

(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
16. Dezember 2010 (16.12.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/142769 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 77/04 (2006.01) C08K 5/544 (2006.01)
C08G 77/54 (2006.01) C08K 7/26 (2006.01)
C08G 77/62 (2006.01) C08L 33/18 (2006.01)
C08K 5/541 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/058172

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juni 2010 (10.06.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 024 754.8 12. Juni 2009 (12.06.2009) DE
10 2010 007 779.8
12. Februar 2010 (12.02.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FÖRSCHUNG E.V. [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 Muenchen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUER, Monika [DE/DE]; Wendenstr. 40, 15712 Königs Wusterhausen (DE). GLAESEL, Hans-Juergen [DE/DE]; Oeserstrasse 29, 04229 Leipzig (DE).

(74) Anwälte: LEONHARD OLGEMOELLER FRICKE et al.; Postfach 10 09 62, 80083 Muenchen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: ORGANICALLY FUNCTIONALIZED POLYSILOXANE NANOPARTICLES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : ORGANISCH FUNKTIONALISIERTE POLYSILOXAN-NANOPARTIKEL, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The present invention relates to polysiloxane nanoparticles having the following properties: an average particle size d_{50} (measured using REM recordings) in the range of 10-200 nm, a specific surface area A_o of at least 50 m²/g, a pore volume of at least 0.2 cm³/g, an average pore volume d_{50} of at least 0.8 nm, wherein the particles have groups that contain carbon, which groups are bonded to the silicon at least partially in the form of unsubstituted or substituted alkyl, alkenyl, aryl, arylalkyl, or alkylaryl groups. Said polysiloxane nanoparticles can be produced, among other things, in that either a silazane or a mixture of different silazanes having one or more -[Si(R)(R¹)-NR²]- units and/or a silane or a mixture of different silanes having the formula R'_a-SiX_{4-a} or an oligosiloxane obtainable by means of hydrolytic condensation of said silane/said silanes or a mixture of such oligosiloxanes are provided in a solvent and brought in contact with a strongly alkaline medium in such a way that the pH is not below 13 after the addition thereof. In specific embodiments, synthesis in acid is also successful.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polysiloxan-Nanopartikel mit den folgenden Eigenschaften: einer durchschnittlichen Teilchengröße d_{50} (gemessen anhand von REM-Aufnahmen) im Bereich von 10-200 nm, einer spezifischen Oberfläche A_o von mindestens 50 m²/g, einem Porenvolumen von mindestens 0,2 cm³/g, einem durchschnittlichen Porenvolumen d_{50} von mindestens 0,8 nm, wobei die Partikel kohlenstoffhaltige Gruppen aufweisen, die zumindest teilweise in Form von unsubstituierten oder substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen an das Silicium gebunden sind. Sie lassen sich unter anderem dadurch herstellen, dass entweder ein Silazan oder eine Mischung unterschiedlicher Silazane mit einer oder mehreren Einheiten -[Si(R)(R¹)-NR²]- und/oder ein Silan oder eine Mischung unterschiedlicher Silane mit der Formel R'_aSiX_{4-a} oder ein durch hydrolytische Kondensation dieses Silans/dieser Silane erhältliches Oligosiloxan oder eine Mischung solcher Oligosiloxane in einem Lösungsmittel vorgelegt und mit einem stark alkalischen Medium in Kontakt gebracht wird/werden, derart, dass der pH-Wert nach dessen Zugabe nicht unterhalb von 13 liegt. In spezifischen Ausführungsformen gelingt auch eine Synthese im Sauren.

WO 2010/142769 A1

Organisch funktionalisierte Polysiloxan-Nanopartikel, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft organisch funktionalisierte Polysiloxan-Nanopartikel mit definierten spezifischen Oberflächen, Porenvolumina, Porendurchmessern und organischen Anteilen. Die Erfindung betrifft darüber hinaus ein Verfahren, mit denen sich solche Nanopartikel herstellen lassen, sowie ihre Verwendung als Füllstoffe in Kunststoffmaterialien, die sowohl die chemischen als auch die physikalischen Eigenschaften dieser Materialien bzw. ihrer Vorprodukte signifikant beeinflussen.

Polysiloxan-Partikel sind bekannt. Sie lassen sich beispielsweise über das Stöber-Verfahren herstellen. Sie sind begehrt, da sie relativ kleinteilig herstellbar sind (ein Beispiel ist das unter der Bezeichnung Aerosil® im Handel erhältliche Pulver) und damit große Oberflächen aufweisen. Deshalb lassen sie sich in vielerlei Anwendungen, insbesondere als Füllstoffe, vorteilhaft einsetzen.

Besonders wünschenswert sind Polysiloxan-Nanopartikel mit hoher Oberfläche, großem Porenvolumen, dabei gleichzeitig nicht zu kleinen Porendurchmessern und einer ausgeprägten Hydrophobizität.

Überraschend gelang es den Erfindern der vorliegenden Anmeldung, organisch funktionalisierte Polysiloxan-Nanopartikel zu erhalten, deren physikalische Eigenschaften sie nicht nur als Füllstoffe oder, in einer Vielzahl von Fällen, als Grundmaterialien für z.B. superhydrophobe Formkörper besonders geeignet macht, sondern die darüber hinaus aufgrund ihres intrinsischen Aufbaus beim Einarbeiten in Polymere oder deren Vorstufen, insbesondere beim Einsatz in zu Duromeren nachhärtbaren Prekondensaten, als Polyreaktions- und insbesondere als Polymerisationsbeschleuniger wirken.

Dementsprechend stellt die Erfindung organisch modifizierte Polysiloxan-Nanopartikel mit den folgenden Eigenschaften bereit:

- einer durchschnittlichen primären Teilchengröße (d_{50}) (gemessen anhand von REM-Aufnahmen) im Bereich von 10-200 nm, vorzugsweise von 70 bis 130 nm, wobei diese Partikel als Agglomerate mit einem Durchmesser von bis zu 500 μm , vorzugsweise von bis zum 200 μm vorliegen können,

- einer spezifischen Oberfläche A_o von mindestens $50 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise von mindestens $100 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt von $200 \text{ m}^2/\text{g}$, gemessen mit Hilfe der BET-Methode,
- einem Porenvolumen von mindestens $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$, vorzugsweise von mindestens $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ und besonders bevorzugt von mindestens $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$, gemessen mit Hilfe der BET-Methode,
- einem durchschnittlichen Porendurchmesser (d_{50}) von mindestens $0,8 \text{ nm}$, vorzugsweise von mindestens $1,0 \text{ nm}$ und ganz besonders bevorzugt von mindestens $1,25 \text{ nm}$, gemessen mit Hilfe der BET-Methode,
- in einer Reihe von Fällen einem Anteil von durchschnittlich maximal $3,5$ Kohlenstoffatomen pro Siliciumatom, wobei in der Regel an nicht mehr als 80 , vorzugsweise an nicht mehr als 60 und ganz besonders bevorzugt an nicht mehr als 40 Prozent der Siliciumatome mehr als ein Kohlenstoffatom direkt angebunden vorliegen darf,
- wobei diese Kohlenstoffatome zumindest teilweise, vorzugsweise vollständig, in Form von unsubstituierten oder, in spezifischen Ausführungsformen, substituierten und dabei insbesondere fluorierten Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen an das Silicium gebunden sind und wobei diese Partikel vorzugsweise einen Kontaktwinkel gegenüber Wasser von mindestens $ca. 100^\circ$, stärker bevorzugt von mindestens 110° , noch stärker bevorzugt von mindestens 120° und in spezifischen Fällen einen Kontaktwinkel von mindestens 135° oder sogar noch darüber aufweisen. Letztere sind superhydrophob.

