(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
1. Mai 2014 (01.05.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/063960 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 9/28 (2006.01) *B01D 71/70* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/071523

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Oktober 2013 (15.10.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 219 544.0
25. Oktober 2012 (25.10.2012) DE

(71) Anmelder: **WACKER CHEMIE AG** [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: **HALBACH, Tobias**; Oefelestrasse 1b, 81543 München (DE). **CREMER, Jens**; Gerhard-Domagk-Str. 6, 67071 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwälte: **FRITZ, Helmut** et al.; 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2014/063960 A1

(54) Title: POROUS MEMBRANES MADE OF CROSSLINKED SILICONE COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung : PORÖSE MEMBRANEN AUS VERNETZTEN SILICONZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing thin porous membranes made from a silicone compound S, said method having a first step in which a solution or a suspension of a silicone composition SZ is formed in a mixture of a solvent L1 and a solvent L2; a second step in which the solution or the suspension is brought into a mold; a third step in which the solvent L1 is removed from the solution or the suspension until the solubility of the silicone composition SZ in the mixture of the solvent L1 and the solvent L2 is undershot, and a silicone composition SZ-rich phase A and a silicone composition SZ-low phase B are formed, the pattern formation thus being carried out by means of the phase A; and a fourth step in which the solvent L2 and solvent L1 residue are removed, and the silicone composition SZ undergoes a crosslinking process, wherein the silicone compound S is formed. The invention also relates to membranes which are made of the silicone compound S and which can be produced according to the method and to the use thereof for separating mixtures, in wound dressings, for coating housings and construction materials, or as a water-repellent and breathable layer in textiles or as packaging materials.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dünner poröser Membranen aus Siliconverbindung S, bei dem in einem ersten Schritt eine Lösung oder Suspension aus Siliconzusammensetzung SZ in einem Gemisch aus Lösungsmittel L1 und Lösungsmittel L2 gebildet wird, in einem zweiten Schritt die Lösung oder Suspension in eine Form gebracht wird, in einem dritten Schritt Lösungsmittel L1 aus der Lösung oder Suspension entfernt wird bis die Löslichkeit der Siliconzusammensetzung SZ im Gemisch aus Lösungsmittel L1 und Lösungsmittel L2 unterschritten wird, wobei sich eine an Siliconzusammensetzung SZ reiche Phase A und eine an Siliconzusammensetzung SZ arme Phase B ausbildet und damit die Strukturbildung durch die Phase A erfolgt und in einem vierten Schritt das Lösungsmittel L2 und Reste des Lösungsmittels L1 entfernt werden und Siliconzusammensetzung SZ einer Vernetzung unterworfen wird, wobei Siliconverbindung S gebildet wird; die nach dem Verfahren herstellbaren Membranen aus Siliconverbindung S und deren Verwendung zur Trennung von Gemischen, in Wundpflastern, zur Beschichtung von Gehäusen, Baustoffen oder als wasserabweisende und atmungsaktive Schicht in Textilien oder als Verpackungsmaterialien.

Poröse Membranen aus vernetzten Siliconzusammensetzungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung poröser Siliconmembranen, sowie die damit erhältlichen Membranen und deren Verwendung.

Membranen sind dünne poröse Formkörper und finden Anwendung zur Trennung von Gemischen. Eine weitere Anwendung ergibt sich im Textilbereich, z.B. als atmungsaktive und wasserabweisende Membran. Ein Vorteil von Membran-Trennverfahren ist, dass sie auch bei niedrigen Temperaturen, wie beispielsweise bei Raumtemperatur, durchgeführt werden können und somit im Vergleich zu thermischen Trennverfahren, wie Destillation, energetisch weniger aufwändig sind.
Ein bekannter Prozess für die Verarbeitung von Celluloseacetat oder Polyvinylidenfluorid zu dünnen porösen Membranen ist die Phaseninversion durch Verdampfen. Ein Fällmedium oder eine zusätzliche Aufschäumreaktion wird dabei nicht benötigt. Im einfachsten Fall wird eine ternäre Mischung aus einem Polymer, einem leicht flüchtigen Lösungsmittel und einem zweiten schwerer flüchtigen Lösungsmittel hergestellt. Nach der Nassfilmbildung verdampft das flüchtige Lösungsmittel, was dazu führt, dass das Polymer in dem zweiten Lösungsmittel ausfällt und eine poröse Struktur ausbildet. Die Poren sind mit dem zweiten Lösungsmittel gefüllt. Das zweite Lösungsmittel wird danach aus der Membran entfernt, z.B. durch Auswaschen oder Abdampfen, und man erhält letztlich eine poröse Membran. Beispielsweise ist in EP363364 die Herstellung von porösen PVDF-Membranen aufbauend auf diesem Herstellungsprozess beschrieben.
Die Verwendung dieses Prozesses für Silicone ist dem Fachmann nicht geläufig, da normalerweise, falls sich tatsächlich Poren beim Verdampfen ausbilden, diese aufgrund der noch vorhandenen

Fließfähigkeit des Silicons in sich zusammensacken und damit die Membran seine Porosität verliert.
Die Herstellung poröser Silicon-Membranen nach dem Loeb-Sourirajan-Verfahren ist bekannt. So wird z.B. in JP59225703 die Herstellung einer porösen Silicon-Membran aus einem Silicon-Carbonat-Copolymer gelehrt. Durch dieses Verfahren wird ausschließlich eine anisotrope Porengröße entlang der Filmschichtdicke erhalten. Daneben benötigt man dabei auch immer ein separates Fällungsbad.

DE102010001482 lehrt die Herstellung von isotropen Silicon-Membranen mittels einer verdampfungsinduzierten Phasenseparation. Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch die Tatsache, dass für diesen Prozess thermoplastische Siliconelastomere notwendig sind, wodurch die so zugänglichen Membranen deutlich weniger temperaturstabil sind als vergleichbare dünne Siliconkautschukfolien. Des Weiteren weisen thermoplastische Siliconelastomere einen unerwünschten sogenannten „kalten Fluss" auf, wodurch die porösen Membranen unter Dauerbelastung ihre Membranstruktur ändern.

Es bestand daher die Aufgabe einen Prozess zu entwickeln, mit dem sich dünne poröse Siliconmembranen auf eine technisch sehr einfache Weise herstellen lassen, der allerdings die Nachteile der bisher bekannten Herstellungsprozesse und Membranen nicht mehr aufweist und der es weiterhin ermöglicht thermoplastische Siliconelastomere einzusetzen, sowie einfach und wirtschaftlich durchzuführen ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dünner poröser Membranen aus Siliconverbindung S, bei dem

in einem ersten Schritt eine Lösung oder Suspension aus Siliconzusammensetzung SZ in einem Gemisch aus Lösungsmittel L1 und Lösungsmittel L2 gebildet wird,
in einem zweiten Schritt die Lösung oder Suspension in eine Form gebracht wird,
in einem dritten Schritt Lösungsmittel L1 aus der Lösung oder Suspension entfernt wird bis die Löslichkeit der Siliconzusammensetzung SZ im Gemisch aus Lösungsmittel L1 und Lösungsmittel L2 unterschritten wird, wobei sich eine an Siliconzusammensetzung SZ reiche Phase A und eine an Siliconzusammensetzung SZ arme Phase B ausbildet und damit die Strukturbildung durch die Phase A erfolgt und
in einem vierten Schritt das Lösungsmittel L2 und Reste des Lösungsmittels L1 entfernt werden und Siliconzusammensetzung SZ einer Vernetzung unterworfen wird, wobei Siliconverbindung S gebildet wird.

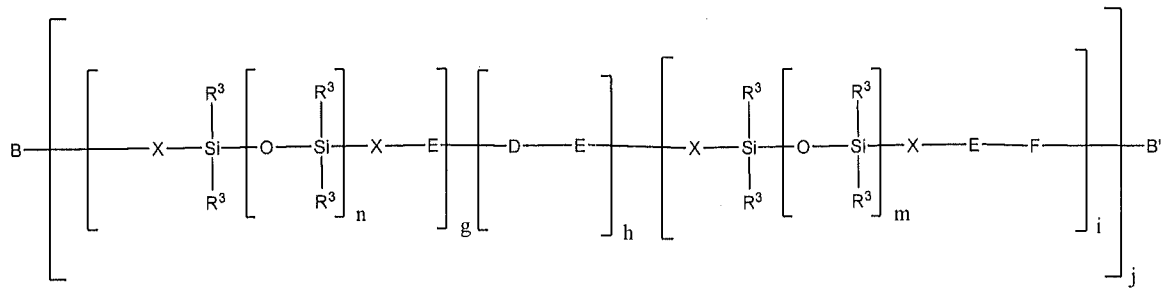
Überraschender Weise wurde gefunden, dass sich so auf einfache Weise dünne und vernetzte poröse Silicon-Membranen herstellen lassen, welche thermisch stabil sind und keinen „kalten Fluss" mehr aufweisen.

Vorzugsweise geliert die Siliconzusammensetzung SZ bzw. fällt aus im dritten Schritt und dabei wird die dünne poröse Membran aus der Phase A erhalten. Die Poren werden durch die Phase B gebildet.

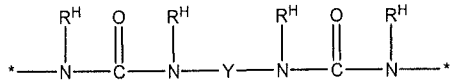
Die Siliconzusammensetzung SZ enthält vorzugsweise
thermoplastisches Siliconelastomer S1,
Alkenylgruppen-haltige Siliconverbindung S2,
Vernetzer V
und gegebenenfalls Katalysator K.

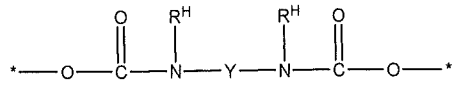
Als thermoplastisches Siliconelastomer S1 werden vorzugsweise Copolymere verwendet, wobei alle literaturbekannten Silicon-Copolymere als Siliconverbindungen S einsetzbar sind. Beispiele für derartige Silicon-Copolymere umfassen die Gruppen der Silicon-Carbonat-, Silicon-Imid-, Silicon-Imidazol-, Silicon-Urethan-, Silicon-Amid-, Silicon-Polysulfon-, Silicon-Polyethersulfon-, Silicon-Polyharnstoff- sowie Silicon-Polyoxalyldiamin-Copolymere.
Die Siliconelastomere S1 sind nur über Wasserstoffbrücken physikalisch vernetzt.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan/Polyamid oder Polyoxalyldiamin-Copolymeren der allgemeinen Formel (I)

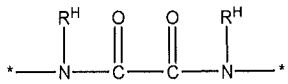


wobei das Strukturelement **E** ausgewählt wird aus den allgemeinen Formeln (Ia - f)

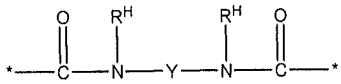
(Ia) 



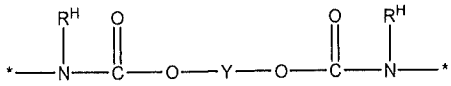
(Ib)



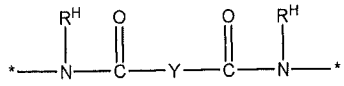
(IVc)



(Id)

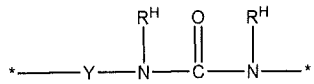


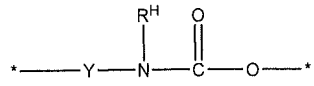
(Ie)

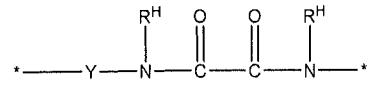


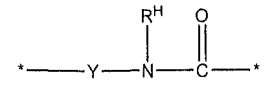
(If),

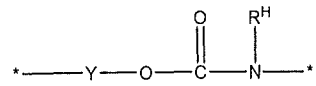
wobei das Strukturelement **F** ausgewählt wird aus den allgemeinen Formeln (IIa -f)

