

(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  
15. April 2004 (15.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/031102 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C04B 38/00**,  
C08F 285/00, G02B 6/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009717

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. September 2003 (02.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 45 848.0 30. September 2002 (30.09.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter  
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WINKLER, Holger**  
[DE/DE]; Römerstrasse 63a, 64291 Darmstadt (DE).  
**HELLMANN, Götz** [DE/DE]; Huxelrebenweg 72, 55129  
Mainz (DE). **RUHL, Tilmann** [DE/DE]; Mozartstrasse  
10, 64347 Griesheim (DE). **SPAHN, Peter** [DE/DE];  
Spessartstrasse 75, 63457 Hanau (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**;  
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING INVERSE OPALINE STRUCTURES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG INVERSER OPALARTIGER STRUKTUREN

(57) Abstract: The invention relates to the use of core-shell particles, whose shell forms a matrix and whose core is essentially solid and has an, in essence, monodisperse size distribution. These core-shell particles are used as templates for producing inverse opaline structures. The invention also relates to a method for producing inverse opaline structures while using core-shell particles of this type.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist als Template zur Herstellung inverser Opalstrukturen und ein Verfahren zur Herstellung inverser opalartiger Strukturen unter Einsatz solcher Kern-Mantel-Partikel.



WO 2004/031102 A1

## Verfahren zur Herstellung inverser opalartiger Strukturen

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln als  
Templat zur Herstellung inverser opalartiger Strukturen und ein Verfahren  
zur Herstellung inverser opalartiger Strukturen.

5

Unter dreidimensionalen photonischen Strukturen werden i. a. Systeme  
verstanden, die eine regelmäßige, dreidimensionale Modulation der  
Dielektrizitätskonstanten (und dadurch auch des Brechungsindex)  
aufweisen. Entspricht die periodische Modulationslänge in etwa der  
10 Wellenlänge des (sichtbaren) Lichtes, so tritt die Struktur mit dem Licht  
nach Art eines dreidimensionalen Beugungsgitters in Wechselwirkung,  
was sich in winkelabhängigen Farberscheinungen äußert. Ein Beispiel  
hierfür stellt der in der Natur vorkommende Edelstein Opal dar, der aus  
einer dichtest gepackten Kugelpackung aus Siliciumdioxidkugeln besteht  
15 und dazwischen liegenden Hohlräumen, die mit Luft oder Wasser gefüllt  
sind. Die hierzu inverse Struktur entsteht gedanklich dadurch, dass in  
einem massiven Material regelmäßige sphärische Hohlvolumina in einer  
dichtesten Packung angeordnet werden. Ein Vorteil von derartigen  
inversen Strukturen gegenüber den normalen Strukturen ist das Entstehen  
20 von photonischen Bänderlücken bei bereits viel geringeren  
Dielektrizitätskonstantenkontrasten (K. Busch et al. Phys. Rev. Letters E,  
198, 50, 3896). Insbesondere  $\text{TiO}_2$  ist ein geeignetes Material zur  
Ausbildung einer photonischen Struktur, weil es über einen hohen  
Brechungsindex verfügt.

25

Dreidimensionale inverse Strukturen können durch eine Templatsynthese  
hergestellt werden:

- Als Struktur gebende Template werden monodisperse Kugeln in einer  
dichtesten Kugelpackung angeordnet.
- 30 • Die Hohlvolumina zwischen den Kugeln werden durch Ausnutzung von  
Kapillareffekten mit einem gasförmigen oder flüssigen Precursor oder  
einer Lösung eines Precursors befüllt.
- Der Precursor wird (thermisch) in das gewünschte Material umgesetzt.
- 35 • Die Template werden entfernt, wobei die inverse Struktur zurückbleibt.

- 2 -

In der Literatur sind viele solcher Verfahren bekannt. Beispielsweise können  $\text{SiO}_2$ -Kugeln in eine dichteste Packung arrangiert werden, die Hohlvolumina mit Tetraethylorthotitanat enthaltenden Lösungen befüllt werden. Nach mehreren Temperschritten werden in einem Ätzprozess mit  
5 HF die Kugeln entfernt, wobei die inverse Struktur aus Titandioxid zurückbleibt (V. Colvin et al. Adv. Mater. 2001, 13, 180).

De La Rue et al. (De La Rue et al. Synth. Metals, 2001, 116, 469) beschreiben die Herstellung von inversen, aus  $\text{TiO}_2$  bestehenden Opalen  
10 nach folgender Methodik: Eine Dispersion von 400 nm großen Polystyrolkugeln wird auf einem Filterpapier unter einer IR-Lampe getrocknet. Der Filterkuchen wird mit Ethanol abgesaugt, in eine Glovebox überführt und mittels einer Wasserstrahlpumpe mit Tetraethylorthotitanat infiltriert. Das Filterpapier von dem Latex-Ethoxid-Komposit vorsichtig  
15 entfernt und der Komposit in einen Rohrofen überführt. In dem Rohrofen findet bei 575 °C die 8 h dauernde Calzinierung in einem Luftstrom statt, wodurch aus dem Ethoxid Titandioxid gebildet wird und die Latexpartikel herausgebrannt werden. Es bleibt eine inverse Opalstruktur aus  $\text{TiO}_2$  zurück.

20 Martinelli et al. (M. Martinelli et al. Optical Mater. 2001, 17, 11) beschreiben die Herstellung von inversen  $\text{TiO}_2$ -Opalen mittels Verwendung von 780 nm und 3190 nm großen Polystyrolkugeln. Eine regelmäßige Anordnung in einer dichtesten Kugelpackung wird durch 24 -48-stündiges  
25 Zentrifugieren der wässrigen Kugeldispersion bei 700 - 1000 U/min und nachfolgendes Dekantieren, gefolgt von Lufttrocknung erreicht. Die regelmäßig angeordneten Kugeln werden auf einem Filter auf einem Büchnertrichter mit Ethanol angefeuchtet und dann tropfenweise mit einer ethanolischen Lösung von Tetraethylorthotitanat versehen. Nach  
30 einsickern der Titanatlösung wird die Probe in einem Vakuumexsikkator über 4 - 12 Stunden getrocknet. Diese Befüllungsprozedur wird 4 bis 5-mal wiederholt. Die Polystyrolkugeln werden anschließend bei 600 °C - 800 °C über 8 - 10 Stunden herausgebrannt.

35

5 Stein et al. (A. Stein et al. Science, 1998, 281, 538) beschreiben die Synthese von inversen  $\text{TiO}_2$ -Opalen ausgehend von Polystyrolkugeln eines Durchmessers von 470 nm als Template. Diese werden in einem 28-stündigem Prozess hergestellt, einer Zentrifugierung unterzogen und Luft getrocknet. Danach werden die LaticesTemplate auf ein Filterpapier  
10 aufgebracht. In das Latextemplate wird über einen Büchnertrichter, der an eine Vakuumpumpe angeschlossen ist, Ethanol eingesogen. Danach erfolgt tropfenweise Zugabe von Tetraethylorthotitanat unter Absaugen. Nach Trocknen im Vakuum Exsikkator über 24 h werden die Latices bei 575 °C über 12 h im Luftstrom herausgebrannt.

15 Vos et al. (W. L. Vos et al. Science, 1998, 281, 802) stellen inverse  $\text{TiO}_2$ -Opale her, indem sie Polystyrolkugeln mit Durchmessern von 180 - 1460 nm als Template verwenden. Zur Einstellung der dichtesten Kugelpackung der Kugeln wird eine Sedimentationstechnik verwendet, die mit Zentrifugieren über einen Zeitraum von bis zu 48 h unterstützt wird. Nach langsamen Evakuieren zur Trocknung der Templatstruktur wird diese in einer Glovebox mit einer ethanolischen Lösung von Tetra-n-propoxyorthotitanat versetzt. Nach ca. 1 h wird das infiltrierte Material an die Luft gebracht, um den Precursor zu  $\text{TiO}_2$  reagieren zu lassen. Diese  
20 Prozedur wird achtmal wiederholt, um eine vollständige Füllung mit  $\text{TiO}_2$  zu gewährleisten. Danach wird das Material bei 450 °C calziniert.

Die Herstellung photonischer Strukturen aus inversen Opalen ist nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren sehr aufwendig und zeitintensiv:

- 25
- langwierige/aufwendige Herstellung des Templates, bzw. der Anordnung der die templatissierende Struktur bildenden Kugeln in eine dichteste Kugelpackung
  - langwierige/aufwendige, weil oft mehrfach zu erfolgende Befüllung der  
30 Kavitäten der Templatstruktur mit Precursoren
  - langwierige/aufwendige Prozedur zur Entfernung der Template
  - nur begrenzte bzw. keine Möglichkeit zur Herstellung größerer photonischer Strukturen mit inverser Opalstruktur und Übertragung von der Laborsynthese in die technische Produktion.
- 35

- 4 -

Die Nachteile erschweren die Herstellung der erwünschten photonischen Materialien mit inverser Opalstruktur. Es besteht folglich Bedarf nach einem einfach zu realisierenden Herstellungsverfahren, das auch in den technischen Maßstab übertragbar ist.