Die erfindungsgemäßen Partikel lassen sich dadurch herstellen, dass entsprechend substituierte Silazane, cyclische oder offenkettige Polysilazane, Silane, oligomere Siloxane, Mischungen solcher (Poly-)Silazane, bzw. Silane/oligomere Siloxane oder in Ausnahmefällen Mischungen von (Poly)Silazanen mit Silanen/oligomeren Siloxanen in einem Lösungsmittel gelöst und mit einem stark alkalischen Medium in Kontakt gebracht werden. Dabei sollten dann, wenn (Poly)Silazane als Ausgangsmaterialien verwendet werden, diese durchschnittlich einen Anteil von maximal $3,5$ Kohlenstoffatomen pro Siliciumatom aufweisen, wobei an in der Regel nicht mehr als 80 , vorzugsweise an nicht mehr als 60 und ganz besonders bevorzugt an nicht mehr als 40 Prozent der Siliciumatome mehr als ein Kohlenstoffatom gebunden vorliegen darf. Ausgehend von den oben erwähnten Silanen/Siloxanen gelingt die Herstellung darüber hinaus in saurer Umgebung. Eine Möglichkeit ist hier die saure Autokatalyse, bei der Halogensilane (insbesondere Chlorsilane) eingesetzt werden, aus denen bei

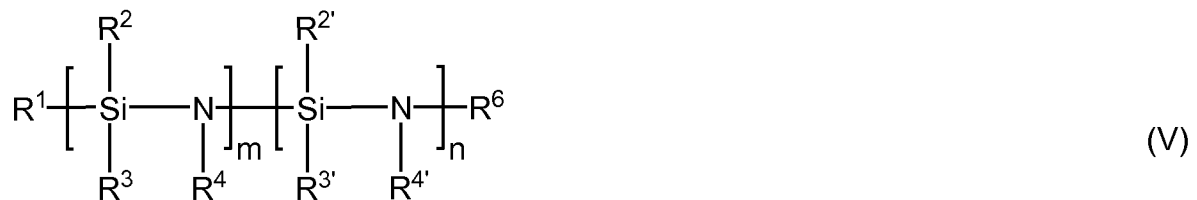
Anwesenheit von Wasser HX (mit X Halogen) frei wird, was die Hydrolyse weiterer Si-X-Bindungen drastisch beschleunigt. Stattdessen kann die Umsetzung auch in saurer Umgebung (pH von höchstens 4, vorzugsweise von höchstens 3 und in besonders günstiger Weise von höchstens 2) erfolgen, wie weiter unten detaillierter erläutert.

Es hat sich herausgestellt, dass nicht in allen Fällen Silazane und Silane gleichermaßen als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden können. In denjenigen Fällen, in denen mehr als 45% der Siliciumatome in den hergestellten Partikeln 2 oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen, sollte der Kohlenstoffgehalt möglichst noch niedriger als bei den oben erwähnten maximal 3,5 Kohlenstoffatomen pro Siliciumatom liegen, nämlich höchstens bei etwa 2,0 : 1, sofern die Herstellung der Partikel aus Silazanen erfolgt. Umgekehrt ist es möglich, dass der Kohlenstoffgehalt pro Siliciumatom in den Partikeln höher bzw. sogar noch wesentlich höher liegen kann als beim oben genannten Verhältnis von bis zu 3,5 C : 1 Si, und zwar dann, wenn die Herstellung der Partikel zumindest teilweise und vorzugsweise vollständig aus Silanen erfolgt. Den Erfindern ist es auf diese Weise gelungen, Partikel mit einem wesentlich höheren Verhältnis von C : Si bereitzustellen, nämlich im Bereich von bis zu 18 : 1 und sogar noch darüber (siehe das Beispiel 29, worin die Herstellung von Partikeln mit einem Atomverhältnis von 30 C : 1 Si gezeigt wird).

Als Ausgangsmaterialien eignen sich prinzipiell alle Silazane mit der Einheit $-\text{Si}(\text{R})(\text{R}^1)-\text{NR}^2-$ bzw. alle Silane mit der Formel $\text{R}'_a\text{SiX}_{4-a}$, worin R und R^1 im Falle von gemischt aufgebauten Silazanen mit mehreren unterschiedlichen Einheiten $-\text{Si}(\text{R})(\text{R}^1)-\text{NR}^2-$ jeweils in den unterschiedlichen Einheiten gleich oder verschieden sowie in ein und derselben Einheit jeweils gleich oder verschieden sein können und ein unsubstituiertes oder - in spezifischen Fällen - substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl oder Wasserstoff bedeuten, R^2 bevorzugt Wasserstoff ist, aber auch Alkyl sein kann, R' gleich oder verschieden ist und ein unsubstituiertes oder - in spezifischen Fällen - substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl oder Alkylaryl ist, X eine unter Hydrolysebedingungen vom Silicium unter Ausbilden einer Si-O-Si-Gruppe hydrolytisch kondensierbare Gruppe, z.B. Halogen, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR^3 mit R^3 gleich Wasserstoff, Alkyl (vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) oder Aryl, insbesondere aber eine Alkoxygruppe mit vorzugsweise 1 bis 6, besonders bevorzugt 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder OH ist und a 0, 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, dass die Reste R, R^1 und R^2 in den Silazanen so gewählt werden, dass die obigen Bedingungen hinsichtlich der Prozentzahl der Siliciumatome, die nicht mehr als ein Kohlenstoffatom tragen dürfen, und ggf. hinsichtlich der Relation von Kohlenstoff-

atomen zu Siliciumatomen eingehalten wird. Anstelle der voranstehend genannten Silane können auch z.B. durch hydrolytische Kondensation dieser Silane erhältliche Oligosiloxane eingesetzt werden. Als Heteroatome der substituierten Gruppen eignen sich insbesondere Fluoratome. Aus teilweise oder vollständig fluorierten Silanen mit vorzugsweise a gleich 1 und einem Rest R' mit einer Anzahl von über 6 Kohlenstoffatomen und (unabhängig davon oder in Kombination) vorzugsweise Alkoxygruppen wie Methoxy oder Ethoxy als Abgangsgruppen X lassen sich sehr stark hydrophobe und teilweise sogar superhydrophobe Partikel herstellen.

Als Beispiele für die Variabilität der Silazane, die sich als Ausgangsmaterialien eignen, seien genannt: lineare und/oder cyclische Polysilazane oder Polysilazan-Gemische aus Silazanen der Formel (V),



worin

- (a) R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches, substituiertes oder – bevorzugt - unsubstituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl oder Alkylaryl bedeuten, wobei jeder der Substituenten R^2 und R^3 im Falle von m größer 1 in verschiedenen Einheiten eine unterschiedliche Bedeutung haben kann, vorzugsweise aber dieselbe Bedeutung besitzt,
 $R^{2'}$ und $R^{3'}$ gleich oder verschieden sind und geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches, substituiertes oder – bevorzugt - unsubstituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl oder Alkylaryl bedeuten, wobei jeder der Substituenten $R^{2'}$ und $R^{3'}$ im Falle von n größer 1 in verschiedenen Einheiten eine unterschiedliche Bedeutung haben kann, vorzugsweise aber dieselbe Bedeutung besitzt,

oder

- (b) R^2 und $R^{2'}$ die voranstehend angegebene Bedeutung besitzen und - bei Anwesenheit mindestens eines Restes R^3 und mindestens eines Restes $R^{3'}$ - alle oder jeweils ein Teil der Reste R^3 und $R^{3'}$ zusammen eine unsubstituierte oder substituierte, geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit vorzugsweise 2 verbrückenden Kohlenstoffatomen darstellen können, wobei ggf. der restliche Teil der Reste R^3 und $R^{3'}$ die unter (a) angegebene Bedeutung besitzt,

und worin

An Silanen seien beispielhaft genannt: Silane der Formel R'_aSiX_{4-a} , worin R' ein Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 8, vorzugsweise bis 12 oder darüber, z.B. bis 18 oder bis zu einer noch höheren Zahl von Kohlenstoffatomen darstellt und a 1 ist, wobei nicht nur, aber insbesondere dann, wenn der Kohlenstoffanteil dieser Silane hoch ist, diese in Kombination mit Silanen der Formel SiX_4 eingesetzt werden können, und X in allen Fällen wie voranstehend für die Silane definiert und vorzugsweise Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy oder Ethoxy ist. Alternativ können zum Beispiel Silane der Formel R'_aSiX_{4-a} mit a gleich 2 eingesetzt werden, worin ein Rest R' gleich Alkyl (z.B. Methyl) oder Alkenyl (z.B. Vinyl) und der zweite Rest R' Alkyl (z.B. Methyl oder Ethyl) ist (alle genannten Reste R' mit vorzugsweise 1-12, stärker bevorzugt 1-6 Kohlenstoffatomen). Die Reste R' können dabei gleich oder verschieden sein; auch diese Silane können mit einem Tetraalkoxysilan, z.B. Tetramethoxy- oder Tetraethoxysilan, „verdünnt“ werden wie vorstehend für die Silane mit der Formel R_aSiX_{4-a} beschrieben, in denen a gleich 1 ist.

