

(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  
21. Dezember 2006 (21.12.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2006/133849 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C08G 77/26 (2006.01) C08G 77/452 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/005501

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. Juni 2006 (08.06.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 027 399.8 13. Juni 2005 (13.06.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): UNIVERSITÄT KONSTANZ [DE/DE]; Uni-  
versitätsstrasse 10, 78464 Konstanz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KROKE, Edwin, Rolf,  
Balduin [DE/DE]; Lössnitzer Strasse 15, 09599 Freiberg  
(DE). SCHWARZ, Marcus, Rolf [DE/DE]; Kirchgasse  
15, 09599 Freiberg (DE). EMAM ALY EL GAMEL,  
Nadia [EG/DE]; Wohnpark gentilly 46d, 09599 Freiberg  
(DE).

(74) Anwalt: HOCK, Joachim; Müller-Boré & Partner,  
Grafinger Strasse 2, 81671 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: SILICON - AND POLYSILYL CYAMELURATES AS WELL AS - CYANURATES, METHODS FOR THE PRODUC-  
TION THEREOF AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: SILICIUM- UND POLYSILYL CYAMELURATE SOWIE -CYANURATE, VERFAHREN ZU DEREN HER-  
STELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a novel family of oligomeric and polymeric s-triazine and s-heptazine derivatives and to their use as an intermediate, e.g. as precursors for producing Si/(M)/C/N/(O) ceramics, as mesoporous materials such as, e.g. catalyst carriers for storing gas or as a stationary phase for chromatography, as flameproofing agents, plastic additives or for other organic/inorganic functional materials.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige Verbindungsklasse von oligomeren und polymeren s-Triazin- und s-Heptazin-Derivaten und deren Verwendung als Zwischenstufe, z.B. als Vorläuferverbindungen (Precursoren) zur Herstellung von Si/(M)/C/N/(O) Keramiken, als mesoporöse Materialien wie z.B. Katalysatorträger, zur Gasspeicherung oder als stationäre Phase für die Chromatographie, als Flammschutzmittel, Kunststoffadditive oder für sonstige organisch/anorganische Funktionsmaterialien.



WO 2006/133849 A1

## Silicium- und Polysilylcyamelurate sowie -cyanurate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige Verbindungsklasse von oligomeren und polymeren s-Triazin- und s-Heptazin-Derivaten und deren Verwendung als Zwischenstufe, z.B. als Vorläuferverbindungen (Precursoren) zur Herstellung von Si/(M)/C/N/(O) Keramiken, als mesoporöse Materialien wie z.B. Katalysatorträger, zur Gasspeicherung oder als stationäre Phase für die Chromatographie, als Flammschutzmittel, Kunststoffadditive oder für sonstige organisch/anorganische Funktionsmaterialien.

In der russischen Publikation A.S. Gordetsov, Yu. I. Dergunov, N. K. Gavrilova, „*Synthesis of organotin derivatives of melam, melem, and cyameluric acid*“, Khimiya Elementoorgan. Soedin. (Gor'kii), 8 (1980), 59-61 (CAN 97:39048) wird die Synthese von Tris(trimethylsilyl)melem  $C_6N_7(NHSiMe_3)_3$  aus Melem und Di(n-butyl)-trimethylsilylamin beschrieben. In Yu. I. Dergunov, A. S. Gordetsov, I. A. Vostokov, E. N. Boitsov, „*Silylation and stannylation of cyameluric acid*“, Zhurnal Obshchei Khimii, 46 (1976), 1653-4, wird die Synthese des Tris(trimethylsilyl)cyamelursäure-Esters  $C_6N_7(OSiMe_3)_3$  beschrieben.

In zahlreichen Patenten wird die Anwendung von Heptazinderivaten als Komponente für feuerfeste bzw. schwer entflammbare Kunststoffformulierungen beansprucht. s-Triazinderivate sind wesentlich besser untersucht als die genannten s-Heptazinderivate. Anwendungsbereiche liegen z.B. in der Elektronik-, Kunststoff-, Holz- und Textilindustrie. Der s-Triazin-Ring findet sich darüber hinaus in unterschiedlichen pharmakologisch aktiven Substanzen. In der Literatur sind die folgenden drei siliciumhaltigen Verbindungen, molekulare Silylester der Cyanursäure ( $C_3N_3(OH)_3$ ), bekannt:  $(C_3N_3(OSiMe_2(SiMe_3))_3)$ ,  $(C_3N_3(OSiMe_2H)_3)$  und  $(C_3N_3(OSiMe_3)_3)$ .

- 2 -

Ein-, zwei- und dreidimensional ausgedehnte, kovalente Oligomere bzw. Polymere und Netzwerke auf Basis der  $C_6N_7-O-Si$  bzw.  $C_3N_3-O-Si$  Struktureinheiten sind bislang nicht bekannt.

- 5 Somit liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, derartige Systeme erstmals zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen gelöst.

10

Insbesondere werden gemäß der vorliegenden Erfindung Oligomere bzw. Polymere bereitgestellt, umfassend mindestens eine Struktureinheit, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Siliciumcyanuraten,  $[Si_3(C_3N_3O_3)_4]_n$ , Siliciumcyameluraten,  $[Si_3(C_6N_7O_3)_4]_n$ , Silylcyanuraten,  $[Si(R^aR^b)_{1,5}(C_3N_3O_3)]_n$ , Silylcyameluraten,  $[Si(R^aR^b)_{1,5}(C_6N_7O_3)]_n$ , Silsesquicyanuraten,  $[Si(R^a)(C_3N_3O_3)]_n$ , und Silsesquicyameluraten,  $[Si(R^a)(C_6N_7O_3)]_n$ , wobei

n eine ganze Zahl zwischen 1 und  $\infty$ , vorzugsweise 1 bis 50.000, ist und

$R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe  $\alpha$ , bestehend aus Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen  $(C_1-C_{18})$ -Alkylrest, einem  $(C_3-C_7)$ -Cycloalkylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen  $(C_2-C_{18})$ -Alkenylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen  $(C_2-C_{18})$ -Alkinyrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen  $(C_1-C_6)$ -Alkoxyrest, Furyl, Furanyl, Benzofuranyl, Thienyl, Thiazolyl, Benzothiazolyl, Thiazolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Pyrazinyl, Pyrrolidinyl, Pyrimidinyl, Imidazoliny, Pyrazolidinyl, Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy, Naphthyl, Naphthoxy oder Pyridyl, die jeweils mit ein bis fünf Substituenten, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe  $\beta$ , bestehend aus einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen  $(C_1-C_6)$ -Alkylrest, einem  $(C_3-C_7)$ -Cycloalkylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen  $(C_1-C_6)$ -Alkoxyrest, Halogen, Hydroxy, Amino, Di $(C_1-C_6)$ alkylamino, Nitro, Cyan, Benzyl, 4-Methoxybenzyl, 4-Nitrobenzyl, Phenyl, und 4-Methoxyphenyl, substituiert sein können.

