylharnstoff, Acryl- bzw. Methacrylsäure, deren Estern und Amiden, Acrylnitril, Dienen wie Butadien, Isopren, Chloropren oder Acetylen, Vinylacetylen, Isopropenylacetylen oder Styrol-Derivaten der Formel IV aus Anspruch 10 copolymerisiert.

14. Verfahren nach Anspruch 6 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Siliciumdioxid-Derivate der Formel III mit aromatischen Amino-Gruppen im Rest X diazotiert und mit kupplungsfähigen Additiv-Komponenten, insbesondere Farbstoff-, Lichtschutzmittel-, Antioxidantien-Komponenten zu Pigmenten, Lichtschutzmitteln, Antioxidantien auf Siliciumdioxid-Basis kuppelt.

15. Verfahren nach Anspruch 6 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Siliciumdioxid-Derivate der Formel III mit HO-, H₂N-, OCN-, HOOC-, ClCO-, R₁OOC-, $\text{CH}_2\text{=CH-}$ Gruppen im Rest X mit reaktiven Farbstoff-, Flammhemmer-, Lichtschutzmittel-, Antioxidantien-, Hitzestabilisator- oder optischen Aufheller-Komponenten zu Pigmenten, Lichtschutzmitteln, Antioxidantien, Hitzestabilisatoren oder optischen Aufhellern auf Siliciumdioxid-Basis umsetzt.

16. Nach einem der Ansprüche 5 bis 15 herstellbare neue Additive auf Siliciumdioxid-Basis.

17. Verwendung der nach einem der Ansprüche 5, 6, 8, 9, 12 erhaltenen Siliciumdioxid-Derivate der Formel II oder der Formel III mit polymerisationsfähigen Gruppen im Rest X als Reaktiv-Füllstoff bei der Härtung ungesättigter Polyester-Harze.

18. Verwendung der nach einem der Ansprüche 6 und 8 bis 11 erhaltenen Siliciumdioxid-Derivate der Formel III mit HO- oder H₂N-Gruppen im Rest X als Reaktivfüllstoffe bei der Härtung von Isocyanat-Harzen.

19. Verwendung der nach einem der Ansprüche 6 und 8 bis 11 erhaltenen Siliciumdioxid-Derivate der Formel III mit HO-, H₂N-, HOOC- oder Epoxid-Gruppen im Rest X als Reaktivfüllstoffe bei der Härtung von Epoxid-Harzen.

20. Verwendung der nach einem der Ansprüche 6 und 8 bis 11 erhaltenen Siliciumdioxid-Derivate der Formel III mit phenolischen HO- bzw. H₂N-CO-Gruppen im Rest X als Reaktivfüllstoffe bei der Härtung von Phenol- bzw. Aminoharzen.

21. Verwendung der nach Anspruch 5 oder 9 erhaltenen Siliciumdioxid-Derivate der Formel II mit H-Si-Gruppen als Reaktivfüllstoffe bei der Vulkanisation von additionsvernetzenden Silikonkautschuken auf Basis H-Si- und CH₂=CH-Si-Gruppen enthaltender Polysiloxane.

22. Verwendung der nach einem der Ansprüche 6 und 8 bis 11 erhaltenen Siliciumdioxid-Derivate der Formel III mit HO- oder HOOC-Gruppen im Rest X als Reaktivfüllstoff bei der Härtung von Alkydharzen.

23. Verwendung der nach einem der Ansprüche 6 und 8 bis 11 erhaltenen Siliciumdioxid-Derivate der Formel III mit HS-Gruppen im Rest X als Regler bei Polymerisationen zur Herstellung gefropfter Siliciumdioxide.

24. Verwendung der nach einem der Ansprüche 6 und 8 bis 11 erhaltenen Siliciumdioxid-Derivate der Formel III mit HS-Gruppen im Rest X als Reaktivfüllstoffe bei der Vulkanisation von Polydien-Kautschuken.