5 Kern-Mantel-Partikeln, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist, sind in der älteren Deutschen Patentanmeldung DE 10145450.3 beschrieben

10 Überraschend wurde gefunden, dass sich derartige Kern-Mantel-Partikel hervorragend als Template zur Herstellung inverser Opalstrukturen eignen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der Kern-Mantel-Partikeln, deren Mantel eine Matrix bildet  
15 und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist als Template zur Herstellung inverser Opalstrukturen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur  
20 Herstellung inverser Opalstrukturen, dadurch gekennzeichnet, dass,

- a) eine Dispersion aus Kern-Mantel-Partikeln, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist, getrocknet wird,
- 25 b) optional ein oder mehrere Precursoren geeigneter Wandmaterialien zugegeben werden und,
- c) anschließend die Kerne entfernt werden.

Die erfindungsgemäße Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln führt dabei  
30 insbesondere zu folgenden Vorteilen:

- beim Trocknen von Dispersionen aus Kern-Mantel-Partikeln kann die Rißbildung im Templat (= Anordnung der Kugeln) beim Trocknen verringert oder sogar ganz verhindert werden,

35

- 5 -

- es können großflächige Bereiche hoher Ordnung im Templat erhalten werden,
- beim Trocknungsprozeß auftretende Spannungen können durch die elastische Beschaffenheit des Mantels ausgeglichen werden,
- 5 - wenn Polymere den Mantel bilden, können diese ineinander verschlaufen und so die regelmäßige Kugelanordnung im Templat mechanisch stabilisieren,
- ist der Mantel – vorzugsweise durch Aufpfropfung - über eine Zwischenschicht fest mit dem Kern verbunden, so können die  
10 Template über Schmelzprozesse verarbeitet werden.

Erfindungsgemäß ist es daher insbesondere bevorzugt, wenn in den Kern-Mantel-Partikeln der Mantel mit dem Kern über eine Zwischenschicht  
15 verbunden ist.

Zur Erzielung des erfindungsgemäßen optischen oder photonischen Effektes ist es wünschenswert, dass die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 5 nm bis etwa  
20 2000 nm aufweisen. Dabei kann es insbesondere bevorzugt sein, wenn die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 5 bis 20 nm, vorzugsweise 5 bis 10 nm, aufweisen. In diesem Fall können die Kerne als "Quantum dots" bezeichnet werden; sie zeigen  
25 die entsprechenden aus der Literatur bekannten Effekte. Zur Erzielung von Farbeffekten im Bereich des sichtbaren Lichtes ist es von besonderem Vorteil, wenn die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchen-  
durchmesser im Bereich von etwa 50 – 500 nm aufweisen. Insbesondere bevorzugt werden Partikel im Bereich von 100 – 500 nm eingesetzt, da bei  
30 Teilchen in diesem Größenordnungsbereich (in Abhängigkeit des in der photonischen Struktur erzielbaren Brechungsindexkontrastes) die Reflektionen verschiedener Wellenlängen des sichtbaren Lichtes sich  
deutlich voneinander unterscheiden und so die für optische Effekte im  
35 sichtbaren Bereich besonders wichtige Opaleszenz besonders ausgeprägt

- 6 -

in verschiedensten Farben auftritt. In einer Variante der vorliegenden Erfindung ist es jedoch auch bevorzugt, vielfache dieser bevorzugten Teilchengröße einzusetzen, die dann zu Reflexen entsprechend der höheren Ordnungen und damit zu einem breiten Farbenspiel führen.

5 Bei der Zwischenschicht handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung um eine Schicht vernetzter oder zumindest teilweise vernetzter Polymere. Dabei kann die Vernetzung der  
10 Zwischenschicht über freie Radikale, beispielsweise induziert durch UV-Bestrahlung, oder vorzugsweise über di- bzw. oligofunktionelle Monomere erfolgen. Bevorzugte Zwischenschichten dieser Ausführungsform enthalten 0,01 bis 100 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,25 bis 10 Gew.-%, di- bzw. oligofunktionelle Monomere. Bevorzugte di- bzw.  
15 oligofunktionelle Monomere sind insbesondere Isopren und Allylmethacrylat (ALMA). Eine solche Zwischenschicht vernetzter oder zumindest teilweise vernetzter Polymere hat vorzugsweise eine Dicke im Bereich von 10 bis 20 nm. Fällt die Zwischenschicht dicker aus, so wird der Brechungsindex der Schicht so gewählt, dass er entweder dem  
20 Brechungsindex des Kernes oder dem Brechungsindex des Mantels entspricht.

Werden als Zwischenschicht Copolymere eingesetzt, die, wie oben  
25 beschrieben, ein vernetzbares Monomer enthalten, so bereitet es dem Fachmann keinerlei Probleme, entsprechende copolymerisierbare Monomere geeignet auszuwählen. Beispielsweise können entsprechende copolymerisierbare Monomere aus einem sogenannten Q-e-Schema ausgewählt werden (vgl. Lehrbücher der Makromolekularen Chemie). So  
30 können mit ALMA vorzugsweise Monomere, wie Methylmethacrylat und Acrylsäuremethylester polymerisiert werden.

35 In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, werden Mantelpolymere direkt, über eine

- 7 -

entsprechende Funktionalisierung des Kernes, an den Kern aufgepfropft. Die Oberflächenfunktionalisierung des Kernes bildet dabei die erfindungsgemäße Zwischenschicht. Die Art der Oberflächenfunktionalisierung richtet sich dabei hauptsächlich nach dem Material des Kernes. Siliciumdioxid-Oberflächen können beispielsweise mit Silanen, die entsprechend reaktive Endgruppen tragen, wie Epoxyfunktionen oder freien Doppelbindungen, geeignet modifiziert werden. Bei polymeren Kernen kann zur Oberflächenmodifizierung beispielsweise ein am Aromaten funktionalisiertes Styrol, wie Bromstyrol, eingesetzt werden. Über diese Funktionalisierung kann dann das Aufwachsen der Mantelpolymeren erreicht werden. Insbesondere kann die Zwischenschicht auch über ionische Wechselwirkungen oder Komplexbindungen eine Haftung des Mantels am Kern bewirken.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Mantel dieser Kern-Mantel-Partikel aus im wesentlichen unvernetzten organischen Polymeren, die bevorzugt über eine zumindest teilweise vernetzte Zwischenschicht auf den Kern aufgepfropft sind.

Dabei kann der Mantel entweder aus thermoplastischen oder aus elastomeren Polymeren bestehen. Der Kern kann aus den verschiedensten Materialien bestehen. Wesentlich ist im Sinne der vorliegenden Erfindung nur, dass Kern und in einer Erfindungsvariante vorzugsweise auch Zwischenschicht und Mantel sich unter Bedingungen bei denen das Wandmaterial stabil ist, entfernen lassen. Die Auswahl geeigneten Kern/Mantel/Zwischenschicht-Wandmaterial-Kombinationen bereitet dem Fachmann dabei keinerlei Schwierigkeiten.

Weiter ist es in einer Erfindungsvariante insbesondere bevorzugt, wenn der Kern aus einem organischen Polymer, das vorzugsweise vernetzt ist, besteht.



- 8 -

In einer anderen, weiter unten näher erläuterten Erfindungsvariante bestehen die Kerne aus einem anorganischen Material, vorzugsweise einem Metall oder Halbmetall oder einem Metallchalcogenid oder Metallpnictid. Als Chalcogenide werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Verbindungen bezeichnet, in denen ein Element der 16. Gruppe des Periodensystems der elektronegative Bindungspartner ist; als Pnictide solche, in denen ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der elektronegative Bindungspartner ist. Bevorzugte Kerne bestehen aus Metallchalcogeniden, vorzugsweise Metalloxiden, oder Metallpnictiden, vorzugsweise Nitriden oder Phosphiden. Metall im Sinne dieser Begriffe sind dabei alle Elemente, die im Vergleich zu den Gegenionen als elektropositiver Partner auftreten können, wie die klassischen Metalle der Nebengruppen, beziehungsweise die Hauptgruppenmetalle der ersten und zweiten Hauptgruppe, genauso jedoch auch alle Elemente der dritten Hauptgruppe, sowie Silicium, Germanium, Zinn, Blei, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismuth. Zu den bevorzugten Metallchalcogeniden und Metallpnictiden gehören insbesondere Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Galliumnitrid, Bor- und Aluminiumnitrid sowie Silicium- und Phosphornitrid. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Kern-Mantel-Partikel werden in einer Variante der vorliegenden Erfindung bevorzugt monodisperse Kerne aus Siliciumdioxid eingesetzt, die beispielsweise nach dem in US 4 911 903 beschriebenen Verfahren erhalten werden können. Die Kerne werden dabei durch hydrolytische Polykondensation von Tetraalkoxysilanen in einem wäßrig-ammoniakalischen Medium hergestellt, wobei man zunächst ein Sol von Primärteilchen erzeugt und anschließend durch ein kontinuierliches, kontrolliertes Zudosieren von Tetraalkoxysilan die erhaltenen  $\text{SiO}_2$ -Partikel auf die gewünschte Teilchengröße bringt. Mit diesem Verfahren sind monodisperse  $\text{SiO}_2$ -Kerne mit mittleren Teilchendurchmessern zwischen 0,05 und 10  $\mu\text{m}$  bei einer Standardabweichung von 5 % herstellbar. Als Ausgangsmaterial sind auch monodisperse Kerne aus nichtabsorbierenden Metalloxiden wie  $\text{TiO}_2$ ,

