

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Oktober 2009 (22.10.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/127438 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C09C 1/30 (2006.01) C08K 9/06 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/002875
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
20. April 2009 (20.04.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
08007625.0 18. April 2008 (18.04.2008) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): NANORESINS AG [DE/DE].
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUEHNER, Uwe, Dietrich [DE/DE]; Am Kaiserkai 17, 20457 Hamburg (DE).
- (74) Anwälte: VON RENESSE, Dorothea et al.; Lohengrinstr. 11, 40459 Düsseldorf (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2009/127438 A1

(54) Title: SURFACE MODIFIED SILICON DIOXIDE PARTICLES

(54) Bezeichnung: OBERFLÄCHENMODIFIZIERTE SILIZIUMDIOXID-PARTIKEL

(57) Abstract: The invention relates to surface modified silicon dioxide particles or silica sol, which may be produced in that aqueous silica sol is reacted using at least one first modification agent, comprising at least one alkoxy silane, and at least a second modification agent, selected from the group consisting of halogen silane, siloxane, and mixtures thereof, wherein water is removed before the reaction using the first or the second modification agent.

(57) Zusammenfassung: Oberflächenmodifizierte Siliziumdioxid-Partikel oder Kieselsohl, die dadurch herstellbar sind, dass wässriges Kieselsohl umgesetzt mit mindestens einem ersten Modifizierungsmittel, umfassend mindestens ein Alkoxysilan, und mindestens einem zweiten Modifizierungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogensilan, Siloxan und Mischungen davon, wobei Wasser vor der Umsetzung mit dem ersten oder zweiten Modifizierungsmittel entfernt wird.

### Oberflächenmodifizierte Siliziumdioxid-Partikel

Die vorliegende Erfindung betrifft modifizierte Siliziumdioxid-Partikel, sowie ein Verfahren zur Herstellung modifizierter Siliziumdioxid-Partikel und die durch dieses Verfahren erhältlichen Produkte, bestimmte Verwendungszwecke der Siliziumdioxid-Partikel und Nanocomposite, welche die Siliziumdioxid-Partikel enthalten. Ebenso werden Kieselsole enthaltend die modifizierten Siliziumdioxid-Partikel vorgeschlagen.

Kieselsole ist eine Suspension von amorphem Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), in welcher das Siliziumdioxid in Form von im Wesentlichen (d.h. zu mindestens 50%, vorzugsweise zu mindestens 70, 80 oder 90%) untereinander unvernetzten, kugelförmigen Einzelpartikeln vorliegt. Das Dispersionsmittel kann verschieden sein, so. z.B. ein Lösungsmittel oder ein Monomer.

Kieselsole werden vielseitig eingesetzt. Beispielsweise sind sie für den Einsatz als Bindemittel für Feinguss, für Fasern im Feuerfestbereich und bei der Herstellung von Katalysatoren, als Beschichtungsagenzien für Folien (Antiblocking), im Textilsektor für Schiebefestausrüstungen, im Bausektor als Additive für Spritzbeton oder als Binder für Brand- und Wärmeschutzanwendungen, als Poliermittel für die Elektronik oder auch im Papiersektor, beispielsweise bei der Papierretention oder als Additiv in der Beschichtung von Spezialpapieren, geeignet.

**BESTÄTIGUNGSKOPIE**

- 2 -

Herkömmliche Kieselsole sind, je nach Teilchengröße der Siliziumdioxid-Partikel, milchig trüb über opaleszierend bis farblos klar ausgebildet. Die Partikel haben im Allgemeinen Durchmesser von 5 nm bis 150 nm und sind in der Regel kugelförmig, räumlich begrenzt und vorzugsweise elektrisch negativ geladen. Im Innern der einzelnen Partikel liegt üblicherweise ein Gerüst von Siloxanbindungen vor, welches sich aus der Verknüpfung von  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern bzw. von Polykieselsäuren ergibt.

Aufgrund ihrer geringen Größe haben die Partikel eine große spezifische Oberfläche, was wiederum zu einer hohen Oberflächenenergie führt. Eine unerwünschte Folge dieser hohen Oberflächenenergie ist, dass die Partikel dazu neigen, Agglomerate oder sogar Aggregate zu bilden. Damit ist die Bildung stabiler, Siliziumdioxid-Partikel enthaltender Dispersionen nicht ohne weiteres möglich.

Um die Agglomeration oder die Aggregation der Partikel möglichst zu verhindern, ist aus dem Stand der Technik bekannt, sie an ihrer Oberfläche zu modifizieren.

So ist aus „The Chemistry of Silica“ von Ralph K. Iler (1979, John Wiley & Sons, Inc.; New York, Chichester, Brisbane, Toronto) bekannt, Silikatoberflächen mit Chlorsilanen zu modifizieren.

EP 0 982 268 A beschreibt die Umsetzung wässriger Kieselsole in Anwesenheit wassermischbarer Lösemittel mit Halogensilanen und Mischungen aus Siloxanen und Halogensilanen bzw. Siloxanen.

US 6,736,891 beschreibt die Umsetzung einer wässrigen Suspension von Fällungskieselsäuren bei einem niedrigen pH-Wert mit Hexamethyldisiloxan in Gegenwart von Isopropanol.

Die aus dem Stand der Technik bekannten modifizierten Siliziumdioxid-Partikel bzw. deren Herstellungsverfahren weisen nur eine unzureichende Flexibilität auf. So ist die Anpassung der Partikel für die Weiterverarbeitung zu Kompositen nur eingeschränkt möglich.

Aus der US 2,801,185 ist ein organisches oberflächenmodifiziertes Siliziumdioxid-Partikel bekannt sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung, wobei ein Wasser enthaltendes Kieselöl mit einem organischen Lösemittel versetzt und das Wasser azeotrop entfernt wird, so dass der Wasseranteil auf unter 1 % herabgesetzt wird. Anschließend wird ein Modifizierungsmittel (Beschichtungsmaterial) zugegeben und die Modifikation der Oberfläche vorgenommen. Als Beschichtungsmittel werden unter anderem gesättigte primäre und sekundäre Alkohole erwähnt. Diese Partikel haben aber den Nachteil, dass sie nicht die gewünschte Stabilität aufweisen und/oder z.T. nicht die gewünschte Flexibilität in der Weiterverarbeitung erlauben.

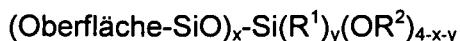
Aus der US 2,786,042 ist bekannt, organische Kieselsole mit kohlenwasserstoffhaltigen Silanolen an der Oberfläche zu modifizieren.

Nachteilig an diesen bekannten Verfahren ist demnach, dass daraus modifizierte Partikel resultieren, welche nur eine bedingte Redispergierbarkeit aufweisen. Darüber hinaus weisen sie eine nur eingeschränkte Verträglichkeit mit organischen Lösemitteln, wie Toluol und Hexan, oder organischen Harzen und Polymeren, auf. Außerdem lassen sich die Partikel nur in engen Grenzen verändern, so dass eine flexible Anpassung ist nicht möglich.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit in der Bereitstellung oberflächenmodifizierter Kieselteilchen (Siliziumdioxid-Partikeln), welche eine verbesserte Redispergierbarkeit oder bessere Verträglichkeit/Komptabilität in bestimmten organischen Lösemitteln zeigen, insbesondere in Toluol.

Gelöst wird diese Aufgabe durch Siliziumdioxid-Partikel, dessen Oberfläche durch einen Belegungsgrad wie folgt modifiziert ist

(a) 0,1 bis 16 Gruppen/nm<sup>2</sup> der Art (Modifizierung vom Typ A)



mit  $x = 1$  bis 3,  $y = 1$  bis 3 und  $x + y = 2$  oder 3; und

(b) 0,1 bis 16 Gruppen/nm<sup>2</sup> der Art (Modifizierung vom Typ B)



mit  $z = 1$  oder 2

aufweist, wobei die Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  beliebige organische Reste darstellen können und mehrere Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  oder  $\text{R}^3$  gleich oder verschieden sein können.

Erfindungsgemäß wurde herausgefunden, dass die derart an der Oberfläche modifizierten Partikel eine hervorragende Redispergierbarkeit in organischen Lösemitteln und eine hervorragende Verträglichkeit mit Lösemitteln, wie Toluol, aufweisen. Dieses liegt vorrangig darin begründet, dass ihre Oberfläche durch die zuvor beschriebene Modifizierung mit organischen Resten versehen wird. Wesentlich dabei ist, dass die Partikel tatsächlich die beiden erfindungsgemäß verschiedenen Modifizierungen nach A und B aufweisen. Die Erfindung erfasst demnach keine Varianten, in denen die Modifizierung vom Typ A gleich der Modifizierung vom Typ B ist. Die Modifizierung vom Typ A ist daher ungleich der Modifizierung vom Typ B ( $A \neq B$ ).

Die erfindungsgemäßen Siliziumdioxid-Partikel weisen eine Modifizierung der Art (Oberfläche-SiO)<sub>x</sub>-Si(R)<sub>y</sub>(OR)<sub>4-x-y</sub> (Modifizierungsart vom Typ A) von vorzugsweise 0,1 bis 16, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gruppen/nm<sup>2</sup>, insbesondere 0,15 bis 6 Gruppen/nm<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 0,2 bis 4 Gruppen/nm<sup>2</sup>, auf.

Ferner weisen sie eine Modifizierung der Art (Oberfläche-SiO)<sub>z</sub>-SiR<sup>3</sup><sub>4-z</sub> (Modifizierungsart vom Typ B) von 0, 1 bis 16, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gruppen/nm<sup>2</sup>, insbesondere 0,3 bis 6 Gruppen/nm<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 0,4 bis 4 Gruppen/nm<sup>2</sup>, auf.