Beim Einsatz von Silanen können unabhängig davon, ob ihre Kohlenstoffkette(n) unsubstituiert oder substituiert (zum Beispiel teilweise oder vollständig fluoriert) ist/sind, die erfindungsgemäßen Partikel anstelle durch stark basische hydrolytische Kondensation auch im sauren Milieu oder autokatalytisch gewonnen werden. Ersteres ist beispielsweise mit Silanen durchführbar, deren hydrolytisch kondensierbare Gruppen X Alkoxygruppen wie Methoxy oder Ethoxy sind, indem eine Lösung oder Suspension des entsprechenden Silans mit einem sauren Medium wie Citronensäure (bei ca. pH 3), Essigsäure (bei ca. pH 2) oder in einem noch saureren Medium wie Salzsäure (etwa pH 1) in Kontakt gebracht wird. Letzteres gelingt insbesondere dann, wenn als Ausgangsmaterialien Silane der Formel R'_aSiX_{4-a} eingesetzt werden, in denen a gleich 1 ist, der Rest R' mehr als 6 Kohlenstoffatome aufweist und X ein Halogenid wie Cl darstellt.

Sofern die erfindungsgemäßen Partikel unter stark alkalischen Bedingungen gewonnen wurden, sind sie schmelzbar. Dies hat den Vorteil gegenüber durch saure Autokatalyse hergestellten Partikeln, dass sie anschließend in Formkörper überführt werden können. Sofern derartige Partikel stark hydrophob sind oder sogar Superhydrophobie aufweisen, lassen sich auf diesem Wege erstmals derart stark hydrophobe oder superhydrophobe Formkörper aus Siloxanen gewinnen. Die in saurem Medium oder durch saure Autokatalyse hergestellten Partikel lassen sich dagegen selbst bei 150°C nicht aufschmelzen; sie sind jedoch sinterfähig. Dies liegt vermutlich daran, dass bei alkalischer Katalyse die Hydrolyse langsam, die anschließende Kondensation dagegen schnell verläuft, während bei saurer Katalyse die Hydrolyse schneller, die Kondensation dagegen langsam verläuft, so dass die Molmassen in den im Basischen erzeugten

Partikeln infolge einer höheren Anzahl von Kettenabbrüchen kleiner sind als die der im Säuren erzeugten Partikel.

Die Ausgangsmaterialien werden, soweit erforderlich, in den den erfinderischen Bedingungen entsprechenden Anteilen gemischt und in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, zum Beispiel in einem Alkohol wie Isopropanol. Als Base eignen sich starke, insbesondere in wässrigen Systemen vorliegende Protonenakzeptoren, z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, mit denen die Lösung nach vollständiger Zugabe auf einen End-pH-Wert von mindestens 13, vorzugsweise von etwa 14 gebracht werden kann, wobei die Base vorzugsweise erst langsam zugegeben, beispielsweise zugetropft wird, um ein zu starkes Aufsieden des Reaktionsgemisches zu vermeiden, dann aber so schnell wie möglich hinzugefügt wird. Zum Aufarbeiten stehen folgende Techniken zur Verfügung: Das Lösungsmittel wird unter Wärmezugabe und/oder vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt wird getrocknet, beispielsweise im Wärmeschrank, oder das ausgefallene Produkt wird vom Lösungsmittel durch Filtrieren, Absaugen über eine Fritte oder dergleichen getrennt und dann ebenso getrocknet. Zum Trocknen kann ein Wärmeschrank verwendet werden; es eignen sich aber auch andere Trocknungen wie eine Sprühtrocknung. Je nach Bedarf können die so gewonnenen Pulver zum Auftrennen von höher agglomerierten Strukturen in einem Rührwerk, z.B. einer Kugelmühle, in Gegenwart eines Dispergiermittels oder als solche weiter, möglichst bis zu Primärpartikelstruktur, aufgemahlen werden.

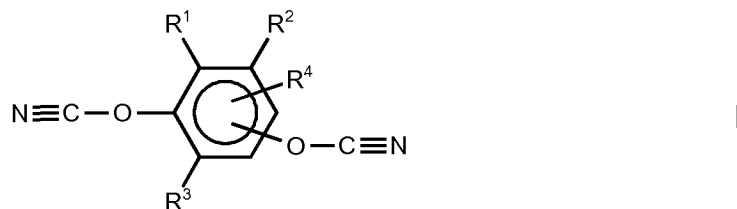
Die so erhaltenen Nanopartikel sind röntgenamorph und besitzen sehr große spezifische Oberflächen und Porenvolumina. Es hat sich herausgestellt, dass bei vergleichbaren Ausgangsmaterialien, d.h. solchen, die Produkte mit gleicher organischer Modifizierung liefern, die aus Silazanen hergestellten Partikel eine größere spezifische Oberfläche und ein größeres Porenvolumen aufweisen als diejenigen, die aus Silanen/oligomeren Siloxanen hergestellt wurden. Für die Herstellung von Partikeln mit besonders großer spezifischer Oberfläche und/oder besonders großem Porenvolumen ist daher die Verwendung von Silazanen als Ausgangsmaterial bevorzugt.

Aufgrund der großen spezifischen Oberflächen und Porenvolumina der Teilchen sowie deren großen Porendurchmessern sind sie - und darunter wiederum besonders die aus Silazanen hergestellten - für die Einarbeitung in Polymere gut geeignet. Neben einer guten Füllstoffwirkung hinsichtlich mechanischer und thermischer Eigenschaften hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass die Teilchen infolge ihrer spezifischen Oberflächenstrukturen bei Einarbeitung in Prepolymerharze, aus denen durch Nachhärten Duomere hergestellt werden sollen, in der Lage sind, die

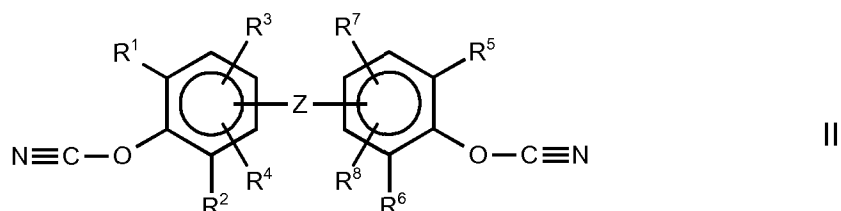
Polymerisation der Prepolymere zu beschleunigen. Die Einarbeitung in andere Polymere wie Thermoplaste ist ebenfalls möglich. Auch ist von einer hohen Trennwirkung der Teilchen auszugehen, wenn sie für Chromatographie-Anwendungen eingesetzt werden sollen.

Zum Befüllen von Polymeren werden die erfindungsgemäßen Polysiloxan-Nanopartikel in Pulverform oder als möglichst hochkonzentrierte Dispersion in einem geeigneten Lösungsmittel in die entsprechenden flüssigen oder viskosen Prepolymer-Harze eingearbeitet, beispielsweise in Anteilen von bis zu 20 Ma.-%, vorzugsweise von 1 bis 10 Ma.-%. Um das Einarbeiten zu unterstützen, kann ein Rührwerk verwendet werden. Das Einrühren erfolgt bei geeigneten Temperaturen; beispielsweise werden für Cyanatharze vorzugsweise gegenüber Raumtemperatur leicht erhöhte Temperaturen gewählt, weil diese Harze dann weniger hoch viskos sind, aber noch nicht vernetzen. Überraschenderweise können in der Regel durch bloßes Rühren zumindest visuell agglomeratfreie Dispersionen erhalten werden; ggf. wird die Einarbeitung durch Homogenisieren (z.B. bei 3000-5000 U/min) unterstützt. Solche Dispersionen bleiben bei Raumtemperatur oder darunter mehrere Wochen stabil (d.h. niederviskos).