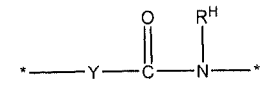
(IIa) 

(IIb) 

(IIc) 

(IId) 

(IIe) 

(IIf), 

wobei

R^3 substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste bedeuten, die durch Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochen sein können,

R^H Wasserstoff, oder die Bedeutung von R^3 hat,

X einen Alkylen-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methyleneinheiten durch Gruppen -O- ersetzt sein können, oder einen Arylenrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,

Y einen zweiwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

D einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C_1-C_6-Alkyl- oder C_1-C_6-Alkylester substituierten Alkylenrest mit 1 bis 700 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methyleneinheiten durch Gruppen -O-, -COO-, -OCO-, oder -

OCOO-, ersetzt sein können, oder Arylenrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,

B, B' eine reaktive oder nicht reaktive Endgruppe, welche kovalent an das Polymer gebunden ist,

m eine ganze Zahl von 1 bis 4000,

n eine ganze Zahl von 1 bis 4000,

g eine ganze Zahl von mindestens 1,

h eine ganze Zahl von 0 bis 40,

i eine ganze Zahl von 0 bis 30 und

j eine ganze Zahl größer 0 bedeuten.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^3 um einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit Halogenatomen, Aminogruppen, Ethergruppen, Estergruppen, Epoxygruppen, Mercaptogruppen, Cyanogruppen oder (Poly)-glykolresten substituiert sind, wobei letztere aus Oxyethylen-und/oder Oxypropyleneinheiten aufgebaut sind, besonders bevorzugt um Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

Es kann sich bei Rest R^3 aber auch um zweiwertige Reste handeln, die z.B. zwei Silylgruppen miteinander verbinden.

Beispiele für Reste R^3 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.-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; Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der

Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α- und der β-Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R^3 sind Methoxyethyl-, Ethoxyethyl- und der Ethoxyethoxyethylrest oder Chlorpropyl- und Trifluorpropylrest.

Beispiele für zweiwertige Reste R^3 sind der Ethylenrest, Polyisobutylendiylreste und propandiylterminierte Polypropylenglykolreste.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R^H um Wasserstoff oder die für R^3 vorstehend angegebenen Reste.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest **Y** um gegebenenfalls mit Halogenatome, wie Fluor oder Chlor, substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 13 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um einen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 13 Kohlenstoffatomen, insbesondere den 1,6-Hexamethylenrest, den 1,4-Cyclohexylenrest, den Methylen-bis-(4-cyclohexylen)rest, den 3-Methylen-3,5,5-trimethylcyclohexylenrest, den Phenylen- und den Naphthylenrest, den m-Tetramethylxylylenrest sowie den Methylen-bis-(4-phenylen)-Rest.

Beispiele für zweiwertige Kohlenwasserstoffreste **Y** sind Alkylenreste, wie der Methylen-, Ethylen-, n-Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, tert.-Butylen-, n-Pentylen-, iso-Pentylen-, neo-Pentylen-, tert.-Pentylenrest, Hexylenreste, wie der n-Hexylenrest, Heptylenreste, wie der n-Heptylenrest, Octylenreste, wie der n-Octylenrest und iso-Octylenreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylenrest,

Nonylenreste, wie der n-Nonylenrest, Decylenreste, wie der n-Decylenrest, Dodecylenreste, wie der n-Dodecylenrest; Cycloalkylenreste, wie Cyclopentylen , Cyclohexylen-, Cycloheptylenreste, und Methylcyclohexylenreste, wie der Methylen-bis-(4-cyclohexylen)- und der 3-Methylen-3,5,5-trimethylcyclohexylenrest; Arylenreste, wie der Phenylen- und der Naphthylenrest; Alkarylenreste, wie o-, m-, p-Tolylenreste, Xylylenreste, wie der m-Tetramethylxylylenrest, und Ethylphenylenreste; Aralkylenreste, wie der Benzylenrest, der α- und der β-Phenylethylenrest sowie der Methylen-bis-(4-phenylen)-Rest.

Vorzugsweise handelt es sich bei Rest **X** um Alkylenreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die durch Sauerstoffatome unterbrochen sein können, besonders bevorzugt um Alkylenreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, die durch Sauerstoffatome unterbrochen sein können, insbesondere bevorzugt um n-Propylen-, Isobutylen-, 2-Oxabutylen- und Methylenreste.

Beispiele für Reste **X** sind die für Rest **Y** angegebenen Beispiele sowie gegebenenfalls substituierte Alkylenreste, in denen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoffatome durchbrochen sein kann, wie z.B. 2-Oxabutylenrest.

Bei Rest **B** handelt es sich dabei bevorzugt um ein Wasserstoffatom, einen Rest OCN-Y-NH-CO-, einen Rest H_2N-Y-NH-CO-, einen Rest $R^3{}_3Si$-$(O\text{-}SiR^3{}_2)_n$- oder einen Rest $R^3{}_3Si$-$(O\text{-}SiR^3{}_2)_n$ -X-E-.

Bei Rest **B'** handelt es sich bevorzugt um die für **B** angegeben Reste.

Bei Rest **D** handelt es sich bevorzugt um zweiwertige Polyetherreste und Alkylenreste, besonders bevorzugt um zweiwertige

Polypropylenglykolreste sowie Alkylenreste mit mindestens 2 und höchstens 20 Kohlenstoffatomen, wie den Ethylen-, den 2-Methylpentylen und den Butylenrest, insbesondere handelt es sich um Polypropylenglykolreste mit 2 bis 600 Kohlenstoffatomen sowie den Ethylen- und den 2-Methylpentylenrest.

n bedeutet vorzugsweise eine Zahl von mindestens 3, insbesondere mindestens 10 und vorzugsweise höchstens 800, insbesondere höchstens 400.

m bedeutet vorzugsweise die für **n** angegebenen Bereiche.

Vorzugsweise bedeutet **g** eine Zahl von höchstens 100, besonders bevorzugt von 10 bis 60.

Vorzugsweise bedeutet **h** eine Zahl von höchstens 10, besonders bevorzugt von 0 oder 1, insbesondere 0.

j bedeutet vorzugsweise eine Zahl von höchstens 400, besonders bevorzugt 1 bis 100, insbesondere 1 bis 20.

Vorzugsweise bedeutet **i** eine Zahl von höchstens 10, besonders bevorzugt von 0 oder 1, insbesondere 0.

Die Alkenlgruppen-haltige Siliconverbindung S2 besitzt vorzugsweise eine Zusammensetzung der durchschnittlichen allgemeinen Formel (III)

$$R^1_aR^2_bSiO_{(4-a-b)/2} \qquad (III),$$

in der

R^1 einen einwertigen, gegebenenfalls halogen- oder cyanosubstituierten, gegebenenfalls über eine organische

zweiwertige Gruppe an Silicium gebundenen C_1-C_{10}-Kohlenwasserstoffrest, der aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen enthält,

R^2 einen einwertigen, gegebenenfalls halogen- oder cyanosubstituierten, über SiC-gebundenen C_1-C_{10}-Kohlenwasserstoffrest, der frei ist von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen

a eine solche nichtnegative Zahl, dass mindestens zwei Reste R^1 in jedem Molekül vorhanden sind, und

b eine nicht negative Zahl, so dass **(a+b)** im Bereich von 0,01 bis 2,5 liegt, bedeuten.

Die Alkenylgruppen R^1 sind einer Anlagerungsreaktion mit einem SiH-funktionellen Vernetzer V zugänglich. Üblicherweise werden Alkenylgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Vinyl, Allyl, Methallyl, 1-Propenyl, 5-Hexenyl, Ethinyl, Butadienyl, Hexadienyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, vorzugsweise Vinyl und Allyl, verwendet.

Organische zweiwertige Gruppen, über die die Alkenylgruppen R^1 an Silicium der Polymerkette gebunden sein können, bestehen beispielsweise aus Oxyalkyleneinheiten, wie solche der allgemeinen Formel (IV)

$$-(O)_c[(CH_2)_dO]_e- \qquad (IV),$$

in der

c die Werte 0 oder 1, insbesondere 0,

d Werte von 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 und

e Werte von 1 bis 20, insbesondere von 1 bis 5 bedeuten.

Die Oxyalkyleneinheiten der allgemeinen Formel (IV) sind links an ein Siliciumatom gebunden.

Die Reste R^1 können in jeder Position der Polymerkette, insbesondere an den endständigen Siliciumatomen, gebunden sein.

Beispiele für unsubstituierte Reste R^2 sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-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; Alkenylreste, wie der Vinyl-, Allyl-, n-5-Hexenyl-, 4-Vinylcyclohexyl- und der 3-Norbornenylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, 4-Ethylcyclohexyl-, Cycloheptylreste, Norbornylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Biphenylyl-, Naphthylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der alpha- und der ß-Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste als Reste R^2 sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie der Chlormethyl-, 3-Chlorpropyl-, 3-Brompropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl und 5,5,5,4,4,3,3-Heptafluorpentylrest sowie der Chlorphenyl-, Dichlorphenyl- und Trifluortolylrest.

R^2 weist vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Insbesondere bevorzugt sind Methyl und Phenyl.

Siliconverbindung S2 kann auch eine Mischung verschiedener Alkenylgruppen enthaltender Polyorganosiloxane sein, die sich beispielsweise im Alkenylgruppengehalt, der Art der Alkenylgruppe oder strukturell unterscheiden.

Die Struktur der Siliconverbindung S2 kann linear, cyclisch oder auch verzweigt sein. Der Gehalt an zu verzweigten Polyorganosiloxanen führenden tri- und/oder tetrafunktionellen Einheiten ist typischerweise sehr gering, vorzugsweise höchstens 20 Mol-%, insbesondere höchstens 0,1 Mol-%.

Siliconverbindung S2 kann ein Siliconharz sein. Dabei liegt **(a+b)** bevorzugt im Bereich von 2,1 bis 2,5, insbesondere von 2,2 bis 2,4.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei Siliconverbindung S2 um Organopolysiloxanharze S2, die zu mindestens 90 mol-% aus $R^4{}_3SiO_{1/2}$ (M)- und $SiO_{4/2}$ (Q)-Einheiten bestehen, wobei R^4 die Bedeutungen von R^1 oder R^2 aufweist, wobei mindestens zwei, insbesondere mindestens drei der Reste R^4 pro Molekül R^1 bedeuten. Diese Harze werden auch als MQ-Harze bezeichnet. Das molare Verhältnis von M- zu Q-Einheiten liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 2,0, besonders bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 1,0. Diese Siliconharze können außerdem bis zu 10 Gew.-% freie Hydroxy- oder Alkoxygruppen enthalten.

Vorzugsweise haben diese Organopolysiloxanharze S2 bei 25°C eine Viskosität größer 1000 mPas oder sind Feststoffe. Das mit Gelpermeationschromatografie bestimmte gewichtsmittlere Molekulargewicht (bezogen auf einen Polystyrolstandard) dieser Harze beträgt bevorzugt mindestens 200, besonders bevorzugt mindestens 1000 g/mol und bevorzugt höchstens 200 000, besonders bevorzugt höchstens 20 000 g/mol.