Die vorstehend genannten Vorzugsbereiche für Modifizierungsarten vom Typ A und B können beliebig miteinander kombiniert werden. Die konkrete Kombination hängt von den Notwendigkeiten der weiteren Einsatzbereiche und der Weiterverarbeitung der Partikel ab. Bevorzugt ist eine Kombination von insbesondere 0,9 – 3,6 Gruppen/nm<sup>2</sup> der Modifizierung vom Typ A und 0,5 - 3 Gruppen/nm<sup>2</sup> der Modifizierung vom Typ B.

Dem Fachmann sind Methoden zur Bestimmung von funktionalen Gruppen auf der Oberfläche der Partikel, und somit auch der Belegung der erfindungsgemäßen Partikel, bekannt. So lassen sich Gruppen aus R<sub>2</sub>Si und R<sub>3</sub>Si mit Hilfe von Basen (z.B. Kaliumhydroxyd) abspalten, die dann Disiloxane (R<sub>3</sub>SiOSiR<sub>3</sub>) oder Cyclen (R<sub>2</sub>SiO)<sub>n</sub> bilden. Diese lassen sich im GC analysieren. Die Methode ist beispielsweise in EP 0982268 B1 erwähnt (Vergleichsbeispiel und Beispiel 1). Auch sind die Gruppen grundsätzlich über NMR und IR bestimmbar. Vinylgruppen lassen sich außerdem über die sog. Iodzahl titrimetrisch erfassen, nämlich durch die Umsetzung der Vinylgruppen mit sog. Wijs-Lösung und anschließender Titration des überschüssigen Halogens mit Natriumthiosulfat. Die Bestimmung von (Meth)acryloylgruppen kann mit Differential Scanning Calorimetry (DSC) bei der Umsetzung mit standardisierten Peroxidlösungen anhand der freiwerdenden Reaktionswärme erfolgen.

### **Modifizierung vom Typ A**

Die Modifizierung der Partikeloberfläche vom Typ A erfolgt durch Umsetzung von Kieselolen mit Alkoxysilanen der allgemeinen Formel (I)

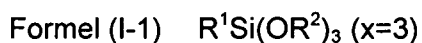


in welchen der Rest R<sup>1</sup> einem gegebenenfalls substituierten oder funktionalisierten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest entspricht und der Rest R<sup>2</sup> ausgewählt sein kann aus der Gruppe, bestehend aus einem gegebenenfalls substituierten oder funktionalisierten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einem Carboxyrest, einem gegebenenfalls substituierten C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenylrest und einem Oximrest.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Methyltrimethoxysilan,

Trimethylmethoxysilan, Methylhydrogendimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriacetoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Diisopropyldimethoxysilan, Diisobutyldimethoxysilan, Chlorpropyltrimethoxysilan, Chlorpropylirneinyldimethoxysilan, Chlorisobutylmethylmethoxysilan, Trifluorpropyltrimethoxysilan, Trifluorpropylmethylmethoxysilan, iso-Butyltrimethoxysilan, n-Butyltrimethoxysilan, n-Butylmethylmethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenylmethylmethoxysilan, Triphenylsilanol, n-Hexyltrimethoxysilan, n-Octyltrimethoxysilan, iso-Octyltrimethoxysilan, Decyltrimethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Cyclohexylmethylmethoxysilan, Cyclohexylethylmethoxysilan, Dicyclopentylmethoxysilan, tert.-Butylethylmethoxysilan, tert.-Butylpropylmethoxysilan, Dicyclohexylmethoxysilan, Mercaptopropyltrimethoxysilan, Mercaptopropylmethylmethoxysilan, Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid, Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Aminopropyltrimethoxysilan, m-Aminophenyltrimethoxysilan, Aminopropylmethylmethoxysilan, Phenylaminopropyltrimethoxysilan, Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan, Aminoethylaminopropylmethylmethoxysilan, Glycidoxypropyltrimethoxysilan, Glycidoxypropylmethylmethoxysilan, Epoxycyclohexylethyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltriacetoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Methylvinylmethoxysilan, Vinylmethylmethoxysilan, Divinylmethoxysilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan, Hexenyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Acryloxypropyltrimethoxysilan, Vinylbenzylethylendiaminpropyltrimethoxysilan, Vinylbenzylethylendiaminpropyltrimethoxysilan-Hydrochlorid, Allylethylendiaminpropyltrimethoxysilan, Allyltrimethoxysilan, Allylmethylmethoxysilan, Allyldimethylmethoxysilan und Hexenyltrimethoxysilan.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Silane der allgemeinen Formel (I-1)



bevorzugt, wobei die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die vorgenannte Bedeutung aufweisen.

### **Modifizierung vom Typ B**

Die Modifizierung der Partikeloberfläche vom Typ B wird über eine Umsetzung mit einem Halogensilan und/oder einem Siloxan durchgeführt.

Die Halogensilane weisen dabei vorzugsweise die allgemeine Formel (II)



auf, worin

- 6 -

jedes  $R^3$ , unabhängig voneinander, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder organofunktionellen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen;

X, unabhängig voneinander, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Fluor, Chlor, Brom und Iod;

a gleich 0, 1, 2 oder 3 ist;

b gleich 0 oder 1 ist; und

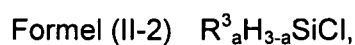
a + b = 1, 2 oder 3 ist.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Chlorsilane der allgemeinen Formel (II-1)



wobei der Rest  $R^3$  und die Indizes a und b die vorgenannte Bedeutung aufweisen.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Halogensilane der allgemeinen Formel (II-2)



wobei der Rest  $R^3$  und der Index a die vorgenannte Bedeutung aufweisen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlortrimethylsilan, Bromtrimethylsilan, Iodtrimethylsilan, Dichlordimethylsilan, Dichlormethylsilan, Methyltrichlorsilan, Chlordimethylsilan, Trichlorsilan, Ethyltrichlorsilan, Propyltrichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Dichlordiphenylsilan, n-Hexyltrichlorsilan, n-Octyltrichlorsilan, Chlordimethyloctylsilan, Chlordimethyloctadecylsilan, Vinyltrichlorsilan, Dichlormethylvinylsilan, Chlordimethylvinylsilan, Dichlordivinylsilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyldimethylchlorsilan, Allyltrichlorsilan, Allyldichlormethylsilan und Allylchlordimethylsilan.

Die Siloxane weisen die bevorzugte allgemeine Struktur (III)

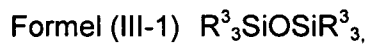


auf, worin

jedes  $R^3$ , unabhängig voneinander, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, organofunktionellen

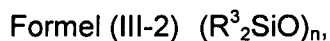
Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einem Wasserstoffatom und einer OH-Gruppe; und n eine Zahl zwischen 2 und einschließlich 3 ist.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Siloxane der allgemeinen Formel (III-1)



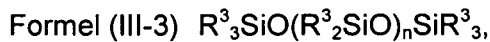
wobei der Rest  $R^3$  die vorgenannte Bedeutung aufweist und mehrere  $R^3$  jeweils eine unterschiedliche Bedeutung aufweisen können.

Weiter bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung cyclische Siloxane der allgemeinen Formel (III-2)



wobei n eine ganze Zahl ist und mehrere  $R^3$  jeweils eine unterschiedliche Bedeutung aufweisen können.

Weiter bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polysiloxane der allgemeinen Formel (III-3)



wobei n eine ganze Zahl ist und mehrere  $R^3$  jeweils eine unterschiedliche Bedeutung aufweisen können.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Polysiloxan der Verbindung III-1 eingesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Hexamethyldisiloxan, Octamethyltrisiloxan, Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, Tetramethyldisiloxan, Trimethylcyclotrisiloxan, Tetramethylcyclotetrasiloxan, Pentamethylcyclopentasiloxan, Divinyltetramethylsiloxan, Trimethyltrivinylcyclotrisiloxan und Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan.

#### **Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel bzw. Kieselsole**

Die erfindungsgemäßen Partikel können beispielsweise durch die Umsetzung von Kieselsole mit mindestens einem ersten Modifizierungsmittel, umfassend mindestens ein Alkoxysilan, und mindestens einem zweiten Modifizierungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Halogensilan, einem Siloxan und Mischungen davon, hergestellt werden.



Als Edukt für die erfindungsgemäßen Siliziumdioxid-Partikel kommen Dispersionen von kolloidalem Siliziumdioxid oder Lösungsmitteln in Frage. Dabei kann ein kolloidales Siliziumdioxid verwendet werden, welches beispielsweise nach der Stöber-Synthese oder aus Wasserglas hergestellt wurde. Unter kolloidalem Siliziumdioxid werden im Sinne der vorliegenden Erfindung Partikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von  $\geq 1$  bis 1000 nm, vorzugsweise von 5 bis 150 nm verstanden. Sie können dispergiert in einer Flüssigkeit vorliegen (Kieselso). Die Partikel bestehen im Wesentlichen, nämlich vorzugsweise zu mindestens 90%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 oder 99% aus Siliziumdioxid.

Bei der Stöber-Synthese werden Alkoxysilane, wie Tetramethoxysilan, in Anwesenheit von Säuren oder Basen als Katalysator hydrolysiert und dadurch gezielt Teilchen aufgebaut. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass sich sehr enge Teilchengrößenverteilungen und eine beliebige Teilchengröße zwischen 5 und 500 nm erreichen lassen.