Die strukturbildenden Motive der erfindungsgemäßen Verbindungsklasse bzw. der von diesen abgeleiteten Netzwerke sind das s-Heptazinfragment (bzw. die Cyamelurat-Gruppe  $[\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3]^{3-}$ ), **1**, und/oder das analoge s-Triazinfragment (bzw. das Cyanurat-Strukturmotiv  $[\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3]^{3-}$ ) **2**, welche über siliciumhaltige Gruppen, vorzugsweise  $\text{SiO}_x\text{R}_{4-x}$  Tetraeder (mit  $x = 2, 3$  oder  $4$  und  $\text{R}$  bzw.  $\text{R}'$  definiert wie vorstehend  $\text{R}^a$  und  $\text{R}^b$ , insbesondere ausgewählt aus einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ )-Alkylrest, einem ( $\text{C}_3$ - $\text{C}_7$ )-Cycloalkylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ )-Alkenylrest, einem unsubstituierten oder substituierten  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Arylrest), verbrückt bzw. expandiert sind (vgl. Figur 1).

Beispiele der erfindungsgemäßen Verbindungsklasse sind unter Annahme einer idealisierten Polymerstöchiometrie:

- Siliciumcyamelurat und -cyanurat:  $\text{Si}_3(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3)_4$  **I** bzw.  $\text{Si}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_4$  **II**
- die Silsesquiverbindungen:  $[\text{RSi}(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3)]_n$  **III** und  $[\text{RSi}(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)]_n$  **IV**
- $[(\text{R}^a\text{R}^b\text{Si})_3(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3)_2]_n$  **V** und  $[(\text{R}^a\text{R}^b\text{Si})_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2]_n$  **VI**
- beliebige Kombinationen aus **I** bis **VI**.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Oligomer bzw. Polymer bereitgestellt, welches eine siliciumzentrierte, dendritische Verbindung erster oder davon abgeleiteter höherer Generation ist, entsprechend  $\text{Si}[\Delta\text{R}^a_2]_4$ ,  $\text{R}^a\text{-Si}[\Delta\text{R}^b_2]_3$  oder  $\text{R}^a\text{R}^b\text{Si}[\Delta\text{R}^c_2]_2$ , mit  $\Delta = (\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)$  Cyanurat oder  $(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3)$  Cyamelurat, wobei  $\text{R}^a$  und  $\text{R}^b$  wie vorstehend definiert sind und  $\text{R}^c$  wie  $\text{R}^a$  bzw.  $\text{R}^b$  definiert ist.

25

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Oligomer bzw. Polymer bereitgestellt, welches eine cyanurat- oder cyameluratzentrierte, dendritische Verbindung erster oder davon abgeleiteter höherer Generation ist, entsprechend  $[\Delta(\text{SiR}^a\text{R}^b\text{R}^c)_3]$ ,  $[\text{R}^a(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)(\text{SiR}^b\text{R}^c\text{R}^d)_2]$  oder  $[\text{R}^a(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3)(\text{SiR}^b\text{R}^c\text{R}^d)_2]$ , mit  $\Delta = (\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)$  Cyanurat oder  $(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3)$  Cyamelurat, wobei  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$ ,  $\text{R}^c$  und  $\text{R}^d$  unabhängig voneinander wie vorstehend  $\text{R}^a$  und  $\text{R}^b$  definiert sind.

30

- 4 -

Unter Dendrimeren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung hoch geordnete, definiert verzweigte, oligomere bis polymere Verbindungen verstanden. Sie besitzen einen Initiator Kern, entweder cyanurat- bzw. cyameluratzentriert oder entsprechend siliziumzentriert - von dem ausgehend sich Verzweigungseinheiten in alle Raumrichtungen erstrecken. Um den Initiator Kern der Kernfunktionalität bilden die Verzweigungseinheiten entsprechende Sphären, die Generationen genannt werden.

In noch einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Oligomer bzw. Polymer bereitgestellt, welches ein derivatisiertes Silylcyanurat,  $[(\text{Si}(\text{R}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}})-\text{R}^{\text{d}}-\text{Si}(\text{R}^{\text{e}}\text{R}^{\text{f}}))]_{1,5}[\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3]_n$  oder ein derivatisiertes Silylcyamelurat,  $[(\text{Si}(\text{R}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}})-\text{R}^{\text{d}}-\text{Si}(\text{R}^{\text{e}}\text{R}^{\text{f}}))]_{1,5}[\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3]_n$ , ist, wobei  $n$ ,  $\text{R}^{\text{a}}$  und  $\text{R}^{\text{b}}$  wie vorstehend definiert sind,  $\text{R}^{\text{e}}$  und  $\text{R}^{\text{f}}$  unabhängig voneinander wie vorstehend  $\text{R}^{\text{a}}$  und  $\text{R}^{\text{b}}$  definiert sind und wobei  $\text{R}^{\text{d}}$  für eine  $\text{SiR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}$  Gruppe, ein Chalkogenatom, insbesondere ein Sauerstoffatom, eine ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ )-Alkylengruppe, insbesondere Methylene, eine ( $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ )-Arylengruppe, insbesondere Phenylene, oder eine  $\text{R}^{\text{g}}\text{X}$ -Brücke ( $\text{X}$  = Element der dritten oder fünften Hauptgruppe und  $\text{R}^{\text{g}}$  ausgewählt aus Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ )-Alkylrest, einem ( $\text{C}_3$ - $\text{C}_7$ )-Cycloalkylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ )-Alkenylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ )-Alkinylrest oder einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ )-Alkoxyrest) steht.