Siliconverbindung S2 kann eine an der Oberfläche mit Alkenylgruppen R^1 belegte Kieselsäure sein. Dabei liegt **(a+b)** bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 0,3 insbesondere von 0,05 bis 0,2. Die Kieselsäure ist vorzugsweise gefällte Kieselsäure,

insbesondere pyrogene Kieselsäure. Die Kieselsäure weist bevorzugt eine mittlere Primärteilchen-Partikelgröße kleiner als 100 nm, insbesondere eine mittlere Primärteilchen-Partikelgröße von 5 bis 50 nm auf, wobei diese Primärteilchen meist nicht isoliert in der Kieselsäure existieren, sondern Bestandteile größerer Aggregate (Definition nach DIN 53206) sind, die einen Durchmessern von 100 bis 1000 nm aufweisen.

Ferner weist die Kieselsäure eine spezifischen Oberfläche von 10 bis 400 m^2/g (gemessen nach der BET Methode nach DIN 66131 und 66132) auf, wobei die Kieselsäure eine fraktale Dimension der Masse D_m von kleiner oder gleich als 2,8, bevorzugt gleich oder kleiner 2,7, besonders bevorzugt von 2,4 bis 2,6, und eine Dichte an Oberflächen-Silanolgruppen SiOH von kleiner als 1,5 SiOH/nm^2, bevorzugt von kleiner als 0,5 SiOH/nm^2, besonders bevorzugt von kleiner als 0,25 SiOH/nm^2 aufweist.

Die Kieselsäure weist vorzugsweise einen insbesondere durch die Belegung der Oberfläche mit Alkenylgruppen R^1 verursachten Kohlenstoffgehalt von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 5 Gew.-% auf.

Besonders bevorzugt als Siliconverbindung S2 sind Vinylgruppen enthaltende Polydimethylsiloxane, deren Moleküle der allgemeinen Formel (V)

$$(ViMe_2SiO_{1/2})_2(ViMeSiO)_p(Me_2SiO)_q \qquad (V),$$

entsprechen, wobei die nichtnegativen ganzen Zahlen **p** und **q** folgende Relationen erfüllen: $p \geq 0$, $50 < (p+q) < 20000$, vorzugsweise $100 < (p+q) < 1000$, und $0 < (p+1)/(p+q) < 0,2$. Insbesondere ist $p = 0$.

Die Viskosität der Siliconverbindung S2 der allgemeinen Formel (V) beträgt bei 25°C vorzugsweise 0,5 bis 500 Pa·s, insbesondere 1 bis 100 Pa·s, ganz besonders bevorzugt 1 bis 50 Pa·s.

Siliconzusammensetzung SZ enthält vorzugsweise 0,5-40 Gew.-%, besonders bevorzugt 2-30 Gew.-%, insbesondere 5-20 Gew.-% Alkenlgruppen-haltige Siliconverbindung S2.

Als Vernetzer V können mindestens zwei SiH-Funktionen pro Molekül enthaltende Organosiliciumverbindungen eingesetzt werden. Die SiH-Organosiliciumverbindung besitzt vorzugsweise eine Zusammensetzung der durchschnittlichen allgemeinen Formel (VI)

$$H_fR^5_gSiO_{(4-f-g)/2} \qquad (VI),$$

in der

R^5 einen einwertigen, gegebenenfalls halogen- oder cyanosubstituierten, über SiC-gebundenen C_1-C_{18}-Kohlenwasserstoffrest, der frei ist von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen und

f und **g** nichtnegative ganze Zahlen sind,

mit der Maßgabe, dass $0,5<(f+g)<3,0$ und $0<f<2$, und dass mindestens zwei siliciumgebundene Wasserstoffatome pro Molekül vorhanden sind.

Beispiele für R^5 sind die für R^2 angegebenen Reste. R^5 weist vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Insbesondere bevorzugt sind Methyl und Phenyl.

Bevorzugt ist die Verwendung einer drei oder mehr SiH-Bindungen pro Molekül enthaltenden SiH-Organosiliciumverbindung. Bei Verwendung einer nur zwei SiH-Bindungen pro Molekül aufweisenden SiH-Organosiliciumverbindung empfiehlt sich die Verwendung einer Alkenylgruppen-haltigen Siliconverbindung S2, das über mindestens drei Alkenylgruppen pro Molekül verfügt.

Der Wasserstoffgehalt der SiH-Organosiliciumverbindung, welcher sich ausschließlich auf die direkt an Siliciumatome gebundenen Wasserstoffatome bezieht, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,002 bis 1,7 Gew.-% Wasserstoff, vorzugsweise von 0,1 bis 1,7 Gew.-% Wasserstoff.

Die SiH-Organosiliciumverbindung enthält vorzugsweise mindestens drei und höchstens 600 Siliciumatome pro Molekül. Bevorzugt ist die Verwendung von SiH-Organosiliciumverbindung, die 4 bis 200 Siliciumatome pro Molekül enthält.

Die Struktur der SiH-Organosiliciumverbindung kann linear, verzweigt, cyclisch oder netzwerkartig sein.

Besonders bevorzugte SiH-Organosiliciumverbindung sind lineare Polyorganosiloxane der allgemeinen Formel (VII)

$$(HR^6{}_2SiO_{1/2})_s(R^6{}_3SiO_{1/2})_t(HR^6SiO_{2/2})_u(R^6{}_2SiO_{2/2})_v \qquad (VII),$$

wobei

R^6 die Bedeutungen von R^5 hat und

die nichtnegativen ganzen Zahlen **s**, **t**, **u** und **v** folgende Relationen erfüllen: $(s+t)=2$, $(s+u)>2$, $5<(u+v)<200$ und $1<u/(u+v)<0,1$.

Die SiH-funktionelle SiH-Organosiliciumverbindung ist vorzugsweise in einer solchen Menge in der Siliconzusammensetzung SZ enthalten, dass das Molverhältnis von SiH-Gruppen zu Alkenylgruppen bei 0,5 bis 5, insbesondere bei 1,0 bis 3,0 liegt.

Als Vernetzer V können auch Photoinitiatoren und Photosensibilisatoren eingesetzt werden.
Geeignete Photoinitiatoren und Photosensibilisatoren sind jeweils gegebenenfalls substituierte Acetophenone, Propiophenone, Benzophenone, Anthrachinone, Benzile, Carbazole, Xanthone Thioxanthone, Fluorene, Fluorenone, Benzoine, Naphthalinsulfonsäuren, Benzaldehyde und Zimtsäuren, sowie Mischungen aus Photoinitiatoren oder Photosensibilisatoren.

Beispiele hierfür sind Fluorenon, Fluoren, Carbazol; Anisoin; Acetophenon; substituierte Acetophenone, wie 3-Methylacetophenon, 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 2,2-Diethoxyacetophenon,4-Methylacetophenon, 3-Bromacetophenon, 3‘-Hydroxyacetophenon, 4‘-Hydroxyacetophenon, 4-Allylacetophenon, 4‘-Ethoxyacetophenon, 4‘-Phenoxyacetophenon, p-Diacetylbenzol, p-tert,-Butyltrichloracetophenon; Propiophenon; substituierte Propiophenone, wie 1-[4-(Methylthio)phenyl]-2-morpholin-propanon, 2-Hydroxy-2-methylpropiophenon -;, Benzophenon; substituierte Benzophenone, wie Michlers Keton, 3-Methoxybenzophenon, 3-Hydroxybenzophenon, 4-Hydroxybenzophenon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 4,4'-Dimethylaminobenzophenon, 4-Dimethylaminobenzophenon, 2,5-Dimethylbenzophenon, 3,4-Dimethylbenzophenon, 2-Methylbenzophenon, 3-Methylbenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 4-Chlorbenzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, 4-Chlor-4'-benzylbenzophenon, 3,3‘,4,4‘-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid; 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholinobutyrophenon; Campherchinon; 2-

Chlorothioxanthen-9-on; Dibenzosuberenon; Benzil; substituierte Benzile, wie 4,4'-Dimethylbenzil; Phenathren; substituierte Phenanthrene, wie Phenanthrenquinon; Xanthon; substituierte Xanthone, wie 3-Chlorxanthon, 3,9-Dichlorxanthon, 3-Chlor-8-nonylxanthon; Thioxanthon; substituierte Thioxanthone, wie Isopropenylthioxanthon, Thioxanthen-9-on; Anthrachinon; substituierte Anthrachinone, wie Chloranthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, Anthrachinon-1,5-disulfonsäuredinatriumsalz, Anthrachinon-2-sulfonsäurenatriumsalz; Benzoin; substituierte Benzoine, wie Benzoinmethylether, Benzoinethylether, Benzoinisobutylether; 2-Naphthalinsulfonylchlorid; Methylphenylglyoxylat;
Benzaldehyd; Zimtsäure; (Cumen)cyclopentadienyleisen(II) Hexafluorophosphat; Ferrocen.Ein Beispiel für einen käuflichen Photoinitiator ist Irgacure® 184 von BASF SE.

Als Vernetzer V können auch Peroxide, insbesondere organische Peroxide eingesetzt werden. Beispiele für organische Peroxide sind Peroxyketal, z.B. 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 2,2-Bis(tert.-butylperoxy)butan; Acylperoxide, wie z. B. Acetylperoxid, Isobutylperoxid, Benzoylperoxid, Di(4-methyl-benzoyl)peroxid, Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid; Dialkylperoxide, wie z. B. Di-tert-butylperoxid, Tert-butyl-cumylperoxid, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan; und Perester, wie z.B. Tert.-butylperoxyisopropyl-carbonat.

Werden SiH-Organosiliciumverbindung eingesetzt, so ist die Anwesenheit eines Hydrosilylierungskatalysators notwendig. Als Hydrosilylierungskatalysatoren können alle bekannten Katalysatoren eingesetzt werden, welche die bei der Vernetzung von additionsvernetzenden Siliconzusammensetzungen ablaufenden Hydrosilylierungsreaktionen katalysieren.

Als Hydrosilylierungskatalysatoren werden insbesondere Metalle und deren Verbindungen aus der Gruppe Platin, Rhodium, Palladium, Ruthenium und Iridium eingesetzt.

Vorzugsweise werden Platin und Platinverbindungen verwendet. Besonders bevorzugt werden solche Platinverbindungen, die in Polyorganosiloxanen löslich sind. Als lösliche Platinverbindungen können beispielsweise die Platin-Olefin-Komplexe der Formeln $(PtCl_2 \cdot Olefin)_2$ und $H(PtCl_3 \cdot Olefin)$ verwendet werden, wobei bevorzugt Alkene mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Ethylen, Propylen, Isomere des Butens und Octens, oder Cycloalkene mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen, wie Cyclopenten, Cyclohexen und Cyclohepten, eingesetzt werden. Weitere lösliche Platin-Katalysatoren sind der Platin-Cyclopropan-Komplex der Formel $(PtCl_2C_3H_6)_2$, die Umsetzungsprodukte von Hexachloroplatinsäure mit Alkoholen, Ethern und Aldehyden bzw. Mischungen derselben oder das Umsetzungsprodukt von Hexachloroplatinsäure mit Methylvinylcyclotetrasiloxan in Gegenwart von Natriumbicarbonat in ethanolischer Lösung. Besonders bevorzugt sind Komplexe des Platins mit Vinylsiloxanen, wie sym-Divinyltetramethyldisiloxan.

Der Hydrosilylierungskatalysator kann in jeder beliebigen Form eingesetzt werden, beispielsweise auch in Form von Hydrosilylierungskatalysator enthaltenden Mikrokapseln, oder Polyorganosiloxanpartikeln.

Der Gehalt an Hydrosilylierungskatalysatoren wird vorzugsweise so gewählt, dass die Siliconzusammensetzung SZ einen Pt-Gehalt von 0,1 bis 200 Gew.-ppm, insbesondere von 0,5 bis 100 Gew.-ppm besitzt.