Bei der Herstellung von kolloidalem Kieselso ausgehend von Wasserglas wird eine wässrige Lösung von Natriumsilikat mittels eines Ionenaustauschers entionisiert, wodurch Kieselsäure ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) gebildet wird. Die entstehende Kieselsäure ist im Allgemeinen instabil und polymerisiert unmittelbar zu kleinen Saat-Partikeln, aus denen dann die eigentlichen Partikel aufgebaut werden. Durch ein geeignetes Einstellen der Prozessbedingungen können enge Partikelgrößenverteilungen im Bereich von beispielsweise etwa 5 bis 150 nm hergestellt werden. Die wässrigen Kieselsole werden im Allgemeinen mit Basen stabilisiert, wodurch die sauren Kieselsäurepartikel negativ geladen werden und sich abstoßen. Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Kieselso als Ausgangsmaterial verwendet wird, welches beispielsweise herstellungsbedingt eine Base enthält, wird diese Base jedoch vorzugsweise zunächst entfernt.

Auch kommerziell erhältliche Siliziumdioxid-Partikel, beispielsweise Bindzil 40/130 und Bindzil 40/220 (erhältlich von Eka Chemicals); Levasil 200/40% (erhältlich von H.C. Starck); Nalco 2327, Nalco 1144 und Nalco 2329 (erhältlich von Nalco Company); NexSil 12 und NexSil 20 (erhältlich von Nyacol); Snowtex ST-40 und Snowtex ST-50 (erhältlich von Nissan Chemical American Corporation) können verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht somit bevorzugt von einem nanoskaligen, kolloidalen Kieselsäuresol aus. Der pH-Wert dieses Sols wird bevorzugt auf 5 oder weniger, weiter bevorzugt auf 4 oder weniger eingestellt. Bei einem basischen Sol kann dies durch Zugabe von Säure oder durch Verwendung eines sauren Kationenaustauschers geschehen.

Die Umsetzung mit dem ersten und dem zweiten Modifizierungsmittel kann sowohl aufeinanderfolgend als auch gleichzeitig mit einer Mischung aus dem ersten und dem zweiten Modifizierungsmittel erfolgen.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird aus dem Kieselol zu einem beliebigen Zeitpunkt des Verfahrensablaufs vorzugsweise Wasser entfernt, da größere Mengen an Wasser im Reaktionsgemisch dazu führen, dass das Reaktionssystem insgesamt porärer ist. Die Entfernung des Wassers kann demnach vor der Umsetzung mit dem ersten oder vor der Umsetzung mit dem zweiten Modifizierungsmittel oder auch zu beiden Zeitpunkten erfolgen. Sofern ein Gemisch an Modifizierungsmitteln eingesetzt wird, kann die Entfernung bereits vor der Umsetzung mit diesem Gemisch erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Entfernung von Wasser vor der Umsetzung mit einem Modifizierungsmittel oder Modifizierungsmittelgemisch enthaltend Halogensilan und/oder ein Organosilan

Im Sinne der Erfindung bedeutet die „Entfernung von Wasser“ die Verringerung des Wassergehalts des Systems bezogen auf den Gehalt an Siliziumdioxid auf nicht mehr als 90 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 75 Gew.-%, 50 Gew.-%, 35 Gew.-%, 20 Gew.-%, oder 10 Gew.-%. Beachtlich dabei ist, dass der Wassergehalt üblicher, kommerziell erhältlicher Siliziumdioxidsole bei mindestens etwa 50 Gew.-% liegt; meistens jedoch etwa zwischen 60 Gew.-% und 80 Gew.-% (der Wassergehalt bezogen auf das Siliziumdioxid ist in diesen Fällen größer als 100 Gew.-%). Nach einer erfindungsgemäßen Wasserentfernung kann der Gesamtgehalt des Systems an Wasser daher unter 15 Gew.-%, vorzugsweise auch unter 10 Gew.-%, oder unter 7,5 Gew.-% oder unter 5 Gew.-% liegen.

Wenn, wie im vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise vorgesehen, Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wird, führt dieses zu der Möglichkeit, mit einer einem höheren Gehalt von beispielsweise bis zu 15 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 20 Gew.-%, insbesondere bis 25 Gew.-%, des Kieselols zu arbeiten. Damit lässt sich durch das erfindungsgemäße Verfahren eine deutlich höhere Raum-Zeit-Ausbeute realisieren.

Darüber hinaus ist es bekannt, dass Wasser die Agglomeration von Silika-Teilchen fördert. Deshalb ist es bevorzugt, Wasser aus dem Reaktionssystem des Kieselols zu entfernen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das erfindungsgemäße Verfahren damit sowohl die Verfahrensschritte

- (1) der Umsetzung von kolloidalem Kieselol mit mindestens einem ersten Modifizierungsmittel, umfassend mindestens ein Alkoxysilan,
- (2) der Umsetzung von kolloidalem Kieselol mit mindestens einem zweiten Modifizierungsmittel, ausgewählt aus einem Halogensilan, einem Siloxan und Mischungen davon, sowie
- (3) die Entfernung von Wasser aus dem Kieselol, insbesondere durch azeotrope Destillation.

Die dabei vorgesehene Reihenfolge der einzelnen Verfahrensschritte (1) bis (3) ist nicht beschränkt und variabel. So ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung grundsätzlich

möglich, bei einer zweistufigen Modifizierung der Oberfläche von einem Kieselol das Wasser vor der ersten Oberflächenmodifizierung oder zwischen der ersten und der zweiten Oberflächenmodifizierung aus dem Reaktionssystem zu entfernen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt jedoch die Umsetzung des kolloidalen Kieselols zunächst mit mindestens einem ersten Modifizierungsmittel, umfassend mindestens ein Alkoxysilan (Verfahrensschritt (1)), vor der Entfernung von Wasser aus dem Kieselol (3), an welche sich die Umsetzung mit mindestens einem zweiten Modifizierungsmittel, ausgewählt aus einem Halogensilan, einem Siloxan und Mischungen davon (Verfahrensschritt (2)), anschließt.

Im folgenden werden die einzelnen Verfahrensschritte (1) bis (3) näher beschrieben, wobei – wie bereits ausgeführt – die Bezeichnung die Nummerierung der jeweiligen Verfahrensschritte keine Beschränkung der Reihenfolge der Verfahrensschritte bedeutet.

### **Verfahrensschritt (1)**

Die Modifizierung der Partikeloberfläche gemäß dem Verfahrensschritt (1) kann erfolgen durch die Umsetzung von Kieselolen mit Alkoxysilanen der allgemeinen Formel (I)



in welchen der Rest R<sup>1</sup> einem gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest entspricht und der Rest R<sup>2</sup> ausgewählt sein kann aus der Gruppe, bestehend aus einem gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einem Carboxyrest, einem gegebenenfalls substituierten C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenylrest und einem Oximrest.

Beachtlich ist, dass durch eine Hydrolyse der entstehenden SiOR Gruppen SiOH Gruppen entstehen können, an denen wiederum Alkoxysilane anlagern können. Damit können ganz oder teilweise Schichten entstehender, die Si(R)-x-O-Si(R)x-Verknüpfungen aufweisen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Methyltrimethoxysilan, Trimethylmethoxysilan, Methylhydrogendimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriacetoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Diisopropyldimethoxysilan, Diisobutyldimethoxysilan, Chlorpropyltrimethoxysilan, Chlorpropylmethyldimethoxysilan, Chlorisobutylmethyldimethoxysilan, Trifluorpropyltrimethoxysilan, Trifluorpropylmethyldimethoxysilan, iso-Butyltrimethoxysilan, n-Butyltrimethoxysilan, n-Butylmethyldimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenylmethyldimethoxysilan, Triphenylsilanol, n-Hexyltrimethoxysilan, n-Octyltrimethoxysilan, iso-Octyltrimethoxysilan, Decyltrimethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Cyclohexylethyldimethoxysilan, Dicyclopentyltrimethoxysilan, tert.-Butylethyldimethoxysilan, tert.-Butylpropyldimethoxysilan, Dicyclohexyldimethoxysilan, Mercaptopropyltrimethoxysilan,

Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid,  
 Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Aminopropyltrimethoxysilan, m-Aminophenyl-  
 trimethoxysilan, Aminopropylmethyldiethoxysilan, Phenylaminopropyltrimethoxysilan, Amino-  
 ethylaminopropyltrimethoxysilan, Aminoethylaminopropylmethyldimethoxysilan,  
 Glycidoxypropyltrimethoxysilan, Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan,  
 Epoxycyclohexylethyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltriacetoxysilan,  
 Vinyltriacetoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Methylvinyltrimethoxysilan, Vinyl-dime-  
 thylmethoxysilan, Divinyltrimethoxysilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan,  
 Hexenyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan,  
 Acryloxypropyltrimethoxysilan, Vinylbenzylethylendiaminpropyltrimethoxysilan,  
 Vinylbenzylethylendiaminpropyltrimethoxysilan-Hydrochlorid, Allylethylendiaminpro-  
 pyltrimethoxysilan, Allyltrimethoxysilan, Allylmethyldimethoxysilan, Allyldimethylmethoxysilan  
 und Hexenyltrimethoxysilan.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Silane der allgemeinen Formel (I-1)



bevorzugt, wobei die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die vorgenannte Bedeutung aufweisen.

Der Verfahrensschritt (1) wird vorzugsweise bei den folgenden Bedingungen durchgeführt:  
 Für Verfahrensschritt (1) wird das Kieselsol sofern es basisch stabilisiert ist, mit einem Kationentauscher behandelt. Das saure Kieselsol wird dann zur Reaktion gebracht.