Die erfindungsgemäßen Oligomere bzw. Polymere können insbesondere in der Form einer kolloidalen Suspension (Sole, Gele) in geeigneten Lösungsmitteln, vorzugsweise Tetrahydrofuran, Dioxan, Dialkylether, Petrolether, Hexanfraktion, Benzol, Toluol und Mesitylen, vorliegen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oligomere bzw. Polymere, welches den Schritt des Umsetzens von Cyanursäure und/oder Cyamelursäure mit Tetraalkylorthosilikat oder mit einem entsprechend ein-, zwei- oder dreifach substituierten Alkoxy-silan umfasst.

- 5 -

Alternativ können die erfindungsgemäßen Oligomere bzw. Polymere durch ein Verfahren hergestellt werden, welches den Schritt des Umsetzens eines Tris(trialkylsilyl)cyanurats und/oder Tris(trialkylsilyl)cyamelurats mit Silicium-  
5 tetrachlorid oder mit einem entsprechend ein-, zwei- oder dreifach substituierten Chlorsilan umfasst.

An die vorstehenden Verfahren kann sich gegebenenfalls noch eine nachgeschaltete Polymerisation oder Quervernetzung durch Hydrolyse oder Ammonolyse  
10 der entsprechenden Halogen- oder Alkoxyendgruppen enthaltenden Derivate anschließen.

Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Oligomere bzw. Polymere als stationäre Phase für die Chromatographie, als mikroporöses Filtermaterial, als Speichermedium für Flüssigkeiten und Gase, als Katalysator und/oder Katalysatorträger für die heterogene Katalyse, als Flammenschutzmittel, insbesondere für Kunststoffe, Textilien, Holzprodukte, Papier, Kartonagen, Verputze, Dämmstoffe und Baustoffverbände, zur Herstellung polymerer Schäume oder zur Herstellung von Werkstoffen und Bauteilen, bei denen deren optische, akustische, magnetische oder  
15 (opto)elektronische Eigenschaften nutzbar gemacht werden.  
20

Ferner können die erfindungsgemäßen Oligomere bzw. Polymere im Rahmen von Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Formkörpern und Pulvern, Aerogelen und Xerogelen vorgesehen werden, insbesondere dann wenn die erfindungsgemäßen Oligomere bzw. Polymere in der Form einer kolloiden Suspension (Sole, Gele) vorliegen, wie vorstehend ausgeführt.  
25

Figur 1 beschreibt den Aufbau der erfindungsgemäßen Oligomere bzw. Polymere durch Kombination der Bausteine **A** ( $\text{SiO}_x\text{R}_{4-x}$  Tetraeder) und **B** (s-Heptazingruppe oder s-Triazingruppe).  
30

- 6 -

Die grundsätzliche Konstitution der erfindungsgemäßen Oligomere bzw. Polymere geht aus Figur 1 hervor. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch Polymere aus komplizierteren Chlorsilanen gewonnen werden, beispielsweise  $\alpha,\omega$ -Dichlorsilanen oder verbrückten Chlorsilanen des Typs  $\text{ClR}^a\text{R}^b\text{Si}-\text{R}^c-\text{SiR}^d\text{R}^e\text{Cl}$ , wobei  $\text{R}^a$  und  $\text{R}^b$  wie vorstehend definiert sind und  $\text{R}^d$  und  $\text{R}^e$  wie  $\text{R}^a$  und  $\text{R}^b$  definiert sind, während  $\text{R}^c$  aus einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen ( $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ )-Alkenylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen ( $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ )-Alkylrest oder einem unsubstituierten oder substituierten ( $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ )-Arylenrest ausgewählt ist, wobei der eine oder mehrere Substituenten aus der Gruppe  $\beta$  ausgewählt ist bzw. sind (vgl. Figur 2). Figur 2 verdeutlicht die Modifizierung der erfindungsgemäßen Polymere durch den Einsatz unterschiedlich funktionalisierter Chlorsilane.

Je nach Herstellungsverfahren können die Polymere signifikante Mengen an Endgruppen (z.B. Chlor- und Trimethylsilyloxygruppen) enthalten, ohne die grundsätzliche Struktur sowie die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere signifikant zu beeinflussen. Die chemische Struktur und die Morphologie der erfindungsgemäßen Polymere hängen von den angewendeten Synthesebedingungen ab. Unter geeignet gewählten Bedingungen entstehen Gele, die sich in Xerogele und Aerogele umwandeln lassen. Letztere sind durch eine sehr große spezifische Oberfläche und Poren im Mikro- (< 2 nm) und/oder Mesobereich (2-50 nm) gekennzeichnet.

Hochporöse Netzwerkstrukturen, bei denen Übergangsmetall-Sauerstoff-Polyeder über mehrzählige, zumeist steife aromatische Liganden durch ionische Wechselwirkungen verknüpft sind, sogenannte „Metal Organic Frameworks“ (MOFs) werden seit wenigen Jahren intensiv erforscht und sind auch Gegenstand eines erheblichen kommerziellen Interesses. MOFs können zur Gasspeicherung, als Katalysatoren in der Synthesechemie und Sensormaterialien verwendet werden. Derzeit sind industrielle Pilotanlagen bereits im Einsatz. In manchen dieser Anwendungen könnten die erfindungsgemäßen Netzwerke aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität den MOFs überlegen sein, indem sie z.B. höhere Temperaturen bei Synthesereaktionen zulassen.

- 7 -

Die erfindungsgemäßen Polymere sind in der Regel farblos (weiss) und opak und durch gezielten Einbau farbiger Komponenten modifizierbar. Die Polymere neigen zur Hydrolyse, weshalb sie sich auch für die Erzeugung bioabbaubarer anorganisch-organischer Werkstoffe eignen.

Die erfindungsgemäßen Polymere lassen sich prinzipiell auf unterschiedlichen Wegen synthetisieren. Als Ausgangsstoffe entsprechend erfindungsgemäßer Siliciumcyanurate bzw. -cyamelurate eignen sich z.B. die Säurehalogenide  $C_3N_3Cl_3$ ,  $C_3N_3F_3$  oder  $C_6N_7Cl_3$ , welche sich mit löslichen Metallsilikaten, Alkoxysilanen oder Siloxysilanen umsetzen lassen. Weiterhin können die „Orthosäuren“ Cyanursäure  $C_3N_3O_3H_3$  und Cyamelursäure  $C_6N_7O_3H_3$  und deren Alkylammoniumsalze mit Alkoxysilanen oder Chlorsilanen zur Reaktion gebracht werden.

