

WO 2012/140065 A1

(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

18. Oktober 2012 (18.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/140065 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09C 1/22 (2006.01) C09C 3/12 (2006.01)
C09C 1/24 (2006.01)

SHISHKOV, Igor [RU/DE]; Sophienstr. 18, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/056555

(74) Anwalt: STEINBUSCH, Daniel; Isenbruck Bösl Hörschler LLP, EASTSITE ONE, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. April 2012 (11.04.2012)

(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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DEUERLEIN, Stephan [DE/DE]; Bayernstr. 34, 67061 Ludwigshafen (DE). DOMKE, Imme [DE/US]; 155 Washington Street, Jersey City, NJ 07302 (US). MICHAILOVSKI, Alexej [DE/DE]; Otto-Dill-Strasse 16, 67061 Ludwigshafen (DE). RIEGER, Reinhold [DE/DE]; Karl Marx Str. 13, 67112 Mutterstadt (DE). CHAROENSIRISOMBOON, Piyada [TH/DE]; Richard-Wagner-Str. 25, 68165 Mannheim (DE). BLACKWOOD, David F. [US/US]; 4 Middlesworth Farm Road, Long Valley, New Jersey 07853 (US). EICHHOLZ, Christian [DE/DE]; Augustaanlage 21, 68165 Mannheim (DE). BAYER, Robert [DE/DE]; Steinsfurter Str. 4, 74889 Sinsheim (DE). LÖSCH, Dennis [DE/DE]; August-Croissant-Str. 23, 67122 Altrip (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, 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)

(54) Title: HYDROPHOBIC, FUNCTIONALISED PARTICLES

(54) Bezeichnung : HYDROPHOBE, FUNKTIONALISIERTE PARTIKEL

(57) Abstract: The invention relates to a stable mixture containing surface-modified particles which are obtained by reacting metal or semimetal oxide particles with at least one compound selected from silicon-containing compounds which have at least one metal oxy radical and optionally further alkoxy and/or hydroxy radical(s), and at least one solvent, at least one surface-active substance or a mixture thereof, to a method for producing same, to the use of said particles in systems in which they are brought into contact with at least one solvent, wherein the mass ratio of solvent to modified particles is greater than 500, and to the use of said particles in agglomeration/deagglomeration cycles.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine stabile Mischung enthaltend an der Oberfläche modifizierte Partikel, welche erhalten werden durch Umsetzung von Metall-oder Halbmetalloxidpartikeln mit wenigstens einer Verbindung, ausgewählt aus Silizium-enthaltenden Verbindungen, die mindestens einen Metalloxyrest und ggf. weitere Alkoxy-und/oder Hydroxyrest (e) tragen, und wenigstens ein Lösungsmittel, wenigstens eine oberflächenaktive Substanz oder eine Mischung davon, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, die Verwendung dieser Partikel in Systemen, in denen diese mit wenigstens einem Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden, wobei das Massenverhältnis von Lösungsmittel zu modifiziertem Partikel größer als 500 ist, sowie die Verwendung dieser Partikel in Agglomerations-Deagglomerations-Zyklen.

Hydrophobe, funktionalisierte Partikel

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine stabile Mischung enthaltend an der Oberfläche modifi-
zierte Partikel, welche erhalten werden durch Umsetzung von Metall- oder Halbmetalloxidparti-
keln mit wenigstens einer Verbindung, ausgewählt aus Silizium-enthaltenden Verbindungen, die
mindestens einen Metalloxyrest und ggf. weitere Alkoxy- und/oder Hydroxyrest(e) tragen, und
wenigstens ein Lösungsmittel, wenigstens eine oberflächenaktive Substanz oder eine Mischung
10 davon, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, die Verwendung dieser Partikel in Systemen, in de-
nen diese mit mindestens einem Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden, wobei das Mas-
senverhältnis von Lösungsmittel zu modifiziertem Partikel größer als 500 ist, sowie die Verwen-
dung dieser Partikel in Agglomerations-Deagglomerations-Zyklen.
- 15 Metall- und/oder Halbmetalloxidpartikel, welche an der Oberfläche mit Silizium-enthaltenden
Verbindungen funktionalisiert sind, sind aus dem Stand der Technik bereits bekannt.

WO 2009/059382 A1 offenbart beispielsweise eine hydrophobe Modifikation von mineralischen
Füllstoffen und gemischte Polymersysteme. Gemäß diesem Dokument erfolgt die hydrophobe
20 Modifizierung durch Reaktion der entsprechenden mineralischen Partikel mit Silanen, bei-
spielsweise C₃-C₁₂-Alkyl-Trialkoxy-Silanen. Dass die entsprechend hydrophob modifizierten
Partikel gemäß WO 2009/059382 A1 besonders stabil in großen Mengen Lösungsmitteln, ge-
gebenenfalls in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen sind, wird in diesem Dokument
nicht offenbart.

- 25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung gegenüber dem Stand der Technik ist es somit, an der
Oberfläche hydrophobierte Partikel bereitzustellen, welche sich durch eine besonders hohe
Stabilität gegenüber großen Mengen Lösungsmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen
auszeichnen.
- 30 Diese Aufgabe wird gelöst durch eine stabile Mischung enthaltend an der Oberfläche modifizier-
te Partikel, welche erhalten werden durch Umsetzung von Metall- oder Halbmetalloxidpartikeln
mit wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)



worin R¹, R² und n die folgenden Bedeutungen haben:

- 40 R¹ unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funkto-
naliertes C₁-C₃₀-Alkyl, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₂-C₃₀-
Alkenyl, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₂-C₃₀-Alkinyl, gegebenen-
falls funktionalisiertes C₃-C₂₀-Cycloalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₃-C₂₀-Cycloalkenyl,

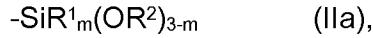
gegebenenfalls funktionalisiertes C₁-C₂₀-Heteroalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₅-C₂₂-Aryl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₆-C₂₃-Alkylaryl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₆-C₂₃-Arylalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₅-C₂₂-Heterorayl,

- 5 R² unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₁-C₃₀-Alkyl, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₂-C₃₀-Alkenyl, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₂-C₃₀-Alkinyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₃-C₂₀-Cycloalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₃-C₂₀-Cycloalkenyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₁-C₂₀-Heteroalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₅-C₂₂-Aryl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₆-C₂₃-Alkylaryl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₆-C₂₃-Arylalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₅-C₂₂-Heterorayl,

NR¹₄⁺, wobei R¹ unabhängig voneinander die oben genannten Bedeutungen haben kann,

- 15 Gruppe der allgemeinen Formel 1/(p-x*y) M^{p+}X^{x-y}, wobei M Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen der Haupt- und Nebengruppen des Periodensystems der Elemente, X ein Anion, p Oxidationszahl des Metallatoms M, x eine ganze Zahl aus 1, 2 oder 3 und y eine ganze Zahl aus 0, 1 oder 2 bedeuten,
- 20 und/oder

Gruppe der allgemeinen Formel (IIa)



- 25 wobei R¹ und R² unabhängig voneinander die oben genannten Bedeutungen haben und m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten kann,

n 1, 2 oder 3,

- 30 und wenigstens ein Lösungsmittel, wenigstens eine oberflächenaktive Substanz oder eine Mischung davon, wobei in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder in der Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) mindestens ein Rest R² NR¹₄⁺ oder eine Gruppe der allgemeinen Formel 1/(p-x*y) M^{p+}X^{x-y} mit den oben genannten Bedeutungen für R¹, p, x, y, M und X ist.

- 35 Hat R² in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) mehrmals, beispielsweise mehr als einmal, die Bedeutung einer Gruppe der allgemeinen Formel (IIa), so liegen entsprechende Verbindungen vor, die zwei, drei, vier oder mehr Einheiten mit Si-Atomen tragen. Daher liegen für den Fall, dass R² mehrmals eine Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) bedeutet, Polysiloxane vor.

- 40 Des Weiteren wird die Aufgabe gelöst durch die Verwendung der erfindungsgemäßen, an der Oberfläche modifizierten Partikel in Systemen, in denen die modifizierten Partikel mit mindes-

tens einem Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden, wobei das Massenverhältnis von Lösungsmittel zu modifiziertem Partikel größer als 500 ist.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird auch gelöst durch die Verwendung von an der Oberfläche 5 modifizierten, erfindungsgemäßen Partikeln in Agglomerations-Deagglomerations-Zyklen.

Die erfindungsgemäße stabile Mischung enthält an der Oberfläche modifizierte Partikel, welche erhalten werden durch Umsetzung von Metall- oder Halbmetalloxidpartikeln mit wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder einem Polysiloxan der allgemeinen Formel (I), 10 enthaltend Gruppen der allgemeinen Formel (IIa).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können im Allgemeinen alle dem Fachmann bekannten Metall- oder Halbmetalloxidpartikel, insbesondere Metalloxidpartikel, eingesetzt werden. Beispiele für erfindungsgemäß besonders geeignete Metalloxide sind die Oxide der Metalle der 15 Haupt- und Nebengruppen des Periodensystems der Elemente, insbesondere der Nebengruppen des Periodensystems der Elemente.

Erfindungsgemäß ist Siliziumoxid als Halbmetalloxid nicht bevorzugt und ist daher in einer bevorzugten Ausführungsform von der vorliegenden Erfindung nicht umfasst.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher die erfindungsgemäße Mischung, wobei Siliziumdioxid als Halbmetalloxid ausgenommen ist.

Beispiele für geeignete Metalle der Hauptgruppen des Periodensystems der Elemente sind die 25 Alkalimetalle, beispielsweise Li, Na, K, Rb, Cs, Erdalkalimetalle, beispielsweise Be, Mg, Ca, Ba, Sr, der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, beispielsweise Al, Ga, In, Tl, der vierten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, beispielsweise Sn, Pb oder der fünften Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, beispielsweise Sb, Bi.

30 Beispiele für geeignete Metalle der Nebengruppen des Periodensystems der Elemente sind Sc, Y, die Lanthanide, die Actinide, Ti, Zr, Hf, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn und Cd.

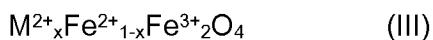
In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäß eingesetzte Metalloxid ein Oxid 35 der Metalle ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Ba, Sr, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Sc, Y, den Lanthaniden, den Actiniden, Ti, Zr, Hf, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd und Mischungen davon, ganz besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Kombinationen davon. Des Weiteren sind erfindungsgemäß auch gemischte Oxide dieser Metalle, insbesondere Mn, 40 Fe, Co, Ni oder Cu, mit wenigstens einem Erdalkalimetall, beispielsweise Mg, Ca, Sr und/oder Ba, geeignet.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher bevorzugt die erfindungsgemäße Mischung, wobei das eingesetzte Metalloxid ein Oxid eines Metalls ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Kombinationen davon und gemischten Oxiden dieser Metalle mit wenigstens einem Erdalkalimetall, beispielsweise Mg, Ca, Sr und/oder Ba ist.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die erfindungsgemäße Mischung, wobei die Metalloxid- oder Halbmetalloxidpartikel magnetisch sind.