Ist das Silan entsprechend Formel (I-1) ausreichend löslich in dem Kieselsol, erfolgt die Reaktion bevorzugt bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden. Ist das Silan nicht ausreichend löslich im Kieselsol (erkennbar an Fettaugen nach 15 Minuten intensivem Mischen), muss die Mischung mit einem wassermischbaren Lösungsmittel verdünnt werden. Besonders bevorzugt ist dafür Isopropanol oder 1-Methoxy-2-propanol. Die Mischung mit dem Silan kann auch erwärmt werden.

Die bevorzugte Menge Silan lässt sich anhand der spezifischen Partikeloberfläche  $A_0$  berechnen. Es werden bevorzugt  $1,5 - 6 \cdot \mu\text{mol}(\text{Silan})/\text{g}(\text{SiO}_2) \cdot A_0$  eingesetzt. Je größer die Partikel sind desto kleiner ist die spezifische Oberfläche und umso geringer ist die benötigte Menge Silan. Als spezifische Oberfläche kann die Oberfläche nach der BET-Methode oder nach der unten beschriebenen Methode auf Basis der Teilchengröße heran gezogen werden.

Unter diesen Bedingungen reagiert das Silan vollständig mit der Partikeloberfläche, so dass die Beladung mit Gruppen im Wesentlichen der eingesetzten Stöchiometrie entspricht.

**Verfahrensschritt (2)**

Die Modifizierung der Kieseisoioberfläche gemäß dem Verfahrensschritt (2) erfolgt beispielsweise durch die Umsetzung des Kieselols mit einem Halogensilan und/oder einem Siloxan.

Die Halogensilane weisen dabei vorzugsweise die allgemeine Formel (II)



auf, worin

jedes  $\text{R}^3$ , unabhängig voneinander, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder organofunktionellen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen;

X, unabhängig voneinander, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Fluor, Chlor, Brom und Iod;

a gleich 0, 1, 2 oder 3 ist;

b gleich 0 oder 1 ist; und

a + b = 1, 2 oder 3 ist.

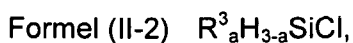
Die für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren Halogensilane weisen vorteilhafterweise die Eignung auf, Partikel mit der Modifizierung des Typ B zu erzeugen. Dazu ist a bevorzugt 1-3, besonders bevorzugt 2 oder 3. Besonders bevorzugt wird ein Halogensilan, weiter vorzugsweise ein Chlorsilan verwendet. Die Silane können funktionalisiert sein, beispielsweise mit polymerisierbaren Gruppen, insbesondere Vinylgruppen.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Chlorsilane der allgemeinen Formel (II-1)



wobei der Rest  $\text{R}^3$  und die Indizes a und b die vorgenannte Bedeutung aufweisen.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Halogensilane der allgemeinen Formel (II-2)



wobei der Rest  $\text{R}^3$  und der Index a die vorgenannte Bedeutung aufweisen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlortrimethylsilan, Bromtrimethylsilan, Iodtrimethylsilan, Dichlordimethylsilan, Dichloräthylsilan, Methyltrichlorsilan, Chlordimethylsilan, Trichlorsilan, Ethyltrichlorsilan, Propyltrichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Dichlordiphenylsilan, n-Hexyltrichlorsilan, n-Octyltrichlorsilan, Chlordimethyloctylsilan, Chlordimethyloctadecylsilan, Vinyltrichlorsilan, Dichlormethylvinylsilan, Chlordimethylvinylsilan, Dichlordivinylsilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyldimethylchlorsilan, Allyltrichlorsilan, Allyldichlormethylsilan und Allylchlordimethylsilan.

Die Siloxane weisen die bevorzugte allgemeine Struktur (III)



auf, worin

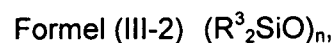
jedes  $\text{R}^3$ , unabhängig voneinander, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, organofunktionellen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einem Wasserstoffatom und einer OH-Gruppe; und n eine Zahl zwischen 2 und einschließlich 3 ist.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Disiloxane der allgemeinen Formel (III-1)



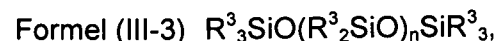
wobei  $\text{R}^3$  die zuvor angegebene Bedeutung aufweist und mehrere  $\text{R}^3$  jeweils eine unterschiedliche Bedeutung aufweisen können.

Weiter bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung cyclische Siloxane der allgemeinen Formel (III-2)



wobei n eine ganze Zahl ist und mehrere  $\text{R}^3$  jeweils eine unterschiedliche Bedeutung aufweisen können.

Weiter bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polysiloxane der allgemeinen Formel (III-3)



wobei  $n$  eine ganze Zahl ist und mehrere  $R^3$  jeweils eine unterschiedliche Bedeutung aufweisen können.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkyltrimethoxysilane mit 8 oder mehr C-Atomen (z.B. Octyltrimethoxysilan, Iso-Octyltrimethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Octadecyltrimethoxysilan und Methacryloxypropyltrimethoxysilan), Hexamethyldisiloxan, Octamethyltrisiloxan, Hexamethylcyclotrisiloxan, Octanmethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, Tetramethyldisiloxan, Trimethylcyclotrisiloxan, Tetramethylcyclotetrasiloxan, Pentamethylcyclopentasiloxan, Divinyltetramethylsiloxan, Trimethyltrivinylcyclosiloxan und Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan.

Wenn die Modifizierung des Kieselsols im Verfahrensschritt (2) nur mit einem Siloxan und insbesondere ohne die gleichzeitige Verwendung von mindestens einem Halogensilan durchgeführt wird, ist es weiter bevorzugt, dass während der Umsetzung zusätzlich eine Säure verwendet wird. Die Umsetzung von Kieselsolen mit einem Halogensilan bzw. einem Siloxan basiert darauf, dass die bei der Hydrolyse bzw. Alkoholyse gebildeten Siloxane bzw. Alkoxysilane mit Hilfe von Säuren wieder gespalten und in reaktivere Produkte überführt werden können. Wenn man Halogensilane, wie Chlortrimethylsilan, in wässrigen Medien einsetzt, entsteht neben der Reaktion mit SiOH-Gruppen auf der Partikeloberfläche auch noch Hexamethyldisiloxan und Salzsäure. Die Salzsäure wiederum kann im Gleichgewicht Si-O-Si-Bindungen spalten und damit das Hexamethyldisiloxan wieder in das Chlortrimethylsilan zurückführen. Deshalb kann man ein Gemisch aus Halogensilanen und Siloxanen, Halogensilan allein oder auch ein Gemisch aus Siloxanen mit Säure, wie Salzsäure, einsetzen.

Als Säure wird in diesem Zusammenhang eine beliebige Brønstedt-Säure (wie beispielsweise in J. Huheey, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1988 S. 309f. beschrieben) verwendet. Da jedoch viele Säuren wie Salzsäure eine stark korrosive Wirkung zum Beispiel gegenüber den Materialien der Vorrichtung, in welchen das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, aufweisen, ist ihr Einsatz auf korrosionsfeste Anlagen beschränkt. Erfindungsgemäß wird diese Problematik, die mit der Verwendung einer Brønstedt-Säure verbunden ist, vorzugsweise dadurch gelöst, dass anstelle oder zusätzlich zu der Brønstedt-Säure eine Lewis-Säure verwendet wird. Eine mögliche Lewis-Säure ist dabei Aluminiumchlorid.

Wenn im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Brønstedt-Säure oder eine Lewis-Säure verwendet wird, wird diese vorzugsweise nach Verwendung aus dem oberflächenmodifizierten Kieselsol entfernt bzw. neutralisiert.

Durch die Menge an dem Modifizierungsmittel in dem zweiten Verfahrensschritt, die Temperatur der Umsetzung und Reaktionsdauer der Umsetzung lassen sich die Eigenschaften der resultierenden Kieselsole, wie die Polarität und die Redispersierbarkeit, steuern.

Der Verfahrensschritt (2) wird vorzugsweise bei den folgenden Bedingungen durchgeführt: Bevorzugt wird die Reaktion mit Chlorsilanen oder einer Mischung aus Chlorsilanen und Siloxanen durchgeführt. Bei den Siloxanen sind insbesondere die Disiloxane bevorzugt, da überschüssige Disiloxane nach der Reaktion aus dem Gemisch über eine Destillation abgetrennt werden können.

Die Reaktion wird bevorzugt im organischen Medium bei einem Wassergehalt zwischen 1 und 10 % durchgeführt. Die bevorzugte Reaktionstemperatur liegt wenig unter der Siedetemperatur des Gemisches. Beim Einsatz von 1 mmol (Chlorsilan)/ g( $\text{SiO}_2$ ) kann bei 70 °C innerhalb von 2 Stunden eine vollständige Reaktion erreicht werden.

Je nach Menge Siloxan und Halogensilan wird ein Belegungsgrad von bis 90 % der SiOH-Gruppen auf der Oberfläche erreicht.

Kolloidales Silica hat üblicherweise ca. 4,6 SiOH-Gruppen pro  $\text{nm}^2$ .

### **Verfahrensschritt (3)**

Die Entfernung von Wasser aus dem Kieselol kann beispielsweise durch eine Extraktion mit einer Phasentrennung, eine Destillation, eine azeotrope Destillation oder durch ein Membranverfahren erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Entfernung von Wasser durch eine azeotrope Destillation mit einem organischen Lösemittel.