Besonders vorteilhaft sind Umsetzungen, bei denen die Poly(s-heptazinsiloxane) bzw. Poly(s-triazinsiloxane) über Austauschreaktionen aus Tris(trialkylsilyl)-cyamelursäureestern, z.B.  $(C_6N_7(OSiMe_3)_3)$  bzw. Tris(trialkylsilyl)-cyanursäureestern, z.B.  $(C_3N_3(OSiMe_3)_3)$ , synthetisiert werden. Typische Ergebnisse und die zugehörigen Reaktionsgleichungen finden sich nachstehend in den Beispielen.

Die Produkte fallen in hohen Ausbeuten an. Bemerkenswert ist darüber hinaus, dass unter geeigneten Bedingungen (nicht zu große Verdünnung und ohne Rühren) phänomenologisch ein Sol-Gel-Prozeß abläuft. Dabei verfestigt sich die homogene Lösung relativ plötzlich am sog. Gelpunkt. Anschließend setzt ein Alterungsprozeß ein, der meist durch fortgesetzte Kondensationsreaktionen und Synärese gekennzeichnet ist. Je nach Edukten, Ansatzgröße und Druck- und Temperaturbedingungen ist die erforderliche Reaktionszeit sehr unterschiedlich. Gemäß der vorliegenden Erfindung können die erfindungsgemäßen Oligomere bzw. Polymere in reiner (auch kristalliner) Form bereitgestellt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eingeschlossen, dass die entsprechenden Verbindungen als endgruppenhaltige Oligomere bzw. Polymere vorlie-

- 8 -

gen. Des weiteren sind entsprechende Kombinationen der erfindungsgemäßen Oligomere bzw. Polymere eingeschlossen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachstehenden, nicht-beschränkenden  
5 Beispiele weiter erläutert.

### Beispiele

Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas mit Schlenk- und Glovebox-Technik  
10 durchgeführt. Es wurden kommerziell (Aldrich) erhältliche Chlorsilane verwendet. Die Trimethylsilylester der Cyamelursäure sowie der Cyanursäure wurden entsprechend Y.I. Dergunov, I.A. Vostokov, A.S. Gordetsov, V.A. Gal'perin, *Silylation and stannylation of cyanuric acid*, Zhurnal Obshchei Khimii (1976), 46(7), 1573-6.  
b) Yu. I. Dergunov, A. S. Gordetsov, I. A. Vostokov, E. N. Boitsov, *Silylation and*  
15 *stannylation of cyameluric acid*, Zhurnal Obshchei Khimii, 46 (1976), 1653-4. synthetisiert.

Figur 3 beschreibt die allgemeine (idealisierte) Reaktion, die den nachstehenden  
Beispielen 1 bis 7 zugrunde liegt, wobei  $\Delta = C_3N_3$ ,  $C_6N_7$  und  $R = CH_3$  und  $x = 0$ ,  
20 1, 2 ist.

### Beispiel 1 : $\Delta = C_3N_3$ , $x = 0$ , als Sol-Gel Reaktion

In zwei Schlenkgefäßen (25 ml) mit Magnetrührstab wurden je 346 mg (1 mmol)  
25  $C_3N_3(OSiMe_3)_3$  in 5 ml trockenem THF gelöst. Zu der Lösung wurden 88  $\mu$ l (0,77 mmol)  $SiCl_4$  zugetropft und die verschlossenen Gefäße bei Raumtemperatur (Ansatz **1A**) bzw. 45°C (Ansatz **1B**) ohne weiteres Rühren gelagert.

Nach ca. 24 h war Ansatz **1B** zu einem Gel erstarrt. Nach zwei weiteren Tagen  
30 konnte eine geringe Schrumpfung des Gelkörpers und Ausscheidung der flüssigen Phase (Synärese) beobachtet werden.

- 9 -

Bei Ansatz **1A** trat nach drei Tagen eine Trübung des Reaktionsansatzes ein, nach sechs Tagen wurde ein steifes Gel erhalten, welches an den darauf folgenden Tagen Synärese zeigte.

5 **Beispiel 2 :  $\Delta = C_3N_3$  ,  $x = 1$  , als Sol-Gel Reaktion**

In zwei Schlenkgefäßen (25 ml) mit Magnetrührstab wurden je 173 mg (0,5 mmol)  $C_3N_3(OSiMe_3)_3$  in 4 ml trockenem THF gelöst. Zu der Lösung wurden 58  $\mu$ l (0,5 mmol)  $CH_3SiCl_3$  zugetropft und die verschlossenen Gefäße bei Raumtemperatur (Ansatz **2A**) bzw. 45°C (Ansatz **2B**) ohne weiteres Rühren gelagert.

10

Bei Ansatz **2A** trat nach drei Stunden eine Trübung des Reaktionsansatzes ein, nach sechs Tagen wurde ein fließfähiges Gel erhalten, welches an den darauf folgenden Tagen zunehmende Synärese zeigte.

15

Bei Ansatz **2B** trat nach einer Stunde eine Trübung des Reaktionsansatzes ein, nach einem Tag wurde ein steifes Gel erhalten, welches an den darauf folgenden Tagen zunehmende Synärese zeigte.

**Beispiel 3 :  $\Delta = C_3N_3$  ,  $x = 2$  , als Sol-Gel Reaktion**

20

In einem Schlenkgefäß (25 ml) mit Magnetrührstab wurden 173 mg (0,5 mmol)  $C_3N_3(OSiMe_3)_3$  in 4 ml trockenem THF gelöst. Der Lösung wurden 95  $\mu$ l (0,079 mmol)  $(CH_3)_2SiCl_2$  zugefügt und das verschlossene Gefäß wurde bei Raumtemperatur ohne weiteres Rühren gelagert.

25

Nach drei Stunden trat eine Trübung des Reaktionsansatzes ein, nach sechs Tagen hatte sich das Sol noch nicht verfestigt.