Bei Anwesenheit von Hydrosilylierungskatalysatoren ist die Verwendung von Inhibitoren bevorzugt. Beispiele gebräuchlicher Inhibitoren sind acetylenische Alkohole, wie 1-Ethinyl-1-cyclohexanol, 2-Methyl-3-butin-2-ol und 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, 3-Methyl-1-dodecin-3-ol, Polymethylvinylcyclosiloxane, wie beispielsweise 1,3,5,7-Tetravinyltetramethyltetracyclosiloxan, niedermolekulare Siliconoele enthaltend $(CH_3)(CHR=CH)SiO_{2/2}$-Gruppen und gegebenenfalls $R_2(CHR=CH)SiO_{1/2}$-Endgruppen, wie beispielsweise Divinyltetramethyldisiloxan, Tetravinyldimethyldisiloxan, Trialkylcyanurate, Alkylmaleate, wie beispielsweise Diallylmaleate, Dimethylmaleat und Diethylmaleat, Alkylfumarate, wie beispielsweise Diallylfumarat und Diethylfumarat, organische Hydroperoxide, wie beispielsweise Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid und Pinanhydroperoxid, organische Peroxide, organische Sulfoxide, organische Amine, Diamine und Amide, Phosphane und Phosphite, Nitrile, Triazole, Diaziridine und Oxime. Die Wirkung dieser Inhibitoren hängt von ihrer chemischen Struktur ab, so dass der geeignete Inhibitor und der Gehalt in der Siliconzusammensetzung SZ individuell bestimmt werden muss. Der Gehalt an Inhibitoren in der Siliconzusammensetzung S2 beträgt vorzugsweise 0 bis 50 000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 20 bis 2000 Gew.-ppm, insbesondere 100 bis 1000 Gew.-ppm.

Bei Verwendung von Photoinitiatoren oder Peroxiden als Vernetzer V ist kein Katalysator und Inhibitor notwendig.

Werden zur Vernetzung Photoinitiatoren und/oder Photosensibilisatoren verwendet, so werden diese in Mengen von 0,1-10 Gew.-%, bevorzugt 0,5-5 Gew.-% und besonders bevorzugt 1-4 Gew.-% bezogen auf das Siliconelastomer S eingesetzt.

Werden zur Vernetzung Peroxide verwendet, so werden diese in Mengen von 0,1-10 Gew.-%, bevorzugt 0,5-5 Gew.-% und besonders bevorzugt 1-4 Gew.-% bezogen auf das Siliconelastomer S eingesetzt.

Die Siliconzusammensetzung SZ kann mindestens einen Füllstoff F enthalten. Nicht verstärkende Füllstoffe F mit einer BET-Oberfläche von bis zu 50 m^2/g, sind beispielsweise Quarz, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Zeolithe, Metalloxidpulver, wie Aluminium-, Titan-, Eisen-, oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Bornitrid, Glas- und Kunststoffpulver. Eine Auflistung weiterer Füllstoffe in Partikelform findet sich in EP 1940940. Verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m^2/g, insbesondere 100 bis 400 m^2/g sind beispielsweise pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Aluminiumhydroxid, Ruß, wie Furnace- und Acetylenruß und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-Oberfläche.
Die genannten Füllstoffe F können hydrophobiert sein, beispielsweise durch die Behandlung mit Organosilanen, Organosilazanen bzw. -siloxanen oder durch Verätherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen. Es kann eine Art von Füllstoff F, es kann auch ein Gemisch von mindestens zwei Füllstoffen F eingesetzt werden.

Vorzugsweise enthalten die Siliconzusammensetzungen SZ mindestens 3 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, insbesondere mindestens 10 Gew.-% und höchstens 40 Gew.-% Füllstoffanteil F.

Die Siliconzusammensetzung SZ können wahlweise als weiteren Bestandteil Z mögliche Zusätze zu einem Anteil von 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,0001 bis 40 Gew.-%, enthalten. Diese Zusätze können beispielsweise harzartige Polyorganosiloxane, die von der Alkenylgruppen-haltigen Siliconverbindung S2 und SiH-Organosiliciumverbindung verschieden sind, Haftvermittler, Pigmente, Farbstoffe, Weichmacher, organische Polymere, Hitzestabilisatoren und Inhibitoren sein. Hierzu zählen Zusätze, wie Farbstoffe und Pigmente. Des Weiteren können als Bestandteil thixotropierende Bestandteile, wie hochdisperse Kieselsäure oder andere handelsübliche Thixotropieadditive enthalten sein.

Das Lösungsmittel L1 ist leichter entfernbar aus der im ersten Schritt hergestellten Lösung oder Suspension aus Siliconzusammensetzung SZ als das Lösungsmittel L2. Die Entfernbarkeit bezieht sich insbesondere auf leichteres Verdampfen oder Extrahieren.

Der Begriff Lösungsmittel L1 umfasst alle organischen und anorganischen Verbindungen, welche Siliconzusammensetzung SZ bei den meisten Temperaturen auflösen. Dieser Begriff umfasst bevorzugt alle Verbindungen, welche bei ansonsten gleichen Bedingungen, wie z.B. Druck und Temperatur, die Siliconzusammensetzung SZ zu einem höheren Anteil lösen können wie das Lösungsmittel L2.

D.h. die maximal erreichbare Konzentration der Siliconzusammensetzung SZ im Lösungsmittel L1 ist bevorzugt höher als die maximal erreichbare Konzentration der Siliconzusammensetzung SZ im Lösungsmittel L2.

Die maximal erreichbare Konzentration der Siliconzusammensetzung SZ ist dabei bevorzugt um den Faktor 2, besonders bevorzugt um den Faktor 5, ganz besonders um den Faktor 10 und insbesondere um den Faktor 100 im Lösungsmittel L1 höher als im Lösungsmittel L2. Die maximal erreichbare Konzentration der Siliconzusammensetzung SZ bezieht sich vorzugsweise auf 20°C und 1bar.

Der Begriff Lösungsmittel L1 umfasst dabei zusätzlich auch höhermolekulare Verbindungen, wie z.B. flüssige Polymere.

Je nach Lösungsmittel L1 und Siliconzusammensetzung SZ können auch erhöhte Drücke zur Löslichkeit beitragen.

Bevorzugt sind Lösungsmittel L1, in denen sich die siliconhaltigen Polymere bei 20°C und 1 bar zu mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 15 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 20 Gew.-% lösen.

Je nach Lösungsmittel und Polymer können auch erhöhte Drücke zur geringen Löslichkeit beitragen.

Der Begriff Lösungsmittel L2 umfasst dabei zusätzlich auch höhermolekulare Verbindungen, wie z.B. flüssige Polymere.

Bevorzugt sind Lösungsmittel L2, in denen sich die Siliconzusammensetzung SZ bei 20°C und 1 bar zu höchstens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zu höchstens 10 Gew.-% und insbesondere zu höchstens 1 Gew.-% löst.

Das Lösungsmittel L1 und das Lösungsmittel L2 können jeweils aus einem oder mehreren Bestandteilen bestehen.

Vorzugsweise weist das Lösungsmittel L1 bzw. alle Bestandteile des Lösungsmittels L1 bei 20°C und 1 bar einen höheren Dampfdruck auf als das Lösungsmittel L2 bzw. alle Bestandteile des Lösungsmittels L2.

Vorzugsweise liegt der Siedepunkt des Lösungsmittels L1 bzw. aller Bestandteile des Lösungsmittels L1 bei 1 bar mindestens 30°, besonders bevorzugt mindestens 40°, insbesondere mindestens 50° tiefer als der Siedepunkt des Lösungsmittel L2 bzw. aller Bestandteile des Lösungsmittels L2.

Wenn im ersten Schritt eine Suspension der Siliconzusammensetzung SZ in einem Gemisch aus Lösungsmittel L1 und Lösungsmittel L2 entsteht, deutet dies auf eine beginnende Phasenseparation hin, welche durch Rühren teilweise unterbunden werden kann.

Der Übergang der Lösung oder Suspension zum Siliconformkörper kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. Falls z.B. eine homogene Lösung von Siliconzusammensetzung SZ vorliegt, kann im dritten Schritt bei der Phasenseparation zuerst eine Suspension gebildet werden, aus welcher dann ein erster Gelkörper entsteht, der sich durch die weitere Entfernung des Lösungsmittels L1 bzw. Lösungmittels L2 zu einer stabilen Membran aus Siliconzusammensetzung SZ umwandeln lässt.

Falls bereits im ersten Schritt eine Suspension vorliegt, kann im dritten Schritt bei der Phasenseparation die Gelstruktur aus der Suspension der Siliconzusammensetzung SZ entstehen. Dies ist in den meisten Fällen schneller als beim Start mit homogenen Lösungen von Siliconzusammensetzung SZ.

Vorzugsweise sind nach dem dritten Schritt höchstens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-%, insbesondere höchstens 10 Gew.-% des im ersten Schritt eingesetzten Lösungsmittels L1 in den Phasen A und B vorhanden.

Das Lösungsmittel L1 kann im dritten Schritt durch alle technisch bekannten Möglichkeiten aus der Gießlösung entfernt werden. Bevorzugt ist die Entfernung des Lösungsmittels L1 durch Verdampfen oder Extrahieren.
Beispiele für bevorzugte technische Prozesse sind Verdampfen durch Konvektion, erzwungene Konvektion, Erhitzen oder verdampfen in feuchter Atmosphäre bzw. Extrahieren durch Lösungsmittelaustausch oder Auswaschen mit einem flüchtigen Lösungsmittel.

Die Methode muss dabei immer so gewählt werden, dass eine Herstellung der Membran in einem akzeptablen Zeitraum erfolgt, allerdings die Struktur auch ausgebildet werden kann.

Die Geschwindigkeit der Verdampfung wird vorzugsweise so gewählt, dass die flüssig-flüssig-Phasenseparation nicht unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen auftritt, da sonst keine porösen Strukturen entstehen.

Das Lösungsmittel L2 muss nicht immer inert sein. Gegebenenfalls ist Siliconzusammensetzung SZ in dem Lösungsmittel L2 quellbar. Bevorzugt sind Lösungsmittel L2, welche eine Adsorption für Siliconzusammensetzung SZ von bevorzugt nicht weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht weniger als 50 Gew.-% besitzen.

Die passende Wahl des Lösungsmittels L2 ist wichtig, da dieses entscheidet, ob die Struktur nach der Phasenseparation erhalten bleibt oder nicht.

Das Lösungsmittel L2 kann im vierten Schritt auf alle dem Fachmann geläufigen Methoden Arten aus der Membran entfernt werden. Beispiele sind Extrahieren, Verdampfen, ein sukzessiver Lösungsmittelaustausch oder einfaches Auswaschen des Lösungsmittels L2.

Die Lösung oder Suspension von Siliconzusammensetzung SZ kann auf vielerlei Wegen hergestellt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Siliconzusammensetzung SZ in dem Lösungsmittel L1 gelöst und das Lösungsmittel L2 hinzugegeben. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Siliconzusammensetzung SZ in einem Lösungsmittelgemisch aus L1 und L2 gelöst.

Die Löslichkeiten der Siliconzusammensetzung SZ in Lösungsmittel L1 sind dem Fachmann geläufig, bzw. falls keine Angaben gefunden werden, durch Löslichkeitsuntersuchungen leicht zu bestimmen.
Das dazu passende Lösungsmittel L2 kann in wenigen Versuchen schnell herausgefunden werden, z.B. in einfachen Trübungstitrationen. Dazu wird einer Lösung von Siliconzusammensetzung SZ solange ein zweites Lösungsmittel hinzugegeben, bis ein Ausfallen der Siliconzusammensetzung SZ beobachtet wird.

