

(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
13. Juli 2006 (13.07.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/072407 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08K 9/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/013918

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Dezember 2005 (22.12.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 063 762.8
29. Dezember 2004 (29.12.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **WACKER CHEMIE AG** [DE/DE]; Hanns-seidel-
platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BARTHEL, Herbert**
[DE/DE]; Lessingstrasse 13, 84547 Emmerting (DE).
DREYER, Michael [DE/DE]; Lessingstrasse 38, 84508
Burgkirchen (DE).

(74) Anwälte: **DEFFNER-LEHNER, Maria** usw.; Wacker
Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

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

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- 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: REACTIVE SILICIC ACID SUSPENSIONS

(54) Bezeichnung: REAKTIVE KIESELSÄURESUSPENSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to suspensions comprising: fine-grain particles in amounts of 0.01 - 50 wt. %, liquid and colloid-scale adhesive.

(57) Zusammenfassung: Suspensionen enthaltend - feinteilige Partikel in Mengen von 0,01 - 50 Gew.% - Flüssigkeit - Kolloid-
skaliger Klebstoff

WO 2006/072407 A1

Reaktive Kieselsäuresuspensionen

Die Erfindung betrifft Suspensionen, Formkörper und Schichten.

5 Bekannt sind Partikel-, Metalloxid- und Kieselsäuresuspensionen in Wasser, die durch Zusatz von Alkalität oder anionischen Polyelektrolyten anionisch elektrostatisch stabilisiert sind. Eine andere bekannte Form ist die kationische Stabilisierung, durch Zusatz von Säure oder kationischen Polyelektrolyten.

10

Werden Partikel- oder Kieselsäuresuspensionen als Formkörper oder als Beschichtung getrocknet, so entstehen keine mechanisch stabilen Strukturen; die entstehenden Partikel- oder Kieselsäurekuchen oder -körper zerbröseln oder zerfallen unter
15 mechanischer Belastung.

Aufgabe der Erfindung ist es den Stand der Technik zu verbessern und insbesondere Formkörper oder Beschichtungen aus Partikel- oder Kieselsäuresuspensionen durch Trocknen

20 herzustellen, unter Erhalt mechanisch stabiler Strukturen; das heißt, dass die entstehenden Partikel- oder Kieselsäurekuchen oder -körper unter mechanischer Belastung nicht zerbröseln oder zerfallen.

25 Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind Suspensionen enthaltend

- feinteilige Partikel in Mengen von 0,01 - 50 Gew.%
- Flüssigkeit
- 30 - Kolloid-skaliger Klebstoff.

Bevorzugte erfindungsgemäße Suspensionen sind:

a)

35 Erfindungsgemäße Suspensionen A enthaltend

- feinteilige Partikel 0,01 - 50 Gew.%, bevorzugt 1-30 Gew.%, besonders bevorzugt 2-15 Gew.%, bezogen auf die Suspension
 - Flüssigkeit
 - 5 - Reaktives Monomer in Mengen von vorzugsweise 0,1 - 100 Gewichts-Teile, bevorzugt 1-20 Gewichts-Teile, besonders bevorzugt 2-10 Gewichts-Teile, bezogen auf 100 Gewichts-Teile Partikel
- 10 b)
- Erfindungsgemäße Suspensionen B enthaltend
- feinteilige Partikel 0,01 - 50 Gew.%, bevorzugt 1-30 Gew.%, besonders bevorzugt 2-15 Gew.%, bezogen auf die Suspension
 - 15 - Flüssigkeit
 - Reaktives Oligomer oder Polymer in Mengen von vorzugsweise 0,1 - 100 Gewichts-Teile, bevorzugt 1-20 Gewichts-Teile, besonders bevorzugt 2-10 Gewichts-Teile, bezogen auf 100 Gewichts-Teile Partikel
- 20 -
- c)
- Erfindungsgemäße Suspensionen C enthaltend
- feinteilige Partikel 0,01 - 50 Gew.%, bevorzugt 1-30 Gew.%, besonders bevorzugt 2-15 Gew.%, bezogen auf die Suspension
 - 25 - Flüssigkeit
 - Vernetzungssystem in Mengen von vorzugsweise 0,1 - 100 Gewichts-Teile, bevorzugt 1-20 Gewichts-Teile, besonders bevorzugt 2-10 Gewichts-Teile, bezogen auf 100 Gewichts-Teile Partikel.
- 30
- d)
- Erfindungsgemäße Suspensionen D enthaltend

- feinteilige Partikel 0,01 - 50 Gew.%, bevorzugt 1-30 Gew.%, besonders bevorzugt 2-15 Gew.%, bezogen auf die Suspension
 - Flüssigkeit
- 5 - Filmbildende Polymere in Mengen von vorzugsweise 0,1 - 100 Gewichts-Teile, bevorzugt 1-20 Gewichts-Teile, besonders bevorzugt 2-10 Gewichts-Teile, bezogen auf 100 Gewichts-Teile Partikel
- 10 e)
- Erfindungsgemäße Suspensionen E enthaltend
- feinteilige Partikel 0,01 - 50 Gew.%, bevorzugt 1-30 Gew.%, besonders bevorzugt 2-15 Gew.%, bezogen auf die Suspension
- 15 mit reaktiven Oberflächengruppen
- Flüssigkeit

Beliebige Kombinationen aus A, B, C, D und E sind möglich.

20 **Flüssigkeiten:**

Erfindungsgemäße Flüssigkeiten sind solche mit einer Viskosität in reiner Form von kleiner als 100 mPas bei 25°C, bevorzugt kleiner 10 mPas, besonders bevorzugt kleiner 2 mPas.

25

Beispiele sind Wasser, protische Lösemittel wie ROH, wie MeOH, EtOH, IsoPrOH, und nicht-protische polare Lösemittel, wie Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxane, Amide wie Dimethylformamid, und

30 unpolare Lösemittel, wie Alkane, wie cyclo-Hexan, Decane, Benzine, wie Leichtbenzin, Reinigungsbenzin, oder nieder- und höher siedende Kohlenwasserstoffe, wie aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol.

Besonders bevorzugte Beispiele sind protische und polare organische Lösemittel, davon bevorzugt sind Methanol, Ethanol, Isopropanol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon.

5

In einer anderen bevorzugten Form ist Wasser vorteilhaft.

Partikel:

10 Partikel mit mittlerem Durchmesser von kleiner 100 μm .
Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Partikel einen mittleren Durchmesser größer 1 nm, vorzugsweise von 1 nm bis 100 μm , besonders bevorzugt von 10 nm bis 10 μm , insbesondere von 50 nm bis 1000 nm, speziell ausgewählt von 50
15 nm bis 250 nm, auf.

Bei den erfindungsgemäßen Partikeln handelt es sich um bei Raumtemperatur und dem Druck der umgebenden Atmosphäre, also zwischen 900 und 1100 hPa, feste Partikel.

20

Die Partikel sind bevorzugt unlöslich oder schwerlöslich in Wasser oder in anderen Lösemitteln, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspension eingesetzt werden können.

Die Partikel weisen bevorzugt eine Löslichkeit in Wasser bei pH
25 7,33 und einem Elektrolythintergrund von 0,11 Mol/l und einer Temperatur von 37°C von kleiner 0,1 g/l, besonders bevorzugt von kleiner als 0,05 g/l, auf, bei dem Druck der umgebenden Atmosphäre, also zwischen 900 und 1100 hPa.

30 Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Partikel eine Molmasse größer 10.000 g/Mol, besonders bevorzugt eine Molmasse von 50.000 bis 100.000.000 g/Mol, insbesondere von 100.000 bis 10.000.000 g/Mol, auf, jeweils gemessen bevorzugt mittels statischer Lichtstreuung.

35

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Partikel einen Kohlenstoffgehalt von kleiner als 50 Gewichtsprozent auf.

Die Partikel haben bevorzugt eine Mohs'sche Härte gleich oder größer 1. Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Partikel eine Mohs Härte größer als 4 auf.

Partikel können bestehen aus vorzugsweise organischen Harzen, wie Siliconharze, z.B. Methylsiliconharze, wie Epoxidharze, wie Acrylharze, z.B. Polymethylmethacrylate; sowie Polymere, wie Polyolefine, z.B. Polystyrol; sowie Metallkolloide, z.B. Silbercolloide; sowie Metalloxide, z.B. Oxide der III. Hauptgruppe, wie Aluminiumoxide, der IV. Hauptgruppe, wie Siliciumdioxid, Germaniumoxid, und der V. Hauptgruppe, und z.B. Oxide der Nebengruppenmetalle, wie Titan(IV)dioxide, wie Zirkon(IV)oxide, wie Zinkoxide, und z.B. Oxide der Lanthaniden, wie Cer(IV)oxide; sowie beliebige Mischungen aus diesen Oxiden, wie Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxide mit beliebiger Zusammensetzung, bevorzugt mit einem Gehalt an 20 bis 100 Gew.% Siliciumdioxid, wie Siliciumdioxid-Eisen(III)oxid-Mischoxide mit beliebiger Zusammensetzung, bevorzugt mit einem Gehalt an 20 bis 100 Gew.% Siliciumdioxid, wie Siliciumdioxid-Titan(IV)oxid-Mischoxide mit beliebiger Zusammensetzung, bevorzugt mit einem Gehalt an 20 bis 100 Gew.% Siliciumdioxid; sowie unlösliche oder schwerlösliche ionische und mineralische Verbindungen, z.B. Calciumcarbonate, Bariumsulfate, Eisen(II)sulfide, wie Pyrite, Calciumsilikate, Aluminiumsilikate, wie Aluminiumschichtsilikate, z.B. Tone, wie Bentonite, Montmorillonite und Hektorite, die auch organisch modifiziert sein können; sowie mikronisierte Mineralien und Gesteinsmehle; sowie schwerlösliche nichtionische Verbindungen, wie Bornitride, Siliciumnitride oder Siliciumcarbide, ausgewählt werden.

Bevorzugt sind Metalloxide mit spezifischen Oberflächen nach BET von größer als $10 \text{ m}^2/\text{g}$, wie in Hochtemperaturprozessen hergestellte Metalloxide, wie in Flammenprozessen hergestellte pyrogene Metalloxide, wie in Plasmaverfahren hergestellte Metalloxide, wie in Heißwandreaktoren hergestellte Metalloxide und durch Laserverfahren hergestellte Metalloxide.

Bevorzugt sind Kieselsäuren mit spezifischen Oberflächen nach BET von größer als $10 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt synthetische Kieselsäuren, wie z.B. nasschemisch hergestellte Kieselsäuren, wie Kieselsole und Kieselgele, wie in Flammenprozessen hergestellte pyrogene Kieselsäuren, wie in Plasmaverfahren hergestellte Siliciumdioxide, wie in Heißwandreaktoren hergestellte Siliciumdioxide, wie in Laserverfahren hergestellte Siliciumdioxide, besonders bevorzugt pyrogene Kieselsäure hergestellt bei bevorzugten Temperaturen von über $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Partikel der Suspension können auch aus beliebigen Mischungen der oben angegebenen Partikel ausgewählt werden.