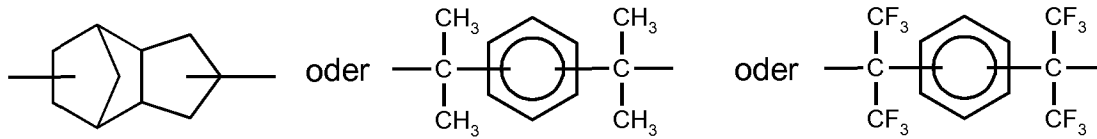
Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Polysiloxan-Nanopartikel in Cyanatharze ist besonders bevorzugt. Die Wahl der hierfür als Ausgangsmaterial einzusetzbaren mono- und insbesondere multifunktionellen Cyanate ist nicht kritisch. Prinzipiell kann jeder mindestens bifunktionelle Cyanatkörper eingesetzt werden, darunter vor allem aromatische Cyanate und unter diesen wiederum insbesondere di- oder polyfunktionelle Cyanate der nachfolgend aufgeführten Strukturen I-IV:



worin R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, Halogen (F, Cl, Br oder I), Phenyl oder Phenoxy ist, wobei die Alkyl- oder Arylgruppen fluoriert oder teilfluoriert sein können; Beispiele sind Phenylen-1,3-dicyanat, Phenylen-1,4-dicyanat, 2,4,5-Trifluorophenylen-1,3-dicyanat;

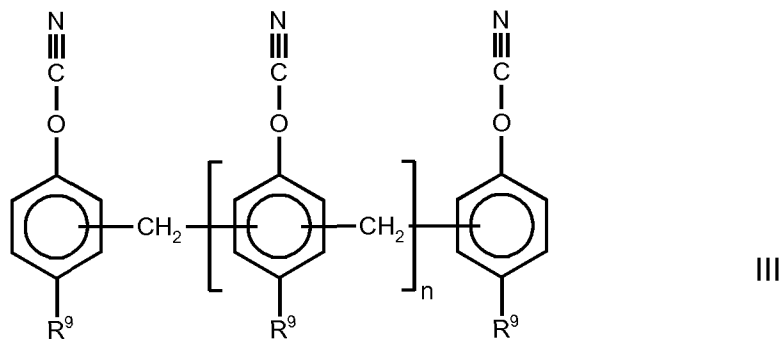


worin R^5 bis R^8 wie R^1 bis R^4 sind und Z eine chemische Bindung, SO_2 , CF_2 , CH_2 , CHF , $CH(CH_3)$, Isopropylen, Hexafluoroisopropylen, C_1 - C_{10} -Alkylen, O, NR^9 , $N=N$, $CH=CH$, COO , $CH=N$, $CH=N-N=CH$, Alkylenoxyalkylen mit C_1 - C_8 -Alkylen, S, $Si(CH_3)_2$ oder



ist;

Beispiele sind 2,2-Bis(4-cyanato-phenyl)propan, 2,2-Bis(4-cyanato-phenyl)hexafluoropropan, Biphenylen-4,4'-dicyanat;



worin R^9 Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl ist und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeutet, sowie

di- oder multifunktionelle aliphatische Cyanate mit mindestens einem Fluoratom im aliphatischen Rest und vorzugsweise der Struktur IV:



worin R^{10} ein zweibindiger organischer nichtaromatischer Kohlenwasserstoff mit mindestens einem Fluor-Atom und insbesondere mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, dessen Wasserstoffatome vollständig oder teilweise durch weitere Fluor-Atome ersetzt sein können.

Die genannten Cyanate können als Monomere oder als (noch weiter vernetzbare) Prepolymere der genannten Verbindungen, allein oder in Mischungen untereinander oder im Gemisch mit weiteren, z.B. monofunktionellen Cyanaten und oder mit Phenolen, Bisphenolen, Glycidylderivaten und dergleichen, eingesetzt werden.

Konkrete Beispiele für einsetzbare Di- oder Oligocyanate sind die folgenden: das Dicyanat von Bisphenol A (4,4'-Dimethylmethylen-diphenyldicyanat; B10), 4,4'-Methylmethylen-diphenyldicyanat (L10), 4,4'-Methylidendiphenyldicyanat (M10), Verbindungen mit der Formel VI, worin n 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist, R⁹ Wasserstoff ist und die Methylengruppe jeweils in ortho-Position zur Cyanatgruppe steht (PT15/PT30).

Werden die Cyanatharz-Dispersionen auf Vernetzungstemperaturen erwärmt, beobachtet man eine deutliche Beschleunigung des Polyreaktionsablaufs im Vergleich zu ungefüllten Prepolymer-Harzen. Da die Polysiloxan-Nanopartikel keine reaktiven Gruppen enthalten, ist anzunehmen, dass katalytisch wirksame Physisorptionsprozesse an der Phasengrenze zwischen den Polysiloxan-Nanopartikeln und ein zusätzliches Eindringen der Monomeren/Prepolymeren in den Partikelkern für die Beschleunigung der Polyreaktion (Polymerisation) eine entscheidende Rolle spielen, auch wenn die hinter diesem Phänomen stehenden Mechanismen noch nicht aufgeklärt sind.

Die so erhaltenen Produkte zeigen füllstoffabhängig eine signifikante Erhöhung der Glasübergangstemperatur T_g. So konnten gefüllte Cyanat-Duromere mit einer Glasübergangstemperatur gewonnen werden, die um bis zu 35K über derjenigen desselben Duromeren ohne Füllstoff lag. Das Brandverhalten gefüllter Duromere zeigt füllstoffabhängige Spezifika, die für manche Anwendungen vorteilhaft sein können. Ihre Wasseraufnahme ist aufgrund der Hydrophobie der Nanopartikel in Abhängigkeit von deren Anteil deutlich verringert.

Diejenigen Partikel, die auf alkalischem Wege gewonnen wurden und deshalb schmelzbar sind, können stattdessen zur Herstellung von Formkörpern mit unterschiedlich stark hydrophoben Oberflächen genutzt werden. Hierfür werden sie auf die geeignete Temperatur (z.B. im Bereich von 60-100°C) gebracht, geschmolzen und sodann in die gewünschte Form gegeben oder als Schicht ausgebracht. Beim Abkühlen erstarren sie zu den entsprechenden Formkörpern, die sodann aus der Form gelöst werden können, oder bilden Oberflächen, die maßgeschneidert mikrostrukturiert werden können. Dafür kann das aufgeschmolzene Polysiloxan in Master-Formen gegossen werden, deren Oberfläche maßgeschneidert mikrostrukturiert ist. Nach dem Erstarren bei z.B. Raumtemperatur wird die Master-Form entfernt, der Polysiloxan-Formkörper hat nun an seiner Oberfläche die Mikrostruktur der Master-Form angenommen. Die Master-Form kann beispielsweise eine Oberflächenstruktur aufweisen, die den „Lotus-Effekt“ nachbildet.

Alternativ können schmelzbare Partikel auch für die Herstellung von glatten oder strukturierten Oberflächen genutzt werden, beispielsweise mit Hilfe von „dip-coating“ oder durch Aufsprühen mit einer ggf. beheizten Spritzpistole.

Nachstehend soll die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

100 g eines Polysilazans mit etwa 33 Mol-% Einheiten der Zusammensetzung $-\text{[Si(CH}_3)_2\text{-NH]}-$ und etwa 67 Mol-% Einheiten der Zusammensetzung $-\text{[Si(H)(CH}_3\text{)-NH]}-$ werden in einem 2l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Heizbad in 1 l Isopropanol vorgelegt und unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Sodann gibt man tropfenweise und bei Bedarf unter Kühlung eine erste Portion von 2,0 g 85%igem Kaliumhydroxid in 200 ml destilliertem Wasser zu. Es kommt zur Bildung von Ammoniak und Wasserstoff. Sobald die Mischung beim Zutropfen nicht mehr stark aufsieht, wird die Geschwindigkeit des Zugebens so weit wie möglich erhöht. Nach anschließendem mehrstündigem Rühren unter Rückfluss lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen. Das Produkt wird über eine G4-Fritte abgesaugt, und das verbleibende Produkt wird im Wärmeschrank 12 h bei 80 °C getrocknet. Das erhaltene Pulver ist röntgenamorph und besitzt nach BET-Messungen eine spezifische Oberfläche A_0 von 225 m²/g, ein Porenvolumen von 0,746 cm³/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser d_{50} von 1,34 nm. Es besitzt ein Schüttvolumen von 8,0 cm³/g. Das ²⁹Si CP MAS NMR-Spektrum zeigt, dass sich erwartungsgemäß der überwiegende Teil der Si-Atome in einer $\text{CH}_3\text{Si(O-)}_3$ -Umgebung (T³-Struktur), ein kleinerer in einer $(\text{CH}_3)_2\text{Si(O-)}_2$ -Umgebung (D²-Struktur) befindet (Verschiebungen bei -67,4 und -22,0 ppm). Ferner finden sich Hinweise auf geringe Mengen an T¹-Strukturen $(\text{CH}_3\text{Si(O-)})(\text{OCH}_3)_2$. Kontaktwinkelmessungen zwischen Wasser und dem Pulver erwiesen sich als relativ schwierig, da die Oberfläche der Nanopartikel nicht eben ist. Die Messungen lassen jedoch eine Bewertung der Kontaktwinkel als zwischen 120 und 125° liegend zu.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird mit der Änderung wiederholt, dass 100 g eines Polysilazans mit etwa 20 Mol-% Einheiten $-\text{[Si(CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-NH]}-$ und etwa 80 Mol-% Einheiten $-\text{[Si(H)(CH}_3\text{)-NH]}-$ eingesetzt werden. Wiederum kommt es zur Bildung von Ammoniak und Wasserstoff. Nach mehrstündigem Rühren unter Rückfluss lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen. Das ausgefallene Produkt wird über eine Nutsche vom