Das sich die Löslichkeiten von Siliconzusammensetzung SZ stark unterscheiden, können Lösungsmittel L1 für eine bestimmte Siliconzusammensetzung SZ gleichzeitig Lösungsmittel L2 für eine andere Siliconzusammensetzung SZ sein.

Bevorzugte organische Lösungsmittel L1 bzw. Lösungsmittel L2 sind Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Anhydride, Ester, N-haltige Lösungsmittel und S-haltige Lösungsmittel. Beispiele für gängige Kohlenwasserstoffe sind Pentan, Hexan, Dimetyhlbutan, Heptan, Hex-1-en, Hexa-1,5-dien, Cyclohexan, Terpentin, Benzol, Isopropylbenzol, Xylol, Toluol, Waschbenzin, Naphthalin, sowie Terahydronaphthalin. Beispiele für gängige halogenierte Kohlenwasserstoffe sind Fluoroform, Perfluorheptan, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlorethen, Trichlorethen, Pentylchlorid, Bromoform, 1,2-Dibromethan, Methyleniodid, Fluorbenzol, Chlorbenzol sowie 1,2-Dichlorbenzol. Beispiele für gängige Ether sind Diethylether, Butylethylether, Anisol, Diphenylether, Ethylenoxid, Tetrahydrofuran, Furan, Triethylenglykol sowie 1,4-Dioxan. Beispiele für gängige Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Octanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Ethylenglykol, Ethylenglycolmonomethylether, Propylenglycol, Butylglycol, Glycerol, Glycerin, Phenol sowie m-Kresol. Beispiele für gängige Aldehyde sind Acetaldehyd und Butyralaldehyd. Beispiele für gängige Ketone sind Aceton, Diisobutylketon, Butan-2-on, Cyclohexanon sowie Acetophenon. Gängige Beispiele für Säuren sind Ameisensäure und Essigsäure. Gängige Beispiel für Anhydride sind Essigsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid. Gängige Beispiele von Estern sind Essigsäuremetyhlester, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Essigsäurephenylester, Glyceroltriacetat, Oxalsäurediethylester, Dioctylsebacat, Benzoesäuremethylester, Phthalsäuredibutylester, DBE® (DuPont de nemours) sowie Phosphorsäuretrikresylester. Gängige Beispiele von stickstoffhaltigen Lösungsmittel sind Nitromethan, Nitrobenzol,

Butyronitril, Acetonitril, Benzonitril, Malononitril, Hexylamin, Aminoethanol, N,N-Diethylaminoethanol, Anilin, Pyridin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylformamid, N-Methylpiperazin sowie 3-Hydroxypropionitril. Gängige Beispiele für schwefelhaltige Lösungsmittel sind Schwefelkohlenstoff, Methanthiol, Dimethylsulfon, Dimethylsulfoxid sowie Thiophen. Gängige Beispiele für anorganische Lösungsmittel sind Wasser, Ammoniak, Hydrazin, Schwefeldioxid, Siliciumtetrachlorid und Titantetrachlorid.

Als höhermolekulare Lösungsmittel L1 bzw. Lösungsmittel L2 können alle nicht reaktiven Polymere eingesetzt werden. Bevorzugt werden bei der Verarbeitungstemperatur flüssige, in technischen Mengen verfügbare nicht reaktive Polymere eingesetzt.

Beispiele für derartige Lösungsmittel L1 bzw. Lösungsmittel L2 umfassen u.a. Polydimethylsiloxane mit nicht reaktiven Endgruppen, beispielsweise Trimethylsilyendgruppen tragende lineare Silicone, Phenylsiloxane, cyclische Siloxane, wie z.B. Cyclohexadimethylsiloxan oder Cyclodecadimethylsiloxan. Weitere Beispiele derartiger Lösungsmittel L1 bzw. Lösungsmittel L2 umfassen Polypropylenoxide, Polyethylenoxide, Polyamide, Polyvinylacetate, Polyisobutene, Polyacrylate, Polybutadiene, Polyisoprene und Copolymere der aufgelisteten Stoffgruppen.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel L1 sind für die thermoplastischen Siliconelastomere S1 in der Siliconzusammensetzung SZ Alkohole, z.B. Isopropanol oder Ether, insbesondere THF.
Besonders bevorzugte Lösungsmittel L1 sind für die Siliconverbindung S2 in der Siliconzusammensetzung SZ z.B. Toluol, Xylol, Benzine (Sdp. höher 80 °C), Pentan oder Hexan.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel L2 sind für Siliconzusammensetzung SZ z.B. Toluol, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Triethylenglykol, DBE®, Glycerin oder NMP.

Die Siliconzusammensetzung SZ kann ebenfalls in ternären Lösungsmittelgemischen gelöst werden. Ein gängiges Beispiel für ein tertiäres Lösungsmittelgemisch kann z.B. eine Mischung aus einem Lösungsmittel L1 und zwei Lösungsmitteln L2 sein. Ein Beispiel für eine ternäre Lösungsmittel-Mischung besteht Isopropanol (Lösungsmittel L1), N-Methylpiperazin (Lösungsmittel L2) und Dimethylformamid (Lösungsmittel L2). Die Siliconzusammensetzung SZ kann ebenfalls in Lösungsmittelgemischen aus mehr als einem Lösungsmittel L1 und mehr als zwei Lösungsmitteln L2 gelöst werden.

Die Mengenverhältnisse zwischen Lösungsmittel L1 und Lösungsmittel L2 können in einem weiten Bereich variieren. Vorzugsweise werden im ersten Schritt auf 100 Gewichtsteile Lösungsmittel L1 mindestens 2, insbesondere mindestens 10 Gewichtsteile Lösungsmittel L2 und höchstens 5000, insbesondere höchstens 1000 Gewichtsteile Lösungsmittel L2 eingesetzt.

Bevorzugt enthält die im ersten Schritt hergestellte Lösung oder Suspension bis zu 95 Gew.-%, weiterhin bevorzugt bis zu 80 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 60 Gew.-% an Lösungsmittel L1 und Lösungsmittel L2.

Bevorzugt enthält die im ersten Schritt hergestellte Lösung oder Suspension mindestens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, insbesondere mindestens 15 Gew.-% und höchstens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 40 Gew.-%, insbesondere höchstens 25 Gew.-% an Siliconzusammensetzung SZ.

Vorzugsweise wird die Lösung oder Suspension von Siliconzusammensetzung SZ im zweiten Schritt bei Temperaturen von mindestens 0°C, besonders bevorzugt mindestens 10°C, insbesondere mindestens 20°C und höchstens 60°C, besonders bevorzugt höchstens 50°C in eine Form gebracht.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden der Lösung oder Suspension im ersten und/oder zweiten Schritt weitere Additive hinzugegeben. Typische Additive sind anorganische Salze und Polymere. Gängige anorganische Salze sind LiF, NaF, KF, LiCl, NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$ und $CdCl_2$. Weitere typische Additive sind geeignete Emulgatoren, die in die Lösung oder Suspension eingearbeitet werden wie beispielsweise Polydimethylsiloxane mit Polyetheroxy-, wie Ethylenoxy- oder Propylenoxy-, Alkoxy- und Ammoniumgruppen.

Die zugegebenen Additive können nach der Herstellung in der Membran verbleiben oder nach dem dritten, vierten oder fünften Schritt extrahiert bzw. mit anderen Lösungsmitteln ausgewaschen werden.

Dabei können auch Gemische von unterschiedlichen Additiven in die Lösung oder Suspension mit eingearbeitet werden. Die Konzentration der Additive in der Polymerlösung beträgt vorzugsweise mindestens 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,1 Gew.-%, insbesondere mindestens 1 Gew.-% und höchstens 15 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 10 Gew.-%. So wird in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in die Lösung oder Suspension 1 bis 3 Gew.-% LiCl und 2 bis 5 Gew.-% NaCl gegeben. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform werden 0,5 bis 10 Gew.-% Siliconoligomere, die durch Polyetherketten seiten- und/oder

endständig modifiziert sind, als Additive in die Lösung oder Suspension gegeben.
Die Lösungen oder Suspensionen können zudem die in Formulierungen üblichen Additive und Zusätze enthalten. Zu nennen wären hier u.a. Verlaufshilfsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Haftvermittler, Lichtschutzmittel wie UV-Absorber und/oder Radikalfänger, Thixotropiermittel sowie weitere Fest- und Füllstoffe. Zur Erzeugung der jeweils gewünschten Eigenschaftsprofile der Membranen sind derartige Zusätze bevorzugt.

Bevorzugte geometrische Ausführungsformen der herstellbaren dünnen porösen Membranen sind Folien, Schläuche, Fasern, Hohlfasern, Matten, wobei die geometrische Form an keinerlei feste Formen gebunden ist, sondern weites gehend von den verwendeten Substraten abhängt.

Zur Herstellung der Membranen werden die Lösungen oder Suspensionen der Siliconzusammensetzung SZ im zweiten Schritt vorzugsweise auf ein Substrat aufgebracht. Die auf Substrate aufgebrachten Lösungen oder Suspensionen werden dabei bevorzugt zu Folien weiterverarbeitet.

Die Substrate enthalten vorzugsweise ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe umfassend Metalle, Metalloxide, Polymere oder Glas. Die Substrate sind dabei grundsätzlich an keine geometrische Form gebunden. Bevorzugt ist dabei allerdings der Einsatz von Substraten in Form von Platten, Folien, textile Flächensubstrate, gewobenen oder vorzugweise nichtgewobenen Netzen oder besonders bevorzugt in Form von nichtgewobenen Vliesen eingesetzt werden.

Substrate auf Basis von Polymeren enthalten beispielsweise Polyamide, Polyimide, Polyetherimide, Polycarbonate, Polybenzimidazole, Polyethersulfone, Polyester, Polysulfone, Polytetrafluorethylene, Polyurethane, Polyvinylchloride, Celluloseacetate, Polyvinylidenfluoride, Polyetherglykole, Polyethylenterephthalat (PET), Polyaryletherketone, Polyacrylnitril, Polymethylmethacrylate, Polyphenylenoxide, Polycarbonate, Polyethylene oder Polypropylene. Bevorzugt sind hierbei Polymere mit einer Glasübergangstemperatur Tg von mindestens 80°C. Substrate auf Basis von Glas enthalten beispielsweise Quarzglas, Bleiglas, Floatglas oder Kalk-Natron-Glas.

Bevorzugte Netz- oder Vlies-Substrate enthalten Glas-, Carbon-, Aramid-, Polyamid-, Polyester-, Polyethylene-, Polypropylene-, Polyethylene/Polypropylene-Copolymer- oder Polyethylenterephthalat-Fasern.

Die Schichtdicke der Substrate beträgt vorzugsweise $\geq$ 1 µm, besonders bevorzugt $\geq$ 50 µm, ganz besonders bevorzugt $\geq$ 100 µm und vorzugsweise $\leq$ 2 mm, besonders bevorzugt $\leq$ 600 µm, ganz besonders bevorzugt $\leq$ 400 µm. Am meisten bevorzugte Bereiche für die Schichtdicke der Substrate sind die aus den vorgenannten Werten formulierbaren Bereiche.

Die Dicke der porösen Membranen aus Siliconverbindung S wird vornehmlich durch die Menge an Lösung oder Suspension bestimmt. Da bei dem erfindungsgemäßen Prozess bevorzugt ein Verdampfungs- oder Extraktionsschritt stattfindet, sind dünnere Membranen bevorzugt.