Die azeotrope Destillation bietet den Vorteil, dass das Wasser aus dem Kieselolsystem entfernt werden kann, ohne dass dabei auf die Eignung des organischen Lösemittels zur Phasentrennung zu achten wäre. Da eine azeotrope Destillation im Allgemeinen mit fast allen organischen Lösemitteln, mit welchen Wasser ein Azeotrop bildet, gelingt, erhöht sich durch die azeotrope Destillation die Auswahlmöglichkeiten für das organische Lösemittel, so dass insgesamt ein Verfahren mit größerer Flexibilität resultiert.

Das organische Lösemittel, welches zur azeotropen Entfernung von Wasser aus dem Kieselol verwendet wird, unterliegt keiner besonderen Beschränkung und es kann jedes beliebige Lösemittel verwendet werden, welches mit Wasser ein Azeotrop bildet. Bevorzugt ist dabei die Verwendung eines Lösemittels, welches zu einem wassermischbaren System aus Kieselol und Lösemittel führt. Bevorzugt sind daher Lösemittel, welche sich mit Wasser im



Wesentlichen vollständig, auch unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, mischen lassen.

Geeignete Lösemittel für die azeotrope Destillation können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Pentanole, Octanole und Cyclohexanol; Glycole, wie Ethylenglykol und Diethylenglykol; Ether, Glycol- und Propylenglykoether, wie Diethylether, Dibutylether, Anisol, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan, Tetrahydrofuran, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-1-propanol, 2-Methoxyethanol, 1-Ethoxy-2-propanol, Mono-, Di-, Tri- und Polyethylenglykoether; Ketone und Aldehyde, wie Aceton, Butanon und Cyclohexanon; Ester, wie Essigsäureester und Glycolester; Amide und andere stickstoffhaltige Lösemittel, wie Dimethylformamid und Nitrobenzol, Piperidin, N-Methylpiperidin und Acetonitril; schwefelhaltige Lösemittel, wie Dimethylsulfoxid; Halogenkohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Tri- und Tetrachlorethan, 1,2-Dichlorethan, Chlorfluorkohlenwasserstoffe; Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Benzine, Petrolether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decalin, Terpene, Benzol, Toluol und Xylole; und dergleichen. Insbesondere bevorzugt ist Isopropanol.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann darüber hinaus weitere optionale Verfahrensschritte, beispielsweise das Entfernen von flüchtigen Bestandteilen, wie von überschüssigen Silanen, umfassen, was vorzugsweise durch eine Destillation erfolgt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Modifizierung der Kieselsole in einem sauren pH-Wert durchgeführt, wobei es jedoch nicht möglich ist, den genauen sauren pH-Wert näher zu konkretisieren, da die erfindungsgemäße Umsetzung in einem organischen Lösemittel durchgeführt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft darüber hinaus die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhältlichen Kieselsole.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsole bzw. der nach dem oben beschriebenen Verfahren erhältlichen Kieselsole. Die erfindungsgemäße Dispersion oder das aus der Dispersion durch Entfernen des Lösemittels gewonnene redispergierbare Pulver können in verschiedenste Basispolymere eingearbeitet werden und deren physikalische und insbesondere mechanische Eigenschaften verbessern bzw. verändern. Als Basispolymere können im Rahmen der Erfindung eine Vielzahl bekannter Polymere verwendet werden. Beispielsweise können mittels der erfindungsgemäßen Systeme thermoplastische oder duroplastische Kunststoffe modifiziert werden. Beispielhaft erwähnt seien Polyolefine, Polycarbonate, Polyamide, Polyimide, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyetherketone, Polysulfone, Polyurethane, Polyharnstoffe, Epoxidharze und Polyesterharze.. Modifizierbare Elastomere sind beispielsweise Naturkautschuk, Butylkautschuke, Acrylatkautschuke, Styrol-Butadien-

Kautschuk (SBR), ggf. hydrierte Nitril-Butadien-Kautschuke, Polysiloxane (Silikone) etc. Bei vielen dieser Stoffgruppen ist es von besonderem Vorteil, die erfindungsgemäßen Nanopartikel als redispergierbares Pulver einzuarbeiten, da ein Einbringen über Lösungsmittel nachteilig und mit hohem Aufwand verbunden ist.

Besonders vorteilhaft kann das erfindungsgemäße nanoskalige Siliciumdioxid auch in Polymere bzw. Harze mit niedrigem Siedepunkt eingearbeitet werden, wie beispielsweise Methylmethacrylat (MMA).

Erfindungsgemäß hergestellte Partikel können ebenfalls zur Modifikation von Weichmachern wie beispielsweise Adipaten und Phthalaten verwendet werden. Sie bilden mit diesen Weichmachern niedrigviskose und stabile Dispersionen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Partikeln enthaltende polymere bzw. polymerisierbare Mischungen stellen stabile und daher lagerfähige Dispersionen dar und weisen gute Fließeigenschaften (niedrige Viskosität, geringe Strukturviskosität) auf. Sie eignen sich daher beispielsweise für die Herstellung von Dentalformulierungen, die beispielsweise aus einem statischen Mischer appliziert werden und daher keine zu hohe Verarbeitungsviskositäten aufweisen dürfen. Besonders bevorzugt können sie bei Dentalformulierungen auf Basis von Silikonen verwendet werden. Ein anderes mögliches Anwendungsgebiet ist die Modifikation von LSRs (Liquid Silicone Rubber), die in der Regel im Spritzguss verarbeitet werden und bei denen deswegen eine niedrige Verarbeitungsviskosität von großem Vorteil ist. Erfindungsgemäß kann bei LSRs ein hoher Füllstoffgehalt und damit gute mechanische Eigenschaften des ausgehärteten Endprodukts erreicht werden, ohne dass die Verarbeitbarkeit durch eine zu hohe Viskosität darunter leidet.

Grundsätzlich ermöglicht es die Erfindung, polymerisierbare Mischungen bereitzustellen, die aufgrund ihrer niedrigen Viskosität gut verarbeitbar sind und als ausgehärtetes Polymer durch einen hohen Füllstoffgehalt bewirkte verbesserte Eigenschaften aufweisen, insbesondere mechanische Eigenschaften, verbesserte thermische Leitfähigkeit und dergleichen.

Aus den so erhaltenen Kieselsoleen sowie den zuvor beschriebenen Kieselsoleen lassen sich nach Entfernen des Lösemittels Pulver gewinnen, die in verschiedenen Medien redispergierbar sind. Dabei hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass die Partikelgrößenverteilung nach der Dispergierung im wesentlichen der Partikelgrößenverteilung im Lösemittel entspricht, obwohl die Partikel bei der Trocknung agglomerieren, da das stabilisierende Medium wegfällt. Die Agglomeration ist jedoch im vorliegenden erfindungsgemäßen Fall im Wesentlichen reversibel, so dass die Partikel mit einem geringen Energieaufwand wieder in eine Dispersion überführt werden können. Die Trocknung des oberflächenmodifizierten Kieselsoles kann zum Beispiel durch die Sprühtrocknung erfolgen.

Der erfindungsgemäße Gegenstand weist eine Reihe an Vorteilen auf. So können durch die Variation des Alkoxysilans bei der ersten Modifizierung die Eigenschaften der Partikel unabhängig von den Halogensilanen und/oder den Siloxanen der zweiten Modifizierung eingestellt werden. Durch die Menge an Halogensilan bzw. Siloxan bei der zweiten Modifizierung kann wiederum die Polarität der resultierenden Kieselsoilteilchen beeinflusst werden, da Kieselsoilteilchen, welche nur mit einem Alkoxysilan beschichtet werden, im Allgemeinen relativ polar sind, während durch die zweite Modifizierung die Beschichtung insgesamt wieder unpolarer wird. Durch eine geschickte Kombination der Art und Menge der ersten und zweiten Modifizierung lassen sich Partikel herstellen, die in vorgegebenen Lösemitteln maßgeschneidert eine stabile Dispersion ergeben. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt gewissermaßen eine Baukastenchemie zum gezielten Einstellen von Polarität und gleichzeitig eine Abschirmung der Oberfläche.

Da es sich bei der zweiten Modifizierung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, kann der Anteil an unpolaren Silylgruppen auf der Oberfläche über die Menge an Silan bei der Reaktion gezielt eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen bzw. nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Kieselsole können zur Herstellung redispergierbarer Pulver verwendet werden.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsole lassen sich die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Zugfestigkeit, das E-Modul, die Weiterreißfestigkeit, das Biegemodul und die Schlagzähigkeit, in Elastomeren, Verbundwerkstoffen und thermoplastischen Werkstoffen verbessern. Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsole in der Herstellung z.B. von optischen Linsen lassen sich höhere Brechungsindizes erreichen. Auch die Gasbarriereigenschaften, das Brandverhalten sowie die Fließeigenschaften werden durch die erfindungsgemäßen Kieselsoildispersionen verbessert.

Darüber hinaus können die erhaltenen oberflächenmodifizierten Kieselsole in Dispersionsform beispielsweise zur Herstellung von Verbundstoffen (Nanocomposite) verwendet werden. Demnach sind ein weiterer Gegenstand der Erfindung die mit den erfindungsgemäßen Kieselsole erhältlichen Verbundstoffe (Nanocomposites). Diese sind aufgrund ihrer verbesserten mechanischen Eigenschaften, z.B. erhöhte Kratz- und Abriebfestigkeit (Tribologie), vorteilhaft. Dies gilt beispielsweise für die Verwendung in Lacken.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher beschrieben, welche die vorliegende Erfindung jedoch nicht beschränken.

