

(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
16. März 2006 (16.03.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/027074 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 7/21 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/008621

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. August 2005 (09.08.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 042 815.8
3. September 2004 (03.09.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): DEGUSSA AG [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474
Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÜHNLE, Adolf
[DE/DE]; Greifenberger Strasse 30, 45770 Marl (DE).
JOST, Carsten [DE/DE]; Glockenstrasse 35, 40476 Düs-
seldorf (DE). ABBENHUIS, Hendrikus Cornelis Louis
[NL/NL]; Het Puyven 49, NL-5672 Nuenen (NL). GER-
RITSEN, Gijsbert [NL/NL]; Doornsteeg 4, NL-3861 PC
Nijkerk (NL).

(74) Gemeinsamer Vertreter: DEGUSSA AG; Intellectual
Property Management, Patente und Marken, Standort
Hanau, Postfach 13 45, 63403 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, 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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYEDRIC OLIGOMERIC SILICON/OXYGEN CLUSTER WITH AT LEAST ONE ALDEHYDE GROUP AND
METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYEDRISCHE OLIGOMERE SILIZIUM-SAUERSTOFFCLUSTER MIT MINDESTENS EINER ALDE-
HYDGRUPPE UND EIN VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to polyedric oligomeric silicon/oxygen clusters characterised by a structure of formula:
[(R_aX_bA_rSiO_{1,5})_m (R_cX_dA_sSiO)_n (R_eX_fA_tSi₂O_{2,5})_o (R_gX_hA_uSi₂O₂)_p] where a, b, c and r = 0-1, d and s = 0-2, e, g, f, and t = 0-3,
h and u = 0-4, m+n+o+p = 4-14, a+b+r = 1, c+d+s = 2, e+f+t = 3, g+h+u = 4, r+s+t+u = 1, R = H, alkyl, cycloalkyl, alkynyl,
cycloalkynyl, aryl, heteroaryl, or a polymeric group, which is substituted or unsubstituted, an alkenyl or cycloalkenyl group
bonded by means of a polymeric unit or a bridging unit, X = oxy, hydroxy, alkoxy, carboxy, silyl, alkylsilyl, alkoxy-silyl, siloxy,
alkylsiloxy, alkoxy-siloxy, silylalkyl, alkoxy-silylalkyl, alkylsilylalkyl, halogen, epoxy, ester, fluoroalkyl, isocyanate, protected
isocyanate, acrylate, methacrylate, mercapto, nitrile, amino, phosphine group or at least one such group from the substituents of
type R comprising type X, A = a substituent with at least one aldehyde group, whereby substituents of type R, type A and also type
X are the same or different and comprising at least one substituent, preferably of type A and method for production thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster, die sich dadurch auszeich-
nen, dass sie eine Struktur gemäß der Formel: [(R_aX_bA_rSiO_{1,5})_m (R_cX_dA_sSiO)_n (R_eX_fA_tSi₂O_{2,5})_o (R_gX_hA_uSi₂O₂)_p] mit: a, b, c, r =
0-1; d, s = 0-2; e, g, f, t = 0-3; h, u = 0-4; m+n+o+p = 4-14; a+b+r = 1; c+d+s = 2; e+f+t = 3 und g+h+u = 4; r+s+t+u ≥ 1 R =
Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert
oder unsubstituiert sind, Alkenyl- oder Cycloalkenyl-Gruppe, die direkt an der Doppelbindung keine Wasserstoffatome aufweisen,
oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine
Brückeneinheit angebunden sind, X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxy-silyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-,
Alkoxy-siloxy-, Silylalkyl-, Alkoxy-silylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoroalkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocy-
anat-, Acrylat-, Methacrylat-, Mercapto-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufwei-
senden Substituenten vom Typ R, A = Substituent mit mindestens einer Aldehydgruppe, wobei sowohl die Substituenten vom Typ R
und Typ A als auch vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind, aufweisen und mindestens ein, vorzugsweise ein Substituent vom
Typ A aufweisen, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

WO 2006/027074 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster mit mindestens einer Aldehydgruppe und ein Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster mit mindestens einer
5 Aldehydgruppe sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

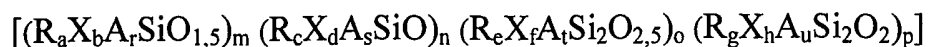
Carbonylverbindungen haben eine große Bedeutung in der organischen Chemie, da sie eine
Vielzahl von Synthesewegen eröffnen und insbesondere mit Nucleophilen auf Kohlenstoff-
oder Heteratom-Basis weiter umgesetzt werden können (Organikum, S. 458-460 sowie S.
10 508, Wiley-VCH Weinheim 2001).

Polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster werden in vielfältiger Weise eingesetzt.
Beispielsweise werden sie in Kunststoffen oder Beschichtungssystemen zur Erzielung von
bestimmten Eigenschaften eingesetzt (Hybrid Plastics, POSS Chemical Catalog 2000).