- 10 Ganz besonders bevorzugte Metalloxide sind Eisenoxide, beispielsweise Fe_2O_3 , magnetische Eisenoxide, beispielsweise Magnetit, Maghemit, Hämatit, kubische Ferrite der allgemeinen Formel (III)



- 15 mit

M ausgewählt aus Co, Ni, Mn, Zn und Mischungen davon und
x ≤ 1,

- 20 hexagonale Ferrite, beispielsweise Calcium-, Barium- oder Strontiumferrit $\text{MFe}_6\text{O}_{19}$ mit M = Ca, Sr, Ba, und Kombinationen davon.

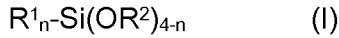
In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäß eingesetzte Metalloxid ein magnetisches Eisenoxid ausgewählt aus der oben genannten Gruppe. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist das wenigstens eine erfindungsgemäß eingesetzte Metalloxid Magnetit. Magnetit weist die Formel Fe_3O_4 , insbesondere $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, auf und ist dem Fachmann bekannt. Magnetit kann nach bekannten Verfahren hergestellt werden und ist kommerziell erhältlich.

- 30 Die erfindungsgemäß eingesetzten Metalloxidpartikel können gegebenenfalls noch weitere Dottierungsmittel, beispielsweise weitere Metalle in oxidischer oder elementarer Form enthalten, beispielsweise Edelmetalle wie Platin.

- 35 Die erfindungsgemäß vorliegenden Partikel weisen im Allgemeinen eine Teilchengröße von 50 nm bis 500 µm, bevorzugt 200 nm bis 100 µm, besonders bevorzugt 500 nm bis 10 µm, auf.

Die erfindungsgemäß vorliegenden Partikel können im Allgemeinen jedwede Form aufweisen, beispielsweise kugelförmig, zylindrisch, nadelförmig oder backsteinförmig.

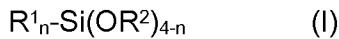
- 40 In der erfindungsgemäßen, stabilen Mischung liegen an der Oberfläche modifizierte Partikel vor, welche erhalten werden durch Umsetzung von Metall- oder Halbmetalloxidpartikeln mit wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)



worin R¹, R² und n die oben genannten Bedeutungen haben, wobei erfindungswesentlich ist,

- 5 dass in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder in der Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) mindestens ein Rest R² NR¹₄₊ oder eine Gruppe der allgemeinen Formel 1/(p-x^{*}y) M^{p+}X^{x-y} mit den oben genannten Bedeutungen für R¹, p, x, y, M und X ist.

Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung eine stabile Mischung enthaltend an der Oberfläche modifizierte Partikel, welche erhalten werden durch Umsetzung von Metall- oder Halbmetalloxidpartikeln mit wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)



- 15 worin R¹, R² und n die oben genannten Bedeutungen haben, wobei erfindungswesentlich ist, dass in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder in der Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) mindestens ein Rest R² NR¹₄₊ oder eine Gruppe der allgemeinen Formel 1/(p-x^{*}y) M^{p+}X^{x-y} mit den oben genannten Bedeutungen für R¹, p, x, y, M und X ist.

20 Bevorzugt ist R¹ unabhängig voneinander ein lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₁-C₃₀-Alkyl, besonders bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, ganz besonders bevorzugt C₄-C₁₂-Alkyl. In einer bevorzugten Ausführungsform ist R¹ ein lineares oder verzweigtes, nicht funktionalisiertes C₁-C₃₀-Alkyl, besonders bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, ganz besonders bevorzugt C₄-C₁₂-Alkyl. Beispiele für lineare oder verzweigte C₄-C₁₂-Alkylreste sind Butyl, insbesondere n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, insbesondere n-Pentyl, iso-Pentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, insbesondere n-Hexyl, iso-Hexyl, tert.-Hexyl, Heptyl, insbesondere n-Heptyl, iso-Heptyl, tert.-Heptyl, Octyl, insbesondere n-Octyl, iso-Octyl, tert.-Octyl, Nonyl, insbesondere n-Nonyl, iso-Nonyl, tert.-Nonyl, Decyl, insbesondere n-Decyl, iso-Decyl, tert.-Decyl, Undecyl, insbesondere n-Undecyl, iso-Undecyl, tert.-Undecyl, oder Dodecyl, insbesondere n-Dodecyl, iso-Dodecyl, tert.-Dodecyl.

- 30 Weiter bevorzugt ist R¹ unabhängig voneinander ein lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₂-C₃₀-Alkenyl, besonders bevorzugt C₂-C₂₀-Alkenyl, ganz besonders bevorzugt C₂-, C₃- oder C₄-C₁₂-Alkenyl. Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugte Alkenylreste sind Ethenyl (Vinyl), Propenyl, insbesondere n-Propenyl, iso-Propenyl, Butenyl, insbesondere n-Butenyl, iso-Butenyl, tert.-Butenyl, Pentenyl, insbesondere n-Pentenyl, iso-Pentenyl, tert.-Pentenyl, Hexenyl, insbesondere n-Hexenyl, iso-Hexenyl, tert.-Hexenyl, Heptenyl, insbesondere n-Heptenyl, iso-Heptenyl, tert.-Heptenyl, Octenyl, insbesondere n-Octenyl, iso-Octenyl, tert.-Octenyl, Nonenyl, insbesondere n-Nonenyl, iso-Nonenyl, tert.-Nonenyl, Decenyl, insbesondere n-Decenyl, iso-Decenyl, tert.-Decenyl, Undecenyl, insbesondere n-Undecenyl, iso-Undecenyl, tert.-Undecenyl, oder Dodecenyl, insbesondere n-Dodecenyl, iso-Dodecenyl, tert.-Dodecenyl.

Weiter bevorzugt ist R¹ unabhängig voneinander ein lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₂-C₃₀-Alkinyl, besonders bevorzugt C₂-C₂₀-Alkinyl, ganz besonders bevorzugt C₂-, C₃- oder C₄-C₁₂-Alkinyl. Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugte Alkenylreste sind Ethinyl, Propinyl, insbesondere n-Propinyl, iso-Propinyl, Butinyl, insbesondere n-Butinyl,

- 5 iso-Butinyl, tert.-Butinyl, Pentinyl, insbesondere n-Pentinyl, iso-Pentinyl, tert.-Pentinyl, Hexinyl, insbesondere n-Hexinyl, iso-Hexinyl, tert.-Hexinyl, Heptinyl, insbesondere n-Heptinyl, iso-Heptinyl, tert.-Heptinyl, Octinyl, insbesondere n-Octinyl, iso-Octinyl, tert.-Octinyl, Nonenyl, insbesondere n-Noninyl, iso-Noninyl, tert.-Noninyl, Decinyl, insbesondere n-Decinyl, iso-Decinyl, tert.-Decinyl, Undecinyl, insbesondere n-Undecinyl, iso-Undecinyl, tert.-Undecinyl, oder Dodecinyl,
10 insbesondere n-Dodecinyl, iso-Dodecinyl, tert.-Dodecinyl.

Weiter bevorzugt ist R¹ unabhängig voneinander ein gegebenenfalls funktionalisiertes C₃-C₂₀-Cycloalkyl, besonders bevorzugt C₃-C₁₂-Cycloalkyl, ganz besonders bevorzugt C₃-C₆-Cycloalkyl, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl.

- 15 Weiter bevorzugt ist R¹ unabhängig voneinander ein gegebenenfalls funktionalisiertes C₃-C₂₀-Cycloalkenyl, besonders bevorzugt C₃-C₁₂-Cycloalkenyl, ganz besonders bevorzugt C₃-C₆-Cycloalkenyl, beispielsweise Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl.
- 20 Weiter bevorzugt ist R¹ unabhängig voneinander ein gegebenenfalls funktionalisiertes C₁-C₂₀-Heteroalkyl, besonders bevorzugt C₁-C₁₂-Heteroalkyl. Die erfindungsgemäß vorliegenden Heteroalkylreste leiten sich von den genannten Alkylresten ab, wobei mindestens ein Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom ausgewählt aus N, O, P oder S ersetzt ist.
- 25 Weiter bevorzugt ist R¹ unabhängig voneinander ein gegebenenfalls funktionalisiertes C₅-C₂₂-Aryl, besonders bevorzugt C₅-C₁₂-Aryl. Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugte Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biaryle.
- 30 Weiter bevorzugt ist R¹ unabhängig voneinander ein gegebenenfalls funktionalisiertes C₆-C₂₃-Alkylaryl, besonders bevorzugt C₆-C₁₃-Alkylaryl. Ein Beispiel für einen erfindungsgemäß bevorzugten Alkylarylrest ist Benzyl.
- 35 Weiter bevorzugt ist R¹ unabhängig voneinander ein gegebenenfalls funktionalisiertes C₆-C₂₃-Arylalkyl, besonders bevorzugt C₆-C₁₃-Arylalkyl. Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugte Arylalkylreste sind Toluyl, Xylyl, Propylbenzyl, Hexylbenzyl.

- 40 Weiter bevorzugt ist R¹ unabhängig voneinander ein gegebenenfalls funktionalisiertes C₅-C₂₂-Heteroaryl, besonders bevorzugt C₅-C₁₂-Heteroaryl.
- Die genannten Reste R¹ können gegebenenfalls funktionalisiert sein. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise ausgewählt aus Amino-, Amido-, Imido-, Hydroxy-, Ether-, Aldehyd-, Keto-, Carbonsäure-, Thiol-, Thioether-, Hydroxamat- oder Carbamatgruppen. Die ge-

nannten Reste R¹ können einfach oder mehrfach funktionalisiert sein. Bei mehrfacher Funktionalisierung kann eine funktionelle Gruppe mehrfach vorliegen, oder es liegen verschiedene funktionelle Gruppen gleichzeitig vor. Die für R¹ genannten Reste können darüber hinaus auch mit den genannten Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Heteroalkyl- oder Heteroarylresten einfach oder mehrfach substituiert sein.

Ganz besonders bevorzugte Reste R¹ sind Octyl, besonders n-Octyl, Hexyl, besonders n-Hexyl und/oder Butyl, besonders n-Butyl, Decyl, besonders n-Decyl, oder Dodecyl, besonders n-Dodecyl.

„Unabhängig voneinander“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass, falls in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) bzw. der Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) mehrere Reste R¹ vorliegen, diese gleich oder unterschiedlich sein können.