**Beispiel 4 :  $\Delta = C_6N_7$  ,  $x = 0$  , Herstellung als Pulver**

30

In einem Schlenkgefäß (100 ml) mit Magnetrührstab wurde 1 g (2,3 mmol)  $C_6N_7(OSiMe_3)_3$  in trockenem THF gelöst. Hierzu wurden bei Raumtemperatur

- 10 -

0,39 ml (3,4 mmol)  $\text{SiCl}_4$  zugegeben und die Reaktionsmischung 55 h unter Rückfluß gekocht. Die weißliche Suspension wurde anschließend eingengt und die Reaktionsnebenprodukte und Lösungsmittelreste bei  $100^\circ\text{C}$  im Vakuum entfernt. Es wurde ein beiger Feststoff erhalten. Ausbeute 113% d.T.; IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr-Preßling): 448 (m), 791 (m), 1015 (m); 1099 (s), 1160 (m), 1261 (m), 1460 (vs), 1655 (vs), 2961(m).

Pyrolyse: 350 mg des erhaltenen Produkts wurden in einem Quarzglasrohr für 2 h bei  $550^\circ\text{C}$  ausgelagert. Es wurden 292 mg eines schwarzen Feststoffes zurückerhalten (16% Gewichtsverlust). Das Röntgenpulverdiffraktogramm dieser Substanz zeigte breite Reflexe einer neuen Phase bei 2,82 ; 3,62 ; 4,13 und 4,96 Å, wobei letzterer der intensivitätsstärkste Peak ist. Das Vorhandensein der  $\text{C}_6\text{N}_7$ -Fragmente nach der Temperaturbehandlung zeigte sich anhand deren charakteristischen Banden bei 1633, 1448 und  $800\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum. Zudem trat wie auch im unpyrolysierten Zustand eine starke Si-O-C Bande bei  $1095\text{ cm}^{-1}$  auf.

#### **Beispiel 5 : $\Delta = \text{C}_6\text{N}_7$ , $x = 0$ , als Sol-Gel Reaktion**

In zwei Schlenkgefäßen (25 ml) mit Magnetrührstab wurden 525 mg (1,2 mmol)  $\text{C}_6\text{N}_7(\text{OSiMe}_3)_3$  in 7 bzw. 5 ml trockenem THF gelöst. Zu der Lösung wurden  $102\text{ }\mu\text{l}$  (0,89 mmol) bzw.  $350\text{ }\mu\text{l}$  (3 mmol)  $\text{SiCl}_4$  zugetropft. Die beiden Ansätze wurden anschließend ohne weiteres Rühren bei Raumtemperatur bzw.  $45^\circ\text{C}$  gelagert.

Bereits nach  $\leq 5$  min wurde in beiden Fällen ein steifes Gel erhalten. Synärese trat bei dem temperierten Ansatz nach 6 h, bei Raumtemperatur nach ca. einem Tag ein. Die Gelkörper schrumpften über mehrere Tage.

#### **Beispiel 6 : $\Delta = \text{C}_6\text{N}_7$ , $x = 1$ , als Sol-Gel Reaktion**

30

In ein Schlenkgefäßen (25 ml) mit Magnetrührstab wurden 220 mg (0,5 mmol)  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OSiMe}_3)_3$  in 4 ml trockenem THF gelöst. Zu der Lösung wurden  $59\text{ }\mu\text{l}$

- 11 -

(0,5 mmol)  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  zugetropft und die verschlossenen Gefäße bei Raumtemperatur ohne weiteres Rühren gelagert.

Bereits nach 5 min wurde ein steifes Gel erhalten. Synärese setzte nach etwa drei  
5 Tagen ein.

**Beispiel 7 :  $\Delta = \text{C}_6\text{N}_7$  , x = 2 , Herstellung als Pulver**

In einem Schlenkgefäß (100 ml) mit Magnetrührstab wurde 1 g (2,3 mmol)  
10  $\text{C}_6\text{N}_7(\text{OSiMe}_3)_3$  in trockenem THF gelöst. Hierzu wurden bei Raumtemperatur  
0,41 ml (3,4 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  zugegeben und die Reaktionsmischung 30 h unter  
Rückfluß gekocht. Die weißliche Suspension wurde anschließend eingeeengt und  
die Reaktionsnebenprodukte und Lösungsmittelreste bei 100°C im Vakuum ent-  
fernt, wobei sich ein hellbrauner Feststoff bildete, Ausbeute 105% d.T..

15 IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr-Preßling): 802 (vs), 1090 (vs); 1261 (vs), 1454 (m), 1653 (vs), 2957  
(m).

Elementaranalyse:

[Masse %]	C	H	N	Si	O	Cl
Messung 1	34,7	3,79	26,9	12,1	18,3	1,9
Messung 2	34,4		27,7		19,2	
berechnet*	(35,40)	(2,97)	(32,11)	(13,8)	(15,72)	(0,0)

\* für  $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_{1,5}(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3)]_n$

20 Das Röntgenpulverdiffraktogramm dieser Substanz zeigte breite Reflexe einer  
neuen Phase mit Intensitätsmaxima bei 3,16; 3,69 ; 4,09 ; 4,98 und 7,49 Å.

**Beispiel 8 :  $\Delta = \text{C}_6\text{N}_7$  , x = 2 , als Sol-Gel Reaktion**

25 In einem Schlenkgefäß (25 ml) mit Magnetrührstab wurden 114 mg (0,026 mmol)  
 $\text{C}_6\text{N}_7(\text{OSiMe}_3)_3$  in 2 ml trockenem THF gelöst. Zu der Lösung wurden 47  $\mu\text{l}$   
(0,39 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  zugetropft und das verschlossenen Gefäß bei Raumtem-  
peratur ohne weiteres Rühren gelagert.

Nach einer Stunde trat eine Trübung des Reaktionsansatzes ein, nach sechs Tagen hatte sich das Sol noch nicht verfestigt.

5 **Beispiel 9: Herstellung einer Schicht von Tris(chlordimethylsilyl)cyamelurat aus  $\{(C_6N_7O_3)_x(Si(CH_3)_2O)_{1,5-(x/2)}(C_6N_7)\}_n$  durch hydrolytische Kopplung von  $(C_6N_7O_3)(Si(CH_3)_2Cl)_3$ :**

Die Reaktionsgleichung ist in Figur 4 beschrieben.