15 Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, polyedrische oligomere Silizium-
Sauerstoffcluster mit einer funktionellen Gruppe auszurüsten, die es ermöglicht die
Verwendung der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster zu erweitern bzw. zu
erleichtern. Insbesondere war es die Aufgabe dieser Erfindung polyedrische oligomere
20 Silizium-Sauerstoffcluster mit mindestens einer funktionellen Gruppe zur Verfügung zu
stellen, um so die Möglichkeit zur Weiterverarbeitung bzw. der Herstellung neuer
Zwischenprodukte zu erleichtern oder gar erst zu ermöglichen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass polyedrische oligomere Silizium-
25 Sauerstoffcluster mit einer Aldehydgruppe herstellbar sind. Obwohl die Hydroformylierung
bereits seit längerer Zeit bekannt ist, wurde nicht erkannt, dass dieser Reaktionstyp es
ermöglicht, polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster mit Aldehydgruppe zu
synthetisieren. Die Lösung der Aufgabe war umso überraschender, zumal sich zeigte, dass die
Hydroformylierung bei niederen Drücken und niedrigen Temperaturen auf polyedrische
30 oligomere Silizium-Sauerstoffcluster ausgedehnt werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster, die sich
dadurch auszeichnen, dass der Silizium-Sauerstoffcluster eine Struktur gemäß der Formel:



mit:

a, b, c, r = 0-1; d, s = 0-2; e, g, f, t = 0-3; h, u = 0-4;

5 m+n+o+p = 4-14; a+b+r = 1; c+d+s = 2; e+f+t = 3 und g+h+u = 4; r+s+t+u ≥ 1

R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind, Alkenyl- oder Cycloalkenyl-Gruppe, die direkt an der Doppelbindung keine Wasserstoffatome aufweisen, oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Mercapto-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ **X** aufweisenden Substituenten vom Typ **R**,

A = Substituent mit mindestens einer Aldehydgruppe,

wobei sowohl die Substituenten vom Typ **R** und Typ **A** als auch vom Typ **X** gleich oder unterschiedlich sind, aufweist und mindestens ein Substituent vom Typ **A** aufweist.

20

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster mit mindestens einer Aldehydgruppe, wobei die Aldehydgruppe am polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster durch eine Hydroformylierung einer endständigen Doppelbindung gebildet wird.

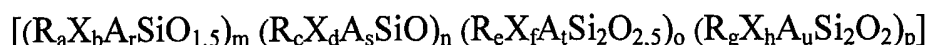
25

Die erfindungsgemäßen polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster haben den Vorteil, dass sie einen Substituenten mit mindestens einer Aldehydgruppe aufweisen, dadurch sind nun eine große Anzahl von Reaktionen, beispielsweise mit Nucleophilen, die an einem Heteroatom ein freies Elektronenpaar aufweisen, möglich. Typische Reaktionen dieser erfindungsgemäßen polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster sind vorzugsweise Aldolreaktionen oder auch unter Wasserabspaltung ablaufende Aldolkondensationen. Auf diese Weise können nun eine Vielzahl von polyedrischen oligomeren Silizium-

30

Sauerstoffcluster mit Substituenten hergestellt werden, die vorher durch Verfahren und polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster gemäß dem Stand der Technik nicht herstellbar gewesen sind. Durch die erfindungsgemäßen polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster können die Verwendungs- und Einsatzmöglichkeiten von polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster vergrößert werden. Des weiteren können die erfindungsgemäßen polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster als Edukte für weitere polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster dienen.

Die erfindungsgemäßen polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine Struktur gemäß der Formel:



mit:

a, b, c, r = 0-1; d, s = 0-2; e, g, f, t = 0-3; h, u = 0-4;

m+n+o+p = 4-14; a+b+r = 1; c+d+s = 2; e+f+t = 3 und g+h+u = 4; r+s+t+u ≥ 1

R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkynyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind, Alkenyl- oder Cycloalkenyl-Gruppe, die direkt an der Doppelbindung keine Wasserstoffatome aufweisen, oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxo-, Alkoxysiloxo-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Mercapto-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ **X** aufweisenden Substituenten vom Typ **R**,

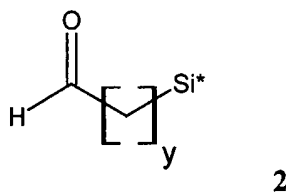
A = Substituent mit mindestens einer Aldehydgruppe,

wobei sowohl die Substituenten vom Typ **R** und Typ **A** als auch vom Typ **X** gleich oder unterschiedlich sind, aufweisen und mindestens ein, vorzugsweise einen Substituent vom Typ **A** aufweisen.

Die erfindungsgemäßen polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster weisen vorzugsweise einen Substituenten vom Typ A auf, insbesondere weisen diese einen Substituenten vom Typ A gemäß der Struktur 1 auf, wobei Z ein linearer oder verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der substituiert oder
 5 unsubstituiert sein kann und weiterhin durch ein oder mehrere Funktionalitäten, ausgewählt aus der Gruppe -O-C(O)-, -(O)C-O-, -NH-C(O)-, -(O)C-NH-, -(CH₃)N-C(O)-, -(O)C-N(CH₃)-, -S(O)₂-O-, -O-S(O)₂-, -S(O)₂-NH-, -NH-S(O)₂-, -S(O)₂-N(CH₃)-, -N(CH₃)-S(O)₂-, -O-CH₂-C(OH)-, unterbrochen sein kann.