Bevorzugt ist R² unabhängig voneinander Wasserstoff, ein lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₁-C₃₀-Alkyl, besonders bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, ganz besonders bevorzugt C₁-C₁₂-Alkyl. In einer bevorzugten Ausführungsform ist R² ein lineares oder verzweigtes, nicht funktionalisiertes C₁-C₃₀-Alkyl, besonders bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, ganz besonders bevorzugt C₁-C₁₂-Alkyl. Beispiele für lineare oder verzweigte C₁-C₁₂-Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, insbesondere n-Propyl, iso-Propyl, Butyl, insbesondere n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, insbesondere n-Pentyl, iso-Pentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, insbesondere n-Hexyl, iso-Hexyl, tert.-Hexyl, Heptyl, insbesondere n-Heptyl, iso-Heptyl, tert.-Heptyl, Octyl, insbesondere n-Octyl, iso-Octyl, tert.-Octyl, Nonyl, insbesondere n-Nonyl, iso-Nonyl, tert.-Nonyl, Decyl, insbesondere n-Decyl, iso-Decyl, tert.-Decyl, Undecyl, insbesondere n-Undecyl, iso-Undecyl, tert.-Undecyl, oder Dodecyl, insbesondere n-Dodecyl, iso-Dodecyl, tert.-Dodecyl.

Weiter bevorzugt ist R² unabhängig voneinander ein lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₂-C₃₀-Alkenyl, besonders bevorzugt C₂-C₂₀-Alkenyl, ganz besonders bevorzugt C₂-C₁₂-Alkenyl. Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugte Alkenylreste sind

Ethenyl (Vinyl), Propenyl, insbesondere n-Propenyl, iso-Propenyl, Butenyl, insbesondere n-Butenyl, iso-Butenyl, tert.-Butenyl, Pentenyl, insbesondere n-Pentenyl, iso-Pentenyl, tert.-Pentenyl, Hexenyl, insbesondere n-Hexenyl, iso-Hexenyl, tert.-Hexenyl, Heptenyl, insbesondere n-Heptenyl, iso-Heptenyl, tert.-Heptenyl, Octenyl, insbesondere n-Octenyl, iso-Octenyl, tert.-Octenyl, Nonenyl, insbesondere n-Nonenyl, iso-Nonenyl, tert.-Nonenyl, Decenyl, insbesondere n-Decenyl, iso-Decenyl, tert.-Decenyl, Undecenyl, insbesondere n-Undecenyl, iso-Undecenyl, tert.-Undecenyl, oder Dodecenyl, insbesondere n-Dodecenyl, iso-Dodecenyl, tert.-Dodecenyl.

Weiter bevorzugt ist R² unabhängig voneinander ein lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₂-C₃₀-Alkinyl, besonders bevorzugt C₂-C₂₀-Alkinyl, ganz besonders bevorzugt

C₂-C₁₂-Alkinyl. Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugte Alkenylreste sind Ethinyl, Propinyl, insbesondere n-Propinyl, iso-Propinyl, Butinyl, insbesondere n-Butinyl, iso-Butinyl, tert.-Butinyl, Pentinyl, insbesondere n-Pentinyl, iso-Pentinyl, tert.-Pentinyl, Hexinyl, insbesondere

re n-Hexinyl, iso-Hexinyl, tert.-Hexinyl, Heptinyl, insbesondere n-Heptinyl, iso-Heptinyl, tert.-Heptinyl, Octinyl, insbesondere n-Octinyl, iso-Octinyl, tert.-Octinyl, Noninyl, insbesondere n-Noninyl, iso-Noninyl, tert.-Noninyl, Decinyl, insbesondere n-Decinyl, iso-Decinyl, tert.-Decinyl, Undecinyl, insbesondere n-Undecinyl, iso-Undecinyl, tert.-Undecinyl, oder Dodecanyl, insbesondere n-Dodecanyl, iso-Dodecanyl, tert.-Dodecanyl.

Weiter bevorzugt ist R² unabhängig voneinander ein gegebenenfalls funktionalisiertes C₃-C₂₀-Cycloalkyl, besonders bevorzugt C₃-C₁₂-Cycloalkyl, besonders bevorzugt C₃-C₆-Cycloalkyl, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl.

- 10 Weiter bevorzugt ist R² unabhängig voneinander ein gegebenenfalls funktionalisiertes C₃-C₂₀-Cycloalkenyl, besonders bevorzugt C₃-C₁₂-Cycloalkenyl, ganz besonders bevorzugt C₃-C₆-Cycloalkenyl, beispielsweise Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl.
- 15 Weiter bevorzugt ist R² unabhängig voneinander ein gegebenenfalls funktionalisiertes C₁-C₂₀-Heteroalkyl, besonders bevorzugt C₄-C₁₂-Heteroalkyl. Die erfindungsgemäß vorliegenden Heteroalkylreste leiten sich von den genannten Alkylresten ab, wobei mindestens ein Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom ausgewählt aus N, O, P oder S ersetzt ist.
- 20 Weiter bevorzugt ist R² unabhängig voneinander ein gegebenenfalls funktionalisiertes C₅-C₂₂-Aryl, besonders bevorzugt C₅-C₁₂-Aryl. Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugte Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biaryle.
- 25 Weiter bevorzugt ist R² unabhängig voneinander ein gegebenenfalls funktionalisiertes C₆-C₂₃-Alkylaryl, besonders bevorzugt C₆-C₁₃-Alkylaryl. Ein Beispiel für einen erfindungsgemäß bevorzugten Alkylarylrest ist Benzyl.
- 30 Weiter bevorzugt ist R² unabhängig voneinander ein gegebenenfalls funktionalisiertes C₆-C₂₃-Arylalkyl, besonders bevorzugt C₆-C₁₃-Arylalkyl. Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugte Arylalkylreste sind Toluyl, Xylyl, Propylbenzyl, Hexylbenzyl.
- 35 Weiter bevorzugt ist R² unabhängig voneinander ein gegebenenfalls funktionalisiertes C₅-C₂₂-Heterorayl, besonders bevorzugt C₅-C₁₂-Heteroaryl.
- 40 Die genannten Reste R² können gegebenenfalls funktionalisiert sein. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise ausgewählt aus Amino-, Amido-, Imido-, Hydroxy-, Ether-, Aldehyd-, Keto-, Carbonsäure-, Thiol-, Thioether-, Hydroxamat- oder Carbamatgruppen. Die genannten Reste R¹ können einfach oder mehrfach funktionalisiert sein. Bei mehrfacher Funktionalisierung kann eine funktionelle Gruppe mehrfach vorliegen, oder es liegen verschiedene funktionelle Gruppen gleichzeitig vor. Die für R² genannten Reste können darüber hinaus auch mit den genannten Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkyl- oder Heteroarylresten einfach oder mehrfach substituiert sein.

Es ist erfindungswesentlich, dass in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder in der Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) mindestens ein Rest $R^2 NR^{14+}$ oder eine Gruppe der allgemeinen Formel $1/(p-x^*y) M^{p+}X^{x-y}$ mit den oben genannten Bedeutungen für R^1 , p , x , y , M und X ist.

In einer Ausführungsform ist mindestens ein $R^2 NR^{14+}$. In diesem Fall kann R^1 unabhängig von einander die oben genannten Bedeutungen aufweisen, insbesondere bevorzugt ist in diesem Fall R^1 gleich Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, besonders n-Propyl, Octyl, besonders n-Octyl,

10 Hexyl, besonders n-Hexyl und/oder Butyl, besonders n-Butyl, Decyl, besonders n-Decyl, oder Dodecyl, besonders n-Dodecyl.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist mindestens ein R^2 eine Gruppe der allgemeinen Formel $1/(p-x^*y) M^{p+}X^{x-y}$, wobei M Metallatom ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallen der Haupt- und Nebengruppen des Periodensystems der Elemente, X ein Anion, p 15 Oxidationszahl des Metallatoms M , x eine ganze Zahl aus 1, 2 oder 3 und y eine ganze Zahl aus 0, 1 oder 2 bedeuten,

20 X bedeutet in der genannten allgemeinen Formel im Allgemeinen ein Anion, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} oder PO_4^{3-} . Für diese bevorzugten Ausführungsformen bedeutet x gleich 1, 2 bzw. 3, und entspricht somit der negativen Formalladung der Anionen.

25 Die Anzahl der in der genannten Gruppe vorliegenden Anionen wird beschrieben durch y . Bevorzugt bedeutet y daher 0, 1 oder 2, d. h. es liegen kein, ein oder zwei weitere(s) Anion(en) in der genannten Gruppierung vor.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist p 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7, besonders bevorzugt ist p 1, 2, oder 3.

30 Da in der Verbindung der allgemeinen Formel (I), gegebenenfalls enthaltend mindestens eine Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) mindestens ein $R^2 NR^{14+}$ oder eine Gruppe der allgemeinen Formel $1/(p-x^*y) M^{p+}X^{x-y}$ ist, bedeutet dies, dass erfindungsgemäß als Verbindung der allgemeinen Formel (I) ein Salz eingesetzt wird. Die positive Formalladung(en) des Ammoniumkations NR^{14+} bzw. der Gruppierung $1/(p-x^*y) M^{p+}X^{x-y}$ wird/werden in dieser Ausführungsform durch die negative Formalladung des Sauerstoffatoms kompensiert. Erfindungsgemäß eingesetzte Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen mindestens ein $R^2 NR^{14+}$ oder eine Gruppe der allgemeinen Formel $1/(p-x^*y) M^{p+}X^{x-y}$ bedeutet, sind in einer besonders bevorzugten Ausführungsform neutral geladen.

40 Der Faktor $1/(p-x^*y)$ ist erfindungswesentlich, da die molare Menge an Metall abhängig ist von der Wertigkeit des vorliegenden Metalls und der Anzahl und Wertigkeit der gegebenenfalls vor-

liegenden Anionen. Werden beispielsweise Metallatome eingesetzt, die in der Oxidationsstufe +3 vorliegen, d. h. p ist gleich 3, so entspricht in Abwesenheit weiterer Anionen X die molare Menge an Verbindung der allgemeinen Formel (I) dreimal der molaren Menge an Metall, um ein neutral geladenes Si-enthaltendes Salz zu erhalten. Werden beispielsweise Metallatome eingesetzt, die in der Oxidationsstufe +2 vorliegen, d. h. p ist gleich 2, so entspricht in Abwesenheit weiterer Anionen X die molare Menge an Verbindung der allgemeinen Formel (I) der doppelten molaren Menge an Metall, um ein neutral geladenes Si-enthaltendes Salz zu erhalten. Werden beispielsweise Metallatome eingesetzt, die in der Oxidationsstufe +1 vorliegen, d. h. p ist gleich 1, so entspricht in Abwesenheit weiterer Anionen X die molare Menge an Verbindung der allgemeinen Formel (I) der molaren Menge an Metall, um ein neutral geladenes Si-enthaltendes Salz zu erhalten. Bei Mischungen von Metallatomen mit verschiedenen Wertigkeiten bzw. bei Vorliegenden bestimmter Mengen an Anionen mit bestimmten Ladungen berechnet sich das Verhältnis entsprechend.