- 9 -

ZrO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Metalloxidgemischen einsetzbar. Ihre Herstellung ist beispielsweise in EP 0 644 914 beschrieben. Weiterhin ist das Verfahren gemäß EP 0 216 278 zur Herstellung monodisperser SiO<sub>2</sub>-Kerne ohne weiteres und mit gleichem Ergebnis auf andere Oxide übertragbar. Zu einem Gemisch aus Alkohol, Wasser und Ammoniak, dessen Temperatur mit einem Thermostaten auf 30 bis 40 °C genau eingestellt wird, werden unter intensiver Durchmischung Tetraethoxysilan, Tetrabutoxytitan, Tetrapro-poxy-zirkon oder deren Gemische in einem Guss zugegeben und die erhaltene Mischung für weitere 20 Sekunden intensiv gerührt, wobei sich eine Suspension von monodispersen Kerne im Nanometerbereich ausbildet. Nach einer Nachreaktionszeit von 1 bis 2 Stunden werden die Kerne auf die übliche Weise, z.B. durch Zentrifugieren, abgetrennt, gewaschen und getrocknet.

Die Wand der erfindungsgemäß erhältlichen inversen Opalstrukturen wird in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vorzugsweise aus einem anorganischen Material, vorzugsweise einem Metallchalcogenid oder Metallpnictid gebildet. In der vorliegenden Beschreibung wird dieses Material auch als Wandmaterial bezeichnet. Als Chalcogenide werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Verbindungen bezeichnet, in denen ein Element der 16. Gruppe des Periodensystems der elektronegative Bindungspartner ist; als Pnictide solche, in denen ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der elektronegative Bindungspartner ist. Bevorzugte Wandmaterialien sind Metallchalcogenide, vorzugsweise Metalloxide, oder Metallpnictide, vorzugsweise Nitride oder Phosphide. Metall im Sinne dieser Begriffe sind dabei alle Elemente, die im Vergleich zu den Gegenionen als elektropositiver Partner auftreten können, wie die klassischen Metalle der Nebengruppen, wie insbesondere Titan und Zirkonium, beziehungsweise die Hauptgruppenmetalle der ersten und zweiten Hauptgruppe, genauso jedoch auch alle Elemente der dritten Hauptgruppe, sowie Silicium, Germanium, Zinn, Blei, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismuth. Zu den

- 10 -

bevorzugten Metallchalcogeniden gehören insbesondere Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und besonders bevorzugt Titandioxid.

5 Als Ausgangsmaterial (Precursor) für die Herstellung der inversen Opale gemäß dieser Erfindungsvariante lassen sich prinzipiell alle denkbaren Precursoren, die flüssig, sinterfähig oder löslich sind, und sich über eine Sol-Gel-analoge Umsetzung in stabile Festkörper umwandeln lassen, einsetzen. Unter sinterfähigen Precursoren werden dabei keramische oder  
10 pre-keramische Partikel, vorzugsweise Nanopartikel, verstanden, die sich – wie in der Keramik üblich – durch Sintern, ggf. unter Abspaltung leicht flüchtiger Nebenprodukte, zu einem Formteil - dem inversen Opal – verarbeiten lassen. Aus der einschlägigen Keramikliteratur (z.B. H.P. Baldus, M. Jansen, Angew. Chem. 1997, 109, 338-354) sind dem  
15 Fachmann derartige Precursoren bekannt. Des weiteren sind auch gasförmige Precursoren, die über eine an sich bekannte CVD-analoge Methodik in die Templatstruktur infiltrierbar sind, einsetzbar. In einer bevorzugten Variante der vorliegenden Erfindung werden Lösungen eines oder mehrerer Ester einer entsprechenden anorganischen Säure mit  
20 einem niederen Alkohol, wie beispielsweise Tetraethoxysilan, Tetrabutoxytitan, Tetrapropoxyzirkon oder deren Gemische eingesetzt.

25 In einer zweiten ebenfalls bevorzugten Erfindungsvariante wird die Wand des inversen Opals aus den Polymeren des Mantels der Kern-Mantel-Partikel gebildet, die vorzugsweise miteinander vernetzt werden. In dieser Erfindungsvariante kann die Zugabe von Precursoren im Schritt b) entfallen oder durch die Zugabe von Vernetzungsmittel ersetzt werden. In  
30 dieser Erfindungsvariante kann es bevorzugt sein, wenn die Kerne aus einem oben beschriebenen anorganischen Material bestehen.

35 In dem erfindungsgemäßen Verfahren zu Herstellung einer inversen Opalstruktur wird in einem ersten Schritt eine Dispersion der oben beschriebenen Kern-Mantel-Partikel getrocknet. Dabei erfolgt die

5 Trocknung unter Bedingungen, die eine Ausbildung einer "positiven" Opalstruktur ermöglichen, die dann im weiteren Verfahren als Templat dient. Dies kann beispielsweise durch vorsichtiges Entfernen des Dispersionsmittels, durch langsames Sedimentieren lassen oder durch Anwendung einer mechanischen Kraft auf eine vorgetrocknete Masse der Kern-Mantel-Partikel erfolgen.

10 Bei der mechanischen Krafteinwirkung kann es sich erfindungsgemäß um eine solche Krafteinwirkung handeln, die bei üblichen Verarbeitungsschritten von Polymeren erfolgt. In bevorzugten Varianten der vorliegenden Erfindung erfolgt die mechanische Krafteinwirkung entweder:

- durch uniaxiales Pressen oder
- Krafteinwirkung während eines Spritzgußvorganges oder
- während eines Transferpressvorganges,
- 15 - während einer (Co-) Extrusion oder
- während eines Kalandriervorganges oder
- während eines Blasvorganges.

20 Erfolgt die Krafteinwirkung durch uniaxiales Pressen, so handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Formkörpern vorzugsweise um Filme. Erfindungsgemäße Filme können dabei vorzugsweise auch durch Kalandrieren, Folienblasen oder Flachfolienextrusion hergestellt werden. Die verschiedenen Möglichkeiten der Verarbeitung von Polymeren unter Einwirkung mechanischer Kräfte sind dem Fachmann wohl bekannt und können beispielsweise dem Standardlehrbuch Adolf Franck, "Kunststoff-Kompendium"; Vogel-Verlag; 1996 entnommen werden. Die Verarbeitung von Kern-Mantel-Partikeln durch mechanische Krafteinwirkung, wie sie

25 hier bevorzugt ist, ist im übrigen ausführlich in der Internationalen Patentanmeldung WO 2003025035 beschrieben.

30 Anschließend wird zu dem Templat, wie oben beschrieben, vorzugsweise ein Precursor geeigneter Wandmaterialien zugegeben. In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung inverser Opalstrukturen handelt es sich bei dem Precursor daher um eine Lösung eines Esters einer anorganischen ortho-Säure mit einem niederen

35 Alkohol, vorzugsweise um Tetraethoxysilan, Tetrabutoxytitan, Tetrapro-

- 12 -

poxyzirkon oder deren Gemische. Als Lösungsmittel für die Precursoren eignen sich insbesondere niedere Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol oder n-Butanol.

5 Wie sich gezeigt hat, ist es vorteilhaft die Precursoren oder alternativ das Vernetzungsmittel vor der Kondensation des Wandmaterials für einige Zeit unter einem Schutzgaspolster auf die Templatstruktur aus Kern-Mantel-Partikeln einwirken zu lassen, um ein gleichmäßiges Eindringen in die Hohlräume zu bewirken. Aus dem gleichen Grund ist es vorteilhaft, wenn  
10 die Templatstruktur unter vermindertem Druck vorzugsweise im statischen Vakuum bei  $p < 1$  mbar mit den Precursoren oder dem Vernetzungsmittel versetzt wird.