In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster als Substituent vom Typ A eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit mindestens einer Aldehydgruppe auf. Bevorzugt weist der
 15 erfindungsgemäße polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster ein Substituent vom Typ A gemäß der Struktur 2 auf:



20 wobei das Si* bereits für ein Siliziumatom des polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster steht und y = 2 - 18, bevorzugt jedoch y = 2 - 10 ist. Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster eine 3-Oxopropyl-Gruppe als Substituent vom Typ A auf.

25 Aufgrund ihres molekularen Charakters weisen die erfindungsgemäßen polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster ein einheitliches und definiertes Molekulargewicht auf. Das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen polyedrischen oligomeren Silizium-

Sauerstoffcluster beträgt vorzugsweise mindestens 400 g/mol, bevorzugt von 400 bis 2500 g/mol und besonders bevorzugt von 600 bis 1500 g/mol.

Die Molekülgröße des erfindungsgemäßen polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster kann erhöht werden, indem man mehrere mit jeweils zwei reaktiven Gruppen vom Typ X funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten mittels Kondensation, z.B. über einen Spacer und/oder den funktionellen Gruppen der Substituenten vom Typ X, verbindet. Des weiteren kann eine Vergrößerung des erfindungsgemäßen polyedrischen oligomere Silizium-Sauerstoffclusters durch eine Homo- oder Copolymerisation erreicht werden. In einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster weisen diese eine Größe von maximal 100 nm, bevorzugt von maximal 50 nm, besonders bevorzugt von maximal 30 nm und ganz besonders bevorzugt von maximal 20 nm auf.

15

Unter einem polyedrischen oligomere Silizium-Sauerstoffcluster werden vorzugsweise die beiden Verbindungsklassen der oligomeren Silasesquioxane und der oligomeren Sphärosilikate verstanden. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster Silasesquioxane auf.

20

Silasesquioxane sind oligomere oder polymere Stoffe, deren vollständig kondensierte Vertreter die allgemeine Formel $(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_n$ besitzen, wobei $n \geq 4$ und der Rest R ein Wasserstoffatom sein kann, meist jedoch einen organischen Rest darstellt. Die kleinste Struktur eines Silasesquioxans ist der Tetraeder. Voronkov und Lavrent'yev (Top. Curr. Chem. **102** (1982), 199-236) beschreiben die Synthese von vollständig kondensierten und unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen durch hydrolytische Kondensation trifunktioneller RSiY_3 -Vorstufen, wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest steht und Y eine hydrolysierbare Gruppe, wie z.B. Chlorid, Alkoxid oder Siloxid darstellt. Lichtenhan et al. beschreiben die basenkatalysierte Herstellung von oligomeren Silasesquioxanen (WO 01/10871). Silasesquioxane der Formel $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (mit gleichen oder unterschiedlichen Kohlenwasserstoffresten R) können basenkatalysiert zu funktionalisierten, unvollständig kondensierten Silasesquioxanen, wie z.B. $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ oder auch $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_2$ und

30

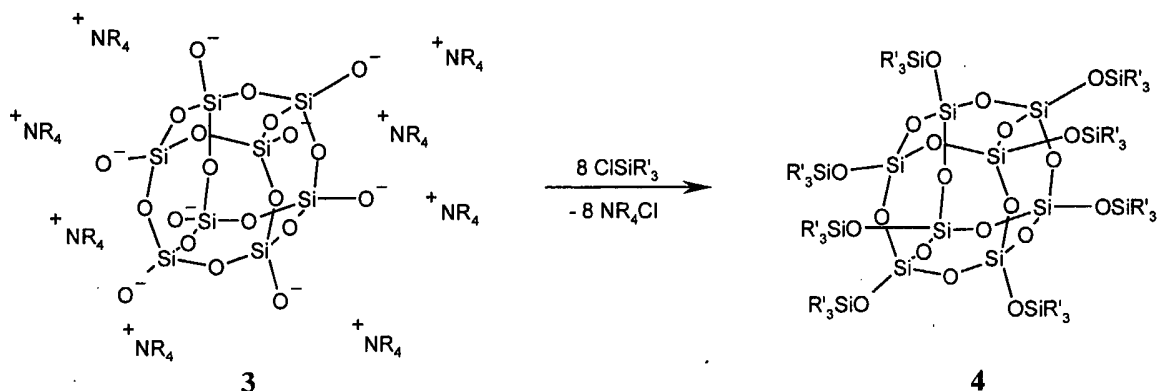
$R_8Si_8O_{10}(OH)_4$ umgesetzt werden (Chem. Commun. (1999), 2309-10; Polym. Mater. Sci. Eng. **82** (2000), 301-2; WO 01/10871) und damit als Stammverbindung für eine Vielzahl verschiedener unvollständig kondensierter und funktionalisierter Silasesquioxane dienen. Insbesondere die Silasesquioxane (Trisilanole) der Formel $R_7Si_7O_9(OH)_3$ lassen sich durch
 5 Umsetzung mit funktionalisierten, monomeren Silanen (corner capping) in entsprechend modifizierte oligomere Silasesquioxane überführen.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster weisen diese oligomere Sphärosilikate auf.