15 Erfindungsgemäß sind mehrere Ausführungsformen möglich:

Wird als Kation M^{p+} ein einwertiges Kation wie Na^+ , K^+ etc. eingesetzt, so liegt in jeder Gruppe der allgemeinen Formel $1/(p-x^*y)$ $M^{p+}X^{x-y}$ ein solches Kation vor.

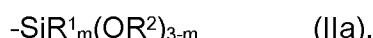
20 Wird als Kation M^{p+} ein zweiwertiges Kation wie Ca^{2+} etc. eingesetzt, so weist der Faktor $1/(p-x^*y)$ bei Abwesenheit weiterer Anionen, d. h. y ist gleich Null, den Wert 0,5 auf, d. h. pro Gruppe R² liegen rechnerisch 0,5 Äquivalente Ca^{2+} vor. Dies kann erfindungsgemäß entweder realisiert werden, indem in einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder (IIa) zwei negativ geladene Sauerstoffatome vorliegen, deren insgesamt zwei vorliegende negative Ladungen durch ein
25 Ca^{2+} -Kation neutralisiert werden, so dass jedes Sauerstoffanion rechnerisch von 0,5 Ca^{2+} neutralisiert wird. Es ist erforderlich auch möglich, dass in zwei Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (IIa) jeweils ein negativ geladenes Sauerstoffatom vorliegt, deren insgesamt
30 zwei vorliegende negative Ladungen durch ein Ca^{2+} -Kation neutralisiert werden, so dass jedes Sauerstoffanion rechnerisch von 0,5 Ca^{2+} neutralisiert wird. Es sind erfindungsgemäß auch Mischformen dieser Ausführungsformen möglich.

Bei mehrwertigen Kationen oder bei Mischungen verschiedener Kationen, gegebenenfalls mit unterschiedlichen Oxidationszahlen, gilt Entsprechendes.

35 Im Allgemeinen ist M ausgewählt aus Metallen der Haupt- und Nebengruppen des Periodensystems der Elemente, bevorzugt aus den Gruppen 1, 2 und 13 (IUPAC-Nomenklatur). Bevorzugt ist M ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle, beispielsweise Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, bevorzugt Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , mit p jeweils gleich 1, aus der Gruppe der Erdalkalimetalle, beispielsweise Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, bevorzugt Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} , mit p jeweils gleich 2, und/oder aus Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente, beispielsweise B, Al, Ga, In, Tl, bevorzugt B^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , mit p jeweils gleich 3.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher bevorzugt die erfindungsgemäße Mischung, wobei M^{p+} ausgewählt ist aus der Gruppe 1, 2 oder 13 des Periodensystems der Elemente (IUPAC Nomenklatur).

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder in der Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) mindestens ein R^2 unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel $1/(p-x^*y) M^{p+}X^{x-y}$ mit p gleich 1, y gleich 0 und M gleich Na und/oder K.
- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft daher bevorzugt die erfindungsgemäße Mischung, wobei in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder in der Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) mindestens ein R^2 unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel $1/(p-x^*y) M^{p+}X^{x-y}$ mit p gleich 1, y gleich 0 und M gleich Na und/oder K ist.
- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist R^2 eine Gruppe der allgemeinen Formel (IIa)



- 20 wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander die oben genannten Bedeutungen haben und m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2, bedeuten kann. Die Anbindung dieser Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) an die Verbindung der allgemeinen Formel (I) erfolgt dabei über die freie Bindung am Si-Atom.

- 25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform bedeutet R^1 in der Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Octyl, besonders n-Octyl, Heptyl, besonders n-Hexyl und/oder Butyl, besonders n-Butyl, Decyl, besonders n-Decyl, oder Dodecyl, besonders n-Dodecyl.

- 30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform bedeutet R^2 in der Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl.

- 35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist in der Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) mindestens ein R^2 unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel $1/(p-x^*y) M^{p+}X^{x-y}$ mit p gleich 1, y gleich 0 und M gleich Na und/oder K.

- 40 Die vorliegende Erfindung betrifft daher bevorzugt die erfindungsgemäße Mischung, wobei in der Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) mindestens ein R^2 unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel $1/(p-x^*y) M^{p+}X^{x-y}$ mit p gleich 1, y gleich 0 und M gleich Na und/oder K ist.

- 45 Liegen in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) wiederholt Gruppen der allgemeinen Formel (IIa) vor, so werden erfindungsgemäß Polysiloxane als Verbindungen der allgemeinen

Formel (I) eingesetzt. Werden erfindungsgemäß Polysiloxane enthaltend Gruppen der allgemeinen Formel (IIa) eingesetzt, so können diese linear oder verzweigt sein. Erfindungsgemäß eingesetzte Polysiloxane enthaltend Gruppen der allgemeinen Formel (IIa) weisen im Allgemeinen ein Molekulargewicht von 250 bis 200.000 g/mol, bevorzugt 250 bis 20.000 g/mol, besonders bevorzugt 300 bis 5.000 g/mol auf.

5 "Unabhängig voneinander" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass, falls in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder (IIa) mehrere Reste R² vorliegen, diese gleich oder unterschiedlich sein können.

10 In der Verbindung der allgemeinen Formel (I) bedeutet n im Allgemeinen 1, 2 oder 3. Bevorzugt bedeutet n in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) 1 oder 2. Besonders bevorzugt bedeutet n in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) 1.

15 Daher betrifft die vorliegende Erfindung bevorzugt die erfindungsgemäße Mischung, wobei in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) n 1 oder 2, besonders bevorzugt 1, ist.

In den Polysiloxanen der allgemeinen Formel (I) enthaltend Gruppen der allgemeinen Formel (IIa) bedeutet m im Allgemeinen unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2.

20 Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verbindung der allgemeinen Formel (I) sind ausgewählt aus der Gruppe von Salzen bestehend aus

25 R¹_n-Si(OR²)_{4-n} mit R¹ gleich Methyl, Ethyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl und/oder Dodecyl, R² gleich Na, K und/oder NH₄ und n gleich 1, 2 oder 3,

oder

30 R¹_n-Si(OR²)_{4-n} mit R¹ gleich Methyl, Ethyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl und/oder Dodecyl, R² gleich 0,5 Ca und/oder 0,5 Mg und n gleich 1, 2 oder 3, wobei bezüglich der zweiwertigen Kationen das oben Gesagte gilt. In diesen besonders bevorzugten Ausführungsformen liegen keine weiteren Anionen X^{x-} vor, d. h. in der Formel 1/(p-x*y) ist y gleich Null.

Ganz besondere bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind ausgewählt aus der 35 Gruppe bestehend aus (NaO)(CH₃)Si(OH)₂, (NaO)(C₂H₅)Si(OH)₂, (NaO)(C₅H₁₁)Si(OH)₂, (NaO)(C₈H₁₇)Si(OH)₂, (KO)(CH₃)Si(OH)₂, (KO)(C₂H₅)Si(OH)₂, (KO)(C₅H₁₁)Si(OH)₂, (KO)(C₈H₁₇)Si(OH)₂, (NH₄O)(CH₃)Si(OH)₂, (NH₄O)(C₂H₅)Si(OH)₂, (NH₄O)(C₅H₁₁)Si(OH)₂, (NH₄O)(C₈H₁₇)Si(OH)₂, (NaO)₂(CH₃)Si(OH), (NaO)₂(C₂H₅)Si(OH), (NaO)₂(C₅H₁₁)Si(OH), (NaO)₂(C₈H₁₇)Si(OH), (KO)₂(CH₃)Si(OH), (KO)₂(C₂H₅)Si(OH), (KO)₂(C₅H₁₁)Si(OH), (KO)₂(C₈H₁₇)Si(OH), (NH₄O)₂(CH₃)Si(OH), (NH₄O)₂(C₂H₅)Si(OH), (NH₄O)₂(C₅H₁₁)Si(OH), (NH₄O)₂(C₈H₁₇)Si(OH), (NaO)₃(CH₃)Si, (NaO)₃(C₂H₅)Si, (NaO)₃(C₅H₁₁)Si, (NaO)₃(C₈H₁₇)Si, (KO)₃(CH₃)Si, (KO)₃(C₂H₅)Si, (KO)₃(C₅H₁₁)Si, (KO)₃(C₈H₁₇)Si, (NH₄O)₃(CH₃)Si, (NH₄O)₃(C₂H₅)Si,

- (NH₄O)₃(C₅H₁₁)Si, (NH₄O)₃(C₈H₁₇)Si, (NaO)(CH₃)₂Si(OH), (NaO)(C₂H₅)₂Si(OH),
(KO)(CH₃)₂Si(OH), (KO)(C₂H₅)₂Si(OH), (NaO)₂(CH₃)₂Si, (NaO)₂(C₂H₅)₂Si, (KO)₂(CH₃)₂Si,
(KO)₂(C₂H₅)₂Si, Ca⁺[(O⁻)(CH₃)Si(OH)₂]₂, Ca⁺[(O⁻)(C₂H₅)Si(OH)₂]₂, Ca⁺[(O⁻)(C₅H₁₁)Si(OH)₂]₂,
Ca⁺[(O⁻)(C₈H₁₇)Si(OH)₂]₂, Ca⁺[(O⁻)(CH₃)₂Si(OH)]₂, Ca⁺[(O⁻)(C₂H₅)₂Si(OH)]₂,
5 Ca⁺[(O⁻)₂(CH₃)Si(OH)], Ca⁺[(O⁻)₂(C₂H₅)Si(OH)], Ca⁺[(O⁻)₂(C₅H₁₁)Si(OH)],
Ca⁺[(O⁻)₂(C₈H₁₇)Si(OH)], Ca⁺[(O⁻)₂(CH₃)₂Si], Ca⁺[(O⁻)₂(C₂H₅)₂Si],

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Klasse von Polysiliconaten der allgemeinen Formel (I) ent-
10 haltend Gruppen der allgemeinen Formel (IIa) sind Polymethylsiliconate und Polydimethylsilico-
nate mit Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium oder Ammonium als Kation.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines an der Oberfläche
modifizierten Partikels wie oben definiert durch Inkontaktbringen des zu modifizierenden Metall-
oder Halbmetalloxidpartikels und einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) wie oben defi-
15 niert.