15 Die Bildung des Wandmaterials aus den Precursoren erfolgt entweder durch Zugabe von Wasser und/oder durch Erhitzen des Reaktionsansatzes. Bei den Alkoxidprecursoren ist hierzu in der Regel Erhitzen an Luft ausreichend. Unter Umständen kann es vorteilhaft sein, das imprägnierte Templat mit einer kleinen Menge eines Lösemittels kurz  
20 zu waschen, um an der Oberfläche adsorbierten Precursor wegzuwaschen. Mit diesem Schritt kann verhindert werden, dass sich auf der Oberfläche des Templates eine dicke Schicht des Wandmaterials bildet, die als diffuser Streuer wirken kann. Aus dem gleichen Grund kann  
25 es vorteilhaft sein, die imprägnierte Struktur noch vor dem Calzinieren unter milden Bedingungen zu Trocknen.

30 Die Entfernung der Kerne in Schritt c) kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Beispielsweise können die Kerne durch Herauslösen oder durch Ausbrennen entfernt werden. In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich bei Schritt c) um eine Calcinierung des Wandmaterials, vorzugsweise bei Temperaturen  
35 oberhalb 200 °C, insbesondere bevorzugt oberhalb 400 °C. Wird nach der oben beschriebenen Erfindungsvariante ein Precursor zur Ausbildung der

- 13 -

Wand eingesetzt, so ist es insbesondere bevorzugt, wenn gemeinsam mit den Kernen die gesamten Kern-Mantel-Partikel entfernt werden.

5 Wenn die Kerne aus geeigneten anorganischen Materialien bestehen, können diese durch Ätzen entfernt werden. Dieses Vorgehen ist insbesondere dann bevorzugt, wenn die Mantel-Polymere die Wand der inversen Opalstruktur bilden sollen. Vorzugsweise können zum Beispiel Siliciumdioxidkerne mit HF, insbesondere verdünnter HF-Lösung entfernt werden. Bei diesem Vorgehen kann es wiederum bevorzugt sein, wenn vor  
10 der Entfernung der Kerne, wie oben beschrieben, eine Vernetzung des Mantels erfolgt.

Wenn die Hohlräume der inversen Opalstruktur wieder mit flüssigen oder gasförmigen Materialien imprägniert werden sollen, kann es jedoch auch  
15 bevorzugt sein, wenn der Mantel nicht oder nur sehr wenig vernetzt wird. Das Imprägnieren kann dabei beispielsweise in einer Einlagerung von Flüssigkristallen bestehen, wie sie beispielsweise in Ozaki et al., Adv. Mater. 2002, 14, 514 und Sato et al., J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 10950 beschrieben ist.

20 Die erfindungsgemäß erhältlichen eignen sich zum einen für die oben beschriebene Verwendung als photonisches Material, vorzugsweise mit der erwähnten Imprägnierung, zum anderen aber auch zur Herstellung von porösen Oberflächen, Membranen, Separatoren, Filtern und porösen Trägern. Verwendbar sind diese Materialien beispielsweise auch als  
25 Wirbelschichten in Wirbelschichtreaktoren.

Aufgrund der hier ausgeführten Überlegungen ist es zweckmäßig, wenn der Mantel der erfindungsgemäßen Kern-Mantel-Partikel ein oder mehrere Polymere und/oder Copolymere oder Polymer-Vorprodukte und  
30 gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, wobei die Zusammensetzung des Mantels so gewählt werden kann, dass sie in nichtquellender Umgebung bei Raumtemperatur im wesentlichen formbeständig und klebfrei ist.

35

- 14 -

5 Mit der Verwendung von Polymersubstanzen als Mantelmaterial und ggf. Kernmaterial gewinnt der Fachmann die Freiheit deren relevante Eigenschaften, wie z. B. ihre Zusammensetzung, die Teilchengröße, die mechanischen Daten, die Glasübergangstemperatur, den Schmelzpunkt und das Gewichtsverhältnis von Kern:Mantel und damit auch die anwendungstechnischen Eigenschaften der Kern/Mantel-Partikel festzulegen, die sich letztlich auch auf die Eigenschaften der daraus hergestellten inversen Opalstruktur auswirken.

10 Polymere und/oder Copolymere, die in dem Kernmaterial enthalten sein können oder aus denen es besteht, sich hochmolekulare Verbindungen, die der oben für das Kernmaterial gegebenen Spezifikation entsprechen. Geeignet sind sowohl Polymerisate und Copolymerisate polymerisierbarer ungesättigten Monomere als auch Polykondensate und Copolykondensate von Monomeren mit mindestens zwei reaktiven Gruppen, wie z. B. 15 hochmolekulare aliphatische, aliphatisch/aromatische oder vollaromatische Polyester, Polyamide, Polycarbonate, Polyharnstoffe und Polyurethane, aber auch Aminoplast- und Phenoplast-Harze, wie z. B. Melamin/Formaldehyd-, Harnstoff/Formaldehyd- und Phenol/Formaldehyd-Kondensate.

20 Zur Herstellung von Epoxidharzen, die ebenfalls als Kernmaterial geeignet sind, werden üblicherweise Epoxid-Präpolymerisate, die beispielsweise durch Reaktion von Bisphenol A oder anderen Bisphenolen, Resorcin, Hydrochinon, Hexandiol, oder anderen aromatischen oder aliphatischen Di- oder Polyolen, oder Phenol-Formaldehyd-Kondensaten, oder deren 25 Mischungen untereinander mit Epichlorhydrin, oder anderen Di- oder Polyepoxiden erhalten werden, mit weiteren zur Kondensation befähigten Verbindungen direkt oder in Lösung vermischt und aushärten gelassen.

30 Zweckmäßigerweise sind die Polymeren des Kernmaterials in einer bevorzugten Erfindungsvariante vernetzte (Co-)Polymere, da diese üblicherweise erst bei hohen Temperaturen ihren Glasübergang zeigen. Diese vernetzten Polymeren können entweder bereits im Verlauf der Polymerisation bzw. Polykondensation oder Copolymerisation bzw. Copolykondensation vernetzt worden sein, oder sie können nach Abschluß

35

- 15 -

der eigentlichen (Co-)Polymerisation bzw. (Co-)Polykondensation in einem gesonderten Verfahrensschritt nachvernetzt worden sein.

Eine detaillierte Beschreibung der chemischen Zusammensetzung geeigneter Polymere folgt weiter unten.

5

Für das Mantelmaterial eignen sich, wie für das Kernmaterial, im Prinzip Polymere der oben bereits genannten Klassen, sofern sie so ausgewählt bzw. aufgebaut werden, dass sie der oben für die Mantelpolymeren gegebenen Spezifikation entsprechen.

10

Polymere, die den Spezifikationen für ein Mantelmaterial genügen, finden sich ebenfalls in den Gruppen der Polymerisate und Copolymerisate polymerisierbarer ungesättigter Monomere, als auch der Polykondensate und Copolykondensate von Monomeren mit mindestens zwei reaktiven Gruppen, wie z. B. der hochmolekularen aliphatischen, aliphatisch/

15

aromatischen oder vollaromatischen Polyester und Polyamide.

Unter Berücksichtigung der obigen Bedingungen für die Eigenschaften der Mantelpolymeren (= Matrixpolymeren) sind für ihre Herstellung im Prinzip

20

ausgewählte Bausteine aus allen Gruppen organischer Filmbildner geeignet.

Einige weitere Beispiele mögen die breite Palette der für die Herstellung der Mantel geeigneten Polymeren veranschaulichen.

25

Soll der Mantel vergleichsweise niedrig brechend sein, so eignen sich beispielsweise Polymerisate wie Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenoxid, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polybutadien, Polymethylmethacrylat, Polytetrafluorethylen, Polyoxymethylen, Polyester, Polyamide, Polyepoxide, Polyurethan, Kautschuk, Polyacrylnitril und Polyisopren.

30

Soll der Mantel vergleichsweise hochbrechend sein, so eignen sich für den Mantel beispielsweise Polymerisate mit vorzugsweise aromatischer Grundstruktur wie Polystyrol, Polystyrol-Copolymerisate wie z. B. SAN,

35



- 16 -

aromatisch-aliphatische Polyester und Polyamide, aromatische Polysulfone und Polyketone, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, sowie bei geeigneter Auswahl eines hochbrechenden Kernmaterials auch Polyacrylnitril oder Polyurethan.

5 In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform von Kern-Mantel-Partikeln besteht der Kern aus vernetztem Polystyrol und der Mantel aus einem Polyacrylat, vorzugsweise Polyethylacrylat, Polybutylacrylat, Polymethylmethacrylat und/oder einem Copolymeren davon.

10 Im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit der Kern-Mantel-Partikel zu inversen Opalstrukturen ist es dann, wenn das Wandmaterial aus einer Precursor-Lösung resultiert, von Vorteil, wenn das Gewichtsverhältnis von Kern zu Mantel im Bereich von 20:1 bis 1,4:1, vorzugsweise im Bereich von 6:1 bis  
15 2:1 und insbesondere bevorzugt im Bereich 5:1 bis 3,5:1 liegt. Wird die Wand der inversen Opalstruktur von Mantel-Polymeren gebildet so ist es bevorzugt, wenn das Gewichtsverhältnis von Kern zu Mantel im Bereich von 5:1 bis 1:10, insbesondere im Bereich von 2:1 bis 1:5 und besonders  
20 bevorzugt im Bereich kleiner 1:1 liegt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Kern-Mantel-Partikel lassen sich nach verschiedenen Verfahren herstellen.