Alle technisch bekannten Formen des Auftrages der Lösung oder Suspension der Siliconzusammensetzung SZ auf Substrate können für die Herstellung der porösen Membranen eingesetzt werden. Das Auftragen der Lösung oder Suspension auf das Substrat erfolgt dabei bevorzugt mittels eines Rakels, durch Meniskusbeschichtung, Gießen, Sprühen, Tauchen, Siebdruck, Tiefdruck, Transferbeschichtung, Gravurbeschichtung oder Spin-on-Disk. Die so aufgetragenen Lösungen oder Suspensionen haben Filmdicken von vorzugsweise $\geq$ 10 µm, besonders bevorzugt $\geq$ 100 µm, insbesondere $\geq$ 200 µm und vorzugsweise $\leq$ 10.000 µm, besonders bevorzugt $\leq$ 5.000 µm, insbesondere $\leq$ 1000 µm hergestellt. Am meisten bevorzugte Bereiche für die Filmdicken sind die aus den vorgenannten Werten formulierbaren Bereiche.

Vorzugsweise werden aus den in Form gebrachten Lösungen oder Suspensionen im dritten Schritt das Lösungsmittel L1 und vorzugsweise danach im vierten Schritt das Lösungsmittel L2 und Reste von Lösungsmittel L1 durch Verdampfen entfernt. Das Verdampfen erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von mindestens 10°C, besonders bevorzugt mindestens 20°C und höchstens 100°C, besonders bevorzugt höchstens 70°C. Das Verdampfen kann bei beliebigen Drücken durchgeführt werden, wie z.B. bei Unterdruck, bei Überdruck oder bei Normaldruck. Das Verdampfen kann ebenfalls unter definierten feuchte-Bedingungen stattfinden. Je nach Temperatur sind relative Feuchten im Bereich von 0,5 bis 99 % besonders bevorzugt. Wie bereits erwähnt, kann der Verdampfungsschritt auch unter definierten Lösungsmittelatmosphären, z.B. H_2O-Dampf, Alkohol-Dampf, erfolgen. Der Sättigungsgehalt der Atmosphäre kann dabei in einem weiten Bereich variiert werden, z.B. zwischen 0 % (trockene Atmosphäre) bis 100 % (vollständige Sättigung bei der Prozesstemperatur). Damit lässt sich die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels L1 bzw. die

Aufnahme eines Lösungsmittels L1 bzw. Lösungsmittels L2 aus der Atmosphäre, in einem weiten Bereich variieren.
Die bevorzugte Dauer des Verdampfens kann für das jeweilige System in wenigen Versuchen ermittelt werden. Bevorzugt beträgt das Verdampfen mindestens 0,1 Sekunden bis mehrere Stunden.
Die Angabe einer genauen Verdampfungszeit kann nicht erfolgen, da die Bestimmung für jedes System und für jede Lösung oder Suspension individuell erfolgen muss.
Sowohl die Verdampfungszeit als auch die Verdampfungsbedingungen beeinflussen die porösen Strukturen im Hinblick auf Porenart, Porengröße und Gesamtporosität.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird in dem vierten Schritt das Lösungsmittel L2 und Reste von Lösungsmittel L1 durch Extraktion entfernt.
Die Extraktion erfolgt dabei vorzugsweise mit einem weiteren Lösungsmittel, welche die sich ausgebildete poröse Struktur nicht zerstört, aber gut mischbar mit dem Lösungsmittel L2 ist.
Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Wasser als Extraktionsmittel. Die Extraktion findet bevorzugt bei Temperaturen zwischen 20 °C und 100 °C statt. Die bevorzugte Dauer der Extraktion kann für das jeweilige System in wenigen Versuchen ermittelt werden. Bevorzugt beträgt die Dauer der Extraktion mindestens 1 Sekunde bis mehrere Stunden. Dabei kann der Vorgang auch mehrmals wiederholt werden.

Im vierten Schritt werden a) das Lösungsmittel L2 und Reste des Lösungsmittels L1 entfernt und b) Siliconzusammensetzung SZ einer Vernetzung unterworfen. Die zeitliche Reihenfolge ist dabei beliebig, beide Teilschritte a) und b) können nacheinander oder gleichzeitig durchgeführt werden.
Vorzugsweise erfolgt zuerst a) die Entfernung von Lösungsmittel

L2 und Resten des Lösungsmittels L1 und danach b) die Vernetzung der Siliconzusammensetzung SZ.
Werden zur Vernetzung der Alkenylgruppen-haltigen Siliconverbindung S2 SiH-Organosiliciumverbindung eingesetzt und Hydrosilylierungskatalysator verwendet, so erfolgt die Vernetzung vorzugsweise thermisch, vorzugsweise bei 30 bis 250°C, bevorzugt bei mindestens 50°C, insbesondere bei mindestens 100°C, bevorzugt bei 120-210°C.

Erfolgt die Vernetzung der Alkenylgruppen-haltigen Siliconverbindung S2 mit Photoinitiatoren, so dauert die Bestrahlung der Siliconzusammensetzung SZ mit Licht bevorzugt mindestens 1 Sekunde, besonders bevorzugt mindestens 5 Sekunden und bevorzugt höchstens 500 Sekunden, besonders bevorzugt höchstens 240 Sekunden.
Die Vernetzung mit Photoinitiatoren kann unter Schutzgas wie z.B. N_2 oder Ar oder unter Luft erfolgen.

Die bestrahlte Siliconzusammensetzung SZ wird nach der Bestrahlung mit Licht vorzugsweise höchstens 1 Stunde, besonders bevorzugt höchstens 10 Minuten, insbesondere höchstens nach 1 Minute erwärmt, um sie auszuhärten. Besonders bevorzugt erfolgt die Vernetzung unter UV-Strahlung, insbesondere bei 254 nm.

Werden zur Vernetzung der Siliconzusammensetzung SZ Peroxide verwendet, so erfolgt die Vernetzung bevorzugt thermisch, vorzugsweise bei 80 bis 300°C, besonders bevorzugt bei 100-200°C. Die Dauer der thermischen Vernetzung beträgt bevorzugt mindestens 1 Minute, besonders bevorzugt mindestens 5 Minuten und bevorzugt höchstens 2 Stunden, besonders bevorzugt höchstens 1 Stunde.

Die Vernetzung mit Peroxiden kann unter Schutzgas wie z. B. N_2 oder Ar oder unter Luft erfolgen.

Bevorzugt ist die Produktion von Membranen aus Siliconverbindung S mit einer gleichmäßigen Porenverteilung entlang des Querschnittes. Besonders bevorzugt ist die Herstellung mikroporöser Formkörper, mit Porengrößen von 0,1 µm bis 20 µm.
Die Siliconmembranen besitzen bevorzugt eine isotrope Porenverteilung.

Falls für die anvisierte Applikation bevorzugt, kann durch die Wahl der Prozessparameter auch eine anisotrope Porenverteilung in den erfindungsgemäßen porösen Siliconmembranen erzielt werden. Dies kann durch einen geeigneten Phaseninversionsprozess, wie das dem Fachmann bekannte Loeb-Sourirajan-Verfahren erfolgen.

Die nach dem Prozess hergestellten Siliconmembranen weisen im Allgemeinen eine poröse Struktur auf. Das freie Volumen beträgt vorzugsweise mindestens 5 Vol.-%, besonders bevorzugt mindestens 20 Vol.-%, insbesondere mindestens 35 Vol.-% und höchstens 90 Vol.-%, besonders bevorzugt höchstens 80 Vol.-%, insbesondere höchstens 75 Vol.-%.

Die so erhaltenen Siliconmembranen können z.B. direkt zur Trennung von Gemischen eingesetzt werden. Alternativ können die Membranen vom Substrat abgenommen werden und dann direkt ohne weiteren Träger verwendet werden oder gegebenenfalls auf andere Substrate, wie Vliese, Gewebe oder Folien aufgebracht werden, vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen und unter Anwendung von Druck, beispielsweise in einer Heißpresse oder in einem

Laminiergerät. Um die Haftung auf den anderen Substraten zu verbessern, können Haftvermittler eingesetzt werden.

In einer weiterhin bevorzugten Form der Erfindung werden die porösen Siliconmembranen durch Extrusion insbesondere nach dem vierten Schritt zu freitragenden Folien oder auf Substrate hergestellt.

Die fertig gestellten Siliconmembranen weisen Schichtdicken von vorzugsweise mindestens 1 µm, besonders bevorzugt mindestens 10 µm, insbesondere mindestens 15 µm und vorzugsweise höchstens 10000 µm, besonders bevorzugt höchstens 2000 µm, insbesondere höchstens 1000 µm, ganz besonders bevorzugt höchstens 500 µm auf.

Die Oberflächen der Siliconmembranen können beschichtet sein. Die Oberflächenbeschichtung bzw. die imprägnierten Oberflächen der Siliconmembranen hat vorzugsweise eine Dicke von mindestens 10 nm, besonders bevorzugt mindestens 100 nm, insbesondere mindestens 500 nm und vorzugsweise höchstens 500 µm, besonders bevorzugt höchstens 50 µm, insbesondere höchstens 10 µm. Für die Beschichtung eignen sich beispielsweise Polymere wie Polyamide, Polyimide, Polyetherimide, Polycarbonate, Polybenzimidazole, Polyethersulfone, Polyester, Polysulfone, Polytetrafluorethylene, Polyurethane, Silicone, Polydimethylsilicone, Polymethylphenylsilicone, Polymethyloctylsilicone, Polymethylalkylsilicone, Polymethylarylsilicone, Polyvinylchloride, Polyetherglykole, Polyethylenterephthalat (PET), Polyaryletherketone, Polyacrylnitril, Polymethylmetaacrylate, Polyphenylenoxide, Polycarbonate, Polyethylene oder Polypropylene. Die Polymere können mit üblichen Methoden auf die Membran aufgebracht werden, beispielsweise mittels Laminieren, Sprühen, Rakeln oder

Kleben. Vorzugsweise wird eine derartige Beschichtung auf Membranen mit Poren von 10 nm bis 10 µm aufgebracht.

Die Membranen eigenen sich als Beschichtung für dreidimensionale Gebilde um deren Oberflächeneigenschaften im Hinblick auf z.B. Schall- oder Wärmedämmung, Stoßdämpfung zu verändern. Die bei der Beschichtung erreichbare Atmungsaktivität kann dabei eine erwünschte zusätzliche Eigenschaft darstellen. Bevorzugt werden Gehäuse, Baustoffe oder Textilien mit den erfindungsgemäßen Membranen beschichtet oder laminiert.

Weiterhin können die porösen Membranen aus Siliconverbindung S auch in Wundpflaster eingesetzt werden. Ebenfalls bevorzugt ist der Einsatz der porösen Siliconmembranen in Verpackungsmaterialien insbesondere bei der Verpackung von Lebensmitteln, die nach der Herstellung noch weitere Reifeprozesse durchlaufen. Die erfindungsgemäßen Membranen lassen sich bevorzugt ebenfalls in Bekleidungsstücken, wie z.B. in Jacken, Handschuhen, Mützen oder Schuhen, oder als Dachbahnen verwenden. Die Membranen sind dabei wasserabweisend und atmungsaktiv.

Die Siliconmembranen eignen sich zum Einsatz für alle gängigen Verfahren zur Trennung von Gemischen, wie Reverse Osmose, Gastrennung, Pervaporation, Nanofiltration, Ultrafiltration oder Mikrofiltration. Mit den Siliconmembranen können fest-fest, gasförmig-gasförmig, fest-gasförmig oder flüssig-gasförmig, insbesondere flüssig-flüssig und flüssig-fest Gemische getrennt werden.