- 10 In einem Schlenkgefäß (50 ml) mit Magnetrührstab wurde zu 1 g (2,3 mmol)  $C_6N_7(OSiMe_3)_3$  bei Raumtemperatur 12 ml (99 mmol)  $(CH_3)_2SiCl_2$  zugegeben; danach wurde die Reaktionsmischung 10 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das überschüssige Chlorsilan und  $(CH_3)_3SiCl$  bei 100°C im Vakuum entfernt. Dabei wird ein weißer Feststoff erhalten, Ausbeute 68,4% d.T.. Schmelz-
- 15 punkt: 206 °C, bei 330°C tritt Zersetzung ein.

- In einer Schutzgasbox mit < 0,1 ppm  $H_2O$  wurde eine kleinen Menge des erhaltenen Produktes in THF verrieben. Die so erhaltene Suspension wurde auf eine einkristalline KBr-Platte aufgetragen. Diese Platte wurde ausgeschleust und die an
- 20 der feuchten Umgebungsluft stattfindende, im obigen Schema skizzierte hydrolytische Polymersation mittels FT-IR-Spektroskopie beobachtet. Dabei nahm die Si-O-Si Schwingungsbande um  $1080\text{ cm}^{-1}$  innerhalb von 40 Minuten an Intensität zu.

25 **Beispiel 11 :  $\Delta = C_6N_7$  ,  $x = 2$  , als Sol-Gel Reaktion**

- In einem Schlenkgefäß (25 ml) mit Magnetrührstab wurden 114 mg (0,026 mmol)  $C_6N_7(OSiMe_3)_3$  in 2 ml trockenem THF gelöst. Zu der Lösung wurden 47 µl (0,39 mmol)  $(CH_3)_2SiCl_2$  zugetropft und das verschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur ohne weiteres Rühren gelagert. Nach einer Stunde trat eine Trübung des
- 30 Reaktionsansatzes ein, nach sechs Tagen hatte sich das Sol noch nicht verfestigt.

### Ansprüche

1. Oligomer bzw. Polymer, umfassend mindestens eine Struktureinheit, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Siliciumcyanuraten,  $[\text{Si}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_4]_n$ , Siliciumcyameluraten,  $[\text{Si}_3(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3)_4]_n$ , Silylcyanuraten,  $[\text{Si}(\text{R}^a\text{R}^b)_{1,5}(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)]_n$ , Silylcyameluraten,  $[\text{Si}(\text{R}^a\text{R}^b)_{1,5}(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3)]_n$ , Silsesquicyanuraten,  $[\text{Si}(\text{R}^a)(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)]_n$ , und Silsesquicyameluraten,  $[\text{Si}(\text{R}^a)(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3)]_n$ , wobei
- 10 n eine ganze Zahl zwischen 1 und  $\infty$  ist und  $\text{R}^a$  und  $\text{R}^b$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe  $\alpha$ , bestehend aus Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen ( $\text{C}_1$ – $\text{C}_{18}$ )-Alkylrest, einem ( $\text{C}_3$ – $\text{C}_7$ )-Cycloalkylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen ( $\text{C}_1$ – $\text{C}_{18}$ )-Alkenylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen ( $\text{C}_1$ – $\text{C}_{18}$ )-Alkinylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen ( $\text{C}_1$ – $\text{C}_6$ )-Alkoxyrest, Furyl, Furanyl, Benzofuranyl, Thienyl, Thiazolyl, Benzothiazolyl, Thiadiazolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Pyrazinyl, Pyrrolidinyl, Pyrimidinyl, Imidazolinyll, Pyrazolidinyl, Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy, Naphthyl, Naphthoxy oder Pyridyl, die jeweils
- 15 mit ein bis fünf Substituenten, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe  $\beta$ , bestehend aus einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen ( $\text{C}_1$ – $\text{C}_6$ )-Alkylrest, einem ( $\text{C}_3$ – $\text{C}_7$ )-Cycloalkylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen ( $\text{C}_1$ – $\text{C}_6$ )-Alkoxyrest, Halogen, Hydroxy, Amino,  $\text{Di}(\text{C}_1$ – $\text{C}_6$ )alkylamino, Nitro, Cyan, Benzyl, 4-Methoxybenzyl, 4-Nitrobenzyl, Phenyl, und 4-Methoxyphenyl, substituiert sein können.
- 20
2. Oligomer bzw. Polymer gemäß Anspruch 1, welches eine siliciumzentrierte, dendritische Verbindung erster oder davon abgeleiteter höherer Generation ist.

3. Oligomer bzw. Polymer gemäß Anspruch 1, welches eine cyanurat- oder cyameluratzentrierte, dendritische Verbindung erster oder davon abgeleiteter höherer Generation ist.
  
- 5 4. Oligomer bzw. Polymer gemäß Anspruch 1, welches ein derivatisiertes Silylcyanurat,  $([\text{Si}(\text{R}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}})-\text{R}^{\text{d}}-\text{Si}(\text{R}^{\text{e}}\text{R}^{\text{f}})]_{1,5}[\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3])_n$  oder ein derivatisiertes Silylcyamelurat,  $([\text{Si}(\text{R}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}})-\text{R}^{\text{d}}-\text{Si}(\text{R}^{\text{e}}\text{R}^{\text{f}})]_{1,5}[\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3])_n$ , ist, wobei  $n$ ,  $\text{R}^{\text{a}}$ ,  $\text{R}^{\text{b}}$ ,  $\text{R}^{\text{e}}$  und  $\text{R}^{\text{f}}$  unabhängig voneinander wie vorstehend  $\text{R}^{\text{a}}$  und  $\text{R}^{\text{b}}$  definiert sind und wobei  $\text{R}^{\text{d}}$  für eine  $\text{SiR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}$  Gruppe, ein Chalkogenatom, insbesondere ein Sauerstoffatom, eine  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -Alkylengruppe, insbesondere Methylen, eine  $(\text{C}_6\text{-C}_{10})$ -Arylengruppe, insbesondere Phenylen, oder eine  $\text{R}^{\text{g}}\text{X}$ -Brücke ( $\text{X}$  = Element der dritten oder fünften Hauptgruppe und  $\text{R}^{\text{g}}$  ausgewählt aus Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen  $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ -Alkylrest, einem  $(\text{C}_3\text{-C}_7)$ -Cycloalkylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen  $(\text{C}_2\text{-C}_{18})$ -Alkenylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen  $(\text{C}_2\text{-C}_{18})$ -Alkynylrest oder einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -Alkoxyrest) steht.  
10
  