Die Partikel haben vorzugsweise eine mittlere Primärteilchen-Partikelgröße $d\text{-PP}$ von $0,5$ bis 1000 nm , bevorzugt 5 bis 100 nm , besonders bevorzugt 5 bis 50 nm . Geeignete Messverfahren hierzu sind zum Beispiel die Bestimmung der BET-Oberflächen und der Material-Dichte: $d\text{-PP} = 6 / (\text{BET} * \text{Material-Dichte})$ oder zum Beispiel die Transmissions-Elektronenmikroskopie oder Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie, z.B. im Feldemissionsmodus, oder zum Beispiel die Ultraschallspektroskopie im Mess-Bereich 1 bis 100 MHz .

Die Partikel haben vorzugsweise eine mittlere Sekundärstruktur- oder Aggregates-Partikelgröße $d\text{-Aggr}$ von 50 bis 5000 nm , bevorzugt 100 bis 500 nm , gemessen als hydrodynamischen

Durchmesser.

Geeignete Messverfahren hierzu sind zum Beispiel die dynamische Lichtstreuung oder Photokorrelationsspektroskopie, zur Messung von Konzentrationen $>0,01$ Gew.% Feststoff, wobei diese Messung
5 als Rückstreuung ausgeführt bzw. mittels Kreuzkorrelation gegen Mehrfachstreuung korrigiert werden kann.

Die Partikel haben vorzugsweise eine mittlere Tertiär- oder Agglomerats-Partikelgröße d_{Aggl} von >100 nm, gemessen als
10 geometrischer Durchmesser.

Geeignete Messverfahren hierzu sind zum Beispiel die Laser-Lichtbeugung.

Vorzugsweise weisen die Partikel eine spezifische Oberfläche
15 von 1 bis $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt 10 bis $500 \text{ m}^2/\text{g}$, ganz besonders bevorzugt von 100 bis $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Die BET-Oberfläche wird nach bekannten Verfahren gemessen, bevorzugt gemäß Deutscher Industrie Norm DIN 66131 und DIN 66132.

20 Vorzugsweise weisen die Partikel eine fraktale Dimension der Oberfläche D_s von vorzugsweise kleiner oder gleich 2,3 auf, bevorzugt von kleiner oder gleich 2,1, besonders bevorzugt von 1,95 bis 2,05, wobei die fraktale Dimension der Oberfläche D_s hierbei definiert ist als: Partikel-Oberfläche ist proportional
25 zum Partikel-Radius R hoch D_s .

Vorzugsweise weisen die Partikel eine fraktale Dimension der Masse D_m von vorzugsweise kleiner oder gleich als 2,8,
bevorzugt gleich oder kleiner 2,5, besonders bevorzugt von 1,9
30 bis 2,2 auf. Die fraktale Dimension der Masse D_m ist hierbei definiert als: Partikel-Masse ist proportional zum Partikel-Radius R hoch D_m .

Es können auch hydrophile Kieselsäuren eingesetzt werden, die
35 frisch hergestellt sind und z.B. direkt aus der Flamme kommen,

solche die zwischengelagert oder bereits handelsüblich verpackt sind. Es können auch hydrophobierte oder silylierte Kieselsäuren, z.B. handelsübliche, eingesetzt werden.

- 5 Es können unverdichtete, mit Klopfdichten kleiner 60 g/l, aber auch verdichtete, mit Klopfdichten größer 60 g/l, Kieselsäuren eingesetzt werden. Die Klopfdichte kann nach DIN EN ISO 787-11 bestimmt werden.
- 10 Es können Gemische aus verschiedenen Kieselsäuren eingesetzt werden, so z.B. Mischungen aus Kieselsäuren unterschiedlicher BET-Oberfläche, oder Mischungen aus Kieselsäuren mit unterschiedlichem Hydrophobier- oder Silyliergrad.
- 15 In einer bevorzugten Ausführung sind die Partikel hydrophobe Partikel, besonders bevorzugt Oberflächen-modifizierte Metalloxide, wobei die Oberflächen-modifizierten Metalloxide bevorzugt silylierte, mit Organosiliciumverbindungen modifizierte Metalloxide, ganz besonders bevorzugt silylierte
 20 pyrogene Kieselsäure, sind.

Bevorzugt können zur Silylierung von Partikeln Organosiliciumverbindungen, wie z.B.

(i) Organosilane bzw. Organosilazane der Formel

25



und/oder deren Teilhydrolysate,

wobei

- 30 R^1 gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 Kohlenstoff-Atomen, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet,

d gleich 1, 2 oder 3 bedeutet und

- 35 Y gleich oder verschieden sein kann und Halogenatom, einwertige Si-N-gebundene Stickstoffreste, an den ein weiterer Silylrest

gebunden sein kann, $-OR^2$ oder $-OC(O)OR^2$ bedeutet, wobei R^2 gleich Wasserstoffatom oder ein einwertiger, gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet,

5 oder

(ii) lineare, verzweigte oder cyclische Organosiloxane aus Einheiten der Formel



wobei

10 R^3 gleich oder verschieden sein kann und eine der oben für R^1 angegebenen Bedeutungen hat,

R^4 gleich oder verschieden sein kann und eine für R^2 angegebene Bedeutung hat,

e 0, 1, 2 oder 3 ist und

15 f 0, 1, 2, 3 ist, mit der Maßgabe dass die Summe $e+f \leq 3$ ist, oder

Gemische aus (i) und (ii)

eingesetzt werden.

20 Bei den Organosiliciumverbindungen, die zur Silylierung der Feststoffpartikel eingesetzt werden können, kann es sich beispielsweise um Gemische aus Silanen oder Silazanen der Formel (I) handeln, wobei solche aus Methyl-Chlorsilanen einerseits oder Alkoxysilanen und gegebenenfalls Disilazanen
25 andererseits bevorzugt sind.

Beispiele für R^1 sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-

30 Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest;
35 Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest;

Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der alpha - und der beta -Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste R sind halogenierte Reste wie der 3-Chlorpropylrest, der 3,3,3-Trifluorpropylrest, Chlorphenylreste, Hexafluorpropylreste, wie der 1-Trifluormethyl-2,2,2-trifluorethylrest; der 2-(Perfluorhexyl)ethylrest, der 1,1,2,2-Tetrafluorethyloxypropylrest, der 1-Trifluormethyl-2,2,2-trifluorethyloxypropylrest, der Perfluorisopropoxyethylrest, der Perfluorisopropoxypropylrest.

Bevorzugt ist der Methyl-, Octyl- und Vinylrest, besonders bevorzugt der Methylrest.

Bei R^2 handelt es sich bevorzugt um den Methyl- und Ethylrest.

Beispiele für Organosilane der Formel (I) sind Alkylchlorsilane, wie Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Trimethylchlorsilan, Octylmethyldichlorsilan, Octyltrichlorsilan, Octadecylmethyldichlorsilan und Octadecyltrichlorsilan, Methylmethoxysilane, wie Methyltrimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan und Trimethylmethoxysilan, Methylmethoxysilane, wie Methyltriethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan und Trimethylethoxysilan, Methylacetoxysilane, wie Methyltriacethoxysilan, Dimethyldiacethoxysilan und Trimethylacetoxysilan, Vinylsilane, wie Vinyltrichlorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan und

Vinyldimethylethoxysilan, Disilazane wie Hexamethyldisilazan, Divinyltetramethyldisilazan und Bis(3,3-trifluorpropyl)tetramethyldisilazan, Cyclosilazane wie Octamethylcyclotetrasilazan, und Silanole wie Trimethylsilanol.

5

Bevorzugt ist Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan und Trimethylchlorsilan oder Hexamethyldisilazan.

Beispiele für Organosiloxane der Formel (II) sind lineare oder
10 cyclische Dialkylsiloxane mit einer mittleren Anzahl an Dialkylsiloxyeinheiten von größer als 3. Die Dialkylsiloxane sind bevorzugt Dimethylsiloxane. Besonders bevorzugt sind lineare Polydimethylsiloxane mit folgenden Endgruppen: Trimethylsiloxy-, Dimethylhydroxysiloxy-, Dimethylchlorsiloxy-,
15 Methylchlorosiloxy-, Dimethylmethoxysiloxy-, Methylmethoxysiloxy-, Dimethylethoxysiloxy-, Methyl-diethoxysiloxy-, Dimethylacethoxysiloxy-, Methyl-diacethoxysiloxy- und Dimethylhydroxysiloxygruppen, insbesondere mit Trimethylsiloxy- oder
20 Dimethylhydroxysiloxyendgruppen.

Bevorzugt haben die genannten Polydimethylsiloxane eine Viskosität bei 25°C von 2 bis 100 mPas.

25 Weitere Beispiele für Organosiloxane sind Siliconharze, im besonderen solche, die als Alkylgruppe Methylgruppen enthalten, wobei es sich besonders bevorzugt um solche handelt, die $R^1_3SiO_{1/2}$ und $SiO_{4/2}$ -Einheiten enthalten oder solche, die $R^1SiO_{3/2}$ und gegebenenfalls $R^1_2SiO_{2/2}$ -Einheiten enthalten,
30 wobei R^1 eine der oben genannten Bedeutungen hat.

Bevorzugt haben die genannten Siliconharze eine Viskosität bei 25°C von 500 bis 5000 mm²/s.

35 Bei Siliconharzen mit einer Viskosität von größer als 1000

mm²/s bei 25°C sind solche bevorzugt, die sich in einem technisch gut handhabbaren Lösungsmittel, wie vorzugsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Siloxane wie

5 Hexamethyldisiloxan, Alkane wie Cyclohexan oder n-Octan, Aromaten wie Toluol oder Xylol, mit einer Konzentration über 10 Gew.-% und einer Mischungsviskosität kleiner als 1000 mm²/s bei einer Temperatur von 25°C und dem Druck der umgebenden Atmosphäre lösen lassen.

10

Unter den festen Organosiloxanen sind solche bevorzugt, die sich in einem technisch handhabbaren Lösungsmittel (wie oben definiert) mit einer Konzentration größer als 10 Gew.-% und einer Mischungsviskosität kleiner als 1000 mm²/s bei einer

15 Temperatur von 25°C lösen.

20

Bei den zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten silylierten Kieselsäuren verwendeten Stoffe kann es sich jeweils um eine einzelne Art wie auch um ein Gemisch aus

20 mindestens zwei Arten derartiger Stoffe handeln.

25

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten silylierten Kieselsäuren soll im Folgenden anhand des bevorzugten Ausgangsprodukts Kieselsäure beschrieben

25 werden, wobei pyrogene Kieselsäuren besonders bevorzugt eingesetzt wird.

30

Die Hydrophobierung und Silylierung, die zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Kieselsäuren bevorzugt

30 durchgeführt wird, kann als diskontinuierliche Reaktion, .d.h. im Batch-Verfahren, oder als kontinuierliche Reaktion durchgeführt werden, wobei die kontinuierliche Reaktion bevorzugt ist.

35

Die Hydrophobierung und Silylierung kann in einem Schritt

realisiert werden oder in 2 oder 3 aufeinanderfolgenden Schritten. Das heißt, der Reaktion kann eine Beladung (Physisorption des Silyliermittels) vorgeschaltet sowie der Reaktion vorzugsweise ein Reinigungsschritt nachgeschaltet
5 sein. Bevorzugt sind 3 sukzessive Schritte: (1) Beladung - (2) Reaktion - (3) Reinigung.