Hauptteil des Lösungsmittels getrennt und bei 95°C einer Sprühtrocknung unterzogen. Das erhaltene Pulver ist röntgenamorph und besitzt nach BET-Messungen eine spezifische Oberfläche A_o von 383 m²/g, ein Porenvolumen von 1,375 cm³/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser d_{50} von 1,49 nm. Sein Schüttvolumen wurde mit 5,9 cm³/g bestimmt. In **Figur 1** sind FT-IR-Spektren des Produkts (Fig. 1a) und des Ausgangs-Silazans (Fig. 1b) zum Vergleich untereinander angeordnet: Man erkennt einen quantitativen Umsatz der Si-N- und Si-NH-Gruppen unter Bildung von Si-O-Si-Bindungen. Das ²⁹Si CP MAS NMR-Spektrum zeigt, dass der Kondensationsgrad in den Partikeln geringfügig höher ist als in den Partikeln des Beispiels 1. Die T³-Resonanz erscheint hier bei -67,1 ppm, die D²-Resonanz unterliegt aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkungen zwischen den π -Orbitalen der Vinylgruppe und den d-Orbitalen des Siliciums einem Shift von ca. -22 ppm auf etwa -35 ppm. Wie in Beispiel 1 findet man weiterhin Hinweise auf einen sehr kleinen Anteil an T¹-Strukturen. Kontaktwinkelmessungen lieferten das gleiche Ergebnis wie für Beispiel 1.

Beispiel 3

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle des Polysilazans ein Gemisch aus 33 Mol-% Dimethyldimethoxysilan und 67 Mol-% Methyltrimethoxysilan eingesetzt werden. Nach Zugabe der Base wie im Beispiel 1 wird der Ansatz mehrere Stunden gerührt und anschließend zur Abkühlung gebracht. Das Lösemittel wird im Rotationsverdampfer bei 60°C unter vermindertem Druck (ca. 200 mbar) weitgehend abdestilliert, und das verbleibende Produkt wird im Wärmeschrank 12 h bei 80°C getrocknet. Das Röntgendiffraktogramm der Partikel ist in **Figur 2** dargestellt; dementsprechend erweisen sie sich als röntgenamorph. Das erhaltene Pulver besitzt nach BET-Messungen eine spezifische Oberfläche A_o von 59 m²/g, ein Porenvolumen von 0,211 cm³/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser d_{50} von 1,39 nm. Das ²⁹Si CP MAS NMR-Spektrum zeigt, dass sich erwartungsgemäß der überwiegende Teil der Si-Atome in einer CH₃Si(O-)₃-Umgebung (T³-Struktur), ein kleinerer in einer (CH₃)₂Si(O-)₂-Umgebung (D²-Struktur) befindet (Verschiebungen bei -67,3 und -21,8 ppm). Darüber hinaus weist eine Schulter bei -19,9 ppm, die im Produkt des Beispiels 1 weniger stark ausgeprägt ist, auf das Vorhandensein geringer Anteile an Einheiten, in denen das Silicium neben zwei Methylresten und einer O-Si-Brücke einen freien Hydroxyrest enthält, sowie ein schwach ausgeprägter Peak bei -57,5 ppm auf das Vorhandensein weiterer geringer Anteile an Einheiten, in denen eine solche Hydroxygruppe an Siliciumatomen gebunden ist, die weiterhin einen Methylrest und zwei O-Si-Brücken aufweisen (D¹ und T²-Strukturen). Eine T²-Struktur findet sich in den

Partikeln des Beispiels 1 nicht. Kontaktwinkelmessungen lieferten das gleiche Ergebnis wie für Beispiel 1.

Beispiel 4

Beispiel 2 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle des Polysilazans ein Gemisch aus 20 Mol-% Vinylmethyldimethoxysilan und 80 Mol-% Methyltrimethoxysilan eingesetzt werden. Die Aufarbeitung erfolgt wie im Beispiel 3. Das erhaltene Pulver ist röntgenamorph und besitzt nach BET-Messungen eine spezifische Oberfläche A_o von $222 \text{ m}^2/\text{g}$, ein Porenvolumen von $0,349 \text{ cm}^3/\text{g}$ und einen durchschnittlichen Porendurchmesser d_{50} von $0,81 \text{ nm}$. In **Figur 1** ist das FT-IR-Spektrum des Produkts (Fig. 1c) gezeigt; es ist mit demjenigen aus Beispiel 1 (Fig. 1a) nahezu identisch. Das ^{29}Si CP MAS NMR-Spektrum unterscheidet sich von demjenigen des Beispiels 2 vor allem dadurch, dass T^1 -Strukturen nicht nachweisbar sind, dagegen sehr kleine Mengen an T^2 -Strukturen bei $-56,6 \text{ ppm}$ erkennbar sind. Kontaktwinkelmessungen lieferten das gleiche Ergebnis wie für Beispiel 1.

Alle Nanopulver der Beispiele 1 bis 4 zeigen eine ausgeprägte Neigung zur Agglomeration und eine mit Hilfe von REM-Untersuchungen ermittelte mittlere Größe der Partikel von ungefähr 100 nm . Vergleiche der Aufnahmen mit solchen von handelsüblichen AEROSIL OX50-Teilchen ergab eine vergleichbare Größe, obwohl diese nach Herstellerangaben einen Durchmesser von 40 nm besitzen.

Beispiel 5

Beispiel 3 wird wiederholt, wobei jedoch als Silan-Mischung eine Mischung aus 33 Mol.-% n-Octyltrimethoxysilan und 67 Mol.-% Tetramethoxysilan eingesetzt werden. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 2. Man erhält ein Pulver. Es wurden Kontaktwinkel im Bereich von $130\text{-}135^\circ$ gemessen.

Beispiel 6

Beispiel 1 wird mit der Änderung wiederholt, dass die Partikel nach dem Abkühlen nicht aus dem Ansatz isoliert, sondern die erhaltene Dispersion in einer Rührwerkskugelmühle SL-12C (Mahlräumvolumen 125 ml , ZrO_2 -Mahlkörper vom Durchmesser $1,2\text{-}1,7 \text{ mm}$, Schüttvolumen 100 m , bei einer Drehzahl des Mahlrotors von 5500 U/min) 3 Stunden lang gemahlen wurde. Anschließend wurde das

Lösemittel durch Abdestillieren entfernt. Das Schüttvolumen der erhaltenen Partikel war mit $5,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ deutlich niedriger als das der Partikel gemäß Beispiel 1.

Beispiel 7

Beispiel 2 wird mit der Änderung wiederholt, dass die Partikel nach dem Abkühlen nicht aus dem Ansatz isoliert, sondern die erhaltene Dispersion in einer Rührwerkskugelmühle SL-12C (Mahlräumvolumen 125 ml, ZrO_2 -Mahlkörper vom Durchmesser 1,2-1,7 mm, Schüttvolumen 100 ml, bei einer Drehzahl des Mahlrotors von 5500 U/min) 6 Stunden lang gemahlen wurde. Anschließend wurde das Lösemittel durch Abdestillieren entfernt. Das Schüttvolumen der erhaltenen Partikel war mit $4,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ deutlich niedriger als das der Partikel gemäß Beispiel 2.

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wird mit der Änderung wiederholt, dass 100 g eines Polysilazans mit ca. 85 Mol-% Einheiten der Zusammensetzung $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-NH}-$ und ca. 15 Mol-% Einheiten der Zusammensetzung $-\text{Si}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{-NH}-$ verwendet werden. Im Lösungsmittel bildet sich ein Silicongummi.

Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 1 wird mit der Änderung wiederholt, dass 100 g eines Polysilazans mit annähernd 100 Mol-% Einheiten $-\text{Si}(\text{Phenyl})(\text{CH}_3)\text{-NH}-$ verwendet werden. Im Lösungsmittel bildet sich ein zäher Sirup.

Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 1 wird mit der Änderung wiederholt, dass 100 g eines Polysilazans mit ca. 100 Mol-% Einheiten $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-N}(\text{CH}_3)-$ verwendet werden. Es bilden sich eine untere Flüssigkeitsphase mit höherer Viskosität und eine obere Flüssigkeitsphase mit niedrigerer Viskosität.

Vergleichsbeispiel 4

Beispiel 1 wird mit der Änderung wiederholt, dass 100 g eines Polysilazans mit ca. 50 Mol-% Einheiten der Zusammensetzung $-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{-NH}-$ und ca. 50 Mol-%

Einheiten der Zusammensetzung $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-NH}-$ verwendet werden. Im Lösungsmittel bildet sich eine gallertartige Masse.

Vergleichsbeispiel 5

Beispiel 1 wird mit der Änderung wiederholt, dass 100 g eines ethoxysilylierten Silazans mit ca. 45 Mol-% Einheiten $-\text{Si}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{-NH}-$, ca. 0,22 Mol-% Einheiten $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-NH}-$ und ca. 33 Mol-% Einheiten $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-N}(\text{SiR}_3)\text{-}$ mit R gleich Ethoxy eingesetzt werden. Es bildet sich ein Niederschlag, der nach Trocknen als bröckelige Masse verbleibt.

Beispiele 8 bis 14

Polysiloxan-Nanopartikel werden mit Anteilen von jeweils 5 und 10 Ma.-% in das Cyanatharz L-10 eingearbeitet, wie folgt:

5 Ma.-% Partikel des Beispiels 1 = Beispiel 8

5 Ma.-% Partikel des Beispiels 2 = Beispiel 9

5 Ma.-% Partikel des Beispiels 3 = Beispiel 10

10 Ma.-% Partikel des Beispiels 1 = Beispiel 11

10 Ma.-% Partikel des Beispiels 2 = Beispiel 12

18,2 Ma.-% Partikel des Beispiels 6 = Beispiel 13

13,9 Ma.-% Partikel des Beispiels 7 = Beispiel 14

(10 min Einrühren bei 500 U/min, 60 °C; 3 h Homogenisierung bei 4000 U/min, 70 °C).

Man erhielt dabei flüssige Dispersionen; Versuche mit 10 Ma.-%-Anteilen von Teilchen, die aus Siloxanen hergestellt waren, lieferten dagegen eher zähe Pasten. Es zeigte sich, dass bloßes Verrühren ausreicht, um zumindest visuell agglomeratfreie Gemische zu erhalten. Außerdem bleiben die Polysiloxan/L-10 – Dispersionen bei RT über mehrere Wochen flüssig, während das unmodifizierte Cyanatharz nach mehreren Tagen Standzeit erstarrt. Es stellte sich heraus, dass mit den Partikeln der Beispiele 6 und 7, d.h. mit den nachträglich in Dispersion vermahlenden Partikeln, ein deutlich höherer Partikel-Anteil in das Harz eingearbeitet werden konnte, siehe Beispiele 13 und 14, während sich die Teilchen der Beispiele 1 und 2 nur bis zu etwa 11,5 Ma.-% einarbeiten ließen. Oberhalb dieses Füllstoffgehalts erhöhte sich in diesen Fällen die Viskosität drastisch, so dass die Nanodispersionen nicht mehr fließfähig waren.

Beispiele 15 bis 21

Die gefüllten Harze der Beispiele 8 bis 14 wurden durch Erwärmen gehärtet. In DSC-Untersuchungen (Heizrate 10 K/min) zeigten alle Dispersionen eine deutliche

Beschleunigung des Polymerisationsablaufs im Vergleich zum unmodifiziertem Harz L-10: Beispielsweise wird im Falle der Harze gemäß Beispielen 9 und 12 (Beispiele 16 und 19) das Temperaturmaximum der Polymerisationsenthalpie von 293 °C (reines L-10) über 268 °C (5 Ma.-% Füllstoff, Beispiel 16) auf 263 °C (10 Ma.-% Partikelanteil, Beispiel 19) verschoben.

Demzufolge wurde das Härtingsregime im Vergleich zum unmodifizierten Harz deutlich dahingehend modifiziert, dass (1) insgesamt kürzer und (2) anfänglich bei um ca. 50K niedrigeren Temperaturen gehärtet wurde, auch wenn es wie bei dem ungefüllten Harz zur vollständigen Aushärtung erforderlich ist, bis zu einer maximalen Temperatur von ca. 250°C zu tempern.

Überraschenderweise zeigen die Komposite in DMA-Untersuchungen (Schwingungsfrequenz 1 Hz, Heizrate 5 K/min, Temperaturbereich 100 °C bis 350 °C) eine füllstoffabhängige signifikante Erhöhung der Glasübergangstemperatur T_g (Maximum von $\tan \Delta$) um bis zu 35K im Vergleich zum unmodifizierten Polymer. In **Figur 3** ist die Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls G' (jeweils linkes Bild) und von $\tan \Delta$ der mit Polysiloxan-Nanopartikeln gefüllten Komposite im Vergleich zum unmodifizierten Polymer (Heizrate 5 K/min) dargestellt.

An zwei Nanokompositen wurden unter dem Einsatz eines Cone-Kalorimeters Untersuchungen bei 50 kW/m² zum Brandverhalten vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle gezeigt:

Beispiel	TTI [s]	HRRpeak [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
15	81	142	65	62	1438	52
16	79	162	65	66	1612	54
L-10	124	141	70	123	2422	89

Zur Messung der Wasseraufnahme wurden die Cyanatpolymere 48 h bei 70 °C in Wasser aufbewahrt. Neben den Polymeren der Beispiele 15 bis 21 wurden hierfür weiterhin Polymere untersucht, die mit 5 Gew.-% Partikeln der Beispiele 6 (Beispiel 22) und 7 (Beispiel 23) sowie 10 Gew.-% Partikeln der Beispiele 6 (Beispiel 24) und 7 (Beispiel 25) gefüllt waren. Nach dem Lufttrocknen bei RT wurde die Gewichtszunahme wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich bestimmt:

Beispiel	Ausgangsmasse [g]	Endmasse [g]	Gewichtszunahme [%]	Wassergehalt [%]	Verminderung der Wasseraufnahme vs. L-10 [%]
15	1.257	1.277	1.59	1.57	34.3
16	0.981	0.996	1.53	1.51	36.8
17	0.732	0.744	1.64	1.61	32.6
18	0.618	0.625	1.13	1.12	53.1
19	0.618	0.624	0.97	0.96	59.8
20	0,866	0,866	0	0	100
21	0,541	0,541	0	0	100
22	0,850	0,858	0,94	0,93	61,1
23	1,301	1,317	1,31	1,21	49,4
24	0,745	0,750	0,67	0,66	72,4
25	0,856	0,862	0,70	0,70	70,7
L-10	0.938	0.961	2.45	2.39	- . -

Die Wasseraufnahme vermindert sich aufgrund der Hydrophobie der Nanopartikel um bis zu 100 % und zeigt die erwartete Abhängigkeit vom Füllstoffanteil im Cyanat-Polymer.

Die Messung der Bruchzähigkeit ergab folgende Werte:

Beispiel	mittlerer K_{1C} -Wert [mN/m ^{3/2}]
16	0.61
15	0.66
17	0.64
19	0.62
18	0.60
L-10	0.64

Beispiel 26a

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Heizbad werden 20,0 g n-Octadecyltrimethoxysilan in 200 ml Isopropanol vorgelegt und unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Sodann gibt man eine Lösung von 0,4 g Kaliumhydroxid (mit 85 Ma-%) in 40 ml destilliertem Wasser auf einmal zu. Nach anschließendem 5-stündigem Rühren unter Rückfluss lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen, saugt den Niederschlag über einer G4-Fritte ab, wäscht mit Methanol alkalifrei und trocknet das erhaltene Pulver über Nacht bei 50 °C im Wärmeschrank. Die Ausbeute an n-Octadecylpolysiloxan-Nanopartikeln mit einem Kontaktwinkel (H₂O) von 140° bis 145° ist nahezu quantitativ. **Figur 4** zeigt einen Tropfen Wasser auf einer Oberfläche aus diesen Nanopartikeln.