5. Oligomer bzw. Polymer gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 in der Form einer kolloiden Suspension.  
15
  
6. Verfahren zur Herstellung der Oligomere bzw. Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, welches den Schritt des Umsetzens von Cyanursäure und/oder Cyamelursäure mit Tetraalkylorthosilikat oder mit einem entsprechend ein-, zwei- oder dreifach substituierten Alkoxy-silan umfasst.  
20
  
7. Verfahren zur Herstellung der Oligomere bzw. Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, welches den Schritt des Umsetzens eines Tris(trialkylsilyl)cyanurats und/oder Tris(trialkylsilyl)cyamelurats mit Silicium-tetrachlorid oder mit einem entsprechend ein-, zwei- oder dreifach substituierten Chlorsilan umfasst.  
25
  
- 30

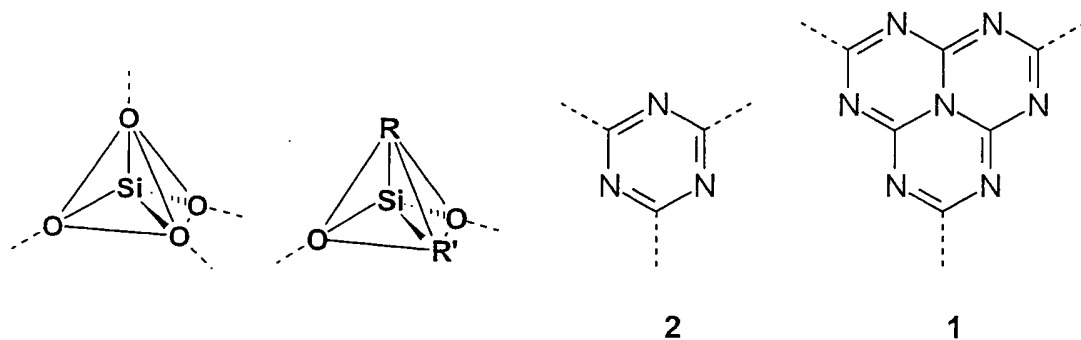
- 15 -

8. Verwendung der Oligomere bzw. Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 als stationäre Phase für die Chromatographie, als mikroporöses Filtermaterial, als Speichermedium für Flüssigkeiten und Gase, als Katalysator und/oder Katalysatorträger für die heterogene Katalyse, als Flammenschutzmittel, insbesondere für Kunststoffe, Textilien, Holzprodukte, Papier, Kartonen, Verputze, Dämmstoffe und Baustoffverbände, zur Herstellung polymerer Schäume oder zur Herstellung von Werkstoffen und Bauteilen, bei denen deren optische, akustische, magnetische oder (opto)elektronische Eigenschaften nutzbar gemacht werden.

5

10

Figur 1:



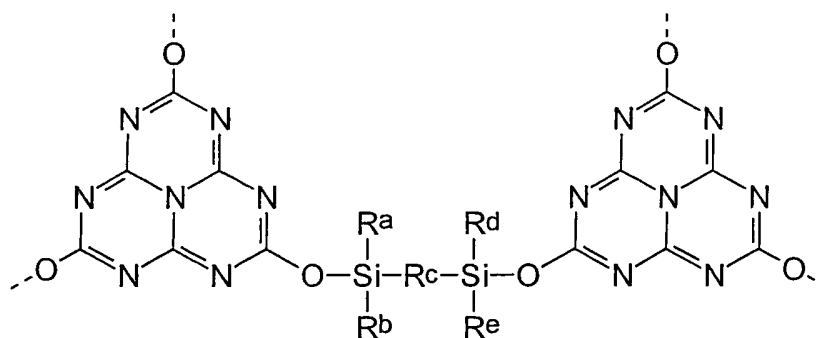
A: R = O-, R' = Alkyl, Aryl etc.

B: 1 = s-Heptazingruppe

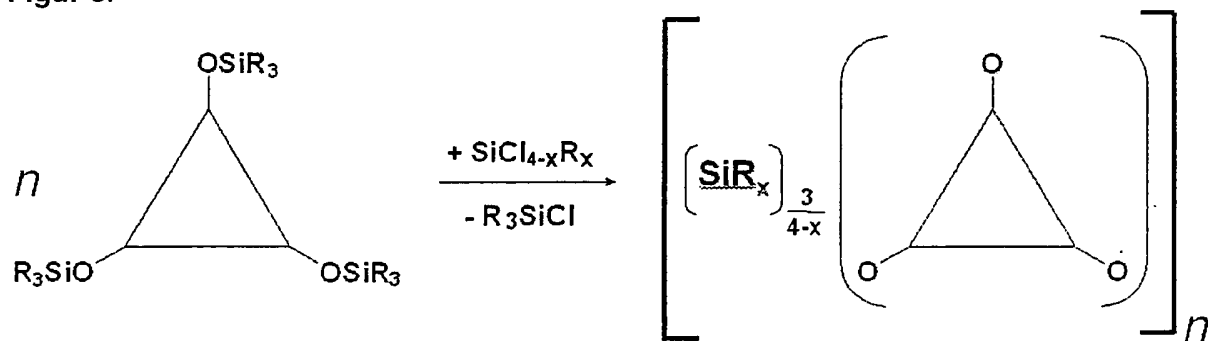
oder R/R' = Alkyl, Aryl etc.