Die Beladungstemperatur liegt bei vorzugsweise -30 bis 350°C, bevorzugt 20 bis 120°C. Die Reaktionstemperaturen reichen
10 vorzugsweise von 50 bis 400°C, besonders bevorzugt von 50 bis 330°C. Die Reaktionszeiten dauern vorzugsweise von 1 Minute bis 24 Stunden, bevorzugt 30 Minuten bis 4 Stunden. Der Reaktionsdruck liegt vorzugsweise im Bereich Normaldruck, d.h. zwischen 900 und 1100 hPa. Die Reinigungstemperatur reicht
15 vorzugsweise von 100 bis 400°C.

Eine effektive Bewegung und Durchmischung von Kieselsäure und Silyliermittel während Schritte (1) Beladung, (2) Reaktion und Reinigung (3) ist notwendig. Dies erfolgt bevorzugt durch
20 mechanische oder gasgetragene Fluidisierung. Eine gasgetragene Fluidisierung kann durch alle inerten Gase erfolgen, die nicht zu Nebenreaktionen, Abbaureaktionen, Oxidationsvorgängen und Flammen- und Explosionserscheinungen führen. Die Leerrohrgasgeschwindigkeit liegt hierbei bei 0,05 bis 5 cm/s,
25 besonders bevorzugt bei 0,05 bis 1 cm/s. Mechanische Fluidisierung kann durch Flügelrührer, Ankerrührer und sonstige geeignete Rührorgane erfolgen.

In einer besonders bevorzugten Ausführung wird nur die Gasmenge
30 zugeführt, die zur Aufrechterhaltung einer sauerstoffarmen Atmosphäre ausreicht, bevorzugt weniger als 5 Vol.-%, die Fluidisierung erfolgt dann rein mechanisch.

Die Reaktion wird bevorzugt in einer Atmosphäre durchgeführt,
35 die nicht zur Oxidation der silylierten Kieselsäure führt, d.h.

bevorzugt weniger als 10 Vol.-% Sauerstoff, besonders bevorzugt sind weniger als 2,5 Vol.-%, wobei beste Ergebnisse bei weniger als 1 Vol.-% Sauerstoff erzielt werden.

5 Es erfolgt ein effektives Einbringen der Silyliermittel in die Kieselsäure. Handelt es sich bei den Silyliermitteln bei Applikationstemperatur um flüssige Verbindungen, werden bevorzugt effektive Verdüsungstechniken eingesetzt. Verdüsen in 1-Stoffdüsen unter Druck (5 bis 20 bar), Versprühen in 2-
10 Stoffdüsen unter Druck (Gas und Flüssigkeit 2 bis 20 bar), Feinstverteilen mit Atomizern, etc.

Bevorzugt wird das Silyliermittel als feinstverteiltes Aerosol zugefügt, wobei das Aerosol eine Sinkgeschwindigkeit von
15 vorzugsweise 0,1 bis 20 cm/s und eine Tropfengröße mit einem aerodynamischen Äquivalentdurchmesser von 5 bis 25 µm aufweist.

Wahlweise können vorzugsweise protische Lösemittel hinzugefügt werden, wie flüssige oder verdampfbare Alkohole oder Wasser;
20 typische Alkohole sind iso-Propanol, Ethanol und Methanol. Es können auch Gemische der oben genannten protischen Lösemittel zugefügt werden.

Wahlweise können vorzugsweise saure oder basische Katalysatoren zugesetzt werden. Diese Katalysatoren können basischen
25 Charakters sein, im Sinne einer Lewis Base oder einer Brønsted Base, wie Ammoniak, oder sauren Charakters sein, im Sinne einer Lewis Säure oder einer Brønsted Säure, wie Chlorwasserstoff. Falls Katalysatoren eingesetzt werden, handelt es sich bevorzugt um Spuren, d.h weniger als 1000 ppm. Besonders
30 bevorzugt werden keine Katalysatoren zugesetzt.

Der Reinigungsschritt ist durch eine Bewegung gekennzeichnet, wobei eine langsame Bewegung und ein geringes Durchmischen bevorzugt sind. Der Reinigungsschritt ist weiterhin durch einen
35 erhöhten Gaseintrag gekennzeichnet, entsprechend einer

Leerrohrgasgeschwindigkeit von 0,001 bis 10 cm/s. Zusätzlich kann der Reinigungsschritt ein Mischen mit mechanischen Rührorganen beinhalten. Die Rührorgane werden dabei so eingestellt und bewegt, dass bevorzugt Mischen und
5 Fluidisieren, jedoch nicht völlige Verwirbelung eintritt.

Zusätzlich können während des Silylierschrittes Verfahren zur mechanischen Verdichtung eingesetzt werden, wie zum Beispiel Presswalzen, Kugelmühlen, Kollergänge, Schraubenverdichter und
10 Brikettierer.

Zusätzlich können vor, während oder nach des Silylierungsschrittes Verfahren zur Desagglomeration der Kieselsäure eingesetzt werden, wie Stiftmühlen oder Vorrichtungen zur
15 Mahlsichtung und/oder Verfahren zur mechanischen Verdichtung der Kieselsäure, wie zum Beispiel Presswalzen, oder Verdichten durch Absaugen des Luft- oder Gasinhaltes durch geeignete Vakuummethoden oder andere Verfahren zur mechanischen
Verdichtung wie zum Beispiel Presswalzen, Kugelmühlen,
20 Kollergänge, Schraubenverdichter und Brikettierer.

Besonders bevorzugt sind hydrophobe und hochhydrophobe und hochunpolare Partikel.

Handelt es sich bei den Partikel um Siliciumdioxid-Partikel,
25 dann haben solche bevorzugt eine Dichte an Oberflächen-Silanolgruppen SiOH von kleiner als 1 SiOH / nm², vorzugsweise kleiner 0,5 SiOH / nm², bevorzugt von kleiner als 0,25 SiOH / nm².

30 Bevorzugt sind die Partikel dadurch gekennzeichnet, dass sie von reinem Wasser und Wasser in dem Salze, wie Natriumchlorid, gelöst sind, nicht vollständig benetzt werden, also einen Kontaktwinkel θ in Luft gegen Wasser von größer 0° aufweisen.

Bevorzugt liegt der Kontaktwinkel θ der Partikel gegen Wasser zwischen 60° und 180° , bevorzugt größer 90° .

Die Partikel sind feinteilige Feststoffe, die vorzugsweise nicht völlig oder nur unvollständig Wasser-benetzbar sind, das heißt solche, die keine oder keine vollständige Wasserbenetzung aufweisen, also solche die eine Oberflächenenergie γ von kleiner als $72,5 \text{ mJ/m}^2$ aufweisen und gegen Wasser in Luft einen Kontaktwinkel θ größer 0° aufweisen.

10

Bevorzugt sind Partikel mit einer fraktalen Dimension (D_m) der Masse von $D_m < 3$, insbesondere $D_m < 2,5$, ganz besonders $D_m < 2,2$, hervorgehoben $D_m < 2,1$.

15 Bevorzugt sind Partikel mit Klopfdichten nach DIN EN ISO 787-11 von Klopfdichten < 500 , besonders $< 250 \text{ g/l}$, im Besonderen $< 120 \text{ g/l}$, ganz besonders $< 60 \text{ g/l}$.

Bevorzugt sind Partikel, die aus Agglomeraten von Größe $0,5$ bis $100 \mu\text{m}$ bestehen, die wiederum aus Aggregaten bestehen mit einer Größe von 50 bis 500 nm , und hydrodynamischen Durchmessern in Wasser von 100 bis 250 nm .

Bevorzugt sind Partikel die Haufwerke bilden von einer Porosität $>0,5$, besonders $> 0,8$, im Besonderen $>0,9$, insbesondere $>0,95$. Die Porosität ε eines Haufwerks, Formkörpers oder einer Beschichtung ist definiert als

$$\varepsilon = 1 - \text{Volumen}_{\text{Material}} / \text{Volumen}_{\text{Körper}}$$

mit $\text{Volumen}_{\text{Material}} = \text{Volumen der Partikel und des kolloidskaligen Klebstoffs}$ und $\text{Volumen}_{\text{Körper}} = \text{Volumen des Haufwerks, Formkörpers oder der Beschichtung}$. Die Porosität ε kann durch Quecksilberporosimetrie oder mit inerten Gasen wie Helium oder Argon bestimmt werden, durch Messen des Leervolumens $\text{Volumen}_{\text{leer}}$ des Haufwerks, Formkörpers oder der Beschichtung, mit

$$\varepsilon = \text{Volumen}_{\text{leer}} / \text{Volumen}_{\text{Körper}}$$

35

Kolloid-skaliger Klebstoff,

verklebt und oder verbindet die Partikel auf kolloidaler und Kolloid-skaliger Ebene, und wird vorzugsweise von 0,1 - 100
5 Gewichts-Teile, bevorzugt 1-20 Gewichts-Teile, besonders bevorzugt 2-10 Gewichts-Teile, bezogen auf 100 Gewichts-Teile Partikel zugefügt.

Der Kolloid-skalige Klebstoff kann gleich oder verschieden wie
10 die Partikel sein.

Bevorzugt ist das Material des kolloid-skaligen Klebstoffes von dem Material der Partikel in der stofflichen Zusammensetzung unterschiedlich. Bevorzugt >5 Gew.%, besonders bevorzugt >50
15 Gew.%.

Bevorzugt wird mit dem Material des kolloid-skaligen Klebstoffes zwischen den Partikeln eine fließfähige und oder elastische Verbindung geschaffen.

20

Bevorzugte Ausführungen für kolloid-skaligen Klebstoff.

a) reaktives Monomer:

Vernetzbare und/oder polymerisierbare Monomere, wie kationisch,
25 anionisch, radikalisch oder photolytisch polymerisierbare Monomere, kondensierbare Monomere, addierbare Monomere, wie Glycidylether in Mischung mit Aminen, Mercaptanen oder Carbonsäuren, wie Alkyl-Acrylsäuren, und -ester, wie Methacrylsäuremethylester, wie Isocyanate und Wasser oder Di-,
30 Tri- und Polyole, wie Alkoxysilane und deren Mischungen, mit pro Molekül mehr als einer Alkoxygruppe pro Si-Atom, oder bei Mischungen mit im Mittel mehr als 1,5 Alkoxygruppen pro Si, Metallalokoholate, wie Titanate, wie Titan-Tetrabutylat, Zirkonate, wie Zirkon-Tetraethylat, olefinische Monomere wie
35 Monostyrol, bevorzugt Alkoxysilane und deren Mischungen, mit

pro Molekül mehr als einer Alkoxygruppe pro Si-Atom, oder bei Mischungen mit im Mittel mehr als 1,5 Alkoxygruppen pro Si, besonders bevorzugt Alkoxysilane und deren Mischungen die pro Si-Atom eine oder mehrere Methylgruppen tragen.

5

b) Reaktives Oligomer oder Polymer:

Alle Polymere, Präpolymere, reaktive Vorstufen, Polymere die als Bindemittel, zum Beispiel für Farben und Lacke, eingesetzt werden können und die mit sich selbst oder den Partikeln

10 reagieren oder vernetzen können.

Bevorzugte Beispiele sind Polymere oder Oligomere, die mit sich oder den Partikeln Zwitterionen oder Ionenpaare oder ionische Bindungen eingehend können.