Beispiel 26b

Beispiel 26 wird mit der Maßgabe wiederholt, dass das n-Octadecyltrimethoxysilan in Isopropanol bei Raumtemperatur verbleibt und der Ansatz nach Zugabe der KOH-Lösung 10 Stunden gerührt wird. Es wird ein identischer Kontaktwinkel gemessen.

Beispiel 26c

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Heizbad werden 20,0 g n-Octadecyltrimethoxysilan in 200 ml Isopropanol vorgelegt. Sodann gibt man unter Rühren 10 ml 37%ige Salzsäure auf einmal zu. Nach anschließendem 10-stündigem Rühren bei RT saugt man den Niederschlag über einer G4-Fritte ab, wäscht mit Isopropanol nach und trocknet das erhaltene Pulver über Nacht bei 50°C im Wärmeschrank. Die Ausbeute an n-Octadecylpolysiloxan-Nanopartikeln mit einem Kontaktwinkel von 140° bis 145° ist nahezu quantitativ. Diese lassen sich selbst bei 150°C nicht aufschmelzen; sie sind aber sinterfähig.

Beispiel 27a

Beispiel 26a wird mit der Maßgabe wiederholt, dass anstelle von 20,0 g n-Octadecyltrimethoxysilan 17,65 g n-Octadecyltrimethoxysilan und 2,35 g Methyltrimethoxysilan vorgelegt werden. Die Ausbeute an n-Octadecyl-co-methylpolysiloxan-Nanopartikeln ist nahezu quantitativ.

Beispiel 27b

Beispiel 27a wird mit der Maßgabe wiederholt, dass 16,67 g n-Octadecyltrimethoxysilan und 3,33 g Methyltrimethoxysilan vorgelegt werden. Die Ausbeute an n-Octadecyl-co-methyl-polysiloxan-Nanopartikeln ist nahezu quantitativ.

Beispiel 27c

Beispiel 27a wird mit der Maßgabe wiederholt, dass 15,0 g n-Octadecyltrimethoxysilan und 5,0 g Methyltrimethoxysilan vorgelegt werden. Die Ausbeute an n-Octadecyl-co-methyl-polysiloxan-Nanopartikeln ist nahezu quantitativ.

Beispiel 28

Beispiel 26a wird mit der Maßgabe wiederholt, dass anstelle von 20,0 g n-Octadecyltrimethoxysilan 16,0 g n-Octadecyltrimethoxysilan und 4,0 g Tetramethoxysilan vorgelegt werden. Das erhaltene Pulver wird über Nacht bei 40°C im Wärmeschrank getrocknet. Die Ausbeute an n-Octadecyl-co-SiO₂-polysiloxan-Nanopartikeln ist nahezu quantitativ.

Beispiel 29

In einem 50 ml Erlenmeyerkolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Heizbad werden ein Gemisch aus jeweils 20 ml Methanol und Toluol sowie 1,0 g Pyridin vorgelegt. Sodann werden 0,75 g n-Triacontyltrichlorsilan auf einmal zugegeben und danach das Gemisch unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Nach erfolgter Homogenisierung gibt man eine Lösung von 0,35 g 85 Ma-%igem Kaliumhydroxid in 8 ml destilliertem Wasser auf einmal zu. Nach anschließendem fünfständigem Rühren unter Rückfluss lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen, saugt den Niederschlag über einer G4-Fritte ab, wäscht mit Wasser/Methanol (V/V= 1:1) alkali- und pyridinfrei und trocknet das erhaltene Pulver über Nacht bei 40°C im Wärmeschrank. Die Ausbeute an n-Triacontyl-(C-30)-polysiloxan-Nanopartikeln ist nahezu quantitativ.

Beispiel 30

In einem 50 ml Erlenmeyerkolben wird ein Gemisch von 20 ml Methanol und 1,0 g Pyridin vorgelegt. Sodann werden 0,727 g 1H,1H,2H,2H-Perfluor-n-decyltrichlorsilan

tropfenweise zugegeben. Nach 2-stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur ist die homogene Mischung für folgende Umsetzungen verwendungsbereit:

Beispiel 31

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Heizbad werden 3,28 g n-Octadecyltrimethoxysilan und die gemäß Beispiel 27 erhaltene Mischung in 40 ml Isopropanol vorgelegt und unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Sodann gibt man eine Lösung von 0,35 g Kaliumhydroxid (mit 85 Ma-%) in 8 ml destilliertem Wasser auf einmal zu. Nach anschließendem fünfstündigem Rühren unter Rückfluss lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen, saugt den Niederschlag über einer G4-Fritte ab, wäscht mit Wasser/Methanol (V/V = 1:1) alkali- und pyridinfrei und trocknet das erhaltene Pulver über Nacht bei 50 °C im Wärmeschrank. Die Ausbeute an chemisch intrinsischen n-Octadecyl/perfluor-n-decylpolysiloxan-Nanopartikeln mit einem Verhältnis von C:Si von 17:1 und einem Kontaktwinkel (H₂O) von 135° bis 140° ist nahezu quantitativ. Nach nochmaligem intensivem Waschen der Partikel mit H₂O/CH₃OH zwecks vollständiger Entfernung von Pyridin-Hydrochlorid und KOH (K₂CO₃) wird ein Kontaktwinkel von 134-139° gemessen.

Beispiel 32

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Heizbad werden 3,28 g n-Octadecyltrimethoxysilan in 40 ml Isopropanol vorgelegt und unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Sodann gibt man eine Lösung von 0,35 g Kaliumhydroxid (mit 85 Ma-%) in 8 ml destilliertem Wasser auf einmal zu. Nach anschließendem 5-stündigem Rühren unter Rückfluss gibt man die gemäß Beispiel 27 erhaltene Mischung innerhalb von 5 min zu und kocht weitere 2 Stunden unter Rückfluss. Danach lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen, saugt den Niederschlag über einer G4-Fritte ab, wäscht mit Wasser/Methanol (V/V = 1:1) alkali- und pyridinfrei und trocknet das erhaltene Pulver über Nacht bei 50 °C im Wärmeschrank. Die Ausbeute an mit Perfluor-n-decylpolysiloxan beschichteten n-Octadecyltrimethoxysilan- und damit chemisch nicht intrinsischen n-Octadecyl/perfluor-n-decylpolysiloxan-Nanopartikeln mit einem Verhältnis von C:Si von 17:1 und einem Kontaktwinkel (H₂O) von 125° bis 130° ist nahezu quantitativ. Nach nochmaligem intensivem Waschen der Partikel mit H₂O/CH₃OH zwecks vollständiger Entfernung von Pyridin-Hydrochlorid und KOH (K₂CO₃) wird ein Kontaktwinkel von 134-139° gemessen.

Beispiel 33

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer und Gasdurchleitung werden 5,0 g 1H,1H,2H,2H-Perfluor-n-decyl-trichlorsilan in 40 ml sym. Triethylbenzol vorgelegt. Sodann leitet man bei Raumtemperatur unter fortwährendem Rühren 12 h lang einen kräftigen Luftstrom durch den Kolben. Eine dem Kolben vorgeschaltete Waschflasche mit 250 ml dest. Wasser sättigt die Luft permanent mit Wasserdampf. Danach saugt man den Niederschlag über einer G4-Fritte ab, wäscht mit Aceton nach trocknet das erhaltene Pulver über Nacht bei 50 °C im Wärmeschrank. Die Ausbeute an 1H,1H,2H,2H-Perfluor-n-decylpolysiloxan-Nanopartikeln mit einem Kontaktwinkel (H₂O) von 145° bis 152° ist nahezu quantitativ.

Beispiel 34

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer und Gasdurchleitung werden 5,0 g n-Octadecyltrichlorsilan in 40 ml sym. Triethylbenzol vorgelegt. Sodann leitet man bei Raumtemperatur unter fortwährendem Rühren 12 h lang einen kräftigen Luftstrom durch den Kolben. Eine dem Kolben vorgeschaltete Waschflasche mit 250 ml dest. Wasser sättigt die Luft permanent mit Wasserdampf. Danach saugt man den Niederschlag über einer G4-Fritte ab, wäscht mit Aceton nach trocknet das erhaltene Pulver über Nacht bei 50 °C im Wärmeschrank. Die Ausbeute an n-Octadecylpolysiloxan-Nanopartikeln mit einem Kontaktwinkel (H₂O) von 140°-145° ist nahezu quantitativ.