Die Umsetzung der genannten Metall- oder Halbmetalloxidpartikel mit den Verbindungen der
allgemeinen Formel (I) oder den Polysiloxanen der allgemeinen Formel (I) enthaltend Gruppen
der allgemeinen Formel (IIa) kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen, bei-
20 spielsweise durch Inkontaktbringen der Substrate in einem Lösungsmittel, beispielsweise Toluol
oder Wasser, bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis Siedetemperatur des Lösungsmit-
tels. Zusätzlich erfolgt unter Umständen im gleichen oder einem separaten Schritt noch das
Inkontaktbringen mit weiteren Reaktionspartnern oder -beschleunigern, beispielsweise Säuren,
CO₂, usw. Nach üblicher Aufarbeitung kann das Umsetzungsprodukt aus Metall- oder Halbme-
25 talloxidpartikel und Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder Polysiloxanen der allgemei-
nen Formel (I) enthaltend Gruppen der der allgemeinen Formel (IIa) erhalten werden.

Die Fixierung der Siliziumverbindungen auf der Metall- oder Halbmetalloidoberfläche erfolgt
dabei bevorzugt durch eine Kondensation der oberflächlichen Hydroxylgruppen des Oxids M-
30 OH mit Silanolgruppen der Siliziumverbindung (Si-OH + M-OH → Si-O-M + H₂O). Die Sila-
nolgruppen können schon in der Ausgangssiliziumverbindung der Formel (I) oder einer Un-
tereinheit (IIa) enthalten sein oder erst in situ gebildet werden. Dies kann zum Beispiel durch die
Hydrolyse des Siliziumethers (Si-OR + H₂O) zum Silanol (Si-OH + ROH) erfolgen. SiOR² kann
hydrolysiert werden, R¹ und alle weiteren genannten Reste können nicht hydrolysiert werden.
35

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise durchgeführt werden, indem eine Re-
agenzlösung enthaltend die Verbindung der allgemeinen Formel (I) auf die Metalloxid- oder
Halbmetalloxidpartikel gesprüht wird. Eine weitere Methode, den zu modifizierenden Metall-
oder Halbmetalloxidpartikel und eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) wie oben definiert
40 in Kontakt zu bringen, besteht beispielsweise darin, die Metall- oder Halbmetalloxidpartikel in
einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder in einer Lösung einer Verbindung der allge-

meinen Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel zu suspendieren. Entsprechende Verfahren sind dem Fachmann an sich bekannt.

- Nachdem die Verbindung der Formel (I) mit dem Metall- oder Halbmetalloxidpartikel in Kontakt
5 gebracht wurde, kann ein weiterer Behandlungsschritt notwendig sein, um die Fixierungsreaktion zu vervollständigen. Dies kann z. B. durch Einstellen des pH, Temperaturbehandlung, Be-
handlung mit diversen Gasatmosphären, z. B. CO₂ oder SO₂, oder einer Kombination von derar-
tigen Schritten erfolgen.
- 10 Die erfindungsgemäße stabile Mischung enthält neben den genannten funktionalisierten Metall-
oder Halbmetalloxidpartikeln wenigstens ein Lösungsmittel, wenigstens eine oberflächenaktive
Substanz oder eine Mischung davon.
- Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte,
15 d. h. die an der Oberfläche funktionalisierten Metalloxid- oder Halbmetalloxidpartikel, in Mi-
schungen mit Lösungsmittel und/oder oberflächenaktiven Verbindungen besonders stabil sind,
d. h. es erfolgt keine Abspaltung der oberflächlich angebundenen Siliziumverbindungen.
- Das in der erfindungsgemäßen Mischung vorliegende wenigstens eine Lösungsmittel ist bevor-
20 zugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, beispiels-
weise Benzol, Toluol, Xylol, Alkoholen, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanole, wie n-
Propanol, iso-Propanol, Butanole, wie n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Ethern, wie Diethyl-
ether, Methyl-tert.-butyl-ether, iso-Butyl-tert.-Butylether, cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran,
Dioxan, Estern, cyclischen Estern, Alkanen, wie Hexan, Cycloalkanen, wie Cyclohexan, Ole-
25 finen, Cycloolefinen, Wasser und Mischungen davon. Werden erfindungsgemäß Mischungen
von Lösungsmitteln eingesetzt, so werden bevorzugt Lösungsmittel eingesetzt, die vollständig
miteinander mischbar sind, d. h. beim Mischen eine Phase ausbilden.
- Daher betrifft die vorliegende Erfindung bevorzugt die erfindungsgemäße Mischung, wobei das
30 wenigstens eine Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatischen
Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, Alkoholen, beispielsweise Methanol,
Ethanol, Propanole, wie n-Propanol, iso-Propanol, Butanole, wie n-Butanol, iso-Butanol, tert.-
Butanol, Ethern, wie Diethylether, Methyl-tert.-butyl-ether, iso-Butyl-tert.-Butylether, cyclischen
Ethern, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Estern, cyclischen Estern, Alkanen, wie Hexan, Cycloal-
35 kanen, wie Cyclohexan, Olefinen, Cycloolefinen, Wasser und Mischungen davon.
- Die erfindungsgemäße Mischung findet sich in einer bevorzugten Ausführungsform in Verfahren
wieder, in denen die oberflächlich modifizierten Partikel mit besonders großen Mengen Lö-
sungsmittel in Kontakt gebracht werden.
- 40 In der erfindungsgemäßen Mischung liegt im Allgemeinen ein Feststoffgehalt von bis zu 70
Gew.-%, bevorzugt bis zu 60 Gew.-% vor. Daraus ergibt sich, dass der Gehalt an wenigstens

einem Lösungsmittel in der erfindungsgemäßen Mischung im Allgemeinen mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, beträgt, d. h. im Allgemeinen 30 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 99,9 Gew.-% Lösungsmittel. Erfindungsgemäß wird unter Feststoffgehalt der Gehalt an erfindungsgemäß an der Oberfläche modifizierten Partikeln und gegebenenfalls weiteren vorhandenen Feststoffen verstanden.

Die in der erfindungsgemäßen Mischung vorliegende wenigstens eine oberflächenaktive Substanz ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus nicht-ionischen, anionischen, kationischen oder zwitterionischen Tensiden und Mischungen davon.

- 10 Erfindungsgemäß bevorzugte Beispiele für nicht-ionische Tenside sind Fettalkohol-polyglykolether, insbesondere Fettalkohol-polyethylenglykolether.

- 15 Erfindungsgemäß bevorzugte Beispiele für anionische Tenside sind Alkylbenzolsulfonate, sekundäre Alkansulfonate, α-Olefinsulfonate, Fettalkoholsulfate oder Fettalkoholethersulfate.

Erfindungsgemäß bevorzugte Beispiele für kationische Tenside sind Stearyltrimethylammoniumsalze.

- 20 Erfindungsgemäß bevorzugte Beispiele für zwitterionische Tenside sind Sultaine, Fettsäureamidoalkylhydroxysultain oder Alkylbetaine.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte oberflächenaktive Substanzen sind Natrium-Alkylphenolethersulfate.

- 25 In der erfindungsgemäßen Mischung liegt die wenigstens eine oberflächenaktive Substanz im Allgemeinen in einer Menge von 0,001 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Mischung, vor. Liegt erfindungsgemäß wenigstens eine oberflächenaktive Substanz vor, so wird die oben genannte
30 Menge an wenigstens einem Lösungsmittel entsprechend angepasst.

Die an der Oberfläche funktionalisierten Metalloxid- oder Halbmetalloxidpartikel liegen in der erfindungsgemäßen Mischung im Allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 60 Gew.-%, vor.

- 35 Liegen in der erfindungsgemäßen Mischung gegebenenfalls weitere Feststoffe vor, so wird die oben genannte Menge von an der Oberfläche funktionalisierten Metalloxid- oder Halbmetalloxidpartikel entsprechend angepasst.

- 40 In allen möglichen Ausführungsformen addieren sich die Mengen von an der Oberfläche funktionalisierten Metalloxid- oder Halbmetalloxidpartikel, wenigstens einem Lösungsmittel, gegebenenfalls weiteren vorhandenen Feststoffen verstanden.

nenfalls vorliegenden oberflächenaktiven Substanzen und gegebenenfalls vorliegenden weiteren Feststoffen zu 100 Gew.-%.

- Neben den funktionalisierten Partikeln, dem wenigstens einen Lösungsmittel und/oder der wenigstens einen oberflächenaktiven Substanz können in der erfindungsgemäßen Mischung weitere Komponenten vorliegen, beispielsweise oxidische oder metallische Feststoffe und weitere hydrophobe Komponenten. Die Summe der Mengen der in der erfindungsgemäßem Mischung vorliegenden Komponenten addieren sich in jedem Fall zu 100 Gew.-%.
- 10 In der erfindungsgemäßen Mischung ist das Massenverhältnis von Lösungsmittel zu modifiziertem Partikel im Allgemeinen größer als 500, bevorzugt 1000, besonders bevorzugt größer als 5000, ganz besonders bevorzugt größer als 10000.
- 15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „stabile Mischung“, dass die in der erfindungsgemäßen Mischung vorliegenden oberflächlich funktionalisierten Metalloxid- oder Halbmetalloxidpartikel in der Mischung nicht verändert werden, d. h. die an der Oberfläche vorliegenden Silylgruppen werden nicht von der Oberfläche der Metalloxid- oder Halbmetalloxidpartikel, beispielsweise durch Hydrolyse, gelöst, so dass sich die erfindungsgemäße Mischung als ganzes nicht oder nur geringfügig verändert. Dass eine Mischung enthaltend an 20 der Oberfläche modifizierte Partikel stabil im Sinne der vorliegenden Erfindung ist, kann z. B. dadurch gezeigt werden, dass entsprechende Partikel, die in einer erfindungsgemäßen Mischung in Kontakt mit Lösungsmittel und/oder oberflächenaktiven Substanz stehen, chemisch und/oder physikalisch unverändert bleiben. Dies kann beispielsweise durch eine Elementaranalyse oder Bestimmung der hydrophoben Eigenschaften, beispielsweise durch Bestimmung der 25 Schwimmfähigkeit oder des Kontaktwinkels, ermittelt werden.
- 30 Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Behandlung von erfindungsgemäßen, an der Oberfläche modifizierten Partikeln mit mindestens einem Lösungsmittel, wobei das Massenverhältnis von Lösungsmittel zu modifiziertem Partikel größer als 500 ist.
- Bezüglich der an der Oberfläche modifizierten Partikeln und der Lösungsmittel gilt für das erfindungsgemäße Verfahren das bezüglich der erfindungsgemäßen Mischung Gesagte.
- 35 In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist das Massenverhältnis von an der Oberfläche modifiziertem Partikel und dem mindestens einen Lösungsmittel dabei im Allgemeinen größer als 500, bevorzugt größer als 1000, besonders bevorzugt größer als 5000, ganz besonders bevorzugt größer als 10000.