10

Oligomere Sphärosilikate sind ähnlich aufgebaut wie die oligomeren Silasesquioxane. Auch sie besitzen eine „käfigartige“ Struktur. Im Unterschied zu den Silasesquioxanen, bedingt durch ihre Herstellungsmethode, sind die Siliziumatome an den Ecken eines Sphärosilikates mit einem weiteren Sauerstoffatom verbunden, welches wiederum weiter substituiert ist.
 15 Oligomere Sphärosilikate lassen sich durch Silylierung geeigneter Silikat-Vorstufen herstellen (D. Hoebbel, W. Wieker, Z. Anorg. Allg. Chem. **384** (1971), 43-52; P. A. Agaskar, Colloids Surf. **63** (1992), 131-8; P. G. Harrison, R. Kannengiesser, C. J. Hall, J. Main Group Met. Chem. **20** (1997), 137-141; R. Weidner, Zeller, B. Deubzer, V. Frey, Ger. Offen. (1990), DE 38 37 397). So kann beispielsweise ein Sphärosilikat aus einer Silikat-Vorstufe synthetisiert
 20 werden, welche ihrerseits über die Umsetzung von $Si(OEt)_4$ mit Cholinsilikat bzw. durch die Umsetzung von Abfallprodukten der Reisernte mit Tetramethylammoniumhydroxid zugänglich ist (R. M. Laine, I. Hasegawa, C. Brick, J. Kampf, Abstracts of Papers, 222nd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, August 26-30, 2001, MTL-018).

25

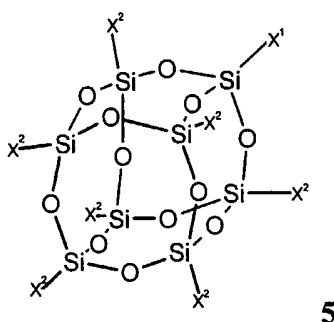


Die in den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Sphärosilikate sind bei Tal Materials Inc., Ann Arbor (USA) und die oligomeren Silasesquioxane bzw. ihre Ausgangsverbindungen sind bei den einschlägigen Handelsfirmen, wie beispielsweise Sigma-Aldrich, Gelest oder Fluka, erhältlich.

5

Sowohl die Silasesquioxane als auch die Sphärosilikate sind bei Temperaturen bis zu mehreren hundert Grad Celsius thermisch stabil.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster weisen diese eine Struktur gemäß der Struktur 5 auf:



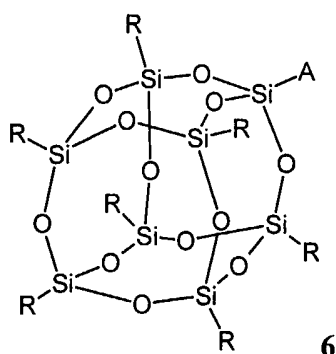
5

mit:

- 15 X^1 = Substituent vom Typ X, vom Typ A, vom Typ $-O-SiAX_2$, vom Typ $-O-SiA_2X$, vom Typ $-O-SiA_3$ oder vom Typ $-O-SiX_3$,
 X^2 = Substituent vom Typ X, vom Typ A, vom Typ $-O-SiAX_2$, vom Typ $-O-SiA_2X$, vom Typ $-O-SiA_3$, vom Typ $-O-SiX_3$, vom Typ R, vom Typ $-O-SiAXR$, vom Typ $-O-SiA_2R$, vom Typ $-O-SiX_2R$, vom Typ $-O-SiAR_2$, vom Typ $-O-SiXR_2$ oder vom Typ $-O-SiR_3$,
 20 wobei mindestens einer der Substituenten vom Typ X^1 und/oder X^2 ein Substituent vom Typ A ist.

Ganz besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster eine Struktur gemäß der Struktur 6 auf:

8



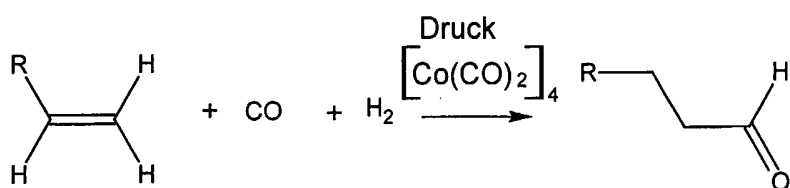
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist der erfindungsgemäße polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster eine Struktur gemäß der Struktur 6 auf, wobei der Substituent vom Typ R eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, insbesondere eine Propyl-, Isobutyl-, Cyclopentyl- oder Cyclohexyl-Gruppe, und der Substituent vom Typ A eine 3-Oxopropyl-Gruppe ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von polyedrischer oligomerer Silizium-Sauerstoffcluster mit mindestens einer Aldehydgruppe, zeichnet sich dadurch aus, dass die Aldehydgruppe am polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster durch eine Hydroformylierung einer endständigen Doppelbindung gebildet wird, vorzugsweise dient das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster.