15 Erfindungsgemäße bevorzugte Beispiele hierfür sind für den Fall dass auf den Partikel stark oder schwach saure Gruppen vorhanden sind, zum Beispiel Gruppen wie -COOH oder saure -OH, wie M-OH, wie B-OH, P-OH, Al-OH, Si-OH, Ge-OH, Zr-OH Gruppen, dann bevorzugt Polymere mit basischen Gruppen, wie Polymere, 20 die Aminogruppen tragen, wie primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, z.B. Aminosiloxane, wie lineare und verzweigte Aminosiloxane, wie flüssige und feste Aminosiloxane, wie Aminosiloxanpolymere oder -harze, zum Beispiel Polydimethylsiloxane mit endständigen oder in der Kette an 25 einem Si-Atom gebundenen 3-Amino-Propyl- oder 1-Amino-Methyl-Gruppen, mit einer Viskosität bei 25°C von 500-5000 mPas und einer Aminzahl von 0,5 bis 10.

Bevorzugt ist die Kombination Partikel mit SiOH-Gruppen und Kolloid-skaliger Klebstoff Aminopolysiloxan, besonders 30 bevorzugt als Partikel pyrogene Kieselsäure und als Kolloid-skaliger Klebstoff Aminopolysiloxane, wie 3-Aminopropylmethylsiloxy-Gruppen-haltige Polydimethylsiloxane.

Beispiele sind Organosiloxane sind lineare oder cyclische 35 Dialkylsiloxane mit einer mittleren Anzahl an

Dialkylsiloxyeinheiten von größer als 3. Die Dialkylsiloxane sind bevorzugt Dimethylsiloxane. Besonders bevorzugt sind lineare Polydimethylsiloxane mit folgenden Endgruppen:

Trimethylsiloxy-, Dimethylhydroxysiloxy-, Dimethylchlorsiloxy-,
5 Methylchlorsiloxy-, Dimethylmethoxysiloxy-,
Methyldimethoxysiloxy-, Dimethylethoxysiloxy-,
Methyldiethoxysiloxy-, Dimethylacethoxysiloxy-,
Methyldiacethoxysiloxy- und Dimethylhydroxysiloxygruppen,
insbesondere mit Trimethylsiloxy- oder
10 Dimethylhydroxysiloxyendgruppen.

Bevorzugt haben die genannten Polydimethylsiloxane eine Viskosität bei 25°C von 20 bis 1000000 mPas, besonders bevorzugt von 500 bis 5000 mPas.

15

Weitere Beispiele für Organosiloxane sind Siliconharze, im besonderen solche, die als Alkylgruppe Methylgruppen enthalten, wobei es sich besonders bevorzugt um solche handelt, die $R_3SiO_{1/2}$ und $SiO_{4/2}$ -Einheiten enthalten oder solche, die $RSiO_{3/2}$
20 und gegebenenfalls $R_2SiO_{2/2}$ -Einheiten enthalten, wobei R eine der oben genannten Bedeutungen von R1 hat.

Bevorzugt haben die genannten Siliconharze eine Viskosität bei 25°C von 500 bis 5000 mm²/s.

25

Bei Siliconharzen mit einer Viskosität von größer als 1000 mm²/s bei 25°C sind solche bevorzugt, die sich in einem technisch gut handhabbaren Lösungsmittel, wie vorzugsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol, Ether wie
30 Diethylether, Tetrahydrofuran, Siloxane wie Hexamethyldisiloxan, Alkane wie Cyclohexan oder n-Octan, Aromaten wie Toluol oder Xylol, mit einer Konzentration über 10 Gew.-% und einer Mischungsviskosität kleiner als 1000 mm²/s bei einer Temperatur von 25°C und dem Druck der umgebenden
35 Atmosphäre lösen lassen.

Unter den festen Organosiloxanen sind solche bevorzugt, die sich in einem technisch handhabbaren Lösungsmittel (wie oben definiert) mit einer Konzentration größer als 10 Gew.% und
5 einer Mischungsviskosität kleiner als 1000 mm²/s bei einer Temperatur von 25°C lösen.

Bei den Organosiloxanen kann es sich jeweils um eine einzelne Art wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei Arten
10 derartiger Stoffe handeln.

Weitere bevorzugte Beispiele sind Silan-terminierte oder Silan-funktionelle Polymere, wie Polymere, die mono-, di- und tri-alkoxysilan-Reste, endständig, oder in der Kette gebunden,
15 enthalten, Beispiele hierfür sind über die Reaktion von Aminoalkyl-alkoxysilan und Mono-, Di- und/oder Polyisocyanaten hergestellte silanterminierte Polymere, oder durch Copolymerisation von Methacryloxyalkylsilanen und Acrylate oder Alkylacrylaten, auch unter Mischcopolymerisation mit
20 anderen Olefinen, wie Styrole, wie Monostyrol, hergestellten Alkoxysilan-funktionellen Polyolen, oder durch Reaktion von Alkoxysilanen mit Polyolen, wie Polyacrylat-Polyole, Polyesterpolyole oder Polyetherpolyole, wie sie zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden. Die Silanterminierung von
25 Polyacrylat-Polyolen kann durch Copolymerisation mit Methacryloxy-funktionellen Alkoxysilanen, wie 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan oder bevorzugt mit 1-Methacryloxymethyltrimethoxysilan erfolgen.
Die Silanterminierung von Polyisocyanaten kann durch Reaktion
30 mit Amino-funktionellen Alkoxysilanen, wie 3-Aminopropyltrimethoxysilan oder bevorzugt mit 1-Piperazinomethyltrimethoxysilan erfolgen.

c) Vernetzungssysteme

Harz- und Härtersysteme, wie sie zur Herstellung von Harzen und Elastomeren eingesetzt werden, wie für Epoxidharze und -elastomere, Polyurethanharze und -elastomere, Siliconharze und -elastomere, Acrylate, Polyolefine, Polycarbonate, Polysulfone, Polysulfide, Polyamide.

Bevorzugte erfindungsgemäße Beispiele für Vernetzungssysteme sind Siliconharze und Siliconkautschuke. Bevorzugte erfindungsgemäße Beispiele hierfür sind 1-Komponenten oder 2-Komponenten Siliconelastomere, die unter Ausschluß von Feuchtigkeit lagerstabil, aber unter Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit vulkanisieren und aushärten, oder die 1-Komponenten oder 2-Komponenten Siliconelastomere, die peroxidisch, zum Beispiel erhöhter Temperatur, wie 80 bis 200 °C, zum Beispiel durch Verknüpfung von gesättigten und / oder ungesättigten Alkylgruppen, vernetzbar sind, oder durch Additionsreaktion von olefinischen C=C Doppelbindungen und Siliciumwasserstoff Gruppen Si-H, bevorzugt unter Einwirkung eines Katalysators, wie Platin-, Paladium oder Ruthenium, bei Raumtemperatur oder Temperaturen von 10 bis 150°C vernetzbar sind.

Eine Variante sind Vernetzungssysteme aus dem Bereich der Beschichtungsstoffe.

25

Beispiele sind Polymerisate, wie Poly(meth)acrylate, wie Polyvinylester, wie Polyvinylalkohole, wie Polyvinylacetale, wie Polyvinylchlorid, wie polyfluorierte Polyethylene, mit monomeren Ausgangskomponenten wie Methylmethacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylsäure, Styrol.

Beispiele sind Polykondensationsharze wie Öl-freie gesättigte Polyester und Öl-modifizierte Polyesterharze.

35

Beispiele sind fette Öle, kurz-, mittel- und langölige Alkydharze, Ölverkochungen, und deren Kombinationen, sowie modifizierte Alkydharze, wie styrolmodifizierte Alkydharze, Acrylsäureestermodifizierte Alkydharze, Siliconmodifizierte Alkydharze, Urethanmodifizierte Alkydharze, Epoxidharzmodifizierte Alkydharze

Beispiele sind oxidativ trocknende Lackbindemittel, wie kurz-, Mittel- und langölige Alkydharze, Ölverkochungen, und deren Kombinationen, und Polyester.

Chemisch oder reaktiv trocknende Lackbindemittel, wie Polyurethane, wie 1-Komponenten und 2-Komponenten-Polyurethane, wie Epoxidharzsystem, wie 2-Komponenten-Epoxidharz-Systeme, wie Epoxide, die mit Aminen, und solche die mit Isocyanaten vernetzt werden.

Beispiele sind ungesättigte Polyesterharze, die aus di-, tri- und mono- oder mehrfachfunktionellen Carbonsäuren und deren Anhydriden, wie Phthalsäuranhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäuranhydrid, Hexahydroxoterephthalsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Dimerisierte Fettsäuren, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Dimethylolpropionsäure und mono- oder mehrfachfunktionellen Alkoholen, wie Polyole, wie Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,5-Pentandiol, Diethylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Trimethylpentandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Tricyclodecandimethanol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, hydriertem Bisphenol A, Bisphenol A bis-Hydroxyethylether gebildet werden, und deren Modifikationen mit Monomeren des Typs Acrylmonomere, Alkoxyloxane und Alkoxy polysiloxane.

Beispiele sind Amino-Formaldehydharze, wie Harnstoff
Formaldehydharze, Melamin-Formaldehydharze und
Benzoguanaminharze, hergestellt aus Aminoverbindungen wie
aromatischen Aminen, Carbonsäureamiden, Cyanamiden, Guanaminen,
5 Guandiaminen, Harnstoffen, Sulfonaminen, Sulfurylamiden,
Thioharnstoffe, Triazine (Melaminharze), Urethane und
Carbonylverbindungen wie, Acetalaldehyd, Aceton,
Butyraldehyd, Formaldehyd, Glyoxal, Propionaldehyd,
Trichloracetaldehyd.
10 Weitere Beispiele sind Phenol-Formaldehydharze.

Bevorzugte erfindungsgemäße Beispiel sind Siliconharze,
bestehend aus $\text{RSiO}_{3/2}$, $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ und $\text{SiO}_{4/2}$ Einheiten, wobei R eine
für R^1 oben angegebene Bedeutung hat, in beliebiger Mischung,
15 bevorzugt mit Molmassen von 100 bis 20000 Gramm pro Mol, und
einer Viskosität von 50 bis 50000 mPas bei einer Temperatur von
25°C oder falls es sich bei den Siliconharzen um feste Stoffe
handelt, bei einer Viskosität der 0,1 bis 50Gew%igen Lösung der
Siliconharze in einem inertem Lösemittel wie Toluol,
20 Tetrahydrofuran, Methylethylketon oder iso-Propanol von 50 bis
50000 mPas bei einer Temperatur von 25°C. Bevorzugte Beispiele
sind Methylsiliconharze und Phenylsiliconharze und
Methylphenylsiliconharze. Bevorzugt sind Siliconharze mit
primären, sekundären und tertiären Aminoalkylfunktionen und mit
25 einer Aminzahl von 0,5 bis 10 und einem Molekulargewicht von
250-20000 Mol/g.

Beispiele sind Polyadditionsharze wie Polyurethane, wie zum
Beispiel 2-Komponenten Polyurethane, 1-Komponenten Polyurethan
30 Systeme, 1-Komponenten Feuchtigkeitshärtende Polyurethane
erhalten aus Prepolymere wie Polyisocyanaten, hergestellt aus
Basisprodukten wie aromatische Diisocyanate, wie
Toluoldiisocyanat, Methyldiphenyldiisocyanat,
Xyloldiisocyanat, aliphatische Diisocyanate, wie
35 Hexamethyldiisocyanat oder Hexyldiisocyanat,

cycloaliphatische Diisocyanate, und die Isomerengemische der jeweiligen aufgeführten Diisocyanate, blockierte oder geschützte Polyisocyanaten, basierend auf typischen Blockierungsmittel wie Malonsäureester und Acetessigester, sekundären Aminen, Butanonoximen, Phenolen, Caprolactamen, Alkoholen.