25 Eine bevorzugte Möglichkeit, die Partikel zu erhalten, ist ein Verfahren zur Herstellung von Kern-Mantel-Partikeln, durch a) Oberflächenbehandlung monodisperser Kerne, und b) Aufbringen des Mantels aus organischen Polymeren auf die behandelten Kerne. In einer Verfahrensvariante werden  
30 die monodispersen Kerne in einem Schritt a) durch Emulsionspolymerisation erhalten.

In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird auf die Kerne in Schritt a)  
35 eine vernetzte polymere Zwischenschicht, vorzugsweise durch

- 17 -

Emulsionspolymerisation oder durch ATR-Polymerisation, aufgebracht, die vorzugsweise reaktive Zentren aufweist, an die der Mantel kovalent angebunden werden kann. ATR-Polymerisation steht hier für Atomic Transfer Radicalic Polymerisation, wie sie beispielsweise in K. Matyjaszewski, Practical Atom Transfer Radical Polymerization, Polym. Mater. Sci. Eng. 2001, 84 beschrieben wird. Die Einkapselung anorganischer Materialien mittel ATRP wird beispielsweise in T. Werne, T. E. Patten, Atom Transfer Radical Polymerization from Nanoparticles: A Tool for the Preparation of Well-Defined Hybrid Nanostructures and for Understanding the Chemistry of Controlled/"Living" Radical Polymerization from Surfaces, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7497-7505 und WO 00/11043 beschrieben. Die Durchführung sowohl dieser Methode als auch die Durchführung von Emulsionspolymerisationen sind dem Fachmann für Polymerherstellung geläufig und beispielsweise in den o.g. Literaturstellen beschrieben.

Das flüssige Reaktionsmedium, in dem die Polymerisationen oder Copolymerisationen ausgeführt werden können, besteht aus den bei Polymerisationen, insbesondere bei Verfahren der Emulsionspolymerisation, üblicherweise eingesetzten Lösungs-, Dispergier- oder Verdünnungsmitteln. Hierbei wird die Auswahl so getroffen, dass die zur Homogenisierung der Kernpartikel und Mantel-Vorprodukte eingesetzten Emulgatoren eine ausreichende Wirksamkeit entfalten können. Günstig als flüssiges Reaktionsmedium zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind wässrige Medien, insbesondere Wasser.

Zur Auslösung der Polymerisation eignen sich beispielsweise Polymerisationsinitiatoren, die entweder thermisch oder photochemisch zerfallen, Radikale bilden, und so die Polymerisation auslösen. Dabei sind unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren solche bevorzugt, die zwischen 20 und 180 °C, insbesondere zwischen 20 und 80 °C zerfallen. Besonders bevorzugte Polymerisationsinitiatoren sind

- 18 -

Peroxide, wie Dibenzoylperoxid Di-tert.-Butylperoxid, Perester, Percarbonate, Perketale, Hydroperoxide, aber auch anorganische Peroxide, wie  $H_2O_2$ , Salze der Peroxoschwefelsäure und Peroxodischwefelsäure, Azoverbindungen, Boralkylverbindungen sowie homolytisch zerfallende Kohlenwasserstoffe. Die Initiatoren und/oder Photoinitiatoren, die je nach den Anforderungen an das polymerisierte Material in Mengen zwischen 0,01 und 15 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten eingesetzt werden, können einzeln oder, zur Ausnutzung vorteilhafter synergistischer Effekte, in Kombination miteinander angewendet werden. Daneben kommen Redoxsysteme zur Anwendung, wie z.B. Salze der Peroxodischwefelsäure und Peroxoschwefelsäure in Kombination mit niedervalenten Schwefelverbindungen, im speziellen Ammoniumperoxodisulfat in Kombination mit Natriumdithionit.

Auch für die Herstellung von Polykondensationsprodukten sind entsprechende Verfahren beschrieben worden. So ist es möglich, die Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Polykondensationsprodukten in inerten Flüssigkeiten zu dispergieren und, vorzugsweise unter Auskreisen niedermolekularer Reaktionsprodukte wie Wasser oder - z. B. bei Einsatz von Dicarbonsäure-di-niederalkylestern zur Herstellung von Polyestern oder Polyamiden - niederen Alkanolen, zu kondensieren.

Polyadditionsprodukte werden analog durch Umsetzung durch Verbindungen erhalten, die mindestens zwei, vorzugsweise drei reaktive Gruppen wie z. B. Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat-, oder Isothiocyanatgruppen aufweisen, mit Verbindungen, die komplementäre reaktive Gruppen tragen. So reagieren Isocyanate beispielsweise mit Alkoholen zu Urethanen, mit Aminen zu Harnstoffderivaten, während Epoxide mit diesen Komplementären zu Hydroxyethern bzw. Hydroxyaminen reagieren. Wie die Polykondensationen können auch Polyadditionsreaktionen vorteilhaft in einem inerten Lösungs- oder Dispergiermittel ausgeführt werden.

Es ist auch möglich, aromatische, aliphatische oder gemischte aromatischaliphatische Polymere, z. B. Polyester, Polyurethane, Polyamide, Polyharnstoffe, Polyepoxide oder auch Lösungspolymerisate, in einem Dispergiermittel, wie z. B. in Wasser, Alkoholen, Tetrahydrofuran, Kohlenwasserstoffen zu dispergieren oder zu emulgieren (Sekundärdispersion) und in dieser feinen Verteilung nachzukondensieren, zu vernetzen und auszuhärten.

Zur Herstellung der für diese Polymerisations-Polykondensations- oder Polyadditionsverfahren benötigten stabilen Dispersionen werden in der Regel Dispergierhilfsmittel eingesetzt.

Als Dispergierhilfsmittel werden vorzugsweise wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpropionat oder -acetat und Vinylpyrrolidon, teilverseifte Copolymerisate aus einem Acrylester und Acrylnitril, Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Restacetat-Gehalt, Zelluloseether, Gelatine, Blockcopolymere, modifizierte Stärke, niedermolekulare, carbon- und/oder sulfonsäuregruppenhaltigen Polymerisate oder Mischungen dieser Stoffe verwendet.

Besonders bevorzugte Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole mit einem Restacetat-Gehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 39 Mol.-% und/oder Vinylpyrrolidon-/Vinylpropionat-Copolymere mit einem Vinylestergehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

Es können nichtionische oder auch ionische Emulgatoren, gegebenenfalls auch als Mischung, verwendet werden. Bevorzugte Emulgatoren sind gegebenenfalls ethoxylierte oder propoxylierte, längerkettige Alkanole oder Alkylphenole mit unterschiedlichen Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsgraden (z. B. Addukte mit 0 bis 50 mol Alkylendioxyd) bzw. deren neutrali-

- 20 -

sierte, sulfatierte, sulfonierte oder phosphatierte Derivate. Auch neutralisierte Dialkylsulfobernsteinsäureester oder Alkyldiphenyloxid-disulfonate sind besonders gut geeignet.

5 Besonders vorteilhaft sind Kombinationen dieser Emulgatoren mit den oben genannten Schutzkolloiden, da mit ihnen besonders feinteilige Dispersionen erhalten werden.

10 Auch spezielle Verfahren zur Herstellung monodisperser Polymerteilchen sind in der Literatur (z. B. R.C. Backus, R.C. Williams, J. Appl. Physics 19, S. 1186, (1948) bereits beschrieben worden und können mit Vorteil insbesondere zur Herstellung der Kerne eingesetzt werden. Hierbei ist lediglich darauf zu achten, dass die oben angegebenen Teilchengrößen  
15 eingehalten werden. Anzustreben ist weiter eine möglichst hohe Einheitlichkeit der Polymerisate. Insbesondere die Teilchengröße kann dabei über die Auswahl geeigneter Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. entsprechender Mengen dieser Verbindungen eingestellt werden.

20 Durch die Einstellung der Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Druck, Reaktionsdauer und Einsatz geeigneter Katalysatorsysteme, die in bekannter Weise den Polymerisationsgrad beeinflussen, und die Auswahl der zu ihrer Herstellung eingesetzten Monomeren - nach Art und  
25 Mengenanteil - lassen sich gezielt die gewünschten Eigenschaftskombinationen der benötigten Polymeren einstellen. Dabei kann die Teilchengröße beispielsweise über die Auswahl und Menge der Initiatoren und andere Parameter, wie die Reaktionstemperatur, eingestellt werden.  
30 Die entsprechende Einstellung dieser Parameter bereitet dem Fachmann auf dem Gebiet der Polymerisation keinerlei Schwierigkeiten.