2 = s-Triazingruppe

Figur 2:

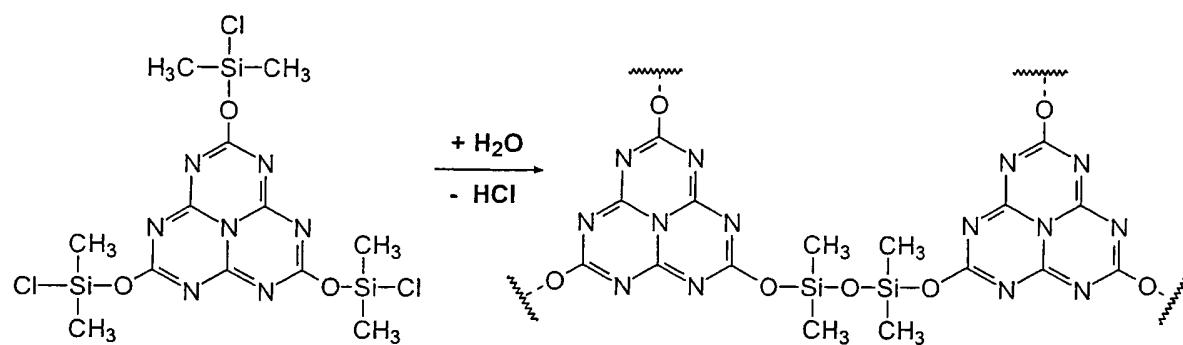


Figur 3:



$\Delta = C_3N_3, C_6N_7$ ; R = CH<sub>3</sub>; x = 0, 1, 2

Figur 4:



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/005501

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08G77/26 C08G77/452		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G		
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, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1980, GORDETSOV, A. S. ET AL: "Synthesis of organotin derivatives of melam, melem, and cyamelluric acid" XP002402000 retrieved from STN Database accession no. 97:39048 abstract & KHIMIYA ELEMENTOORGAN. SOEDIN., (GOR'KII), (8), 59-61 FROM: REF. ZH., KHIM. 1982, ABSTR. NO. 5ZH636, 1980, ----- -/--	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> 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 document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
9 October 2006		19/10/2006
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  Kolitz, Roderich

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/005501

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE CA [Online]            CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,            OHIO, US; 1976,            DERGUNOV, YU. I. ET AL: "Silylation and            stannylation of cyameluric acid"            XP002402001            retrieved from STN            Database accession no. 1976:543228            abstract            &amp; ZHURNAL OBSHCHEI KHIMII , 46(7), 1653-4            CODEN: ZOKHA4; ISSN: 0044-460X, 1976,            -----</p>	1-8
A	<p>US 6 018 044 A (HUBER ET AL)            25 January 2000 (2000-01-25)            the whole document            -----</p>	1-8
A	<p>US 6 531 539 B2 (KRAFczyk ROLAND ET AL)            11 March 2003 (2003-03-11)            claims; examples            -----</p>	1-8
A	<p>EP 0 654 497 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO.,            LTD) 24 May 1995 (1995-05-24)            claims; examples            -----</p>	1-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2006/005501

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6018044	A	25-01-2000	AU 758694 B2	27-03-2003
			AU 9824498 A	22-07-1999
			BR 9900007 A	02-05-2000
			CA 2257327 A1	02-07-1999
			CN 1227843 A	08-09-1999
			DE 69817319 D1	25-09-2003
			DE 69817319 T2	11-03-2004
			ID 22032 A	26-08-1999
			JP 2000063388 A	29-02-2000
			NO 986174 A	05-07-1999
			TW 434231 B	16-05-2001
			<hr/>	
US 6531539	B2	11-03-2003	BR 0101429 A	06-11-2001
			CA 2343421 A1	08-10-2001
			CN 1324796 A	05-12-2001
			CZ 20011234 A3	12-12-2001
			DE 10017654 A1	18-10-2001
			EP 1142896 A1	10-10-2001
			HU 0101431 A2	28-01-2002
			ID 29755 A	11-10-2001
			JP 2001348394 A	18-12-2001
			PL 346925 A1	22-10-2001
			SK 4452001 A3	03-12-2001
			US 2001056139 A1	27-12-2001
			ZA 200102833 A	08-10-2001
			<hr/>	
EP 0654497	A	24-05-1995	DE 69416492 D1	25-03-1999
			DE 69416492 T2	22-07-1999
			US 5548006 A	20-08-1996

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C08G77/26 C08G77/452

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C08G

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, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1980, GORDETSOV, A. S. ET AL: "Synthesis of organotin derivatives of melam, melem, and cyamelluric acid" XP002402000 gefunden im STN Database accession no. 97:39048 Zusammenfassung & KHIMIYA ELEMENTOORGAN. SOEDIN., (GOR'KII), (8), 59-61 FROM: REF. ZH., KHIM. 1982, ABSTR. NO. 5ZH636, 1980, ----- -/--	1-8

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

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
  - \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
  - \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
  - \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
  - \*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Oktober 2006

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/10/2006

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

Kolitz, Roderich

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1976, DERGUNOV, YU. I. ET AL: "Silylation and stannylation of cyameluric acid" XP002402001 gefunden im STN Database accession no. 1976:543228 Zusammenfassung & ZHURNAL OBSHCHEI KHIMII , 46(7), 1653-4 CODEN: ZOKHA4; ISSN: 0044-460X, 1976, -----	1-8
A	US 6 018 044 A (HUBER ET AL) 25. Januar 2000 (2000-01-25) das ganze Dokument -----	1-8
A	US 6 531 539 B2 (KRAFCZYK ROLAND ET AL) 11. März 2003 (2003-03-11) Ansprüche; Beispiele -----	1-8
A	EP 0 654 497 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD) 24. Mai 1995 (1995-05-24) Ansprüche; Beispiele -----	1-8

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/005501

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung			
US 6018044	A	25-01-2000	AU 758694 B2	27-03-2003			
			AU 9824498 A	22-07-1999			
			BR 9900007 A	02-05-2000			
			CA 2257327 A1	02-07-1999			
			CN 1227843 A	08-09-1999			
			DE 69817319 D1	25-09-2003			
			DE 69817319 T2	11-03-2004			
			ID 22032 A	26-08-1999			
			JP 2000063388 A	29-02-2000			
			NO 986174 A	05-07-1999			
			TW 434231 B	16-05-2001			
			US 6531539	B2	11-03-2003	BR 0101429 A	06-11-2001
						CA 2343421 A1	08-10-2001
CN 1324796 A	05-12-2001						
CZ 20011234 A3	12-12-2001						
DE 10017654 A1	18-10-2001						
EP 1142896 A1	10-10-2001						
HU 0101431 A2	28-01-2002						
ID 29755 A	11-10-2001						
JP 2001348394 A	18-12-2001						
PL 346925 A1	22-10-2001						
SK 4452001 A3	03-12-2001						
US 2001056139 A1	27-12-2001						
ZA 200102833 A	08-10-2001						
EP 0654497	A	24-05-1995	DE 69416492 D1	25-03-1999			
			DE 69416492 T2	22-07-1999			
			US 5548006 A	20-08-1996			