Beispiele sind Epoxidharze, wie flüssige, halbfeste, feste Epoxidharze, bestehend zum Beispiel aus Bindemittel Bisphenol A und Bisphenol F -Epoxidharze sowie Phenolnovolakglycidylether, Kresol-Novolak-Glycidylether, Cycloaliphatische Glycidylverbindungen und epoxidierte Cycloolefine und Härtern auf Basis aliphatischer Amine, wie polyfunktioneller Amine auf Basis, Polyetherpolyamine, Alkylendiamine, wie Propylendiamine, oder cycloaliphatische Amine, Polyaminoamide, Mannichbasen, Epoxidaddukte, Mercaptanen, Säureanhydride.

Bevorzugte erfindungsgemäße Beispiele sind bei Raumtemperatur Feuchtigkeits-härtende 1-Komponenten Silicondichtstoff- und Klebstoffsysteme. Besonders bevorzugt sind solche, die füllstofffrei sind.

Beispiel für geeignete Polymere hierfür sind OH-endständige Polydimethylsiloxane mit einer Viskosität von 20 bis 200.000 mPas, bevorzugt 1000-100.000 mPas.

Als Vernetzer können bekannte Vernetzer, zum Beispiel Silane, und monomere und oligomere Organosiliciumverbindungen, eingesetzt werden, die in handelsüblichen 1-Komponenten Feuchtigkeits-härtenden Silicondichtstoff- und Klebstoffsystemen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Tri- und Tetra-Alkoxysilane, wie Tri- und Tetra-methoxy und ethoxysilane, Tri- und Tetra-Acetoxysilane, Tri- und Tetra-Oximosilane, Silyamine wie Tris- und Tetrakis-(Alkylamino)-Silane. Bevorzugt sind Tris-(Alkylamino)-Monoalkylsilane, und Tetrakis-(Alkylamino)-Silane, die ohne weitere Katalysator- oder Metallverbindungs-zusatz zur Vernetzung führen.

Bevorzugte Beispiele für Silamine und Aminosilane sind Tris-(n-Butylamin)-methyilsilan ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N})_3\text{SiCH}_3$, Tris-(tertiär-Butylamin)-methyilsilan ($(\text{CH}_3)_3\text{CN})_3\text{SiCH}_3$, Tris-(iso-Propylamin))methyilsilan, ($(\text{CH}_3)_2\text{HCN})_3\text{SiCH}_3$, Tris-
5 (Cyclohexylamin)methyilsilan, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH})_3\text{SiCH}_3$.

Bevorzugte erfindungsgemäße Beispiele sind aus 2 Komponenten A und B bestehende, durch Kondensationsreaktionen, bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur, aushärtende
10 Siliconmassen, die bevorzugt füllstofffrei sind.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Komponente A ist ein kondensationsfähige Gruppen aufweisendes Organopolysiloxan und enthält vorzugsweise Einheiten der Formeln $\text{SiO}_{4/2}$, $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$,
15 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ und $\text{RSiO}_{3/2}$ wobei R eine der oben für R^1 genannten Bedeutungen hat.

Besonders bevorzugt sind solche Komponenten A der Formel A1



20

worin

R gleich oder verschieden sein kann und eine für R^1 oben genannten Bedeutungen hat,

n eine ganze Zahl von mindestens 10, bevorzugt mindestens 30,
25 besonders bevorzugt mindestens 100, ist.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organopolysiloxanen (A1) um α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxane.

30 Der Durchschnittswert für die Zahl n in Formel (III) ist vorzugsweise so gewählt, dass das Organopolysiloxan (A1) der Formel (III) eine Viskosität von 10 bis 250000 mPas, besonders bevorzugt von 1000 bis 100000 mPas, jeweils bei 25°C, besitzt.

Obwohl in Formel (III) nicht angegeben, können bis zu 10 Molprozent der Diorganosiloxaneinheiten durch andere, meist jedoch nur als mehr oder weniger schwer vermeidbare Verunreinigungen vorliegende Siloxaneinheiten, wie $R_3SiO_{1/2}$ -,
 5 $RSiO_{3/2}$ - und $SiO_{4/2}$ -Einheiten, ersetzt sein, wobei R die vorstehend dafür angegebene Bedeutung hat.

Die Polydiorganosiloxane gemäss Formel (III) sind handelsübliche Produkte oder können nach in der Fachwelt
 10 bekannten Verfahren, beispielsweise durch Polymerisation bzw. Kondensation niedermolekularer cyclischer bzw. linearer, hydroxy- und/oder alkoxyendblockierter Organopolysiloxane, hergestellt werden.

15 Bei dem erfindungsgemäss eingesetzten Organopolysiloxanharz (A2) handelt es sich bevorzugt um solche aus Einheiten der allgemeinen Formel



20

wobei

R und R^2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und eine der oben angegebenen Bedeutungen haben, h 0, 1, 2 oder 3 ist und

25 g 0, 1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass die Summe aus g+h kleiner oder gleich 3 ist.

Bei dem erfindungsgemäss eingesetzten Organopolysiloxanharz (A2) handelt es sich bevorzugt um solches mit einem Molekulargewicht
 30 M_w von 500 bis 100 000, bevorzugt von 1000 bis 20 000 und einer Viskosität von 10 mPas bis 10.000.000 mPas, bevorzugt 1.000 mPas bis 1.000.000 mPas, besonders bevorzugt von 10.000 mPas bis 500.000 mPas, bei 25°C.

Obwohl durch die Formel (IV) nicht ausgedrückt, kann das Organopolysiloxanharz, bedingt durch seine Herstellung, bis zu 10 Gewichtsprozent Si-gebundene Chloratome enthalten.

- 5 Das erfindungsgemäß eingesetzte Organopolysiloxanharz (A2) ist ein handelsübliches Produkt oder kann nach an sich bekannten Verfahren, wie beispielsweise durch Kondensation von niedermolekularen Organopolysiloxanharzen in Suspension, hergestellt werden, wobei die niedermolekularen
- 10 Organopolysiloxanharze darstellbar sind durch Solvolyse und Kondensation von einer Lösung der entsprechenden Silane mit Si-gebundenen Chloratomen in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel mittels eines Alkohol/Wasser-Gemisches.
- 15 Anstelle des als Komponente (A2) eingesetzten Organopolysiloxanharzes kann auch kondensationsfähige Gruppen aufweisendes Organosilan und/oder dessen Teilhydrolysate eingesetzt werden.
- 20 Beispiele für Komponente (B) sind alle Organosilane, die bereits bisher in durch Kondensation vernetzenden Organopolysiloxanmassen eingesetzt werden können, wie etwa Alkoxy-, Acetoxy-, Amino- und Oximosilane. Bevorzugt sind Aminosilane, wie zum Beispiel oben beschrieben.
- 25 Beispiele sind Silane, und monomere und oligomere Organosiliciumverbindungen, die in handelsüblichen 1-Komponenten Feuchtigkeits-härtenden Silicondichtstoff- und Klebstoffsystemen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Tri- und Tetra-Alkoxysilane, wie Tri- und Tetra-methoxy und
- 30 ethoxysilane, Tri- und Tetra-Acetoxysilane, Tri- und Tetra-Oximosilane, Silyamine wie Tris- und Tetrakis-(Alkylamino)-Silane. Bevorzugt sind Tris-(Alkylamino)-Monoalkyl-Silan, und Tetrakis-(Alkylamino)-Silan, die ohne weitere Katalysator- oder Metallverbindungs-zusatz zur Vernetzung führen.

Bevorzugte Beispiele für Silamine und Aminosilane sind Tris-(n-Butylamin)-methylsilan $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N})_3\text{SiCH}_3$, Tris-(tertiär-Butylamin)-methylsilan $((\text{CH}_3)_3\text{CN})_3\text{SiCH}_3$, Tris(N-(iso-Propylamin))methylsilan, $((\text{CH}_3)_2\text{HCN})_3\text{SiCH}_3$, Tris-(Cyclohexylamin)methylsilan, $((\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH})_3\text{SiCH}_3)$.

Bevorzugte erfindungsgemäße Beispiele sind 1-Komponenten oder 2-Komponenten additionsvernetzbar flüssige und feste Siliconmassen, bevorzugt solche die füllstofffrei sind. Die Vernetzung erfolgt durch Additionsreaktion von olefinischen C=C Doppelbindungen und Siliciumwasserstoff Gruppen Si-H, bevorzugt unter Einwirkung eines Katalysators, wie Platin-, Paladium oder Ruthenium, bei Raumtemperatur oder Temperaturen von 10°C bis 150°C.

Erfindungsgemäße 2-Komponenten Siliconmassen bestehen aus Organopolysiloxanen (C), wobei es sich um lineare, cyclische oder verzweigte Siloxane mit mindestens 18 Siliciumatome handelt mit einer durchschnittlichen Viskosität von maximal 1000 Pas bei 25°C handelt und mindestens einem aliphatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Vinylgruppen oder Allylgruppen oder Hexenylgruppen, bevorzugt enthalten die Organopolysiloxane (C) Methyl- und Vinylgruppen und aus Organopolysiloxanen (D) die Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, und vorzugsweise cyclische, lineare und verzweigte Polysiloxane sind und vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 10 bis 20000 mPas bei 25°C aufweisen, und bevorzugt mindestens 2 Si-H Gruppen enthalten, und bevorzugt 0,1 bis 1,7 Gew.% Si-gebundenen Wasserstoff enthalten.

Als Katalysator können Verbindungen der Metalle Platin, Rhodium, Paladium, Iridium und Ruthenium, vorzugsweise Platin, eingesetzt werden.

d)

Filmbildende Polymere

Beispiele physikalische trocknende Lackbindemittel, wie z.B. Polyvinylchlorid und dessen Mischpolymerisate, Polyacrylate und deren Mischpolymerisate, Polyvinylacetate und Polyvinylbutyrale und deren Mischpolymerisate, Bitumen, Kohlenwasserstoffharze; 5 Chlorkautschuke, Zyklokautschuk, Polyurethane, Epoxidharze, Epoxidharze-Polyester.

Bevorzugte Beispiele sind Siliconöle, wie organofunktionelle Siliconöle, besonders bevorzugt Aminoalkyl-funktionelle Polysiloxane und Polydimethylsiloxane und Siliconharze,

10 besonders organofunktionelle Siliconharze, besonders bevorzugt Aminoalkyl-funktionelle Siliconharze.

Bevorzugte Beispiele sind Siliconcopolymere, und Hybridsysteme, die Organopolysiloxane und Siliciumatomfreie Polymere enthalten. Erfindungsgemäße bevorzugte Beispiele sind

15 thermoplastische Siliconelastomere, die durch alpha-omega-Endterminierung mit 3-Aminoalkyldialkylsiloxyresten, wie 3-Aminopropyldimethylsiloxyresten und einem Grad der Endterminierung größer als 90%, bevorzugt größer als 95%, besonders bevorzugt größer als 99% bezogen auf die initialen 20 OH-Endgruppen eines lineare alpha-omega endständigen OH-Polydimethylsiloxans, und anschließende Umsetzung der endständigen alpha-omega endständiger Aminoalkylsiloxane mit Alkyldiisocyanaten, wie oben unter a) bis c) beschrieben, hergestellt wurden. Bevorzugt haben die thermoplastischen 25 Siloconelastomere einen Siloxananteil von größer als 80Gew.%, bevorzugt größer als 90Gew.% und sind bevorzugt bei 25°C fest und haben eine Viskosität von 10000 bis 100000 Pas bei einer Temperatur von 110°C.