- 40 Bei diesem erfindungsgemäßen Verfahren werden die erfindungsgemäßen an der Oberfläche modifizierten Partikel mit einer relativ großen Menge an Lösungsmittel in Kontakt gebracht, d. h. behandelt. Entsprechende erfindungsgemäße Systeme, in denen dieses Behandeln erfolgen kann, sind beispielsweise strömende Systeme, in denen die erfindungsgemäßen an der Ober-

fläche modifizierten Partikel in beispielsweise kontinuierlichen Verfahren mit weiteren Stoffen, Partikeln, Materialien etc. in Kontakt gebracht werden, beispielsweise kontinuierliche Verfahren zur Agglomeration mit weiteren Stoffen, Partikeln, Materialien etc. in Lösung oder Dispersion.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft auch die Deagglomeration von Agglomeraten aus den

5 erfindungsgemäß an der Oberfläche modifizierten Partikeln und weiteren Stoffen, Partikeln oder Materialien, oder von Agglomeraten der an der Oberfläche modifizierten Partikeln mit sich selbst, beispielsweise ebenfalls in strömenden Systemen.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung von erfindungsgemäßen, an der Oberfläche modifizierten Partikeln in Systemen, in denen die modifizierten Partikel mit mindestens einem Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden, wobei das Massenverhältnis von Lösungsmittel zu modifiziertem Partikel größer als 500 ist.

10 Bezuglich der an der Oberfläche modifizierten Partikeln und der Lösungsmittel gilt das bezüglich der erfindungsgemäßen Mischung Gesagte.

15 Das Massenverhältnis von an der Oberfläche modifiziertem Partikel und dem mindestens einen Lösungsmittel ist dabei im Allgemeinen größer als 500, bevorzugt größer als 1000, besonders bevorzugt größer als 5000, ganz besonders bevorzugt größer als 10000.

20 Bei dieser erfindungsgemäßen Verwendung werden die erfindungsgemäßen an der Oberfläche modifizierten Partikel mit einer relativ großen Menge an Lösungsmittel in Kontakt gebracht. Entsprechende erfindungsgemäße Systeme, in denen dieses Inkontaktbringen erfolgen kann, sind beispielsweise strömende Systeme, in denen die erfindungsgemäßen an der Oberfläche modifizierten Partikel in beispielsweise kontinuierlichen Verfahren mit weiteren Stoffen, Partikeln, Materialien etc. in Kontakt gebracht werden, beispielsweise kontinuierliche Verfahren zur Agglomeration mit weiteren Stoffen, Partikeln, Materialien etc. in Lösung oder Dispersion. Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft auch die Deagglomeration von Agglomeraten aus den erfindungsgemäß an der Oberfläche modifizierten Partikeln und weiteren Stoffen, Partikeln oder Materialien, oder von Agglomeraten der an der Oberfläche modifizierten Partikeln mit sich selbst, beispielsweise ebenfalls in strömenden Systemen.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung von erfindungsgemäßen, an der Oberfläche modifizierten Partikeln, insbesondere Magnetpartikeln, in Agglomerations-Deagglomerations-Zyklen.

30 Auch bei dieser Verwendung gilt für die an der Oberfläche modifizierten Partikeln und die Lösungsmittel das bezüglich der erfindungsgemäßen Mischung Gesagte.

35 Unter einem Agglomerations-Deagglomerations-Zyklus wird erfindungsgemäß ein Verfahren verstanden, bei dem die erfindungsgemäßen, an der Oberfläche funktionalisierten Partikel, insbesondere Magnetpartikel, mit sich selbst oder anderen Partikeln, Stoffen, Materialien etc. in

Lösung oder Dispersion in Kontakt gebracht werden und aufgrund hydrophober Wechselwirkung, ionischer, van-der-Waals-Wechselwirkungen und/oder anderer anziehender Kräfte agglomerieren. Diese Agglomerate werden dann im weiteren Verfahren bearbeitet, beispielsweise von anderen Komponenten und/oder der Lösung oder Dispersion abgetrennt. Nach diesem weiteren Bearbeiten werden die Agglomerate dann wieder getrennt, d. h. deagglomeriert, so dass die an der Oberfläche funktionalisierten Partikel und die anderen Partikel, Stoffe, Materialien etc. wieder jeweils einzeln vorliegen (Deagglomeration). Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugte Agglomerations-Deagglomerations-Zyklen sind chemische, physikalische oder biologische Test- oder Trennverfahren, die Reinigung von kontaminiertem, beispielsweise Schwermetall-belastetem, Erdreich, eine Wasserreinigung, Recycling von Elektroschrott oder eine Schwerkrafttrennung.

In chemischen, physikalischen oder biologischen Test- oder Trennverfahren werden beispielsweise speziell modifizierte magnetische Nanopartikel eingesetzt, die auf ihrer Oberfläche Ankergruppen für ein spezielles Antigen oder Virus aufweisen, z. B. Borrelia, HIV, Hepatitis. Diese speziellen Ankergruppen entsprechen dabei insbesondere der oben genannten Gruppe R¹, die abhängig von der jeweiligen Trenn- oder Testaufgabe entsprechend ausgebildet wird, beispielsweise durch Vorliegen der oben genannten funktionellen Gruppen. Durch eine Anbindung dieser Antigene / Viren auf der modifizierten Partikeloberfläche (Agglomeration) können diese Bestandteile über eine magnetische Trennung aus einer Lösung abgetrennt und entsprechend nachgewiesen werden. Das Recycling der funktionalisierten Magnetpartikel erfolgt dann durch Tenside, die die elektrostatische, adhäsive oder Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen funktionalisiertem Magnetpartikel und Antigen/Viren wieder lösen (Deagglomeration). Auf diese Weise können die funktionalisierten Magnetpartikel erneut eingesetzt werden.

Bei der Wasserreinigung können die erfindungsgemäßen modifizierten Partikel, insbesondere Magnetpartikel, verwendet werden. Hierbei kann man z. B. funktionalisierte Magnetitpartikel einsetzen, die organische Bestandteile, Schwebstoffe oder Fetttröpfchen aus dem Wasser entfernen, in dem eine hydrophobe Agglomeration zwischen dem funktionalisierten Magnetitpartikel und der hydrophoben Verunreinigung stattfindet. Diese hydrophoben Agglomerate können durch eine Magnettrennung abgetrennt werden. Um die Wasserreinigung wirtschaftlich zu gestalten, ist es sinnvoll, die hydrophoben Magnetitpartikel wieder von der Verunreinigung zu „entladen“ und erneut in den Kreislauf zurückzuführen. Diese „Entladung“ kann wieder durch Deagglomeration mit einer speziellen oberflächenaktiven Substanz (Tensid) und/oder durch ein spezielles Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch erfolgen.

Recycling von Elektroschrott kann beispielsweise durch die magnetische Rückgewinnung von Wertstoffen (Ir, Pt, Ru) aus Elektroschrott erfolgen, wobei wieder bevorzugt modifizierte Magnetitpartikel eingesetzt werden können, die - nach einer Hydrophobierung der zu trennenden Wertstoffe - mit diesen agglomerieren und abgetrennt werden können. Nach erfolgter Abtrennung werden die vorliegenden Agglomerate wieder deagglomeriert, so dass die modifizierten Magnetpartikel wieder verwendet werden können.

Ein weiteres Beispiel ist die Schwerkrafttrennung, z. B. über dem Fachmann bekannte Zyklone. Hierdurch können dichtere Bestandteile von weniger dichten über eine Schwerkrafttrennung abgetrennt werden. Falls sich die einzelnen Komponenten nur geringfügig in ihrer Dichte unterscheiden, z. B. Pt-dotierter Hämatit und undotierter Hämatit, kann die Dichte der abzutrennenden Komponente durch Agglomeration mit einer weiteren Komponente erhöht werden. Als modifizierter Partikel wird hierbei beispielsweise die Pt-dotierte Hämatitkomponente erfindungsgemäß hydrophobiert, so dass nach Zugabe von hydrophobiertem Bariumsulfat ein Agglomerat aus dem modifizierten Hämatit und Bariumsulfat entsteht, welches zu dem undotierten Hämatit einen größeren Dichteunterschied aufweist. Nach erfolgter Abtrennung kann das Agglomerat wieder deagglomeriert werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch bevorzugt die erfindungsgemäße Verwendung, wobei der Agglomerations-Deagglomerations-Zyklus ein chemisches, physikalisches oder biologisches Test- oder Trennverfahren, eine Wasserreinigung, die Reinigung von kontaminiertem, beispielsweise Schwermetall-belastetem Erdreich, Recycling von Elektroschrott oder eine Schwerkrafttrennung ist.

Ein erfindungsgemäßer Vorteil ist, dass die erfindungsgemäß oberflächlich modifizierten Partikel unter den bei der Agglomeration und vor allem der Deagglomeration vorliegenden Bedingungen stabil sind, und daher bevorzugt wieder verwertet werden können.

Beispiele

25 Beispiel 1: Allgemeine Verfahren

Beispiel 1.1: Darstellung der verwendeten Alkali-Alkylsilikonate

Die Darstellung der Alkali-Alkylsilikone erfolgt nach der Vorschrift in R. Murugavel *et al.*, *Solid State Sciences* 2001, 3 (1-2), 169-182. Alternativ kann auch gemäß den Beispielen in GB675188A verfahren werden.

Beispielsweise wird zur $n\text{OctSi(ONa)}_3$ -Darstellung innerhalb von 30 min 1 mol $n\text{OctSi(OMe)}_3$ der Fa. ABCR (97%-ig) in eine Lösung aus 10 mol NaOH in 400 g Wasser eingetragen. Anschließend wird die Reaktion unter Rückfluss innerhalb von 4 h vervollständigt. Durch Abdestillation des Lösungsmittels wird eine konzentrierte Lösung oder bei vollständiger Trocknung das Produkt als Feststoff erhalten.

40 Beispiel 1.2: mehrmalige Behandlung des Feststoffs mit Tensidlösung

10 g des zu untersuchenden Feststoffs werden in 1 L einer 0,2 gew.-% igen Lösung von Lutensit A-ES der BASF SE (Mischung von Natrium-Alkylphenolethersulfaten) in Wasser bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert und mit 1 L Wasser, 100 mL Ethanol und 100 mL Aceton gewaschen. Der Filterkuchen wird bei 120 °C 4 h im Vakuum getrocknet. Anschließend werden Proben für die Analytik entnommen. Für die erneuten Waschungen wird das restliche Produkt eingesetzt.

Beispiel 1.3: Schnelltest Schwimmfähigkeit auf Wasser

10 In einem 5 mL Probengläschen werden 3 mL Wasser eingefüllt. Mit dem Spatel wird anschließend der zu untersuchende Feststoff vorsichtig auf der Wasseroberfläche abgelegt. Anschließend wird beobachtet, ob der Feststoff untergeht oder dauerhaft schwimmt. Bei schwimmenden Feststoffen wird das verschlossene Gefäß 10 s geschüttelt. Anschließend wird beobachtet, ob 15 der Feststoff wieder aufschwimmt oder unter Wasser bleibt.