15

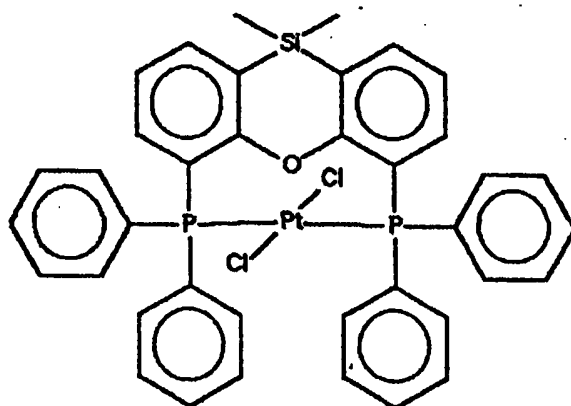
Bei der Hydroformylierung werden Alkene mit Synthese-Gas ($\text{CO} + \text{H}_2$) umgesetzt, vorzugsweise erfolgt dies unter Druck und in Gegenwart eines Übergangsmetall-Carbonylkomplexes, beispielsweise des Rhodiums oder des Kobalts, wobei aliphatische Aldehyde gebildet werden:

20



Bei der Hydroformylierung der endständigen Doppelbindung des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich um eine exotherme Reaktion. Sie wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 300 °C, bevorzugt von 40 bis 200 °C, besonders bevorzugt von 50 bis 150 °C und vorzugsweise bei einem Druck von 5 bis 300
5 bar, bevorzugt von 10 bis 200 bar, besonders bevorzugt von 20 bis 100 bar durchgeführt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Hydroformylierung vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Bevorzugt werden Übergangsmetalle, wie beispielsweise Kobalt, Rhodium, Ruthenium oder Platin, als Katalysator eingesetzt. In einer
10 besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Carbonylverbindungen der Übergangsmetalle Kobalt, Rhodium, Ruthenium oder Platin als Katalysator eingesetzt. Bei einem Druck von maximal 100 bar und einer Temperatur von maximal 150 °C werden bei der Hydroformylierung der endständigen Doppelbindung in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Liganden-modifizierte Rhodium-Komplexe vom
15 Typ $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_3$, wobei L beispielsweise für Triphenylphosphin steht, und bevorzugt Platinkomplexe, wie beispielsweise $\text{PtCl}_2(\text{Sixantphos})$ gemäß Struktur 7



20 eingesetzt. Durch eine m-Sulfonierung der Phenylgruppe des Katalysators $\text{HRh}(\text{CO})\text{PPh}_3$ steht dem erfindungsgemäßen Verfahren ein wasserlöslicher Katalysator für die

Hydroformylierung zur Verfügung, so dass durch eine einfache Phasentrennung der Katalysator aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden kann (Weissermel, Arpe: „Industrielle Organische Chemie“ 1998, 137-152, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim).

- 5 Die Hydroformylierung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise in Masse durchgeführt. Sie kann aber auch in Lösung erfolgen. Bei dem Einsatz eines Feststoffs als Edukt wird die Hydroformylierung bevorzugt in einer Lösung durchgeführt. Als Lösemittel können hierfür sowohl Wasser als auch organische Lösemittel eingesetzt werden. Die organische Lösemittel weisen vorzugsweise keine reaktionsfähige C-C-Doppelbindung auf, bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren substituierte oder unsubstituierte Aliphate, wie beispielsweise Kohlenwasserstoffverbindungen oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methylenchlorid, eingesetzt.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Edukt für die Hydroformylierung ein polyedrischer oligomerer Silizium-Sauerstoffcluster mit mindestens einer endständigen Doppelbindung eingesetzt. Vorzugsweise werden hierfür polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster eingesetzt, die eine Struktur gemäß der Formel



mit:

a, b, c, r = 0-1; d, s = 0-2; e, g, f, t = 0-3; h, u = 0-4;

m+n+o+p = 4-14; a+b+r = 1; c+d+s = 2; e+f+t = 3 und g+h+u = 4; r+s+t+u ≥ 1

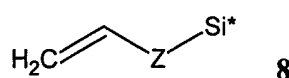
- 25 **R** = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind, oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,
- 30 **X** = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-,

Mercapto-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ **X** aufweisenden Substituenten vom Typ **R**,

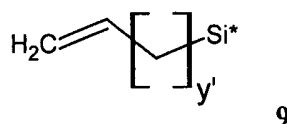
B = Substituent mit mindestens einer endständigen Doppelbindung,

wobei sowohl die Substituenten vom Typ **R** und Typ **B** als auch vom Typ **X** gleich oder unterschiedlich sind, aufweisen und mindestens ein, vorzugsweise ein Substituent vom Typ **B** aufweisen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster eingesetzt, die einen Substituenten vom Typ **B** aufweisen, insbesondere werden polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster gemäß der Struktur **8** eingesetzt, wobei **Z** ein linearer oder verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, der substituiert oder unsubstituiert sein kann und weiterhin durch ein oder mehrere Funktionalitäten, ausgewählt aus der Gruppe -O-C(O)-, -(O)C-O-, -NH-C(O)-, -(O)C-NH-, -(CH₃)N-C(O)-, -(O)C-N(CH₃)-, -S(O)₂-O-, -O-S(O)₂-, -S(O)₂-NH-, -NH-S(O)₂-, -S(O)₂-N(CH₃)-, -N(CH₃)-S(O)₂-, -O-CH₂-C(OH)-, unterbrochen sein kann.