**Beispiele:****Methode zur Teilchengrößenbestimmung**

Die Teilchengröße kann in Lösung mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) auf einem „Dynamic Light Scattering Particle Size Analyzer LB-550“ der Firma Horiba bei einer Konzentration von maximal 10 Gew.-% Partikeln erfolgen, wobei die Dispersion dazu maximal eine dynamische Viskosität von 3 mPas bei 25 °C aufweisen sollte. Als Teilchengröße wird der Median (D50-Wert) der Partikelgrößenverteilung angegeben.

Im Feststoff kann die Teilchengröße durch Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt werden. Dazu werden mindestens 100 Partikel ausgemessen und eine Partikelgrößenverteilung gebildet.

**Bestimmung der Oberfläche**

Die Oberfläche wird auf Basis der Partikelgröße berechnet. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Partikel alle den gleichen Durchmesser entsprechend des Medians ( $d_{50}$ -Wert) der Partikelgrößenverteilung und eine sphärische Form aufweisen.

Für die spezifische Oberfläche ( $\text{nm}^2/\text{g}$  (Partikel)) gilt:

$$A_0 = 6 / (\rho \times d_{50}),$$

wobei  $\rho$  die Dichte der Partikel ist (Dichte ( $\text{SiO}_2$ ) =  $2,1 \text{ g/cm}^3$ ).

Die Zahl der Gruppen  $N$  ergibt sich aus:

$$N = ([\text{Mol (reaktive Gruppen)}] / [\text{Masse der Partikel}]) \times 6,022 \times 10^{23}$$

Der Quotient ( $N / A_0$ ) ergibt die Zahl der Gruppen pro Flächeneinheit.

Bei der Reaktion von Alkoxysilanen kann vereinfachend angenommen werden, dass das eingesetzte Silan vollständig auf der Oberfläche der Partikel hydrolysiert.

**Vergleichsbeispiele**

Ein basisches kolloidales Kieselol (40 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  in Wasser; mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  (bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung): 25 nm; stabilisiert mit NaOH) wurde über einen sauren Ionenaustauscher (Amberjet 1200H, erhältlich von Rohm & Haas) gerührt, bis ein pH-Wert von 2 bis 3 erreicht war. Nachdem der Ionenaustauscher durch Filtration entfernt war, wurde das saure Sol mit verschiedenen Alkoxysilanen (siehe Ziffern 2 bis 5 der Tabellen 1 und 2 unten) 2 h lang gerührt. Das Beispiel 1 wurde ohne Alkoxysilan durchgeführt und diente daher zum Vergleich.

Das Sol wurde anschließend mit Isopropanol verdünnt und unter Zugabe von weiterem Isopropanol wurde das Gemisch von Lösemittel und Wasser bei reduziertem Druck abdestilliert. Das erhaltene Sol wurde unter Rühren mit Chlortrimethylsilan und Hexamethyldisiloxan versetzt. Das Gemisch wurde zwei Stunden bei 70 °C gerührt, durch Zugabe von Amberjet 4400 OH neutralisiert und der Ionenaustauscher abfiltriert

### Ergebnisse

Zum Vergleich der Eigenschaften der Partikel mit unterschiedlichen Alkoxysilanen (siehe Ziffern 2 bis 5 in den Tabellen 1 und 2) in der ersten Beschichtung wurden Kieselsole bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Die resultierenden Pulver wurden in Toluol redispergiert, so dass Sole mit 10 Gew.-% Feststoffanteil entstanden. Diese wurden über dynamische Lichtstreuung vermessen.

**Tabelle 1**

Beispiel	Teilchengröße $d_{50}$ [nm]	Spanne $(d_{90}-d_{10})/(d_{50})$	Viskosität [mPas]
1) Kein Alkoxysilan	696	4,0	20
2) Propyltrimethoxysilan	30,3	0,7	0,9
3) Octyltrimethoxysilan	28,0	0,7	0,7

Die Auswertung der Tabelle 1 zeigt, dass je näher die gemessene Partikelgröße an der ursprünglich vorhandenen Partikelgröße und -verteilung liegt, desto besser sind die Partikel geeignet, in Toluol redispergiert zu werden. An den Ergebnissen in Tabelle 1 lässt sich erkennen, dass das im ersten Verfahrensschritt eingesetzte Alkoxysilan die Redispergierbarkeit der Partikel in Toluol erheblich verbessert. Auch die Viskosität der Dispersionen ist ein Maß für die Verträglichkeit der Partikel zu der Matrix (Lösemittel). Die mit Alkoxysilan umgesetzten Partikel verursachen in Toluol eine erheblich niedrigere Viskosität als die Partikel ohne Alkoxysilan, d.h. sie sind mit Toluol besser verträglich.

Werden unterschiedliche Kieselsole über Lösemittelaustausch in Toluol überführt und mittels DLS vermessen, kann man die Polarität der Partikel anhand eines Vergleichs mit dem ursprünglichen Isopropanolsol ablesen.

**Tabelle 2**

Alkoxysilan	Teilchengröße $d_{50}$ in Isopropanol [nm]	Teilchengröße $d_{50}$ in Toluol [nm]
4) Phenyltrimethoxysilan	104	46
5) $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan	44	4470

Die Verträglichkeit von Partikeln mit Lösemitteln lässt sich an der Partikelgröße in der dynamischen Lichtstreuung ablesen. Partikel, die mit dem Lösemittel nicht verträglich sind, lagern sich zusammen und erscheinen in der dynamischen Lichtstreuung bei größerer Teilchengröße. Je näher die gemessenen Teilchengrößen an der tatsächlichen Teilchengröße liegt, desto weniger Partikel sind also zusammengelagert.

Die Ergebnisse aus Tabelle 2 machen deutlich, dass die Partikel, die mit dem  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan umgesetzt wurden, mit dem polareren Lösemittel Isopropanol besser verträglich sind, als mit dem unpolareren Toluol. Die polare  $\gamma$ -Methacryloxypropyl-Gruppe ermöglicht eine gute Verträglichkeit mit unpolaren Lösemitteln. Diese Ergebnisse zeigen, dass die vorliegende Erfindung im Sinne einer „Baukastenchemie“ zum gezielten Anbringen gewünschter Moleküle mittels Silylierung dienen kann.

#### **Vorschrift für die Beispiele 1 – 3 (Tabelle 1)**

Ein basisches kolloidales Kieselsol (40 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  in Wasser, Teilchengröße (DLS)  $D_{50} = 25$  nm, stabilisiert mit NaOH) wurde mit saurem Ionentauscher Amberjet 1200 H (Rohm & Haas) gerührt, bis ein pH-Wert von 2 erreicht war. 100 Teile des Sols wurden mit 0,24 mmol des Alkoxysilans / Teil(Sol) für 2 h gerührt (außer bei Beispiel 1). Dann wurde mit 600 Teilen Isopropanol verdünnt und das Sol bei 40 – 50 °C im Vakuum auf ca. 150 Teile eingengt.

Das Sol wurde durch Zugabe von Isopropanol auf 300 Gewichtsteile aufgefüllt und dann mit einem Gemisch aus 4,4 Teilen Chlortrimethylsilan und 13 Teilen Hexamethyldisiloxan versetzt und 2 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach dem Entfernen der Heizung wurden 25 Teile Amberjet 4400 OH (basischer Ionentauscher, Rohm & Haas) dazu geben. Nach einer weiteren Stunde Rühren wurde der Ionentauscher abfiltriert.

#### **Vorschrift für die Beispiele 4 und 5 (Tabelle 2)**

Ein basisches kolloidales Kieselsol (40 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  in Wasser, Teilchengröße (DLS)  $D_{50} = 25$  nm, stabilisiert mit NaOH) wurde mit saurem Ionentauscher Amberjet 1200 H (Rohm & Haas) gerührt, bis ein pH-Wert von 2 erreicht war. 100 Teile des Sols wurden mit 0,24 mmol des Alkoxysilans / Teil(Sol) für 2 h gerührt. Dann wurde mit 600 Teilen Isopropanol verdünnt und das Sol bei 40 – 50 °C im Vakuum auf ca. 150 Teile eingengt.

Das Sol wurde durch Zugabe von Isopropanol auf 160 Gewichtsteile aufgefüllt. Dann wurde mit einem Gemisch aus 4,4 Teilen Chlortrimethylsilan und 13 Teilen Hexamethyldisiloxan versetzt und 2 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach dem Entfernen der Heizung wurden 25 Teile Amberjet 4400 OH (basischer Ionentauscher, Rohm & Haas) dazu geben. Nach einer weiteren Stunde Rühren wurde der Ionentauscher abfiltriert.

**Beispiel 6 (Tabelle 3)**

Ein basisches kolloidales Kieselol (40 Gew.-% SiO<sub>2</sub> in Wasser, Teilchengröße (DLS) D50 = 25 nm, stabilisiert mit NaOH) wurde mit saurem Ionentauscher Amberjet 1200 H (Rohm & Haas) gerührt, bis ein pH-Wert von 2 erreicht war. 100 Teile des Sols wurden mit 50 Teilen Isopropanol verdünnt und mit einem Gemisch aus 0,24 mmol Propyltrimethoxysilan / Teil(Sol), 4,4 Teilen Chlortrimethylsilan und 13 Teilen Hexamethyldisiloxan versetzt und 2 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach dem Entfernen der Heizung wurden 25 Teile Amberjet 4400 OH (basischer Ionentauscher, Rohm & Haas) dazu geben. Nach einer weiteren Stunde Rühren wurde der Ionentauscher abfiltriert. Dann wurde mit 550 Teilen Isopropanol verdünnt und das Sol bei 40 – 50 °C im Vakuum auf ca. 150 Teile eingengt.