Beispiel 1.4: Kontaktwinkelmessung

20 Kontaktwinkelmessung an Pulvern:

Kontaktwinkel werden mit einem Standard-Instrument (Dropshape Analysis Instrument, Fa. Kruss DAS 10) gemessen. Ein Schattenbild des Tropfens wird durch eine CCD-Kamera eingefangen und die Tropfenform wird durch computergestützte Bildanalyse ermittelt. Die Messungen 25 werden, wenn nicht anders angegeben, wie in DIN 5560-2 beschrieben, durchgeführt.

a) Herstellung einer homogenen Pulverschicht

30 Das Magnetit-Pulver wird als eine ungefähr 1 mm dicke Schicht mit einer 100 µm dicken BASF-Acronal-V215-Kleber-Dispersion auf eine PET-Folie aufgebracht. Unter Verwendung eines Spatels wird das Pulver in den Kleber gepresst und nicht anhaftendes, überschüssiges Material wird durch Schütteln entfernt. Schließlich wird verbleibendes, loses Material durch Blasen mit gereinigtem Stickstoff unter Druck über die Probe entfernt. Dieses Verfahren ergibt eine saubere, homogene Pulveroberfläche über die gesamte Fläche des Substrats von 75 mm x 25 mm.

35 Pulveroberflächen zeigen normalerweise eine gewisse Rauheit und Kontaktwinkel bzw. deren Messung sind bezüglich dieser Rauheit empfindlich. Daher kann ein direkter Vergleich der Hydrophobizität nur an Pulvern mit gleicher Partikelgrößenverteilung und Partikelform durchgeführt werden. Sorgfältige Oberflächenanalysen unter Verwendung von ToF-SIMS haben gezeigt, 40 dass die Oberfläche der durch dieses Verfahren hergestellten Pulverschicht keine Spuren von Klebstoff aufweist und für das Pulver repräsentativ ist.

b) Dynamische, fortschreitende Kontaktwinkel-Messung

Ein Milliliter Wasser wird als Tropfen auf der Oberfläche platziert, und es werden kontinuierlich 2 µl/min Wasser zugeführt. Kontinuierlich werden so 20 µl Flüssigkeitsvolumen zugeführt. Ausgehend von einem minimalen Volumen von ungefähr 3 µl werden Kontaktwinkel gemessen, während die Spritzenadel, welche zur Dosierung verwendet wird, im Tropfen verbleibt. Kontaktmessungen werden mit einer Rate von ungefähr 0,5 Hz gemessen, ausgewertet wird durch eine Tangentenmethode, um den Kontaktwinkel zu bestimmen, der sich direkt an der Drei-Phasen-Kontaktlinie befindet. Diese Kontaktwinkel werden über die Zeit gemittelt, für jede Probe werden fünf fortschreitende Tropfen an verschiedenen Positionen gemessen und der durchschnittliche Wert wird mit einer Standardabweichung ermittelt.

Beispiel 1.5: Rezyklierungsversuche

Es wird ein Versuch unternommen, nach dem jeweiligen Beispiel hydrophobierten Magnetit als wieder verwertbaren Carrier für die Reinigung von (schwermetall)-belastetem Erdreich zu verwenden. Hierzu werden 3 g Magnetit in ein System eindispersiert, welches 100 g einer Sandmischung (Feststoffgehalt: 1 Gew.-%) enthält. Diese Sandmischung enthält zu 99 Gew.-% anorganische silikatische Bestandteile (z. B. Feldspäte, Glimmer, Katzengold) und zu 1 Gew.-% eine spezielle hydrophobierte anorganische As-haltige Verunreinigung (Enargite). Die Hydrophobierung dieser anorganischen Verunreinigung erfolgt mit Butylxanthat. Nach heftigem Durchmengen des hydrophobierten Magnetits mit dieser Sandmischung wird die Arsenkomponente über hydrophobe Flokkulation mit dem Magnetit abgetrennt. Die hydrophoben Bestandteile werden gesammelt und mit einer 0,1 gew.-%igen Lösung eines Tensids (Lutensit A-ES der BASF SE) behandelt. In einem nächsten magnetischen Trennschritt werden die magnetischen Bestandteile von den unmagnetischen As-haltigen Verunreinigungen abgetrennt. Der hydrophobe Magnetit wird mit einem 1:1-Gemisch aus Wasser und EtOH gewaschen, abfiltriert und erneut mit einer neu hergestellten Sandmischung vermengt. Der Prozess wird insgesamt zehnmal wiederholt.

Beispiel 2: Herstellung von hydrophobiertem Magnetit

Beispiel 2.1: mit η OctSi(OK)₃ silanisiertes Magnetpigment 345 der BASF SE (erfindungsgemäß)

Synthese: Zu einer Lösung aus 370 mg η OctSi(OK)₃ in 30 mL Wasser werden 10 g Magnetpigment 345 ($\text{Magnetit Fe}^{II}(\text{Fe}^{III})_2\text{O}_4$) der BASF SE gegeben. Die Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend erfolgt eine Lagerung bei 40 °C an Luft für 7 d. Der erhaltene Feststoff wird mit Wasser gewaschen, bis keine pH-Änderung des Waschwassers mehr auftritt. Anschließend wird bei 40 °C über

Nacht an Luft getrocknet. Das getrocknete Produkt wird nach Vorzerkleinerung durch ein Analysensieb (400 µm) gestrichen und somit deagglomeriert und homogenisiert.

Analytik:

- 5 Schwimmttest: frischer und zehnfach gewaschener Feststoff schwimmen gleichermaßen auf Wasser (auch nach Unterschütteln);

Kontaktwinkel: frisch 146°, zehnfach gewaschen 139°;

- 10 Rezyklierungsversuch: Detektiert man die Ausbeute der As-Komponente, so sinkt bei der Verwendung des mit $n\text{OctSi(OK)}_3$ silanisierten Magnetpigments 345 der BASF SE die Ausbeute von 92% im ersten Zyklus nur auf 90% im zehnten Zyklus.

- 15 Beispiel 2.2: mit $n\text{BuSi(OH)}_2(\text{ONa})$ silaniertes Magnetpigment 345 der BASF SE (erfindungsgemäß)

Synthese: Die Synthese erfolgt nach dem in Beispiel 2.1 beschriebenen Schema. Allerdings werden 350 mg $n\text{BuSi(OH)}_2(\text{ONa})$ verwendet und es wird die Lagerung bei 120 °C in einer CO₂-Atmosphäre durchgeführt.

Analytik:

Schwimmttest: frischer und zehnfach gewaschener Feststoff schwimmen gleichermaßen auf Wasser (auch nach Unterschütteln);

25

Kontaktwinkel: frisch 154°, zehnfach gewaschen 152°;

- Rezyklierungsversuch: Detektiert man die Ausbeute der As-Komponente, so sinkt bei der Verwendung des mit $n\text{BuSi(OH)}_2(\text{ONa})$ silanisierten Magnetpigments 345 der BASF SE die Ausbeute von 95% im ersten Zyklus nur auf 91% im zehnten Zyklus.

Beispiel 2.3: mit $(\text{Ca}^{2+})[n\text{Pr(Me)Si(OH)(O}^-)]_2$ silaniertes Magnetpigment 345 der BASF SE (erfindungsgemäß)

35

Synthese: Die Synthese erfolgt nach dem in Beispiel 2.1 beschriebenen Schema. Allerdings werden 340 mg $(\text{Ca}^{2+})[n\text{Pr(Me)Si(OH)(O}^-)]_2$ als Silanisierungsreagenz eingesetzt.

Analytik:

- 40 Schwimmttest: frischer und zehnfach gewaschener Feststoff schwimmen gleichermaßen auf Wasser (auch nach Unterschütteln);

Kontaktwinkel: frisch 142°, zehnfach gewaschen 136°;

Rezyklierungsversuch: Detektiert man die Ausbeute der As-Komponente, so sinkt bei der Verwendung des mit $(\text{Ca}^{2+})[\eta\text{Pr}(\text{Me})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^-)]_2$ silanisierten Magnetpigments 345 der BASF SE

- 5 die Ausbeute von 89% im ersten Zyklus nur auf 87% im zehnten Zyklus.

Beispiel 3: Vergleichsbeispiele

- 10 **Vergleichsbeispiel 3.1: kommerzieller, hydrophober Magnetit Bayoxide E8707 H der Fa. Lan-**
xess (nicht erfindungsgemäß)

Analytik:

- 15 Schwimmttest: frischer Feststoff schwimmt auch nach Unterschütteln auf Wasser, bereits zweifach gewaschener Feststoff schwimmt nicht mehr;

Kontaktwinkel: frisch 158°, zehnfach gewaschen 116°

- 20 Rezyklierung: Vergleichende Versuche mit einem bereits hydrophoben Magnetit der Firma Lan-
- xess (Produkt: Bayoxide E8707 H) ergeben bereits nach dem vierten Zyklus einen dramatischen Ausbeuteverlust von über 40%. Die Versuche mit diesem Produkt werden danach abgebrochen.

- 25 **Vergleichsbeispiel 3.2: mit $\eta\text{OctMe}_2\text{SiCl}$ silaniertes Magnetpigment 345 der BASF SE (nicht**
erfindungsgemäß)

- Synthese: Unter Schutzgasatmosphäre werden 10 g Magnetpigment 345 der BASF SE in 20 mL Toluol suspendiert. Die Suspension wird auf 70 °C aufgeheizt, bevor 0,3 g $\eta\text{OctMe}_2\text{SiCl}$ (97 %-ig, Fa. ABCR) zugegeben werden. Die Reaktionsmischung wird anschließend unter Rühren 4 h bei 70 °C gehalten. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert, erst mit 50 mL Toluol, dann 50 mL Methanol und abschließend Wasser bis zur Chloridfreiheit der Waschlösung gewaschen. Das Produkt wird bei 120 °C für 4 h im Vakuum getrocknet. Das getrocknete Produkt wird nach Vorzerkleinerung durch ein Analysensieb (400 µm) gestrichen und somit deagglomeriert und homogenisiert.

35

Analytik:

Schwimmttest: Feststoff schwimmt auf Wasser (auch nach Unterschütteln), bereits einfach gewaschener Feststoff schwimmt nicht mehr auf Wasser;

- 40 Kontaktwinkel: frisch 148°, einfach gewaschen 120°, zehnfach gewaschen 98°

Vergleichsbeispiel 3.3: mit *n*BuMe₂SiCl silanisiertes Magnetpigment 345 der BASF SE (nicht erfindungsgemäß)

Synthese: Die Synthese erfolgt nach dem in Beispiel 2.1 beschriebenen Schema. Allerdings

5 werden 0,3 g *n*BuMe₂SiCl (97 %-ig der Firma ABCR) als Silanisierungsreagenz eingesetzt.