Die Siliconmembranen können zu den gängigen Modulen verbaut werden, wie beispielsweise zu Hohlfasermodulen, spiralgewundenen Wickelmodulen, Platten-Modulen, Cross-Flow-Modulen oder Dead-end-Modulen.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 1,013 bar (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Beschreibung der eingesetzten Ausgangsverbindungen:

MQ-Harz: MQ-Harz 804 (0,7 mmol Vinylgruppen/g)der Wacker Chemie AG (Deutschland).

Vinylpolymer: α,ω-Divinylpolydimethylsiloxan mit einer Molmasse von 9000 g/mol.

Photoinitiator: 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone käuflich erhältlich unter dem Handelsnamen Irgacure® 184 der BASF SE (Deutschland).

Peroxid: Tert-Butylperoxypivalat käuflich erhältlich als 75% Lösung in Alkanen von United Initators (Deutschland).

Si-H-Vernetzer: Copolymer aus Dimethylsiloxan- und Hydridomethylsiloxaneinheiten mit einer Molmasse von 4900 g/mol und einem Si-H-Anteil von 4,9 mmol/g Si-H-Funktionen (Vernetzer V2245 von Wacker Chemie AG).

Pt-Katalysator: KATALYSATOR EP (1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-Divinyldisiloxan-Platinkomplex), käuflich erhältlich bei der Wacker Chemie AG (Deutschland).

Für die Herstellung der Siliconmembranen aus den erhaltenen Polymerlösungen wird ein Rakelziehgerät des Typs Coatmaster® 509 MC-I der Firma Erichson eingesetzt, welches mit einem Kammerrakel mit einer Filmbreite von 11 cm und einer Spalthöhe von 600 µm ausgerüstet ist.

Vergleichsbeispiel: Herstellung einer nicht vernetzten porösen Siliconmembran

Zu einer Lösung, bestehend aus 30,0 g Isopropanol und 6,0 g eines Organopolysiloxan-Polyharnstoff Copolymeres (SLM TPSE 100 von Wacker Chemie AG) werden 9,0 g Triethylenglykol hinzugegeben. Der gesamte Ansatz wird im Anschluss daran 1 h bei Raumtemperatur auf einem Vertikalschüttler gelöst, so dass eine klare, viskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 13 Gew.-% erhalten wird.

Zur Herstellung der Membran wird zunächst als Substrat eine Glasplatte eingesetzt, welche mit Hilfe einer Vakuumsaugplatte fixiert wird. Die Glasplatte wird vor dem Rakelauftrag mit einem in Ethanol getränktem Reinraumtuch abgewischt. Auf diese Weise werden eventuell vorhandene Partikelverunreinigungen entfernt.

Im Anschluss daran wird der Filmziehrahmen mit der Lösung befüllt und mit einer konstanten Filmziehgeschwindigkeit von 10 mm/s über die Glasplatte gezogen.

Danach wird der noch flüssige Nassfilm bei 20 °C an Luft für 4 h getrocknet, wobei sich eine leichte Trübung des Films zeigt. Die so erhaltene Membran, welche noch Triethylenglkol enthält, wird dann anschließend in Wasser für 6 h eingelegt, um das

Triethylenglykol zu entfernen. Danach wird die Membran für 6 h an Luft getrocknet.

Es wird eine ca. 120 µm dicke, undurchsichtige Membran mit einer durchschnittlichen Porengröße von 4 µm erhalten.
Zur Bestimmung der vernetzten Anteile in der erhaltenen Membran wird diese in Isopropanol eingelegt. Nachdem sich diese innerhalb von 1 min. vollständig auflöst, ist nachgewiesen dass diese absolut unvernetzt vorliegt.

Beispiel 1: Herstellung einer vernetzten porösen Siliconmembran durch UV-Bestrahlung

Zu einer Lösung, bestehend aus 30,0 g Tetrahydrofuran und 6,0 g eines Organopolysiloxan-Polyharnstoff Copolymeres (SLM TPSE 100 von Wacker Chemie AG) werden 9,0 g Triethylenglykol, 2,0 g MQ-Harz und 0,16 g Photoinitiator hinzugegeben. Der gesamte Ansatz wird im Anschluss daran 1 h bei Raumtemperatur auf einem Vertikalschüttler gelöst, so dass eine klare, viskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 13 Gew.-% erhalten wird.
Zur Herstellung der Membran wird zunächst als Substrat eine Glasplatte eingesetzt, welche mit Hilfe einer Vakuumsaugplatte fixiert wird. Die Glasplatte wird vor dem Rakelauftrag mit einem in Ethanol getränktem Reinraumtuch abgewischt. Auf diese Weise werden eventuell vorhandene Partikelverunreinigungen entfernt.
Im Anschluss daran wird der Filmziehrahmen mit der Lösung befüllt und mit einer konstanten Filmziehgeschwindigkeit von 10 mm/s über die Glasplatte gezogen.
Danach wird der noch flüssige Nassfilm bei 20 °C an Luft für 4 h getrocknet, wobei sich eine leichte Trübung des Films zeigt.
Die so erhaltene Membran, welche noch Triethylenglkol enthält, wird dann anschließend in Wasser für 6 h eingelegt, um das Triethylenglykol zu entfernen. Danach wird die Membran zunächst

für 6 h an Luft getrocknet und dann für 10 min. mit einer UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 254 nm bestrahlt.

Es wird eine ca. 130 µm dicke, undurchsichtige Membran mit einer durchschnittlichen Porengröße von 3 µm erhalten.
Zur Bestimmung der vernetzten Anteile in der erhaltenen Membran wird diese in Isopropanol eingelegt. Da sich diese innerhalb von 10 min. nur teilweise auflöst, wobei die Masse des nicht aufgelösten Feststoffes 1,8 g betrug, kann nachgewiesen werden, dass die Membran einen Gelanteil von 22,5 Gew.-% besitzt.

Beispiel 2: Herstellung einer vernetzten porösen Siliconmembran durch thermische Peroxidvernetzung

Zu einer Lösung, bestehend aus 30,0 g Tetrahydrofuran und 6,0 g eines Organopolysiloxan-Polyharnstoff Copolymeres (SLM TPSE 100 von Wacker Chemie AG) werden 9,0 g Triethylenglykol, 2,0 g MQ-Harz und 0,24 g Peroxid hinzugegeben. Der gesamte Ansatz wird im Anschluss daran 1 h bei Raumtemperatur auf einem Vertikalschüttler gelöst, so dass eine klare, viskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 13 Gew.-% erhalten wird.
Zur Herstellung der Membran wird zunächst als Substrat eine Glasplatte eingesetzt, welche mit Hilfe einer Vakuumsaugplatte fixiert wird. Die Glasplatte wird vor dem Rakelauftrag mit einem in Ethanol getränktem Reinraumtuch abgewischt. Auf diese Weise werden eventuell vorhandene Partikelverunreinigungen entfernt.
Im Anschluss daran wird der Filmziehrahmen mit der Lösung befüllt und mit einer konstanten Filmziehgeschwindigkeit von 10 mm/s über die Glasplatte gezogen.
Danach wird der noch flüssige Nassfilm bei 20 °C an Luft für 4 h getrocknet, wobei sich eine leichte Trübung des Films zeigt. Die so erhaltene Membran, welche noch Triethylenglkol enthält, wird dann anschließend in Wasser für 6 h eingelegt, um das

Triethylenglykol zu entfernen. Danach wird die Membran zunächst für 6 h an Luft getrocknet und dann für 10 min. bei 100°C vernetzt.

Es wird eine ca. 130 µm dicke, undurchsichtige Membran mit einer durchschnittlichen Porengröße von 3 µm erhalten.
Zur Bestimmung der vernetzten Anteile in der erhaltenen Membran wird diese in Isopropanol eingelegt. Da sich diese innerhalb von 10 min. nur teilweise auflöst, wobei die Masse des nicht aufgelösten Feststoffes 1,0 g betrug, kann nachgewiesen werden, dass die Membran einen Gelanteil von 12,5 Gew.-% besitzt.

Beispiel 3: Herstellung einer vernetzten porösen Siliconmembran durch Vulkanisation

Zu einer Lösung, bestehend aus 30,0 g Tetrahydrofuran und 6,0 g eines Organopolysiloxan-Polyharnstoff Copolymeres (SLM TPSE 100 von Wacker Chemie AG) werden 9,0 g Triethylenglykol, 2,0 g MQ-Harz, 0,28 g Si-H-Vernetzer, sowie 100 ppm Pt-Katalysator und 33 ppm Ethinylcyclohexan (jeweils bezogen auf das SLM TPSE 100) hinzugegeben. Der gesamte Ansatz wird im Anschluss daran 1 h bei Raumtemperatur auf einem Vertikalschüttler gelöst, so dass eine klare, viskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 13 Gew.-% erhalten wird.
Zur Herstellung der Membran wird zunächst als Substrat eine Glasplatte eingesetzt, welche mit Hilfe einer Vakuumsaugplatte fixiert wird. Die Glasplatte wird vor dem Rakelauftrag mit einem in Ethanol getränktem Reinraumtuch abgewischt. Auf diese Weise werden eventuell vorhandene Partikelverunreinigungen entfernt.
Im Anschluss daran wird der Filmziehrahmen mit der Lösung befüllt und mit einer konstanten Filmziehgeschwindigkeit von 10 mm/s über die Glasplatte gezogen.

Danach wird der noch flüssige Nassfilm bei 20 °C an Luft für 4 h getrocknet, wobei sich eine leichte Trübung des Films zeigt. Die so erhaltene Membran, welche noch Triethylenglkol enthält, wird dann anschließend in Wasser für 6 h eingelegt, um das Triethylenglykol zu entfernen. Danach wird die Membran zunächst für 6 h an Luft getrocknet und dann für 5 min. bei 140°C vulkanisiert.

Es wird eine ca. 130 µm dicke, undurchsichtige Membran mit einer durchschnittlichen Porengröße von 3 µm erhalten.
Zur Bestimmung der vernetzten Anteile in der erhaltenen Membran wird diese in Isopropanol eingelegt. Da sich diese innerhalb von 10 min. nur teilweise auflöst, wobei die Masse des nicht aufgelösten Feststoffes 2,0 g betrug, kann nachgewiesen werden, dass die Membran einen Gelanteil von 25 Gew.-% besitzt.

Beispiel 4: Herstellung einer vernetzten porösen Siliconmembran durch Vulkanisation

Zu einer Lösung, bestehend aus 30,0 g Tetrahydrofuran und 6,0 g eines Organopolysiloxan-Polyharnstoff Copolymeres (SLM TPSE 100 von Wacker Chemie AG) werden 9,0 g Triethylenglykol, 2,0 g Vinylpolymer, 0,09 g Si-H-Vernetzer, sowie 100 ppm Pt-Katalysator und 33 ppm Ethinylcyclohexan (jeweils bezogen auf das SLM TPSE 100) hinzugegeben. Der gesamte Ansatz wird im Anschluss daran 1 h bei Raumtemperatur auf einem Vertikalschüttler gelöst, so dass eine klare, viskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 13 Gew.-% erhalten wird.
Zur Herstellung der Membran wird zunächst als Substrat eine Glasplatte eingesetzt, welche mit Hilfe einer Vakuumsaugplatte fixiert wird. Die Glasplatte wird vor dem Rakelauftrag mit einem in Ethanol getränktem Reinraumtuch abgewischt. Auf diese Weise werden eventuell vorhandene Partikelverunreinigungen entfernt.