35 Monomere, die zu Polymeren mit hohem Brechungsindex führen, sind in der Regel solche, die entweder aromatische Teilstrukturen aufweisen, oder solche, die über Heteroatome mit hoher Ordnungszahl, wie z. B. Halogen-

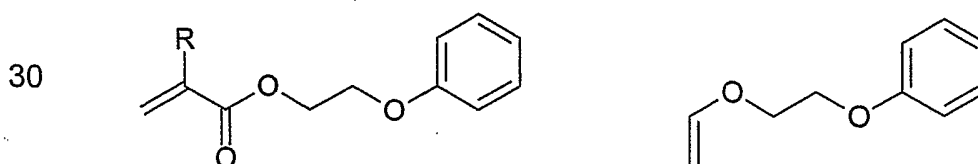
atome, insbesondere Brom- oder Jodatome, Schwefel oder Metallionen, verfügen, d. h. über Atome oder Atomgruppierungen, welche die Polarisierbarkeit der Polymeren erhöhen.

5 Polymere mit niedrigem Brechungsindex werden demgemäss aus Monomeren oder Monomergemischen erhalten, welche die genannten Teilstrukturen und/oder Atome hoher Ordnungszahl nicht oder nur in geringem Anteil enthalten.

10 Eine Übersicht über die Brechungsindizes verschiedener gängiger Homopolymerisate findet sich z. B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 5. Auflage, Band A21, Seite 169. Beispiele für radikalisch polymerisierbare Monomere, die zu Polymeren mit hohem  
15 Brechungsindex führen, sind:

Gruppe a): Styrol, im Phenylkern alkylsubstituierte Styrole,  $\alpha$ -Methylstyrol, Mono- und Dichlorstyrol, Vinylnaphthalin, Isopropenylnaphthalin,  
20 Isopropenylbiphenyl, Vinylpyridin, Isopropenylpyridin, Vinylcarbazol, Vinylanthracen, N-Benzyl-methacrylamid, p-Hydroxymethacrylsäureanilid.

Gruppe b): Acrylate, die aromatische Seitenketten aufweisen, wie z. B. Phenyl-(meth)acrylat (= abgekürzte Schreibweise für die beiden Verbindungen Phenylacrylat und Phenylmethacrylat), Phenylvinylether, Benzyl-  
25 (meth)acrylat, Benzylvinylether, sowie Verbindungen der Formeln:

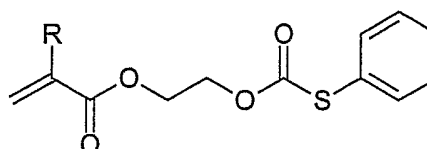
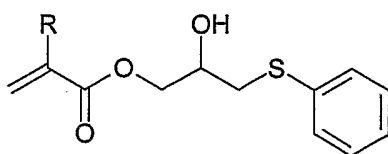
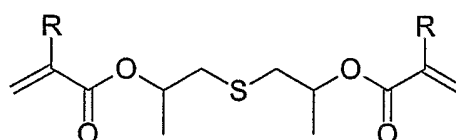
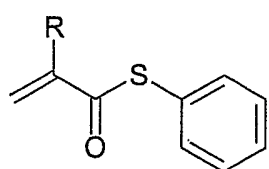


35 In der obigen und in weiter unten folgenden Formeln sind zur Verbesserung der Übersichtlichkeit und Vereinfachung der Schreibung

- 22 -

Kohlenstoffketten nur durch die zwischen den Kohlenstoffatomen bestehenden Bindungen dargestellt. Diese Schreibweise entspricht der Darstellung aromatischer cyclischer Verbindungen, wobei z. B. das Benzol durch ein Sechseck mit alternierend Einfach- und Doppelbindungen dargestellt wird.

Ferner sind solche Verbindungen geeignet, die anstelle von Sauerstoffbrücken Schwefelbrücken enthalten, wie z. B.:



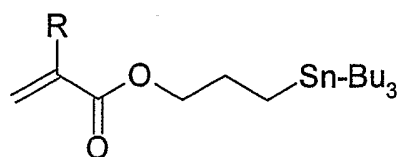
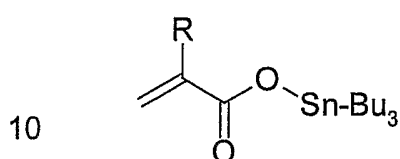
In den obigen Formeln steht R für Wasserstoff oder Methyl. Die Phenylringe dieser Monomeren können weitere Substituenten tragen. Solche Substituenten sind geeignet, die Eigenschaften der aus diesen Monomeren erzeugten Polymerisate innerhalb gewisser Grenzen zu modifizieren. Sie können daher gezielt benutzt werden, um insbesondere die anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formkörper zu optimieren.

Geeignete Substituenten sind insbesondere Halogen, NO<sub>2</sub>, Alkyle mit einem bis zwanzig C-Atomen, vorzugsweise Methyl, Alkoxide mit einem bis zwanzig C-Atomen, Carboxyalkyle mit einem bis zwanzig C-Atomen, Carbonylalkyle mit einem bis zwanzig C-Atomen, oder -OCOO-Alkyle mit einem bis zwanzig C-Atomen. Die Alkylketten dieser Reste können ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein, oder durch zweibindige

- 23 -

Heteroatome oder Baugruppen, wie z. B. -O-, -S-, -NH-, -COO-, -OCO- oder -OCOO- in nicht benachbarten Stellungen unterbrochen sein.

Gruppe c): Monomere, die über Heteroatome verfügen, wie z. B. Vinylchlorid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid oder metallorganische Verbindung, wie z. B.



Gruppe d): Eine Erhöhung des Brechungsindex von Polymeren gelingt auch durch Einpolymerisieren Carbonsäuregruppen enthaltender Monomere und Überführung der so erhaltenen "sauren" Polymeren in die entsprechenden Salze mit Metallen höheren Atomgewichts, wie z. B. vorzugsweise mit K, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Mn, Sn oder Cd.

Die oben genannten Monomeren, die einen hohen Beitrag zum Brechungsindex der daraus hergestellten Polymeren leisten, können homopolymerisiert oder untereinander copolymerisiert werden. Sie können auch mit einem gewissen Anteil von Monomeren, die einen geringeren Beitrag zum Brechungsindex leisten, copolymerisiert werden. Solche copolymerisierbaren Monomere mit niedrigerem Brechungsindex-Beitrag sind beispielsweise Acrylate, Methacrylate, Vinylether oder Vinylester mit rein aliphatischen Resten.

Als vernetzende Mittel zur Herstellung vernetzter Polymerkerne aus radikalisch erzeugten Polymerisaten können darüberhinaus auch alle bi- oder polyfunktionellen Verbindungen eingesetzt werden, die mit den oben



- 24 -

genannten Monomeren copolymerisierbar sind, oder die nachträglich mit den Polymeren unter Vernetzung reagieren können.

Im Folgenden sollen Beispiele geeigneter Vernetzer vorgestellt werden, die zur Systematisierung in Gruppen eingeteilt werden:

5

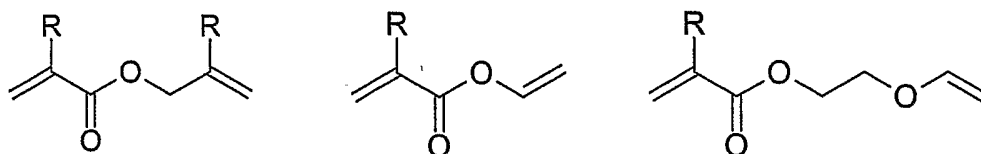
Gruppe 1: Bisacrylate, Bismethacrylate und Bisvinylether von aromatischen oder aliphatischen di- oder Polyhydroxyverbindungen, insbesondere von Butandiol (Butandiol-di(meth)acrylat, Butandiol-bis-vinylether),  
10 Hexandiol (Hexandiol-di(meth)acrylat, Hexandiol-bis-vinylether), Pentaerythrit, Hydrochinon, Bis-hydroxyphenylmethan, Bis-hydroxyphenylether, Bis-hydroxymethyl-benzol, Bisphenol A oder mit Ethylenoxidspacern, Propylenoxidspacern, oder gemischten Ethlenoxid-Propylenoxidspacern.

15

Weitere Vernetzer dieser Gruppe sind z. B. Di- oder Polyvinylverbindungen, wie Divinybenzol, oder auch Methylen-bisacrylamid, Triallylcyanurat, Divinylethylenharnstoff, Trimethylolpropan-tri-(meth)acrylat, Trimethylolpropantricinylether, Pentaerythrit-tetra-(meth)acrylat, Pentaerythrit-tetra-vinylether, sowie Vernetzer mit zwei oder mehreren verschiedenen reaktiven Enden, wie z. B. (Meth)allyl-(meth)acrylate der Formeln:

20

25



(worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet).