**Beispiel 7 (Tabelle 3)**

Ein basisches kolloidales Kieselol (40 Gew.-% SiO<sub>2</sub> in Wasser, Teilchengröße (DLS) D50 = 25 nm, stabilisiert mit NaOH) wurde mit saurem Ionentauscher Amberjet 1200 H (Rohm & Haas) gerührt, bis ein pH-Wert von 2 erreicht war. 100 Teile des Sols wurden mit 200 Teilen Isopropanol verdünnt und mit einem Gemisch aus 0,24 mmol Propyltrimethoxysilan / Teil(Sol), 4,4 Teilen Chlortrimethylsilan und 13 Teilen Hexamethyldisiloxan versetzt und 2 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach dem Entfernen der Heizung wurden 25 Teile Amberjet 4400 OH (basischer Ionentauscher, Rohm & Haas) dazu geben. Nach einer weiteren Stunde Rühren wurde der Ionentauscher abfiltriert. Dann wurde mit 400 Teilen Isopropanol verdünnt und das Sol bei 40 – 50 °C im Vakuum auf ca. 150 Teile eingengt.

**Beispiel 8 (Tabelle 3)**

Ein basisches kolloidales Kieselol (40 Gew.-% SiO<sub>2</sub> in Wasser, Teilchengröße (DLS) D50 = 25 nm, stabilisiert mit NaOH) wurde mit saurem Ionentauscher Amberjet 1200 H (Rohm & Haas) gerührt, bis ein pH-Wert von 2 erreicht war. 100 Teile des Sols wurden mit 600 Teilen Isopropanol verdünnt und das Sol bei 40 – 50 °C im Vakuum auf ca. 150 Teile eingengt.

Das Sol wurde mit einem Gemisch aus 0,24 mmol Propyltrimethoxysilan / Teil(Sol), 4,4 Teilen Chlortrimethylsilan und 13 Teilen Hexamethyldisiloxan versetzt und 2 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach dem Entfernen der Heizung wurden 25 Teile Amberjet 4400 OH (basischer Ionentauscher, Rohm & Haas) dazu geben. Nach einer weiteren Stunde Rühren wurde der Ionentauscher abfiltriert.

**Vergleich der Beispiele 6 bis 8**

Die Kieselsole aus den Beispielen 6 bis 8 wurden bei 40 °C im Vakuum getrocknet und dann in Toluol redispergiert, so dass Sole mit 10 Gew.-% entstanden.

Beispiel	Teilchengröße [nm]	$d_{50}$	Spanne $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$	Viskosität [mPas]
6	3130		2,1	1,9
7	4220		1,1	2,8
8	91,9		1,8	> 20



- 24 -

Patentansprüche:

1. Oberflächenmodifizierte Siliziumdioxid-Partikel oder Kieselsool, erhältlich durch Umsetzung von wässrigem Kieselsool mit mindestens einem ersten Modifizierungsmittel, umfassend mindestens ein Alkoxysilan, und mindestens einem zweiten Modifizierungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogensilan, Siloxan und Mischungen davon, wobei Wasser vor der Umsetzung mit dem ersten oder zweiten Modifizierungsmittel entfernt wird.
2. Oberflächenmodifizierte Siliziumdioxid-Partikel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzungen mit dem ersten und zweiten Modifizierungsmittel entweder aufeinanderfolgend oder gleichzeitig mit einer Mischung aus mindestens einem ersten und mindestens einem zweiten Modifizierungsmittel erfolgt.
3. Oberflächenmodifizierte Siliziumdioxid-Partikel oder Kieselsool nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Wasser vor der ersten Oberflächenmodifizierung oder zwischen der ersten und der zweiten Oberflächenmodifizierung, vorzugsweise durch azeotrope Destillation, aus dem Reaktionssystem entfernt wird.
4. Oberflächenmodifizierte Siliziumdioxid-Partikel oder Kieselsool nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Wassergehalt des Kieselsools durch die Entfernung des Wassers bezogen auf den Gehalt an Siliziumdioxid bei nicht mehr als 90 Gew.-%, 75 Gew.-%, 50 Gew.-%, 35 Gew.-%, 20 Gew.-% oder 10 Gew.-% liegt bzw. der Gesamtgehalt des Systems an Wasser unter 15 Gew.-%, vorzugsweise unter 10 Gew.-%, unter 7,5 Gew.-% oder unter 5 Gew.-% liegt.
5. Oberflächenmodifizierte Siliziumdioxid-Partikel oder Kieselsool nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Alkoxysilan der allgemeinen Formel (I)  $R^1_xSi(OR^2)_{4-x}$  entspricht, in welchen der Rest  $R^1$  einem gegebenenfalls substituierten oder funktionalisierten  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylrest entspricht und der Rest  $R^2$  ausgewählt sein kann aus der Gruppe, bestehend aus einem gegebenenfalls substituierten oder funktionalisierten  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylrest, einem Carboxyrest, einem gegebenenfalls substituierten  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkenylrest und einem Oximrest, oder bevorzugt der allgemeinen Formel (I-1)  $R^1Si(OR^2)_3$  entspricht, in welcher der Rest  $R^1$  einem gegebenenfalls substituierten oder funktionalisierten  $C_1$  -  $C_{18}$ -Alkylrest entspricht und der Rest  $R^2$  ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend

aus einem gegebenenfalls substituierten oder funktionalisierten C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkylrest, einem Carboxyrest, einem gegebenenfalls substituierten C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkenylrest und einem Oximrest, besonders bevorzugt sind Silane der Formel (I-1) mit R<sup>2</sup> = Methyl oder Ethyl.

6. Oberflächenmodifizierte Siliziumdioxid-Partikel oder Kieselöl nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Alkoxysilan ausgewählt ist aus den Alkoxysilanen der folgenden Gruppe:

Methyltrimethoxysilan, Trimethylmethoxysilan, Methylhydrogendimethoxysilan,  
 Dimethyldimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriacetoxysilan, Propyltrimethoxysilan,  
 Diisopropyldimethoxysilan, Diisobutyldimethoxysilan, Chlorpropyltrimethoxysilan,  
 Chlorpropylmethyldimethoxysilan, Chlorisobutylmethyldimethoxysilan, Trifluorpropyltrimethoxysilan,  
 Trifluorpropylmethyldimethoxysilan, iso-Butyltrimethoxysilan, n-Butyltrimethoxysilan,  
 n-Butylmethyldimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan,  
 Phenylmethyldimethoxysilan, Triphenylsilanol, n-Hexyltrimethoxysilan, n-Octyltrimethoxysilan,  
 iso-Octyltrimethoxysilan, Decyltrimethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan,  
 Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Cyclohexylethyldimethoxysilan, Dicyclopentyldimethoxysilan, tert.-Butylethyldimethoxysilan,  
 tert.-Butylpropyldimethoxysilan, Dicyclohexyldimethoxysilan, Mercaptopropyltrimethoxysilan,  
 Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid, Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid,  
 Aminopropyltrimethoxysilan, m-Aminophenyltrimethoxysilan, Aminopropylmethyldiethoxysilan,  
 Phenylaminopropyltrimethoxysilan, Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan, Aminoethylaminopropylmethyldimethoxysilan,  
 Glycidoxypropyltrimethoxysilan, Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan, Epoxycyclohexylethyltrimethoxysilan,  
 γ-Methacryloxypropyltriacetoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Methylvinylmethyldimethoxysilan,  
 Vinylmethyldimethoxysilan, Divinyldimethoxysilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan, Hexenyltrimethoxysilan,  
 γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Acryloxypropyltrimethoxysilan, Vinylbenzylethylendiaminpropyltrimethoxysilan,  
 Vinylbenzylethylendiaminpropyltrimethoxysilan-Hydrochlorid, Allylethylendiaminpropyltrimethoxysilan,  
 Allyltrimethoxysilan, Allylmethyldimethoxysilan, Allyldimethylmethoxysilan und Hexenyltrimethoxysilan.

7. Oberflächenmodifizierte Siliziumdioxid-Partikel oder Kieselöl nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Halogensilan der allgemeinen Formel (II) R<sup>3</sup><sub>a</sub>H<sub>b</sub>SiX<sub>4-a-b</sub> entspricht, in welcher jedes R<sup>3</sup>, unabhängig voneinander, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus

Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder organofunktionellen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen;

X, unabhängig voneinander, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Fluor, Chlor, Brom und Iod;

a gleich 0, 1, 2 oder 3 ist;

b gleich 0 oder 1 ist; und

a+b gleich 1, 2 oder 3 ist,

bevorzugt sind  $R^3_aH_bSiCl_{4-a-b}$ , insbesondere bevorzugt sind  $R^3_aH_{3-a}SiCl$ .