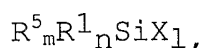
30 Kolloid-skalige Klebstoffe die Siliciumatome enthalten sind bevorzugt, insbesondere solche, die mehr als 5 Gew% Siliciumatome, besonders solche die mehr als 10 Gew% Siliciumatome, insbesondere solche, die mehr als 25 Gew% Siliciumatome enthalten.

e)

Des weiteren sind feinteilige Partikel, die reaktive
Oberflächengruppen aufweisen, bevorzugt, wie zum Beispiel oben
beschriebenen Partikel, die mit Silyliermittel modifiziert
5 sind, um die reaktiven Oberflächengruppen zu erzielen.

Beispiele für erfindungsgemäße Silyliermittel mit reaktiven
Gruppen werden im Folgenden angeführt.

10 **Organosilane** der Formel



wobei $m + n + 1 = 4$,

$n = 0, 1$ oder 2

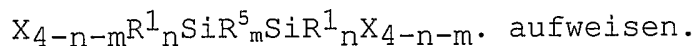
und $m = 1, 2$, oder 3 ist

15 oder Mischungen aus Silanen oder Organosilanen mit $n = 0$ bis 2
und $m = 1$ bis 3 , wobei $m = 1$ bevorzugt ist.

R^5 bedeutet Wasserstoff oder ein einwertiger oder zweiwertiger,
ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene, Heteroatome Z
20 enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen,
bevorzugt 3 bis 8 C-Atomen.

Der Kohlenwasserstoffrest kann Si-C gebunden oder Si-O-C
gebunden vorliegen. Bevorzugt ist Si-C gebunden.

Handelt es sich um einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, so
25 kann dieser an 2 Si-Atome gebunden sein oder ein Organo-Silan
der Struktur

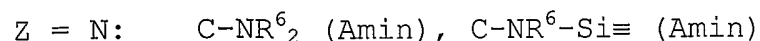


Das Heteroatom Z ist vorzugsweise ein Element der 3., 4. (nicht
30 C), 5. und 6. Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente.

Bevorzugte Beispiele für Z sind: N, P, O und S.

Vorzugsweise ist Z in C-Z Strukturen enthalten.

Beispiele für C-Z Strukturen sind:



35 $C=NR^6, \text{ (Imin)}$

- $C(O)-N-$, $CR^6=N-$, $C(OR^6)=N-$,
 $C\equiv N$ (Nitril), $C\equiv N=O$ (Cyanat), $N=C=O$ (Isocyanat),
 $C=N-OH$ (Hydroxylamin)
- 5 Z = P: $C-PR^6_2$ (Phospine),
 $C-P=O(-O-)_2$, (Phosphonate, ihre Säure und ihre Ester)
 $C-P=O(-O-)-C$, (Phosphinate, ihre Säure und Ester)
- Z = O: $C-O-H$ (Carbinol), $C-O-C$ (Ether), $C=O$ (Keton,
 Aldehyd), $C(O)-O-$ (Carbonsäure(ester)), $C(O)C=$
 (Epoxidring)
- 10 Z = S: $C-S-H$ (Mercaptan), $C-S-C$ (Sulfid), $C-S_x-C$ (Poly-Sulfid
 mit $X = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ und 8),
 $-C(S)-S-$ (Thiocarbonsäure),
 $C-S(=O)-C$ (Sulfoxid), $C-S(=O)_2$ (Sulfon),
 $C-S=O(-O-)$ (Sulfinsäure(ester)),
 15 $C-S=O(-O-)_2$ Sulfonsäure(ester)),
 $-N=C=S$ (Isothiocyanat), $-C\equiv N=S$ (Thiocyanat)

R^6 bedeutet Wasserstoff oder ein einwertiger
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen.

20

Beispiele für einwertige N-haltige Reste R^5 sind n-
 Aminoalkylreste, wie 3-Aminopropylreste, wobei die
 Aminopropylreste primäre, sekundäre und tertiäre Aminoreste
 sein können. Ein Beispiel für einen primären Aminoreste ist der
 25 3-Aminopropylrest. Beispiele für sekundäre Aminoreste sind der
 Cyclohexyl-, Ethyl- oder Methyl-Amino-Propyl-Rest, Beispiele
 für tertiäre Aminoreste sind der Dimethyl- und der Diethyl-
 amino-propylrest und der Dipropyl- oder Dibutyl-amino-
 methylrest. Beispiele für gemischte primäre, sekundäre und
 30 tertiäre Aminoreste sind der Aminoethyl-3-Aminopropylrest, der
 Diethyl-amino-ethyl-amino-propylrest. Beispiele für weitere N-
 haltige Reste sind Alkyliminoreste, Alkylcyanoreste wie der 3-
 Cyanopropylrest, Alkylamidoreste, Alkylimidoreste,
 Alkylhydroxylaminoreste und Alkyloximoreste,

35

Beispiele für zweiwertige N-haltige Reste R^5 sind N,N'-Bis-(n-Alkyl)-Alkylendiamin-Reste, wie der N,N'-Bis-propyl-Ethylendiamin-Rest, der 1-(Piperazino)-alkylrest.

5 Beispiele für zweiwertige P-haltige Reste R^5 sind Phosphinatoalkylsilylreste, wie zum Beispiel die freie Säure oder das Natriumsalz des 2-Phosphinato-Bis-[ethyl-dimethylsilyl] Rests (z.B. $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-\text{Na}^+)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$)

10 Beispiele für einwertige P-haltige Reste R^5 sind Phosphonatoalkylreste, Phosphinatoalkylreste, als Säure und als deren Ester, wie Dialkoxy-Phosphonatoalkylreste, wie der 3-(Diethoxy-Phosphonato)-Propylrest und der 1-(Diethoxy-Phosphonato)-Methylrest.

15

Beispiele einwertige O-haltige Reste R^5 sind für Polyalkylenoxidreste und Polyalkylenoxid-Alkylreste, wie Carbinol- und Alkoxy-terminierte Polyalkylenoxidreste und Polyalkylenoxid-Alkylreste, wie Carbinol und Alkoxy-terminierte
20 Polyethylenoxid-Alkylreste und Polypropylenoxid-Alkylreste, bevorzugt mit 3 bis 20 Kettengliedern, sind Acryloxyalkylreste, Alkylacryloxyalkylreste wie der 3-Methacryloxypropylrest und der 1-Methacryloxymethylrest, Carbinolreste, Etherreste wie Alkyloxyalkylreste, Glycidoxyalkylreste wie der 3-
25 Glycidoxypropylrest, Säureanhydridalkylreste wie der Bernsteinsäureanhydrid-Propylrest, Alkylesteralkylreste wie der 3-Acetoxypropylrest, Isocyanatreste, wie der 3-Isocyanatopropylrest und der 1-Isocyanatomethylrest, und die zugehörigen geschützten Isocyanatreste mit zum Beispiel
30 Isopropylamin oder Butoxim als Schutzgruppe.

Beispiele für einwertige S-haltige Reste R^5 sind der Mercaptoalkylreste wie der 3-Mercaptopropylrest, Isothiocyanatreste wie der 3-Isothiocyanatopropylrest, und
35 überbrückte Di- und polysulfidalkylreste.

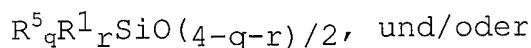
- Besonders bevorzugt sind der 3-Aminoethyl-Aminopropylrest, der 3-Aminopropylrest, der 3-Diethylamino-propylrest, der 1-(Piperazino)-Methylrest, der 1-(Diethoxy-Phosphinato)-Methylrest, , der 3-Methacryloxypropylrest, 1-Methacryloxymethylrest der 3-Isothiocyantopropylrest, der 3-Mercaptopropylrest, der 3-Isocyanatopropylrest, der iso-Propylamin-geschützte 1-Isocyanatomethylrest, Wasserstoff.
- 10 Beispiele für reaktive enthaltende Silyliermittel sind solche, die bevorzugt aus Aminoethyl-Aminopropyltrimethoxysilan, Aminoethyl-Aminopropyltriethoxysilan, aus Aminopropyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan,
- 15 Diethylaminopropylmethyldimethoxysilan, Diethylaminopropylmethyldiethoxysilan, Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan, Cyclohexylaminopropyldimethoxysilan, N,N'-Bis-trimethoxysilylpropyl-Ethylendiamin,
- 20 Azazyklen, wie N-[(3-aminopropyl)-dimethylsilyl]-2,2-dimethyl-1-aza-2-sila-cyclopentan, 1-(Piperazino)-Methyl-trimethoxysilan, 1-(Diethoxy-Phosphinato)-Methyl-trimethoxysilan 3-glycidoxypropyltrimethoxysilan,
- 25 3-Bernsteinsäure-Propopyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxyoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 1-Methacryloxymethyldimethylmethoxysilan, 1-Methacryloxymethyldimethylethoxysilan,
- 30 3-Thioisocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Thioisocyanatopropyltriethoxysilan, Hydroxyethylenglykol-propyldimethyl-endständige Polydimethylsiloxane mit einer Viskosität von größer als 500 mPas, das Natriumsalz von Phosphinato-Siliciumverbindungen der
- 35 Struktur $P(O_2Na)[C_2H_4Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2C_2H_4Si(OCH_3)_3]_2 =$

Phosphinato-Bis-[ethyl-dimethylsiloxy-ethyl-trialkoxysilan und $P(O_2Na) [C_2H_4Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2C_2H_4]_n$, und 1-(Diethoxy-Phosphonato)-Methyl-Triethoxysilan ausgewählt werden.

- 5 Besonders bevorzugt ist N-[(3-aminopropyl)-dimethylsilyl]-2,2-dimethyl-1-aza-2-sila-cyclopentan.

Organosiloxane aufgebaut aus einer oder mehreren, gleichen oder verschiedenen Einheiten der Formel

10



wobei

$q = 0, 1, 2$ oder 3

15

$r = 0, 1$ oder 2

und $q + r < 4$ ist.

Die Anzahl von diesen Einheiten in einem Organosiloxan beträgt mindestens 2.

20

Organosiloxane sind bevorzugt bei Belegungstemperatur flüssig. Bei solchen mit einer Viskosität mit größer als 1000 mPas sind solche bevorzugt, die sich in einem technisch handhabbaren Lösungsmittel (wie oben definiert) mit einer Konzentration >10% und einer Mischungsviskosität kleiner als 1000 mPas bei

25 Belegungstemperatur lösen lassen.

Unter bei Belegungstemperatur festen Organosiloxanen sind solche bevorzugt, die sich in einem technisch handhabaren Lösungsmittel mit einer Konzentration größer als 10% und einer Mischungsviskosität kleiner als 1000 mPas bei

30 Belegungstemperatur lösen lassen.

Die Silyliermittel können allein oder in beliebigen Gemischen

35 eingesetzt werden.

Herstellung der Suspension.