30

Gruppe 2: Reaktive Vernetzer, die vernetzend, größtenteils aber nachvernetzend wirken, z. B. bei Erwärmung oder Trocknung, und die in die Kern- bzw. Mantelpolymere als Copolymere einpolymerisiert werden.

35

- 25 -

Beispiele hierfür sind: N-Methylol-(meth)acrylamid, Acrylamidoglycolsäure, sowie deren Ether und/oder Ester mit C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>-Alkoholen, Diacetonacrylamid (DAAM), Glycidylmethacrylat (GMA), Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan (MEMO), Vinyl-trimethoxysilan, m-Isopropenyl-benzylisocyanat (TMI).

5

Gruppe 3: Carbonsäuregruppen, die durch Copolymerisation ungesättigter Carbonsäuren in das Polymer eingebaut worden sind, werden über mehrwertige Metallionen brückenartig vernetzt. Als ungesättigte Carbonsäuren werden hierzu vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureandhydrid, Itaconsäure und Fumarsäure eingesetzt. Als Metallionen eignen sich Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Mn, Sn, Cd. Besonders bevorzugt sind Ca, Mg und Zn, Ti und Zr. Daneben eignen sich auch einwertige Metallionen, wie z.B. Na oder K.

10

15

Gruppe 4: Nachvernetzte Additive. Hierunter versteht man bis- oder höher funktionalisierte Additive, die mit dem Polymer (durch Additions- oder vorzugsweise Kondensationsreaktionen) irreversibel unter Ausbildung eines Netzwerks reagieren. Beispiele hierfür sind Verbindungen, die pro Molekül mindestens zwei der folgenden reaktiven Gruppen aufweisen: Epoxid-, Aziridin-, Isocyanat-Säurechlorid-, Carbodiimid- oder Carbonylgruppen, ferner z. B. 3,4-Dihydroxyimidazolinon und dessen Derivate (®Fixapret®-Marken der BASF).

20

25

Wie bereits oben dargelegt, benötigen Nachvernetzer mit reaktiven Gruppen, wie z. B. Epoxid- und Isocyanatgruppen, komplementäre, reaktive Gruppen im zu vernetzenden Polymer. So reagieren Isocyanate beispielsweise mit Alkoholen zu Urethanen, mit Aminen zu Harnstoffderivaten, während Epoxide mit diesen komplementären Gruppen zu Hydroxyethern bzw. Hydroxyaminen reagieren.

30

35

- 26 -

Unter Nachvernetzung wird auch die photochemische Aushärtung, eine oxidative, oder eine luft- oder feuchtigkeitsinduzierte Aushärtung der Systeme verstanden.

5 Die oben angegebenen Monomeren und Vernetzer können beliebig und zielgerichtet in der Weise miteinander kombiniert und (co-)polymerisiert werden, so dass ein gegebenenfalls vernetztes (Co-)polymerisat mit dem gewünschten Brechungsindex und den erforderlichen Stabilitätskriterien und mechanischen Eigenschaften erhalten wird.

10

Es ist auch möglich, weitere gängige Monomere, z. B. Acrylate, Methacrylate, Vinylester, Butadien, Ethylen oder Styrol, zusätzlich zu copolymerisieren, um beispielsweise die Glasstemperatur oder die mechanischen Eigenschaften der Kern- und/oder Mantelpolymeren nach Bedarf einzustellen.

15

Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt ist es, wenn das Aufbringen des Mantels aus organischen Polymeren durch Aufpfropfung, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation oder ATR-Polymerisation erfolgt. Dabei lassen sich die oben beschriebenen Methoden und Monomere entsprechend einsetzen.

20

25 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie zu begrenzen.

30

35

## Beispiele

### Beispiel 1: Herstellung der Kern-Mantel-Partikel

5 In einem auf 75 °C temperierten 5 l Doppelmantelreaktor mit Doppelpropellerrührer, Argon-Schutzgaseinleitung und Rückflußkühler wird eine auf 4 °C temperierte Vorlage, bestehend aus 1519 g VE-Wasser, 2,8 g 1,4-Butandiol diacrylat (Fa. MERCK), 25,2 g Styrol (Fa. MERCK) und 1030 mg Natriumdodecylsulfat (Fa. MERCK) eingefüllt und unter starkem  
10 Rühren dispergiert.

Direkt danach wird die Reaktion durch aufeinanderfolgendes Einspritzen von 350 mg Natriumdithionit (Fa. MERCK), 1,75 g Ammoniumperoxodisulfat (Fa. MERCK) und wiederum 350 mg  
15 Natriumdithionit (Fa. MERCK), jeweils in ca. 20 ml Wasser gelöst, gestartet. Das Einspritzen erfolgt mittels Einwegspritzen.

Nach 20 min wird eine Monomeremulsion, bestehend aus 56,7 g 1,4-Butandiol diacrylat (Fa. MERCK), 510,3 g Styrol (Fa. MERCK), 2,625 g Natriumdodecylsulfat (Fa. MERCK), 0,7 g KOH und 770 g Wasser über ein  
20 Zeitraum von 120 min kontinuierlich über die Taumelkolbenpumpe zudosiert.

Der Reaktorinhalt wird 30 min ohne weitere Zugabe gerührt.

Anschließend wird eine zweite Monomeremulsion, bestehend aus 10,5 g  
25 Allylmethacrylat (Fa. MERCK), 94,50 g Methylmethacrylat (Fa. MERCK), 0,525 g Natriumdodecylsulfat (Fa. MERCK) und 140 g Wasser über einen Zeitraum von 30 min über die Taumelkolbenpumpe kontinuierlich zudosiert.

30 Nach ca. 15 min werden 350 mg Ammoniumperoxodisulfat (Fa. MERCK) zugegeben und danach noch 15 min gerührt.

Schließlich wird eine dritte Monomeremulsion, bestehend aus 200 g Ethylacrylat (Fa. MERCK), 0,550 g Natriumdodecylsulfat (Fa. MERCK) und

- 28 -

900 g Wasser über einen Zeitraum von 240 min kontinuierlich über die Taumelkolbenpumpe zudosiert. Anschließend wird 120 min nachgerührt.

Vor und nach jedem Einleiten von Monomerenemulsionen und nach Einfüllen der Vorlage wird ca. eine Minute Argon als Schutzgaspolster in den Doppelmantelreaktor eingeleitet.

5 Am nächsten Tag wird der Reaktor auf 95 °C erwärmt und eine Wasserdampfdestillation durchgeführt, um restliche, nicht abreagierte Monomere aus der Latexdispersion zu entfernen.

10 Es resultiert eine Dispersion von Kern-Mantel-Partikeln, bei denen der Mantel einen Gewichtsanteil von ca. 22% hat. Der Kern aus Polystyrol ist vernetzt, die Zwischenschicht ist ebenfalls vernetzt ( p(MMA-co-ALMA)) und dient zum Pfropfen des Mantels aus unvernetztem Ethylacrylat.

15

### **Beispiel 2: Herstellung einer inversen Opalstruktur**

20 Zur Bildung der templatisierenden Struktur, d. h. der Organisation der Kern-Mantel-Partikel in eine dichte Kugelpackung, werden 5 g der Latexdispersion in eine flache Glasschale eines Durchmessers von 7 cm gegossen und an der Luft getrocknet, wobei bunt schillernde Flitter entstehen.

25

Ein solcher Flitter wird in einem Rundkolben mit der Öldrehschieberpumpe evakuiert. Anschließend wird eine Precursor-Lösung, bestehend aus 5 ml Tetra-n-butylorthotitanat in 5 ml absolutem Ethanol im statischen Vakuum dazugegeben, so dass der gelöste Precursor, getrieben von Kapillarkräften, in die Kavitäten des Templates eindringen kann. Über die Lösung, in dem sich das imprägnierte Template befindet, wird ein Argon-Polster gegeben. Diese Anordnung wird statisch über einige Stunden belassen, bevor im Argon Schutzgasstrom der imprägnierte Flitter

35

- 29 -

entnommen und in einem Korund-Schiffchen im Rohrofen bei 500 °C calziniert wird.

Als Ergebnis werden inverse Strukturen erhalten, die aus dichtest gepackten Hohlräumen in  $\text{TiO}_2$  bestehen (Figur 1).