In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster eingesetzt, die mindestens eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe als Substituenten vom Typ **B** aufweisen, wobei die Doppelbindung in der Alkenylgruppe endständig angeordnet ist. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster eingesetzt, die einen Substituenten vom Typ **B** gemäß der Struktur **9** aufweisen:



wobei das Si* bereits für ein Siliziumatom des polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusters steht und $y' = 0$ bis 16, bevorzugt jedoch $y' = 0$ bis 8 beträgt. Besonders bevorzugt werden polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster mit einer Ethenyl-Gruppe als Substituent vom Typ **B** eingesetzt.

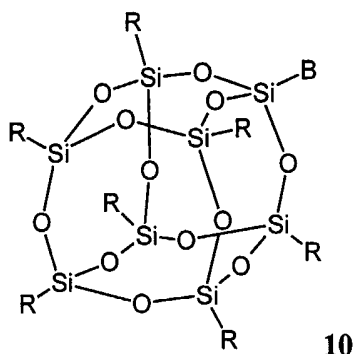
In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster eingesetzt, die eine Struktur gemäß der Struktur 5 aufweisen, mit:

X^1 = Substituent vom Typ **X**, vom Typ **B**, vom Typ $-\text{O}-\text{SiBX}_2$, vom Typ $-\text{O}-\text{SiB}_2\text{X}$, vom Typ $-\text{O}-\text{SiB}_3$ oder vom Typ $-\text{O}-\text{SiX}_3$,

X^2 = Substituent vom Typ **X**, vom Typ **B**, vom Typ $-\text{O}-\text{SiBX}_2$, vom Typ $-\text{O}-\text{SiB}_2\text{X}$, vom Typ $-\text{O}-\text{SiB}_3$, vom Typ $-\text{O}-\text{SiX}_3$, vom Typ **R**, vom Typ $-\text{O}-\text{SiBXR}$, vom Typ $-\text{O}-\text{SiB}_2\text{R}$, vom Typ $-\text{O}-\text{SiX}_2\text{R}$, vom Typ $-\text{O}-\text{SiBR}_2$, vom Typ $-\text{O}-\text{SiXR}_2$ oder vom Typ $-\text{O}-\text{SiR}_3$, wobei mindestens einer der Substituenten vom Typ X^1 und/oder X^2 ein Substituent vom Typ **B** ist.

10

Ganz besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster gemäß der Struktur 10 eingesetzt:



In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster gemäß der Struktur 10 eingesetzt, wobei der Substituent vom Typ **R** eine aromatische Gruppe, eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, insbesondere eine Propyl-, Isobutyl-, Cyclopentyl- oder Cyclohexyl-Gruppe, und der Substituent vom Typ **B** eine Ethenyl-Gruppe ist.

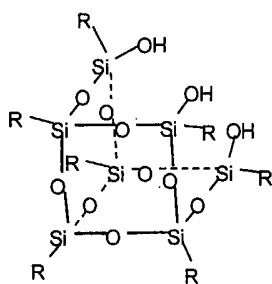
20

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im ersten Schritt eine Silanolgruppen enthaltende Verbindung, beispielsweise gemäß einer der Strukturen 11, 12 oder 13, zunächst mit einem nicht hydroformylierten Alkenylsilan, wie beispielsweise Alkenyltrialkoxysilan, Alkenyltrichlorsilan, Alkenylmonoalkyldichlorsilan oder Alkenyldialkylmonochlorsilan, umgesetzt, wobei die Silanolgruppen zuvor mit Alkenylsilanen, wie beispielsweise Dialkylmonochlorsilanen, teilweise blockiert sein können.

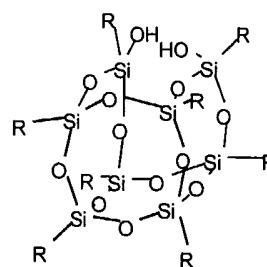
25

13

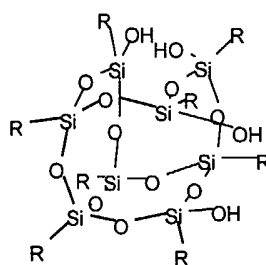
Das daraus resultierende Zwischenprodukt wird anschließend gemäß den vorgenannten Parametern hydroformyliert.



11



12



13

5

Die nachfolgenden Beispiele soll das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsform beschränkt sein soll.

1. Edukte

10

Beispiel 1.1: $(\text{Isobutyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$

Zu einer Lösung von 446 g (2,5 mol) Isobutyltrimethoxysilan $(\text{Isobutyl})\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (DYNASYLAN® IBTMO, Degussa AG) in 4300 ml Aceton wird unter Rühren eine Lösung von 6,4 g (0,11 mol) KOH in 200 ml Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 3 Tage bei 30°C gerührt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und bei 70°C im Vakuum getrocknet. Das Produkt $(\text{Isobutyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ wird in einer Ausbeute von 262 g erhalten.