8. Oberflächenmodifizierte Siliziumdioxid-Partikel oder Kieselol nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Siloxan der allgemeinen Formel (III)  $R^3_nSiO_{(4-n)/2}$  entspricht, in welcher jedes  $R^3$ , unabhängig voneinander, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder organofunktionellen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einem Wasserstoffatom und einer OH-Gruppe; und n eine Zahl zwischen 2 und einschließlich 3 ist, bevorzugt sind Siloxane der allgemeinen Formeln  $R^3_3SiOSiR^3_3$ ,  $(R^3_2SiO)_n$  oder  $R^3_3SiO(R^3_2SiO)_nSiR^3_3$ , besonders bevorzugt sind Siloxane der Formel  $R^3SiOSiR^3$ , wobei n eine ganze Zahl ist und mehrere  $R^3$  jeweils eine unterschiedliche Bedeutung aufweisen können.
9. Oberflächenmodifizierte Siliziumdioxid-Partikel oder Kieselol nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Alkoxysilan ausgewählt ist aus Propyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Alkyltrimethoxysilane mit 8 oder mehr C-Atomen (z.B. Octyltrimethoxysilan, Iso-Octyltrimethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Octadecyltrimethoxysilan) und Methacryloxypropyltrimethoxysilan und das zweite Modifizierungsmittel aus einer Mischung aus Chlortrimethylsilan und Hexamethyldisiloxan besteht.
10. Oberflächenmodifizierte Siliziumdioxid-Partikel oder Kieselol nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es in getrockneter Form vorliegt.
11. Oberflächenmodifizierte Siliziumdioxid-Partikel oder Kieselol nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es nach dem Trocknen redispergierbar ist.
12. Oberflächenmodifizierte Siliziumdioxid-Partikel oder Kieselol nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikelgrößenverteilung nach der Dispergierung im Wesentlichen der Partikelgrößenverteilung im Lösemittel entspricht.

- 27 -

13. Verwendung eines oberflächenmodifizierten Siliziumdioxid-Partikels oder Kieselols gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in Basispolymeren, beispielsweise Olefinen, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyimiden, Polyacrylaten, Polymethacrylaten, Polyetherketonen, Polysulfonen, Polyurethanen, Polyharnstoffen, Epoxidharzen, Polyesterharzen, Polysiloxanen, Naturkautschuk, Butylkautschuken, Acrylatkautschuken, Styrol-Butadien-Kautschuken (SBR), gegebenenfalls hydrierten Nitril-Butadien-Kautschuken und Methylmethacrylat (MMA).
14. Polymere, bzw. polymerisierbare Mischungen, enthaltend oberflächenmodifizierte Siliziumdioxid-Partikel oder Kieselol gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. Verwendung von Polymeren gemäß Anspruch 14 für die Herstellung von Dentalformulierungen.
16. Verwendung von Polymeren gemäß Anspruch 15 für die Modifikation von LSRs (Liquide Silicone Rubber).

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/002875

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09C1/30 C08K9/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09C C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 982 268 A (DOW CORNING [US]) 1 March 2000 (2000-03-01) cited in the application paragraphs [0008] - [0028] example 1	1-14, 16
X	US 2004/052939 A1 (BOSWELL LISA MARIE [US] ET AL) 18 March 2004 (2004-03-18) examples 3-5 paragraphs [0006] - [0011]	1-14
X	US 2003/138715 A1 (BARTHEL HERBERT [DE] ET AL BARTHEL HERBERT [DE] ET AL) 24 July 2003 (2003-07-24) paragraphs [0016] - [0049], [0087] - [0180] examples 1.1-2.10	1, 2, 5-16
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.	
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
25 August 2009	01/09/2009	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Marino, Emanuela	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/002875

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 942 590 A (BURNS GARY THOMAS [BE] ET AL) 24 August 1999 (1999-08-24) example 4 column 4, line 23 - column 8, line 50 -----	1-12
X	US 3 015 645 A (TYLER LESLIE J) 2 January 1962 (1962-01-02) examples 2,3 table 1 column 1, line 54 - column 4, line 10 -----	1-14
X	US 6 706 398 B1 (REVIS ANTHONY [US]) 16 March 2004 (2004-03-16) column 1, line 37 - column 3, line 25 examples 1-10 -----	1-14
X	US 6 107 351 A (BURNS GARY THOMAS [BE] ET AL) 22 August 2000 (2000-08-22) column 3, line 24 - column 8, line 60 example 2 -----	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2009/002875
---

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0982268	A	01-03-2000	DE 69906895 D1	22-05-2003
			DE 69906895 T2	12-02-2004
			JP 2000080201 A	21-03-2000
			US 6051672 A	18-04-2000
US 2004052939	A1	18-03-2004	NONE	
US 2003138715	A1	24-07-2003	CN 1405084 A	26-03-2003
			DE 10145162 A1	10-04-2003
			EP 1302444 A1	16-04-2003
			JP 4118637 B2	16-07-2008
			JP 2003176122 A	24-06-2003
			JP 2008189545 A	21-08-2008
US 5942590	A	24-08-1999	AU 6330198 A	09-09-1998
			BR 9807855 A	22-02-2000
			CA 2280901 A1	27-08-1998
			CN 1248221 A	22-03-2000
			DE 69801742 D1	25-10-2001
			DE 69801742 T2	04-07-2002
			EP 0963343 A1	15-12-1999
			ES 2165147 T3	01-03-2002
			JP 3365639 B2	14-01-2003
			JP 2000512973 T	03-10-2000
			WO 9837013 A1	27-08-1998
US 3015645	A	02-01-1962	NONE	
US 6706398	B1	16-03-2004	AT 381591 T	15-01-2008
			AU 2003265979 A1	30-04-2004
			CN 1681880 A	12-10-2005
			DE 60318225 T2	04-12-2008
			EP 1546250 A2	29-06-2005
			JP 4177330 B2	05-11-2008
			JP 2005539112 T	22-12-2005
			KR 20050054938 A	10-06-2005
			WO 2004024812 A2	25-03-2004
US 6107351	A	22-08-2000	AU 6178498 A	09-09-1998
			BR 9807718 A	15-02-2000
			CA 2280909 A1	27-08-1998
			CN 1248220 A	22-03-2000
			DE 69813191 D1	15-05-2003
			DE 69813191 T2	05-02-2004
			EP 0963342 A1	15-12-1999
			JP 3394048 B2	07-04-2003
			JP 2000512974 T	03-10-2000
			TW 467867 B	11-12-2001
			WO 9837014 A1	27-08-1998

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2009/002875

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C09C1/30 C08K9/06		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09C C08K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 982 268 A (DOW CORNING [US]) 1. März 2000 (2000-03-01) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0008] - [0028] Beispiel 1	1-14, 16
X	US 2004/052939 A1 (BOSWELL LISA MARIE [US] ET AL) 18. März 2004 (2004-03-18) Beispiele 3-5 Absätze [0006] - [0011]	1-14
X	US 2003/138715 A1 (BARTHEL HERBERT [DE] ET AL) 24. Juli 2003 (2003-07-24) Absätze [0016] - [0049], [0087] - [0180] Beispiele 1.1-2.10	1, 2, 5-16
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 25. August 2009		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 01/09/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde: Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Marino, Emanuela



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2009/002875

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 5 942 590 A (BURNS GARY THOMAS [BE] ET AL) 24. August 1999 (1999-08-24) Beispiel 4 Spalte 4, Zeile 23 - Spalte 8, Zeile 50 -----	1-12
X	US 3 015 645 A (TYLER LESLIE J) 2. Januar 1962 (1962-01-02) Beispiele 2,3 Tabelle 1 Spalte 1, Zeile 54 - Spalte 4, Zeile 10 -----	1-14
X	US 6 706 398 B1 (REVIS ANTHONY [US]) 16. März 2004 (2004-03-16) Spalte 1, Zeile 37 - Spalte 3, Zeile 25 Beispiele 1-10 -----	1-14
X	US 6 107 351 A (BURNS GARY THOMAS [BE] ET AL) 22. August 2000 (2000-08-22) Spalte 3, Zeile 24 - Spalte 8, Zeile 60 Beispiel 2 -----	1-14

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002875

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung			
EP 0982268	A	01-03-2000	DE 69906895 D1	22-05-2003			
			DE 69906895 T2	12-02-2004			
			JP 2000080201 A	21-03-2000			
			US 6051672 A	18-04-2000			
US 2004052939	A1	18-03-2004	KEINE				
US 2003138715	A1	24-07-2003	CN 1405084 A	26-03-2003			
			DE 10145162 A1	10-04-2003			
			EP 1302444 A1	16-04-2003			
			JP 4118637 B2	16-07-2008			
			JP 2003176122 A	24-06-2003			
			JP 2008189545 A	21-08-2008			
US 5942590	A	24-08-1999	AU 6330198 A	09-09-1998			
			BR 9807855 A	22-02-2000			
			CA 2280901 A1	27-08-1998			
			CN 1248221 A	22-03-2000			
			DE 69801742 D1	25-10-2001			
			DE 69801742 T2	04-07-2002			
			EP 0963343 A1	15-12-1999			
			ES 2165147 T3	01-03-2002			
			JP 3365639 B2	14-01-2003			
			JP 2000512973 T	03-10-2000			
			WO 9837013 A1	27-08-1998			
			US 3015645	A	02-01-1962	KEINE	
			US 6706398	B1	16-03-2004	AT 381591 T	15-01-2008
AU 2003265979 A1	30-04-2004						
CN 1681880 A	12-10-2005						
DE 60318225 T2	04-12-2008						
EP 1546250 A2	29-06-2005						
JP 4177330 B2	05-11-2008						
JP 2005539112 T	22-12-2005						
KR 20050054938 A	10-06-2005						
WO 2004024812 A2	25-03-2004						
US 6107351	A	22-08-2000	AU 6178498 A	09-09-1998			
			BR 9807718 A	15-02-2000			
			CA 2280909 A1	27-08-1998			
			CN 1248220 A	22-03-2000			
			DE 69813191 D1	15-05-2003			
			DE 69813191 T2	05-02-2004			
			EP 0963342 A1	15-12-1999			
			JP 3394048 B2	07-04-2003			
			JP 2000512974 T	03-10-2000			
			TW 467867 B	11-12-2001			
			WO 9837014 A1	27-08-1998			

Anhang 2