Analytik:

Schwimmtest: Feststoff schwimmt auf Wasser (nicht nach Unterschütteln), bereits einfach ge-
waschener Feststoff schwimmt nicht mehr auf Wasser;

10

Kontaktwinkel: frisch 103°, zehnfach gewaschen 89°

Vergleichsbeispiel 3.4: mit Octylphosphonsäure hydrophobiertes Magnetpigment 345 der BASF

15 **SE (nicht erfindungsgemäß)**

Synthese: In einer Apparatur, die aus einem 12 L Kunststoffeimer mit Ausguss als Rührkessel und einem Metallrührer besteht, werden 8,0 kg Wasser vorgelegt. Anschließend werden 2 kg

20 Magnetpigment 345 der BASF SE zudosiert und die Rührgeschwindigkeit des Metallrührers so gewählt, dass das Pigment nicht sedimentiert und ebenfalls keine Luft eingezogen wird (es ent-
steht keine Schaumkrone). Anschließend werden 12,5 g *n*-Octylphosphonsäure (OPS, 80 %-ig)

der Fa. Albright & Wilson in einer Portion zugegeben und alle Einsatzstoffe für 1,5 h an Luft bei Raumtemperatur vermengt. Nach beendeter Rührzeit wird die Suspension auf eine Porzellan-
nutsche ($d = 24$ cm mit einem Papierfilter MN 85/90 der Fa. Macherey-Nagel) gegeben. Ent-

25 standene Risse im Nutschkuchen werden zur Verbesserung der Waschwirkung zugestrichen. Über Nacht wird im Umlufttrockenschrank bei 110 °C getrocknet. Das getrocknete Produkt wird nach Vorzerkleinerung durch ein Analysensieb (400 µm) gestrichen und somit deagglomeriert und homogenisiert.

30 Analytik:

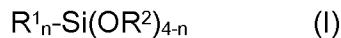
Elementaranalyse: im Endprodukt 0,06 % P;

Rezyklierungsversuch: Bereits nach dem dritten Zyklus wird nur noch eine mangelhafte Aus-

35 beute der As-haltigen Verunreinigung von unter 50% detektiert. Die Versuche werden anschlie-
ßend abgebrochen.

Patentansprüche

1. Stabile Mischung enthaltend an der Oberfläche modifizierte Partikel, welche erhalten werden durch Umsetzung von Metall- oder Halbmetalloxidpartikeln mit wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)

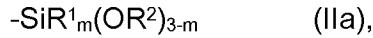


worin R¹, R² und n die folgenden Bedeutungen haben:

- 10 R¹ unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₁-C₃₀-Alkyl, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₂-C₃₀-Alkenyl, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₂-C₃₀-Alkinyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₃-C₂₀-Cycloalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₃-C₂₀-Cycloalkenyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₁-C₂₀-Heteroalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₅-C₂₂-Aryl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₆-C₂₃-Alkylaryl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₆-C₂₃-Arylalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₅-C₂₂-Heterorayl,
- 20 R² unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₁-C₃₀-Alkyl, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₂-C₃₀-Alkenyl, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C₂-C₃₀-Alkinyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₃-C₂₀-Cycloalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₃-C₂₀-Cycloalkenyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₁-C₂₀-Heteroalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₅-C₂₂-Aryl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₆-C₂₃-Alkylaryl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₆-C₂₃-Arylalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C₅-C₂₂-Heterorayl,
- 25 NR¹₄₊, wobei R¹ unabhängig voneinander die oben genannten Bedeutungen haben kann,
- 30 Gruppe der allgemeinen Formel 1/(p-x*y) M^{p+}X^{x-y}, wobei M Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen der Haupt- und Nebengruppen des Periodensystems der Elemente, X ein Anion, p Oxidationszahl des Metallatoms M, x eine ganze Zahl aus 1, 2 oder 3 und y eine ganze Zahl aus 0, 1 oder 2 bedeuten,

35 und/oder

40 Gruppe der allgemeinen Formel (IIa)



wobei R¹ und R² unabhängig voneinander die oben genannten Bedeutungen haben und m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten kann,

5 n 1, 2 oder 3,

und wenigstens ein Lösungsmittel, wenigstens eine oberflächenaktive Substanz oder eine Mischung davon, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder in der Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) mindestens ein Rest R² NR¹₄⁺ oder eine Gruppe der allgemeinen Formel 1/(p-x*y) M^{p+}X^{x-y} mit den oben genannten Bedeutungen für R¹, p, x, y, M und X ist.

- 10 2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M ausgewählt ist aus der Gruppe 1, 2 oder 13 des Periodensystems der Elemente (IUPAC Nomenklatur).
- 15 3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Massenverhältnis von Lösungsmittel zu modifiziertem Partikel größer als 500 ist.
- 20 4. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) n 1 oder 2, bevorzugt 1, ist.
- 25 5. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder in der Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) mindestens ein R² unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl ist.
- 30 6. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder in der Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) mindestens ein R² unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel 1/(p-x*y) M^{p+}X^{x-y} mit p gleich 1, y gleich 0 und M gleich Na und/oder K ist.
- 35 7. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ethern, cyclischen Ethern, Estern, cyclischen Estern, Alkanen, Cycloalkanen, Olefinen, Cycloolefinen, Wasser und Mischungen davon.
- 40 8. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine oberflächenaktive Substanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus nicht-ionischen, anionischen, kationischen oder zwitterionischen Tensiden und Mischungen davon.

9. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Metalloxid ein Oxid eines Metalls ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Kombinationen davon und gemischten Oxiden dieser Metalle mit wenigstens einem Erdalkalimetall ist.
5
10. Verfahren zur Herstellung eines an der Oberfläche modifizierten Partikels wie in Anspruch 1 definiert durch Inkontaktbringen des zu modifizierenden Metall- oder Halbmetalloxidpartikels und einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert.
- 10 11. Verfahren zur Behandlung von an der Oberfläche modifizierten Partikel wie in Anspruch 1 definiert mit mindestens einem Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Massenverhältnis von Lösungsmittel zu modifiziertem Partikel größer als 500 ist.
15
12. Verwendung von an der Oberfläche modifizierten Partikeln wie in Anspruch 1 definiert in Systemen, in denen die modifizierten Partikel mit mindestens einem Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Massenverhältnis von Lösungsmittel zu modifiziertem Partikel größer als 500 ist.
20
13. Verwendung von an der Oberfläche modifizierten Partikeln wie in Anspruch 1 definiert in Agglomerations-Deagglomerations-Zyklen.
25
14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Agglomerations-Deagglomerations-Zyklus ein chemisches, physikalisches oder biologisches Test- oder Trennverfahren, die Reinigung von kontaminiertem Erdreich, eine Wasserreinigung, Recycling von Elektroschrott oder eine Schwerkrafttrennung ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/056555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV. C09C1/22	C09C1/24	C09C3/12
	ADD.		

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)

C09C

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/21934 A1 (UNIV MELBOURNE [AU]; MULVANEY PAUL CHARLES [AU]; LIZ MARZAN LUIS MANUE) 6 May 1999 (1999-05-06) claims 42-46 ----- X WO 2007/031775 A1 (ALEXIUM LTD [GB]; OWENS JEFFREY [US]) 22 March 2007 (2007-03-22) claims 1-10 page 12, lines 10-17 page 16, line 29 - page 18, line 19 ----- X WO 2006/105600 A1 (ADVANCED NANOTECHNOLOGY LTD [AU]; TROTTER GEOFF JAMES [AU]; TSUZUKI TA) 12 October 2006 (2006-10-12) claims 1-14,27 -----	1-14 1-14 1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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 application or patent 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

6 July 2012

13/07/2012

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

Gerwann, Jochen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2012/056555
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9921934	A1 06-05-1999	AT 245181 T DE 69816474 D1 DE 69816474 T2 EP 1034234 A1 JP 4302882 B2 JP 2001520937 A US 6548168 B1 WO 9921934 A1		15-08-2003 21-08-2003 09-06-2004 13-09-2000 29-07-2009 06-11-2001 15-04-2003 06-05-1999
WO 2007031775	A1 22-03-2007	AU 2006290509 A1 BR PI0615847 A2 CA 2622087 A1 CN 101263257 A EP 1924734 A1 GB 2431173 A HK 1102231 A1 JP 2009509053 A KR 20080059211 A US 2010239784 A1 US 2012128930 A1 WO 2007031775 A1		22-03-2007 31-05-2011 22-03-2007 10-09-2008 28-05-2008 18-04-2007 04-06-2010 05-03-2009 26-06-2008 23-09-2010 24-05-2012 22-03-2007
WO 2006105600	A1 12-10-2006	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/056555

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09C1/22 C09C1/24 C09C3/12
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09C

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/21934 A1 (UNIV MELBOURNE [AU]; MULVANEY PAUL CHARLES [AU]; LIZ MARZAN LUIS MANUE) 6. Mai 1999 (1999-05-06) Ansprüche 42-46 -----	1-14
X	WO 2007/031775 A1 (ALEXIUM LTD [GB]; OWENS JEFFREY [US]) 22. März 2007 (2007-03-22) Ansprüche 1-10 Seite 12, Zeilen 10-17 Seite 16, Zeile 29 - Seite 18, Zeile 19 -----	1-14
X	WO 2006/105600 A1 (ADVANCED NANOTECHNOLOGY LTD [AU]; TROTTER GEOFF JAMES [AU]; TSUZUKI TA) 12. Oktober 2006 (2006-10-12) Ansprüche 1-14,27 -----	1-14

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. Juli 2012	13/07/2012

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

Gerwann, Jochen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/056555

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9921934	A1 06-05-1999	AT 245181 T DE 69816474 D1 DE 69816474 T2 EP 1034234 A1 JP 4302882 B2 JP 2001520937 A US 6548168 B1 WO 9921934 A1	15-08-2003 21-08-2003 09-06-2004 13-09-2000 29-07-2009 06-11-2001 15-04-2003 06-05-1999
WO 2007031775	A1 22-03-2007	AU 2006290509 A1 BR PI0615847 A2 CA 2622087 A1 CN 101263257 A EP 1924734 A1 GB 2431173 A HK 1102231 A1 JP 2009509053 A KR 20080059211 A US 2010239784 A1 US 2012128930 A1 WO 2007031775 A1	22-03-2007 31-05-2011 22-03-2007 10-09-2008 28-05-2008 18-04-2007 04-06-2010 05-03-2009 26-06-2008 23-09-2010 24-05-2012 22-03-2007
WO 2006105600	A1 12-10-2006	KEINE	