Die Partikel können zur Herstellung der erfindungsgemäßen
5 Suspensionen in die Flüssigkeit zugegeben werden und werden
durch Benetzung verteilt, oder durch Schütteln, wie mit einem
Taumelmischer, oder einem High Speed Mixer, oder durch Rühren.
Bei geringen Partikelkonzentrationen reicht im allgemeinen
einfaches Rühren zur Einarbeitung der Partikel in die
10 Flüssigkeit. Bevorzugt vor allem hohen Partikelkonzentrationen
ist das Einarbeiten und Dispergieren der Partikel in die
Flüssigkeit bei sehr hohem Schergefälle.
Das Dispergieren kann in üblichen, zur Herstellung von
Emulsionen bzw. Suspensionen geeigneten Mischgeräten, die einen
15 ausreichend hohe Eintrag von Scherenergie leisten, wie
beispielsweise schnelllaufende Stator-Rotor-Rührgeräte, wie
z.B. nach Prof. P. Willems, bekannt unter dem registrierten
Warenzeichen "Ultra-Turrax", oder anderen Stator-Rotor-
Systemen, bekannt unter dem registrierten Warenzeichen wie
20 Kady, Unimix, Koruma, Cavitron, Sonotron, Netzsch oder Ystral
erfolgen. Andere Verfahren sind Kugelmühlen, wie z.B. Dyno-Mill
von WAB, CH. Weitere Verfahren sind schnelllaufende Rührer, wie
Flügelrührer oder Balkenrührer, Dissolver, z.B. mit
Umlaufgeschwindigkeiten von 1-50 m/s, wie Scheibendissolver
25 z.B. der Firma Getzmann, oder Mischsysteme wie
Planetendissolver, Balkendissolver oder andere kombinierte
Aggregate aus Dissolver- und Rührersystemen. Andere geeignete
Systeme sind Extruder oder Knetter.
30 Dies kann in diskontinuierlichen und in kontinuierlichen
Verfahren erfolgen.

Im besonderen geeignet sind Systeme, die zunächst mit
effektiven Rührorganen die Benetzung und Einarbeitung der

Kieselsäure in die Flüssigkeit erzielen, z.B. in einem geschlossenen Behältnis oder Kessel, und in einem zweiten Schritt die Kieselsäure bei sehr hohem Schergefälle dispergieren. Dies kann durch ein Dispergiersystem in dem ersten Behältnis geschehen, oder durch Umpumpen in einer externen Rohrleitung, die ein Dispergierorgan enthält, aus dem Behältnis unter bevorzugt geschlossener Rückführung in das Behältnis. Durch eine teilweise Rückführung, und teilweise kontinuierliche Entnahme kann dieser Prozess bevorzugt kontinuierlich gestaltet werden.

Insbesondere geeignet ist zur Dispergierung der Kieselsäure in der erfindungsgemäßen Suspension der Einsatz von Ultraschall im Bereich von 5 Hz bis 500 kHz, bevorzugt 10 kHz bis 100 kHz, ganz besonders bevorzugt 15 kHz bis 50 kHz; die Ultraschalldispergierung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Dies kann durch einzelne Ultraschallgeber, wie Ultraschallspitzen, geschehen, oder in Durchflußsystemen, die einen oder mehrere Ultraschallgeber enthalten, wie Ultraschallverfahren wie Ultraschall Finger und Geber, oder Ultraschall Durchflußzellen, oder Ultraschall Systemen wie oder analog denen die von Sonorex /Bandelin angeboten werden. Ultraschalldispergierung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Dispergierung von Partikel in einer Flüssigkeit kann diskontinuierlich wie auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Selbstverständlich kann die erfindungsgemäße Suspension auch auf andere Weise hergestellt werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Verfahrensweise kritisch ist und nicht alle Herstellungsarten stabile Suspensionen ergeben.

Die erfindungsgemäßen Verfahren haben den Vorteil, dass sie sehr einfach in der Durchführung sind und wässrige Suspensionen mit sehr hohen Feststoffgehalten hergestellt werden können.

5 Der Kolloid-skalige Klebstoff, wie reaktives Monomer, reaktives Oligomer oder Polymer, Vernetzungssysteme, Film-bildende Polymere, kann vor, während oder nach Zugabe und Dispergierung der Partikel zugefügt werden. Dies kann mit nieder- aber auch mit mittel- und hochscherenden Systemen erfolgen.

10

Partikel mit reaktiven Oberflächengruppen können vor, während oder nach Zugabe und Dispergierung der Partikel zugefügt werden. Die Dispergierung erfolgt vorzugsweise wie oben für die Partikel beschrieben.

15

Verwendung der erfindungsgemäßen Suspensionen

Die erfindungsgemäßen Suspensionen können erfindungsgemäß zur Herstellung poröser Formkörper und Schichten verwendet werden.

20

Beispiele der Verwendung poröser Formkörper sind die Verwendung als Katalysatorträger, als Adsorbens und Absorbens für Wirkstoffe, als Adsorbens und Absorbens für Schadstoffe, als Adsorbens und Absorbens für Geruchsstoffe und Gerüche.

25

Beispiele der Verwendung poröser Schichten sind die Verwendung als Druckmedium für die Aufnahme und Fixierung von Tinte, vor allem Tintenstrahldruck, insbesondere für den digitalen Druck, als Beschichtung von Flächen in Kontakt mit Meerwasser oder

30

Binnengewässer, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine erfindungsgemäß poröse Beschichtung aufweist. Beispiele für beschichtete Flächen sind Schiffe, Schiffsrümpfe, Boote, Yachten, Bohrinseln, Hafenanlagen, Netze für Aquakulturen, Schleusen, als Beschichtung von Schiffen, mit nano- und micron-

35

skalig rauhen und/oder lufthaltigen Beschichtungen, zur

Verhinderung der Ansiedlung von Bakterien, Algen, Pflanzen, Pilzen und Tiere, wie Seepocken, Entenmuscheln, und anderen, mit dem Vorteil einer längeren Nutzungsdauer von zum Beispiel von Netzen für Fisch- und Schalentierfarmen, in marinen und
5 fluvialen und Binnen-Gewässern, und zur Erniedrigung des Reibungswiderstandes von Schiffen, mit dem Vorteil einer höheren Geschwindigkeit und/oder geringen Energieverbrauchen, z.B. geringerem Treibstoffverbrauch, damit Schonung natürlicher Ressourcen und geringere Kosten.

10 Überraschenderweise wird durch die erfindungsgemäße Beschichtung eine Luft-Wasser-Grenzfläche erzeugt.

Erfindungsgemäß werden die Suspension zur Beschichtung von Flächen in Kontakt mit Meerwasser oder Binnenwässern, wie
15 Oberflächen von Schiffen und Schiffsrümpfen, Booten, Yachten, marinen Konstruktionen, wie Schleusen oder Hafenanlage am Meer und an Binnen- und Küstengewässern, Netzen für Aquakultur von Fischen und Krustentieren, im Meerwasser und in Binnengewässern, zum Beispiel zu Verhinderung des
20 Algenbewuchses und des Bewuchses mit sessilen Tieren, wie Seepocken, als Beschichtung auf Schiffs- und Boot- und Yachtrümpfen zur Erniedrigung des Reibungswiderstandes, als lufthaltige Strukturen in Farben und Lacken, oder in Fasern, zur Erniedrigung des spezifischen Gewichts und zur Wärmedämmung
25 eingesetzt.

Beispiele

Beispiel 1)

30

In 556,7 g iso-Propanol werden 84,7 g einer hochhydrophoben mit Trimethylsiloxygruppen modifizierten pyrogenen Kieselsäure, hergestellt durch Reaktion einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure mit spezifischen Oberfläche nach BET von 300 m²/g
35 und Hexamethyldisilazan (erhältlich unter dem Namen HDK H30RM

bei Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland) und 5,0 g einer mit 3-Aminopropyldimethylsiloxygruppen modifizierten pyrogenen Kieselsäure (erhältlich unter dem Namen HDK H30RA bei Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland) mit einem

- 5 Zahnscheibendissolver Ultra Turrax während 5 Min bei 5000 Umdrehungen pro Minute dispergiert. Anschließend werden 3,6 g eines OH-endständigen Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 80 Pas bei 25°C und 0,04 g Tris(n-Butylamin)methylsilan in 200 g Methylethylketon mit einem Flügelrührer und anschließend
10 150 g iso-Propanol eingemischt. Im Anschluß wird während 20 Min mit einer Perlmühle nachdispergiert.

Die Suspension ist weitgehend klar und weist einen Grindometerwert von 15 µm auf.

- 15 Beispiel 2)

In 556,7 g iso-Propanol werden 84,7 g einer hochhydrophoben mit Trimethylsiloxygruppen modifizierten pyrogenen Kieselsäure, hergestellt durch Reaktion einer hydrophilen pyrogenen

- 20 Kieselsäure mit spezifischen Oberfläche nach BET von 300 m²/g und Hexamethyldisilazan (erhältlich unter dem Namen HDK H30RM bei Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland) und 5,0 g einer mit 3-Aminopropyldimethylsiloxygruppen modifizierten pyrogenen Kieselsäure (erhältlich unter dem Namen HDK H30RA bei Wacker-
25 Chemie GmbH, München, Deutschland) mit einem Zahnscheibendissolver Ultra Turrax während 5 Min bei 5000 Umdrehungen pro Minute dispergiert. Anschließend werden 3,6 g eines thermoplastischen Siliconelastomers mit einem Siloxananteil von größer als 90 Gew.% und einer
30 Schmelzviskosität von 17500 Pas bei 150°C (erhältlich bei Wacker-Chemie GmbH, D, unter dem Namen Geniomer 140) in 200 g Methylethylketon mit einem Flügelrührer und anschließend 150 g iso-Propanol eingemischt. Im Anschluß wird während 20 Min mit einer Perlmühle nachdispergiert.

Die Suspension ist weitgehend klar und weist einen Grindometerwert von 15 µm auf.

Beispiel 3)

5

In 556,7 g iso-Propanol werden 84,7 g einer hochhydrophoben mit Trimethylsiloxygruppen modifizierten pyrogenen Kieselsäure, hergestellt durch Reaktion einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure mit spezifischen Oberfläche nach BET von 300 m²/g und Hexamethyldisilazan (erhältlich unter dem Namen HDK H30RM bei Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland) und 5,0 g einer mit 3-Aminopropyldimethylsiloxygruppen modifizierten pyrogenen Kieselsäure (erhältlich unter dem Namen HDK H30RA bei Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland) mit einem
10 Zahnscheibendissolver Ultra Turrax während 5 Min bei 5000 Umdrehungen pro Minute dispergiert. Anschließend werden 3,6 g eines Aminopropyl-funktionellen Siliconharzes erhältlich bei Wacker-Chemie GmbH, D unter dem Namen Silres HP2000) in 200 g Methylethylketon mit einem Flügelrührer und anschließend 150 g
15 iso-Propanol eingemischt. Im Anschluß wird während 20 Min mit einer Perlmühle nachdispergiert.

Die Suspension ist weitgehend klar und weist einen Grindometerwert von 5 µm auf.