15

Beispiel 1.2: $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$

Bei einer Temperatur von 55°C werden 55 g (63 mmol) (Isobutyl)₈Si₈O₁₂ in 500 ml eines Aceton-Methanol-Gemisches (Volumenverhältnis 84 : 16) gegeben, welches 5,0 ml (278 mmol) H₂O und 10,0 g (437 mmol) LiOH enthält. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 18 h bei 55°C gerührt und danach zu 500 ml 1n Salzsäure gegeben. Nach 5 Minuten Rühren wird der erhaltene Feststoff abfiltriert und mit 100 ml Methanol gewaschen. Nach Trocknen an Luft werden 54,8 g (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ erhalten.

Beispiel 1.3: (Isobutyl)₇Si₈O₁₂(CH=CH₂)

Zu einer Lösung von 10,0 g (12,6 mmol) (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ in 20 ml Tetrahydrofuran werden bei 20 °C 2,0 ml (13,1 mmol) Vinyltrimethoxysilan gegeben. Nach Zugabe von 0,5 ml Et₄NOH (35 % Lösung in H₂O, 1,2 mmol Base, 18 mmol H₂O) wird über Nacht gerührt. Die resultierende trübe Lösung wird mit 200 ml CH₃OH versetzt. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand mit 30 ml Aceton gewaschen. Man erhält 6,1 g (60 % Ausbeute) (Isobutyl)₇Si₈O₁₂(CH=CH₂) als weißes Pulver.

15

Beispiel 1.4: (Isobutyl)₇Si₇O₉(OSi(CH₃)₂(CH=CH₂))₃

Zu einer Lösung von 10 g (12,6 mmol) (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ in 100 ml THF, das 20 ml Et₃N (Triethylamin) enthält, werden bei 20°C 5,68 ml Vinyldimethylchlorsilan (41,6 mmol) der Fa. ABCR GmbH & Co. KG zugegeben. Diese Mischung wird am Rückflusskühler 15 Minuten erhitzt. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und das erhaltene Produkt mit 2 x 100 ml n-Hexan extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum eingedickt und dann in 20 ml Toluol gelöst. Nach dem Ausfällen durch Zugabe von 100 ml Acetonitril erhält man (Isobutyl)₇Si₇O₉(OSi(CH₃)₂(CH=CH₂))₃ in einer Ausbeute von 85 %.

20

Beispiel 1.5: (Vinyl)₈Si₈O₁₂

bezogen von der Fa. Hybrid Plastics.

25

Beispiel 1.6: (Cyclopentyl)₇Si₈O₁₂(OSi(CH=CH₂))₃

bezogen von der Fa. Hybrid Plastics.

30

2. Hydroformylierung

Allgemeine Verfahrensweise

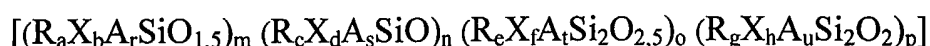
Eine Lösung von 0,016 g (0,019 mmol) $\text{PtCl}_2(\text{Sixantphos})$, hergestellt gemäß M. Kranenburg et al. (J. Organometallics **14** (1995), 3081), und 0,0036 g (0,019 mmol) SnCl_2 (Aldrich) werden in 5 ml CH_2Cl_2 (Methylenchlorid) 1 Stunde lang bei 20 °C gerührt. Danach wird
5 dieser Katalysator in einen 100 ml fassenden Autoklaven (Laborautoklav, „stainless steel“) mit weiteren 15 ml CH_2Cl_2 gegeben. Der Autoklav wird auf 60°C erhitzt, danach wird bei einem Druck von 40 bar Synthesegas (CO/H_2 im Verhältnis 1:1) eingeleitet. Es wird eine Stunde für die Gleichgewichtseinstellung im Autoklav benötigt. Dann wird die Vinylverbindung der Beispiele 1.3, 1.4, 1.5, 1.6 und 1.7 in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und
10 in den Autoklaven gegeben. Anschließend lässt man diese Reaktionsmischung 17 Stunden lang bei einer Temperatur von 60°C und einem Druck von 40 bar reagieren. Anschließend wird der Autoklav mit Eis abgekühlt, entspannt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Zur Entfernung des Katalysators wird der trockene Rückstand in 20 ml Pentan aufgenommen und abfiltriert. Das Filtrat enthält das Zielprodukt, während der Katalysator als Rückstand im
15 Filter zurückbleibt.

Beispiel	Edukt		Produkt	
	Menge	Struktur	Menge	Struktur
2.1	2,54 g (3,0 mmol)	(Isobutyl) ₇ Si ₈ O ₁₂ (CH=CH ₂) gemäß Beispiel 1.3	2,44 g	(Isobutyl) ₇ Si ₈ O ₁₂ (C ₂ H ₄ CHO)
2.2	3,55 g (3,4 mmol)	(Isobutyl) ₇ Si ₇ O ₉ (OSi(CH ₃) ₂ (CH=CH ₂)) ₃ gemäß Beispiel 1.4	3,69 g	(Isobutyl) ₇ Si ₇ O ₉ (OSi(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₄ CHO)) ₃
2.3	3,16 g (0,5 mmol)	(Vinyl) ₈ Si ₈ O ₁₂ gemäß Beispiel 1.5	4,12 g	(OHC-C ₂ H ₄) ₈ Si ₈ O ₁₂
2.4	3,42 g (3,0 mmol)	(Cyclopentyl) ₇ Si ₈ O ₁₂ (OSi(CH=CH ₂)) ₃ gemäß Beispiel 1.6	3,65 g	(Cyclopentyl) ₇ Si ₈ O ₁₂ (OSi(C ₂ H ₄ CHO)) ₃