5

10

15

20

25

30

35

- 30 -

Abbildungen:

Figur 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der inversen Opal-  
Struktur aus Titandioxid (Besipiel 2). Die regelmäßige Anordnung der  
5 identischen Hohlvolamina ist über einen großen Bereich zu erkennen. Die  
Hohlvolamina sind durch Kanäle miteinander verbunden, wodurch sich die  
Möglichkeit der Befüllung über die flüssige oder Gasphase ergibt

10

15

20

25

30

35

**Patentansprüche**

1. Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist als Template zur Herstellung inverser Opalstrukturen.  
5
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Kern-Mantel-Partikeln der Mantel mit dem Kern über eine Zwischenschicht verbunden ist.  
10
3. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den Kern-Mantel-Partikeln das Gewichtsverhältnis von Kern zu Mantel im Bereich von 20:1 bis 1,4:1, vorzugsweise im Bereich von 6:1 bis 2:1 und insbesondere bevorzugt im Bereich 5:1 bis 3,5:1 liegt.  
15
4. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den Kern-Mantel-Partikeln der Mantel aus im wesentlichen unvernetzten organischen Polymeren besteht, die bevorzugt über eine zumindest teilweise vernetzte Zwischenschicht auf den Kern aufgepfropft sind.  
20  
25
5. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den Kern-Mantel-Partikeln der Kern aus einem organischen Polymer, das vorzugsweise vernetzt ist, besteht.  
30
6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in den Kern-Mantel-Partikeln der Kern aus einem anorganischen Material besteht und das Gewichtsverhältnis  
35



- 32 -

von Kern zu Mantel vorzugsweise im Bereich von 5:1 bis 1:10, insbesondere im Bereich von 2:1 bis 1:5 und besonders bevorzugt im Bereich kleiner 1:1 liegt.

- 5        7. Verfahren zur Herstellung inverser Opalstrukturen, dadurch gekennzeichnet, dass,
- a) eine Dispersion aus Kern-Mantel-Partikeln, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist, getrocknet wird,
- 10        b) optional ein oder mehrere Precursoren geeigneter Wandmaterialien zugegeben werden und,
- c) anschließend die Kerne entfernt werden.
- 15        8. Verfahren zur Herstellung inverser Opalstrukturen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Schritt a2) die Anwendung einer mechanischen Kraft auf eine in Schritt a1) vorgetrocknete Masse der Kern-Mantel-Partikel erfolgt.
- 20        9. Verfahren zur Herstellung inverser Opalstrukturen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Anwendung einer mechanischen Kraft durch uniaxiales Pressen oder während eines Spritzgußvorganges oder während eines Transferpressvorganges
- 25        oder während einer (Co-) Extrusion oder während eines Kalandriervorganges oder während eines Blasvorganges erfolgt.
- 30        10. Verfahren zur Herstellung inverser Opalstrukturen nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Precursor in Schritt b) um eine Lösung eines Esters einer anorganischen ortho-Säure mit einem niederen Alkohol handelt.
- 35        11. Verfahren zur Herstellung inverser Opalstrukturen nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt

- 33 -

b) bei vermindertem Druck, vorzugsweise im statischen Vakuum mit  $p < 1$  mbar durchgeführt wird.

5 12. Verfahren zur Herstellung inverser Opalstrukturen nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Schritt c) um eine Calcinierung, vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb 200 °C, insbesondere bevorzugt oberhalb 400 °C handelt.

10 13. Verfahren zur Herstellung inverser Opalstrukturen nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Schritt c) um einen Ätzprozess, vorzugsweise um Ätzen mit HF handelt.

15 14. Verfahren zur Herstellung inverser Opalstrukturen nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) die Kern-Mantel-Partikel entfernt werden.

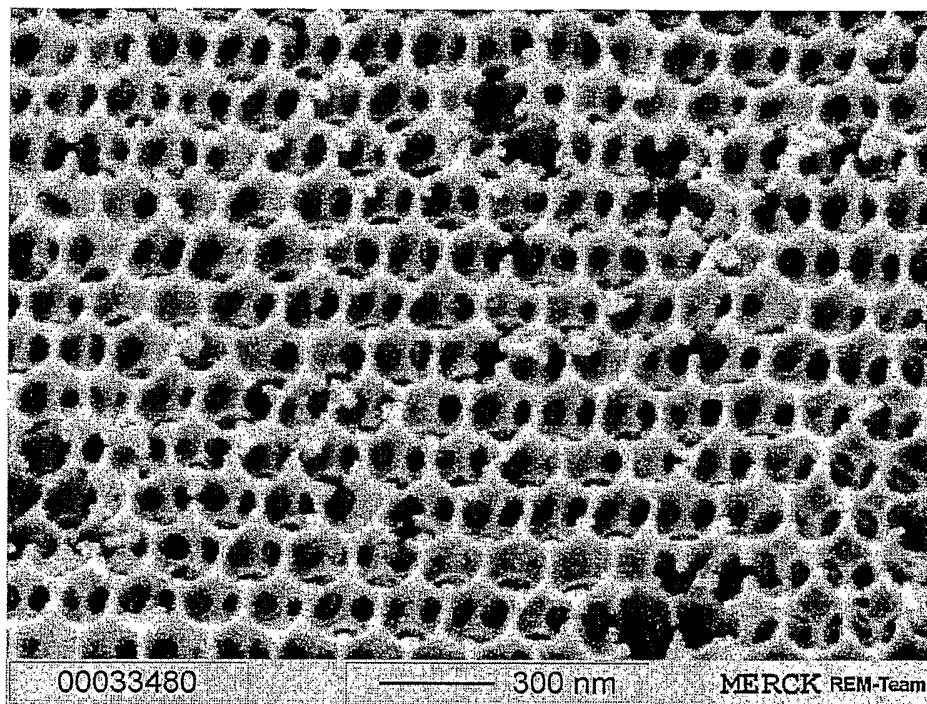
20

25

30

35

Fig. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/09717

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B38/00 C08F285/00 G02B6/12

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)

IPC 7 C04B G02B C30B C08F

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, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 03/025035 A (MERCK PATENT GMBH ; ANSELMANN RALF (DE); DOERR HARALD (DE); RUHL TILMA) 27 March 2003 (2003-03-27) cited in the application claims	1-14
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 10, 9 March 1992 (1992-03-09), Columbus, Ohio, US; abstract no.: 89864u, page 399 XP0000405462 abstract & JP 03 257081 A (Y. FUJIWARA, ET AL) 15 November 1991 (1991-11-15)	1,7,8,12
A	US 3 258 349 A (SCOTT GEORGE F) 28 June 1966 (1966-06-28)	
	-/--	

☒ 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

5 February 2004

Date of mailing of the international search report

12/02/2004

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

Daeleman, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09717

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/21905 A (ALLIED SIGNAL INC) 20 April 2000 (2000-04-20) -----	
A	WO 01/086038 A (CHOMSKI EMMANUEL BENJAMIN ; JOHN SAJEEV (CA); OZIN GEOFFREY A (CA); MI) 15 November 2001 (2001-11-15) -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09717

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03025035	A	27-03-2003	DE 10228228 A1 WO 03025035 A2	03-04-2003 27-03-2003
JP 03257081	A	15-11-1991	NONE	
US 3258349	A	28-06-1966	GB 990840 A NO 116279 B	05-05-1965 24-02-1969
WO 0021905	A	20-04-2000	CA 2343915 A1 US 6261469 B1 EP 1121334 A1 JP 2002527335 T WO 0021905 A1 US 6517763 B1 US 2001019037 A1	11-10-2002 17-07-2001 08-08-2001 27-08-2002 20-04-2000 11-02-2003 06-09-2001
WO 0186038	A	15-11-2001	AU 5808701 A WO 0186038 A2	20-11-2001 15-11-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C04B38/00 C08F285/00 G02B6/12

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B G02B C30B C08F

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, PAJ, COMPENDEX

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 03/025035 A (MERCK PATENT GMBH ; ANSELMANN RALF (DE); DOERR HARALD (DE); RUHL TILMA) 27. März 2003 (2003-03-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-14
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Bd. 116, Nr. 10, 9. März 1992 (1992-03-09), Columbus, Ohio, US; abstract no.: 89864u, Seite 399 XP0000405462 Zusammenfassung & JP 03 257081 A (Y. FUJIWARA, ET AL) 15. November 1991 (1991-11-15)	1,7,8,12
A	US 3 258 349 A (SCOTT GEORGE F) 28. Juni 1966 (1966-06-28)	
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> 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

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Februar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/02/2004

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

Daeleman, P

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00/21905 A (ALLIED SIGNAL INC) 20. April 2000 (2000-04-20) -----	
A	WO 01/086038 A (CHOMSKI EMMANUEL BENJAMIN ; JOHN SAJEEV (CA); OZIN GEOFFREY A (CA); MI) 15. November 2001 (2001-11-15) -----	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09717

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03025035 A	27-03-2003	DE 10228228 A1 WO 03025035 A2	03-04-2003 27-03-2003
JP 03257081 A	15-11-1991	KEINE	
US 3258349 A	28-06-1966	GB 990840 A NO 116279 B	05-05-1965 24-02-1969
WO 0021905 A	20-04-2000	CA 2343915 A1 US 6261469 B1 EP 1121334 A1 JP 2002527335 T WO 0021905 A1 US 6517763 B1 US 2001019037 A1	11-10-2002 17-07-2001 08-08-2001 27-08-2002 20-04-2000 11-02-2003 06-09-2001
WO 0186038 A	15-11-2001	AU 5808701 A WO 0186038 A2	20-11-2001 15-11-2001