25 Beispiel 4)

In 556,7 g iso-Propanol werden 84,7 g einer hochhydrophoben mit Trimethylsiloxygruppen modifizierten pyrogenen Kieselsäure, hergestellt durch Reaktion einer hydrophilen pyrogenen
30 Kieselsäure mit spezifischen Oberfläche nach BET von 300 m²/g und Hexamethyldisilazan (erhältlich unter dem Namen HDK H30RM bei Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland) und 5,0 g einer mit 3-Aminopropyldimethylsiloxygruppen modifizierten pyrogenen
Kieselsäure (erhältlich unter dem Namen HDK H30RA bei Wacker-
35 Chemie GmbH, München, Deutschland) mit einem

Zahnscheibendissolver Ultra Turrax während 5 Min bei 5000 Umdrehungen pro Minute dispergiert. Anschließend werden 3,6 g eines Aminopropyl-funktionellen Siliconöls mit einer Viskosität von 4000 mPas bei 25°C (erhältlich bei Wacker-Chemie GmbH, D unter dem Namen BELSIL ADM 1100) in 200 g Methylethylketon mit einem Flügelrührer und anschließend 150 g iso-Propanol eingemischt. Im Anschluß wird während 20 Min mit einer Perlmühle nachdispergiert.

Die Suspension ist weitgehend klar und weist einen Grindometerwert von 5 µm auf.

Beispiel 5)

In 550 g iso-Propanol werden 85 g einer hochhydrophoben mit Trimethylsiloxygruppen und Vinyl dimethylsiloxygruppen (Vinyl:Methyl = 0,1) modifizierten pyrogenen Kieselsäure, hergestellt durch Reaktion einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure mit spezifischen Oberfläche nach BET von 300 m²/g und Hexamethyldisilazan und Divinyldimethylsilazan, mit einem Zahnscheibendissolver Ultra Turrax während 5 Min bei 5000 Umdrehungen pro Minute dispergiert. Anschließend werden 40 g eines Si-H funktionellen Siloxans mit einer mittleren Kettenlänge von 100 Si-Atomen und einem Silicium-gebundenen Wasserstoffgehalt von 0,5 Gew% und 1,6 g Ethinylcyclohexanol in 200 g Methylethylketon mit einem Flügelrührer und anschließend 150 g iso-Propanol eingemischt. Im Anschluß wird während 20 Min mit einer Perlmühle nachdispergiert.

Die Suspension ist weitgehend klar und weist einen Grindometerwert von 5 µm auf.

30

Nach einem Tag Lagerung wird 1,6 g eines Platin-haltigen Katalysators zugemischt (erhältlich bei Wacker-Chemie GmbH, D unter dem Namen Katalysator OL), und dann mit einem Rakel auf Glas appliziert.

35

Beispiel 6)

Die Suspensionen aus den Beispielen 1 bis 5 werden auf eine Glasplatte aufgerakelt, und anschließend während 24 Stunden abgetrocknet, bei 25°C und ca. 50% relativer Luftfeuchtigkeit. Nach 24 Stunden Lagerung wird das Aussehen, die mechanische Festigkeit, die Dicke der Beschichtung, die Hydrophobie und der Luftgehalt der Beschichtung bewertet.

10 Tabelle 1

| Suspension aufgerakelt auf Glas | Aussehen | mechanische Festigkeit | Dicke | Hydrophobie | Luftgehalt der Beschichtung |
|---------------------------------|----------|--------------------------------|-----------|-------------------------|--------------------------------|
| Beispiel 1 | matt | Stabil gegen Reiben mit Finger | Ca. 20 µm | Wassertropfen perlen ab | Porös und silbrig unter Wasser |
| Beispiel 2 | matt | Stabil gegen Reiben mit Finger | Ca. 20 µm | Wassertropfen perlen ab | Porös und silbrig unter Wasser |
| Beispiel 3 | matt | Stabil gegen Reiben mit Finger | Ca. 20 µm | Wassertropfen perlen ab | Porös und silbrig unter Wasser |
| Beispiel 4 | matt | Stabil gegen Reiben mit Finger | Ca. 20 µm | Wassertropfen perlen ab | Porös und silbrig unter Wasser |
| Beispiel 5 | matt | Stabil gegen Reiben mit Finger | Ca. 20 µm | Wassertropfen perlen ab | Porös und silbrig unter Wasser |

Patentansprüche

1. Suspensionen enthaltend
 - feinteilige Partikel in Mengen von 0,01 - 50 Gew.%
 - 5 - Flüssigkeit
 - Kolloid-skaliger Klebstoff

2. Suspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die feinteiligen Partikel, reaktive Oberflächengruppen aufweisen.
- 10 3. Suspension nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die feinteiligen Partikel hydrophobe Partikel sind.

4. Suspension nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kolloid-skalige Klebstoff ein reaktives Monomer
- 15 enthält.

5. Suspension nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kolloid-skalige Klebstoff reaktives Oligomer oder
- 20 Polymer enthält.

6. Suspension nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kolloid-skalige Klebstoff ein Vernetzungssystem
- 25 enthält.

7. Suspension nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kolloid-skalige Klebstoff ein filmbildendes Polymere
- 30 enthält.

8. Suspension, dadurch gekennzeichnet, dass sie beliebige Mischungen von Suspensionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 enthält.

9. Poröser Formkörper oder poröse Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass sie zumindest auf einer Suspension nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 -8 aufbaut.

5 10. Katalysatorträger, dadurch gekennzeichnet, dass er einen porösen Formkörper nach Anspruch 9 aufweist.

11. Adsorbens für Wirkstoffe, Schadstoffe, Geruchstoffe und Gerüche, dadurch gekennzeichnet, dass es einen porösen
10 Formkörper nach Anspruch 9 aufweist.

12. Druckmedium, dadurch gekennzeichnet, dass es eine poröse Beschichtung nach Anspruch 9 aufweist.

15 13. Beschichtung von Flächen in Kontakt mit Meerwasser oder Binnengewässer, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine poröse Beschichtung nach Anspruch 9 aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/013918

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K9/06

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)
C08K C08L C09J C01B

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, PAJ, 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 | DE 26 26 942 A1 (GENERAL ELECTRIC CO) 30 December 1976 (1976-12-30) claim 1 | 1-3,7,8 |
| X | DE 26 41 699 A1 (WACKER-CHEMIE GMBH; WACKER-CHEMIE GMBH, 8000 MUENCHEN) 23 March 1978 (1978-03-23) claim 1 example | 1-9 |
| X | EP 0 381 376 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD) 8 August 1990 (1990-08-08) claim 1 example 1 | 1-9 |
| | ----- -/-- | |

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 | *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 |
| *E* earlier document but published on or after the international filing date | *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 |
| *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) | *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. |
| *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | *Z* document member of the same patent family |
| *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

| | |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search 21 April 2006 | Date of mailing of the international search report 03/05/2006 |
|--|--|

| | |
|---|---------------------------------------|
| 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 Schlicke, B |
|---|---------------------------------------|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/013918

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP 0 924 342 A (ECC INTERNATIONAL LIMITED) 23 June 1999 (1999-06-23) claim 1 example 1 paragraph [0018] ----- | 1-3,5, 7-9 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 199113 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1991-092586 XP002377804 & RO 99 500 A (INST POLITEH IASI) 30 August 1990 (1990-08-30) abstract ----- | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2005/013918

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|----|------------------|-------------------------|------------------|
| DE 2626942 | A1 | 30-12-1976 | BE 848110 A1 | 01-03-1977 |
| | | | CA 1066163 A1 | 13-11-1979 |
| | | | FR 2315972 A1 | 28-01-1977 |
| | | | GB 1549884 A | 08-08-1979 |
| | | | JP 1316363 C | 15-05-1986 |
| | | | JP 52002887 A | 10-01-1977 |
| | | | JP 60035163 B | 13-08-1985 |
| | | | US 4005044 A | 25-01-1977 |
| DE 2641699 | A1 | 23-03-1978 | CA 1087336 A1 | 07-10-1980 |
| | | | FR 2364951 A1 | 14-04-1978 |
| | | | GB 1564252 A | 02-04-1980 |
| | | | JP 962460 C | 20-07-1979 |
| | | | JP 53042243 A | 17-04-1978 |
| | | | JP 53044504 B | 29-11-1978 |
| | | | US 4184880 A | 22-01-1980 |
| EP 0381376 | A | 08-08-1990 | DE 69003121 D1 | 14-10-1993 |
| | | | DE 69003121 T2 | 03-02-1994 |
| | | | JP 1895667 C | 26-12-1994 |
| | | | JP 2196859 A | 03-08-1990 |
| | | | JP 6023311 B | 30-03-1994 |
| | | | US 5045574 A | 03-09-1991 |
| EP 0924342 | A | 23-06-1999 | CA 2256818 A1 | 19-06-1999 |
| | | | JP 11335588 A | 07-12-1999 |
| RO 99500 | A | | NONE | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/013918

| | | |
|--|--|--|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08K9/06 | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE | | |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08K C08L C09J C01B | | |
| 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, PAJ, WPI Data | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | DE 26 26 942 A1 (GENERAL ELECTRIC CO) 30. Dezember 1976 (1976-12-30) Anspruch 1 | 1-3,7,8 |
| X | DE 26 41 699 A1 (WACKER-CHEMIE GMBH; WACKER-CHEMIE GMBH, 8000 MUENCHEN) 23. März 1978 (1978-03-23) Anspruch 1 Beispiel | 1-9 |
| X | EP 0 381 376 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD) 8. August 1990 (1990-08-08) Anspruch 1 Beispiel 1 | 1-9 |
| | ----- -/- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 21. April 2006 | | 03/05/2006 |
| 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 Schlicke, B |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/013918

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 0 924 342 A (ECC INTERNATIONAL LIMITED) 23. Juni 1999 (1999-06-23) Anspruch 1 Beispiel 1 Absatz [0018] | 1-3,5, 7-9 |
| X | ----- DATABASE WPI Section Ch, Week 199113 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1991-092586 XP002377804 & RO 99 500 A (INST POLITEH IASI) 30. August 1990 (1990-08-30) Zusammenfassung ----- | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/013918

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|----|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 2626942 | A1 | 30-12-1976 | BE 848110 A1 | 01-03-1977 |
| | | | CA 1066163 A1 | 13-11-1979 |
| | | | FR 2315972 A1 | 28-01-1977 |
| | | | GB 1549884 A | 08-08-1979 |
| | | | JP 1316363 C | 15-05-1986 |
| | | | JP 52002887 A | 10-01-1977 |
| | | | JP 60035163 B | 13-08-1985 |
| | | | US 4005044 A | 25-01-1977 |
| DE 2641699 | A1 | 23-03-1978 | CA 1087336 A1 | 07-10-1980 |
| | | | FR 2364951 A1 | 14-04-1978 |
| | | | GB 1564252 A | 02-04-1980 |
| | | | JP 962460 C | 20-07-1979 |
| | | | JP 53042243 A | 17-04-1978 |
| | | | JP 53044504 B | 29-11-1978 |
| | | | US 4184880 A | 22-01-1980 |
| EP 0381376 | A | 08-08-1990 | DE 69003121 D1 | 14-10-1993 |
| | | | DE 69003121 T2 | 03-02-1994 |
| | | | JP 1895667 C | 26-12-1994 |
| | | | JP 2196859 A | 03-08-1990 |
| | | | JP 6023311 B | 30-03-1994 |
| | | | US 5045574 A | 03-09-1991 |
| EP 0924342 | A | 23-06-1999 | CA 2256818 A1 | 19-06-1999 |
| | | | JP 11335588 A | 07-12-1999 |
| RO 99500 | A | | KEINE | |