Patentansprüche:

1. Polyedrischer oligomerer Silizium-Sauerstoffcluster,
dadurch gekennzeichnet,

5 dass der Silizium-Sauerstoffcluster eine Struktur gemäß der Formel:



mit:

10 a, b, c, r = 0-1; d, s = 0-2; e, g, f, t = 0-3; h, u = 0-4;

m+n+o+p = 4-14; a+b+r = 1; c+d+s = 2; e+f+t = 3 und g+h+u = 4; r+s+t+u ≥ 1

R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-,
Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind,
Alkenyl- oder Cycloalkenyl-Gruppe, die direkt an der Doppelbindung keine
15 Wasserstoffatome aufweisen, oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere
Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine
Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-,
Alkylsiloxo-, Alkoxysiloxo-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-,
20 Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-,
Mercapto-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom
Typ **X** aufweisenden Substituenten vom Typ **R**,

A = Substituent mit mindestens einer Aldehydgruppe,
wobei sowohl die Substituenten vom Typ **R** und Typ **A** als auch vom Typ **X** gleich oder
25 unterschiedlich sind,
aufweist und mindestens ein Substituent vom Typ **A** aufweist.

2. Polyedrischer oligomerer Silizium-Sauerstoffcluster gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass der Substituent vom Typ **A** eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe ist
mit mindestens einer Aldehydgruppe.

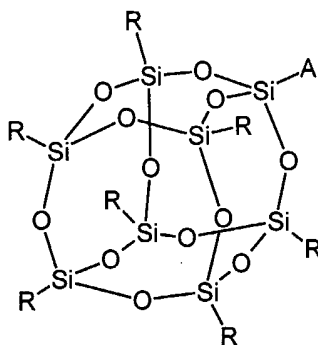
3. Polyedrischer oligomerer Silizium-Sauerstoffcluster gemäß Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster einen Substituenten vom Typ A aufweisen.

- 5 4. Polyedrischer oligomerer Silizium-Sauerstoffcluster gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster die folgende Struktur aufweist,

10



wobei der Substituent vom Typ R eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, die substituiert oder unsubstituiert ist, und der Substituent vom Typ A eine 3-Oxopropyl-Gruppe ist.

15

5. Verfahren zur Herstellung von polyedrischer oligomerer Silizium-Sauerstoffcluster mit mindestens einer Aldehydgruppe,
dadurch gekennzeichnet,
die Aldehydgruppe am polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster durch eine
20 Hydroformylierung einer endständigen Doppelbindung gebildet wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Hydroformylierung bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C durchgeführt wird.

25

7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6,

dadurch gekennzeichnet,
dass die Hydroformylierung bei einem Druck von 20 bis 100 bar durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 5 bis 7,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass die Hydroformylierung in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird.
9. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 5 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass als Edukt ein polyedrischer oligomerer Silizium-Sauerstoffcluster mit mindestens
einer endständigen Doppelbindung eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/008621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F7/21

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 100 417 A (LICHTENHAN ET AL) 8 August 2000 (2000-08-08) Spalten 1 und 2 "Summary of the Invention"; Spalte 2, Zeilen 34-38 claim 5	1-4
X	WO 2004/038769 A (INTEL CORPORATION) 6 May 2004 (2004-05-06) Kapitel "Silsesquioxanes", siehe insbesondere Seite 9, die 3 letzten Zeilen und Seite 11.	1-4
A	DE 103 01 754 A1 (CREAVIS GESELLSCHAFT FUER TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH) 27 November 2003 (2003-11-27) claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 November 2005

Date of mailing of the international search report

19/12/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/008621

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6100417	A	08-08-2000	NONE	
WO 2004038769	A	06-05-2004	AU 2003284901 A1	13-05-2004
			US 6724091 B1	20-04-2004
			US 2004185603 A1	23-09-2004
DE 10301754	A1	27-11-2003	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/008621

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07F7/21		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 100 417 A (LICHTENHAN ET AL) 8. August 2000 (2000-08-08) Spalten 1 und 2 "Summary of the Invention"; Spalte 2, Zeilen 34-38 Anspruch 5	1-4
X	WO 2004/038769 A (INTEL CORPORATION) 6. Mai 2004 (2004-05-06) Kapitel "Silsesquioxanes", siehe insbesondere Seite 9, die 3 letzten Zeilen und Seite 11.	1-4
A	DE 103 01 754 A1 (CREAVIS GESELLSCHAFT FUER TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH) 27. November 2003 (2003-11-27) Anspruch 1	1
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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 22. November 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 19/12/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Richter, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/008621

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6100417	A	08-08-2000	KEINE	
WO 2004038769	A	06-05-2004	AU 2003284901 A1	13-05-2004
			US 6724091 B1	20-04-2004
			US 2004185603 A1	23-09-2004
DE 10301754	A1	27-11-2003	KEINE	