Im Anschluss daran wird der Filmziehrahmen mit der Lösung befüllt und mit einer konstanten Filmziehgeschwindigkeit von 10 mm/s über die Glasplatte gezogen.
Danach wird der noch flüssige Nassfilm bei 20 °C an Luft für 4 h getrocknet, wobei sich eine leichte Trübung des Films zeigt. Die so erhaltene Membran, welche noch Triethylenglkol enthält, wird dann anschließend in Wasser für 6 h eingelegt, um das Triethylenglykol zu entfernen. Danach wird die Membran zunächst für 6 h an Luft getrocknet und dann für 5 min. bei 140°C vulkanisiert.

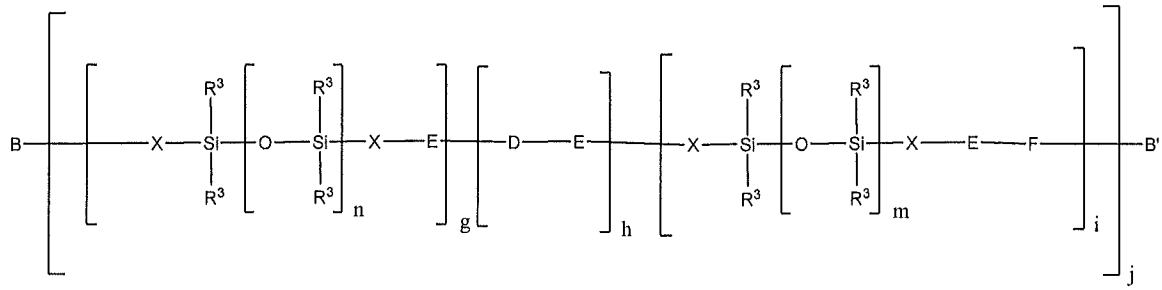
Es wird eine ca. 130 µm dicke, undurchsichtige Membran mit einer durchschnittlichen Porengröße von 3 µm erhalten.
Zur Bestimmung der vernetzten Anteile in der erhaltenen Membran wird diese in Isopropanol eingelegt. Da sich diese innerhalb von 10 min. nur teilweise auflöst, wobei die Masse des nicht aufgelösten Feststoffes 2,0 g betrug, kann nachgewiesen werden, dass die Membran einen Gelanteil von 25 Gew.-% besitzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung dünner poröser Membranen aus Siliconverbindung S, bei dem
in einem ersten Schritt eine Lösung oder Suspension aus Siliconzusammensetzung SZ in einem Gemisch aus Lösungsmittel L1 und Lösungsmittel L2 gebildet wird,
in einem zweiten Schritt die Lösung oder Suspension in eine Form gebracht wird,
in einem dritten Schritt Lösungsmittel L1 aus der Lösung oder Suspension entfernt wird bis die Löslichkeit der Siliconzusammensetzung SZ im Gemisch aus Lösungsmittel L1 und Lösungsmittel L2 unterschritten wird, wobei sich eine an Siliconzusammensetzung SZ reiche Phase A und eine an Siliconzusammensetzung SZ arme Phase B ausbildet und damit die Strukturbildung durch die Phase A erfolgt und
in einem vierten Schritt das Lösungsmittel L2 und Reste des Lösungsmittels L1 entfernt werden und
Siliconzusammensetzung SZ einer Vernetzung unterworfen wird, wobei Siliconverbindung S gebildet wird.

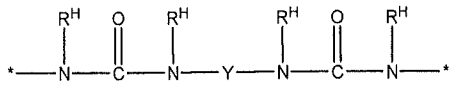
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Siliconzusammensetzung SZ
thermoplastisches Siliconelastomer S1,
Alkenylgruppen-haltige Siliconverbindung S2 und
Vernetzer V enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem als thermoplastisches Siliconelastomer S1
Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan/Polyamid oder Polyoxalyldiamin-Copolymeren der allgemeinen Formel (I)

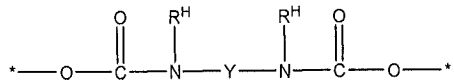


eingesetzt wird, wobei das Strukturelement **E** ausgewählt wird aus den allgemeinen Formeln (Ia - f)

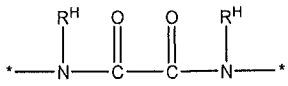
(Ia)



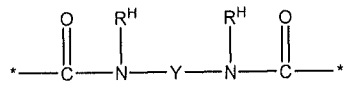
(Ib)



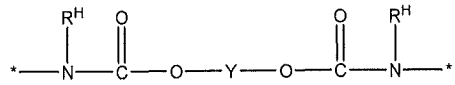
(IVc)



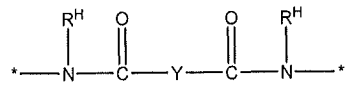
(Id)



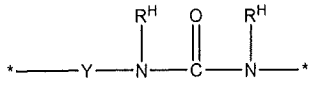
(Ie)

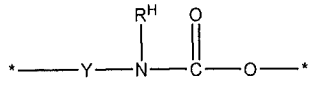


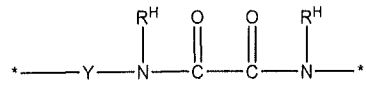
(If),

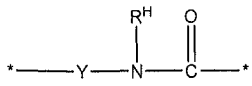


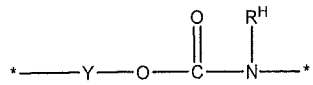
wobei das Strukturelement **F** ausgewählt wird aus den allgemeinen Formeln (IIa -f)

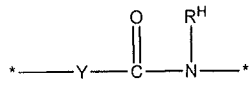
(IIa) 

(IIb) 

(IIc) 

(IId) 

(IIe) 

(IIf), 

wobei

R^3 substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste bedeuten, die durch Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochen sein können,

R^H Wasserstoff, oder die Bedeutung von R^3 hat,

X einen Alkylen-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methyleneinheiten durch Gruppen -O- ersetzt sein können, oder einen Arylenrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,

Y einen zweiwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

D einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C_1-C_6-Alkyl- oder C_1-C_6-Alkylester substituierten Alkylenrest mit 1 bis 700 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methyleneinheiten durch Gruppen -O-, -COO-, -OCO-, oder -

OCOO-, ersetzt sein können, oder Arylenrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,

B, B' eine reaktive oder nicht reaktive Endgruppe, welche kovalent an das Polymer gebunden ist,

m eine ganze Zahl von 1 bis 4000,

n eine ganze Zahl von 1 bis 4000,

g eine ganze Zahl von mindestens 1,

h eine ganze Zahl von 0 bis 40,

i eine ganze Zahl von 0 bis 30 und

j eine ganze Zahl größer 0 bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, bei dem die Alkenlgruppen-haltige Siliconverbindung S2 eine Zusammensetzung der durchschnittlichen allgemeinen Formel (III)

$$R^1_aR^2_bSiO_{(4-a-b)/2} \qquad (III),$$

besitzt, in der

R^1 einen einwertigen, gegebenenfalls halogen- oder cyanosubstituierten, gegebenenfalls über eine organische zweiwertige Gruppe an Silicium gebundenen C_1-C_{10}-Kohlenwasserstoffrest, der aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen enthält,

R^2 einen einwertigen, gegebenenfalls halogen- oder cyanosubstituierten, über SiC-gebundenen C_1-C_{10}-Kohlenwasserstoffrest, der frei ist von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen

a eine solche nichtnegative Zahl, dass mindestens zwei Reste R^1 in jedem Molekül vorhanden sind, und

b eine nicht negative Zahl, so dass **(a+b)** im Bereich von 0,01 bis 2,5 liegt, bedeuten.

5. Verfahren nach Anspruch 2 bis 4, bei dem die Siliconverbindung S2 Organopolysiloxanharze S2 sind, die zu mindestens 90 mol-% aus $R^4{}_3SiO_{1/2}$ (M)- und $SiO_{4/2}$ (Q)-Einheiten bestehen, wobei R^4 die Bedeutungen von R^1 oder R^2 gemäss Anspruch 4 aufweist, wobei mindestens zwei, insbesondere mindestens drei der Reste R^4 pro Molekül R^1 bedeuten.

6. Verfahren nach Anspruch 2 bis 5, bei dem als Siliconverbindung S2 Vinylgruppen enthaltender Polydimethylsiloxane eingesetzt werden, deren Moleküle der allgemeinen Formel (V)

$$(ViMe_2SiO_{1/2})_2(ViMeSiO)_p(Me_2SiO)_q \qquad (V),$$

entsprechen, wobei die nichtnegativen ganzen Zahlen **p** und **q** folgende Relationen erfüllen: $p \geq 0$, $50 < (p+q) < 20000$ und $0 < (p+1)/(p+q) < 0{,}2$.

7. Verfahren nach Anspruch 2 bis 6, bei dem der Vernetzer V ausgewählt wird aus mindestens zwei SiH-Funktionen pro Molekül enthaltenden Organosiliciumverbindungen, Photoinitiatoren, Photosensibilisatoren und Peroxiden.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, bei dem die maximal erreichbare Konzentration der Siliconzusammensetzung SZ mindestens um den Faktor 5 im Lösungsmittel L1 höher als im Lösungsmittel L2 ist.

9. Membranen aus Siliconverbindung S, herstellbar nach dem Verfahren nach Anspruch 1 bis 8.

10. Verwendung der Membranen nach Anspruch 9 zur Trennung von Gemischen, in Wundpflastern, zur Beschichtung von Gehäusen, Baustoffen oder als wasserabweisende und atmungsaktive Schicht in Textilien oder als Verpackungsmaterialien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/071523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J9/28 B01D67/00 B01D71/70 C08J5/18
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2010 001482 A1 (WACKER CHEM AG) 4 August 2011 (2011-08-04) cited in the application	9,10
A	claim 1 paragraph [0017] - paragraph [0019] paragraph [0023] paragraph [0040] paragraph [0083] - paragraph [0085]	1
A	US 2005/075408 A1 (RINGEISEN TIMOTHY A [US] ET AL) 7 April 2005 (2005-04-07) claim 1 paragraph [0114] - paragraph [0127]	1

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 January 2014	06/02/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Costantini, Nicola

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/071523

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102010001482 A1	04-08-2011	CN 102740959 A	17-10-2012
		DE 102010001482 A1	04-08-2011
		EP 2531282 A1	12-12-2012
		JP 5209149 B2	12-06-2013
		JP 2013518949 A	23-05-2013
		KR 20120120989 A	02-11-2012
		US 2012296062 A1	22-11-2012
		WO 2011095393 A1	11-08-2011
US 2005075408 A1	07-04-2005	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/071523

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08J9/28 B01D67/00 B01D71/70 C08J5/18
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08J B01D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2010 001482 A1 (WACKER CHEM AG) 4. August 2011 (2011-08-04) in der Anmeldung erwähnt	9,10
A	Anspruch 1 Absatz [0017] - Absatz [0019] Absatz [0023] Absatz [0040] Absatz [0083] - Absatz [0085] -----	1
A	US 2005/075408 A1 (RINGEISEN TIMOTHY A [US] ET AL) 7. April 2005 (2005-04-07) Anspruch 1 Absatz [0114] - Absatz [0127] -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
31. Januar 2014	06/02/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Costantini, Nicola

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/071523

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102010001482 A1	04-08-2011	CN 102740959 A	17-10-2012
		DE 102010001482 A1	04-08-2011
		EP 2531282 A1	12-12-2012
		JP 5209149 B2	12-06-2013
		JP 2013518949 A	23-05-2013
		KR 20120120989 A	02-11-2012
		US 2012296062 A1	22-11-2012
		WO 2011095393 A1	11-08-2011
US 2005075408 A1	07-04-2005	KEINE	