Die durch alkalische Katalyse der Beispiele 26a, 26b, 28 und 29 erhaltenen Polysiloxan-Nanopartikel (Fp. zwischen 50 und 60°C) wurden bei 85 °C aufgeschmolzen und auf Glas-Objektträger aufgebracht. Nach dem Erkalten lagen die Kontaktwinkel gegen Wasser auf den glatten Oberflächen lediglich bei 90 - 115°. Sie lassen sich durch geeignete Mikrostrukturierung der Oberflächen stark erhöhen.

Die durch saure Autokatalyse der Beispiele 30 und 31 erhaltenen Polysiloxan-Nanopartikel lassen sich selbst bei 150 °C nicht aufschmelzen; sie sind aber sinterfähig.

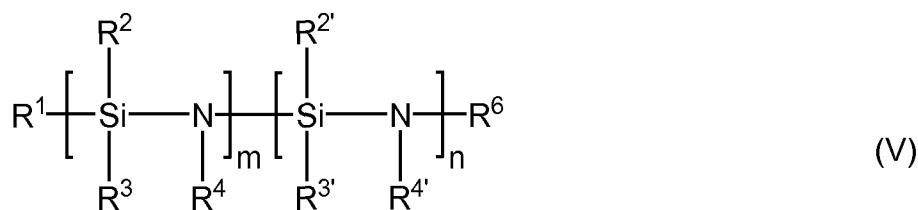
Zusammengefasst betrifft die Erfindung insbesondere Folgendes:

- a. Polysiloxan-Nanopartikel mit den folgenden Eigenschaften:
- einer durchschnittliche Teilchengröße d_{50} (gemessen anhand von REM-Aufnahmen) im Bereich von 10-200 nm,
 - einer spezifischen Oberfläche A_0 von mindestens $50 \text{ m}^2/\text{g}$,
 - einem Porenvolumen von mindestens $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ und
 - einem durchschnittlichen Porendurchmesser d_{50} von mindestens 0,8 nm,
 - wobei die Partikel kohlenstoffhaltige Gruppen aufweisen, die zumindest teilweise in Form von unsubstituierten oder substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen an das Silicium gebunden sind.
- b. Polysiloxan-Nanopartikel nach Punkt a, wobei diese Partikel einen Kontaktwinkel gegenüber Wasser von mindestens ca. 100° , stärker bevorzugt von mindestens 110° , noch stärker bevorzugt von mindestens 120° und ganz besonders bevorzugt von mindestens 135° aufweisen.
- c. Polysiloxan-Nanopartikel nach Punkt a oder b, wobei diese Partikel eine durchschnittliche Teilchengröße von 70 bis 130 nm aufweisen.
- d. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der voranstehenden Punkte, wobei die Teilchen eine spezifische Oberfläche A_0 von mindestens $100 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise von mindestens $200 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzen.
- e. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der voranstehenden Punkte, die als Agglomerate mit einem Durchmesser von bis zu $500 \mu\text{m}$, vorzugsweise von bis zum $200 \mu\text{m}$ vorliegen.
- f. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der voranstehenden Punkte, mit einem Porenvolumen von mindestens $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, vorzugsweise von mindestens $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- g. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der voranstehenden Punkte, mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser (d_{50}) von mindestens 1,0 nm und bevorzugt von mindestens 1,25 nm.
- h. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der voranstehenden Punkte, worin an nicht mehr als 60 Prozent, vorzugsweise an nicht mehr als 40 Prozent der Siliciumatome mehr als ein Kohlenstoffatom direkt gebunden vorliegt.

- j. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der voranstehenden Punkte, mit einem Anteil von durchschnittlich maximal 3,5 Kohlenstoffatomen pro Siliciumatom und/oder worin an nicht mehr als 80 Prozent der Siliciumatome mehr als ein Kohlenstoffatom direkt angebunden vorliegt.
- k. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der Punkte a bis h mit einem Anteil von durchschnittlich maximal 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von durchschnittlich 12 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt von durchschnittlich maximal 8 Kohlenstoffatomen pro Siliciumatom.
- l. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der voranstehenden Punkte, worin die Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- und/oder Alkylarylgruppen teilweise oder vollständig fluoriert sind.
- m. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der voranstehenden Punkte, die schmelzbar oder sinterfähig sind.
- A. Verfahren zum Herstellen von Polysiloxan-Nanopartikeln nach einem der Punkte a bis m, wobei
- (i) ein Silazan oder eine Mischung unterschiedlicher Silazane mit einer oder mehreren Einheiten $-\text{Si}(\text{R})(\text{R}^1)-\text{NR}^2-$, worin R und R¹ in jeder einzelnen Einheit und, bei Vorliegen unterschiedlicher Einheiten, in unterschiedlichen Einheiten jeweils gleich oder verschieden sein können und ein unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl oder Wasserstoff bedeuten und R² Wasserstoff oder Alkyl ist mit der Maßgabe, dass das oder die eingesetzten Silazane insgesamt durchschnittlich einen Anteil von maximal 3,5 Kohlenstoffatomen pro Siliciumatom aufweisen, wobei an nicht mehr als 80 Prozent der Siliciumatome mehr als ein Kohlenstoffatom gebunden vorliegen darf, und/oder
 - (ii) ein Silan oder eine Mischung unterschiedlicher Silane mit der Formel $\text{R}'_a\text{SiX}_{4-a}$, worin R' gleich oder verschieden sein kann und ein unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl oder Alkylaryl ist, X eine unter Hydrolysebedingungen vom Silicium unter Ausbilden einer Si-O-Si-Gruppe hydrolytisch kondensierbare Gruppe oder OH ist und a 0, 1 oder 2 bedeutet, oder ein durch hydrolytische Kondensation dieses Silans/dieser Silane erhältliches Oligosiloxan oder eine Mischung solcher Oligosiloxane

in einem Lösungsmittel vorgelegt und mit einem stark alkalischen Medium in Kontakt gebracht wird/werden, derart, dass der pH-Wert nach dessen Zugabe nicht unterhalb von 13 liegt.

- B. Verfahren nach Punkt A, Variante (ii), worin das oder die eingesetzten Silane insgesamt durchschnittlich einen Anteil von maximal 3,5 Kohlenstoffatomen pro Siliciumatom aufweist/aufweisen, wobei an nicht mehr als 80 Prozent der Siliciumatome mehr als ein Kohlenstoffatom gebunden vorliegen darf.
- C. Verfahren nach Punkt A oder B, worin das stark alkalische Medium ausgewählt ist unter wässrigem Kalium- und Natriumhydroxyd und der pH-Wert nach Zugabe bei mindestens 13,0 liegt.
- D. Verfahren nach einem der Punkte A bis C, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R und R¹ ausgewählt sind unter C₁-C₇-Alkyl und C₃-C₇-Alkylen und insbesondere unter Methyl, Ethyl und Vinyl.
- E. Verfahren nach einem der Punkte A bis C, wobei die Reste R' ausgewählt sind unter C₁-C₁₂-Alkyl und C₃-C₁₂-Alkylen und Aryl und insbesondere unter Methyl, Ethyl, i- und n-Propyl, n-Octyl, Vinyl und Phenyl.
- F. Verfahren nach einem der Punkte A bis E, wobei das Silazan ausgewählt wird unter cyclischen und offenkettigen Silazanen der Formel (V)



worin

- (i) R² und R³ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl oder Alkylaryl bedeuten, wobei jeder der Substituenten R² und R³ im Falle von m größer 1 in verschiedenen Einheiten eine unterschiedliche Bedeutung haben kann oder dieselbe Bedeutung besitzt, und R^{2'} und R^{3'} gleich oder verschieden sind und geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl,

Arylalkyl, Alkylaryl, Alkenylaryl oder Arylalkenyl bedeuten, wobei jeder der Substituenten R^2 und R^3 im Falle von n größer 1 in verschiedenen Einheiten eine unterschiedliche Bedeutung haben kann, vorzugsweise aber dieselbe Bedeutung besitzt,

oder

- (ii) R^2 und R^2 die voranstehend angegebene Bedeutung besitzen und - bei Anwesenheit mindestens eines Restes R^3 und mindestens eines Restes R^3 - alle oder jeweils ein Teil der Reste R^3 und R^3 zusammen eine unsubstituierte oder substituierte, geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit vorzugsweise 2 verbrückenden Kohlenstoffatomen darstellen können, wobei ggf. der restliche Teil der Reste R^3 und R^3 die unter (a) angegebene Bedeutung besitzt,

und worin

R^4 und R^4 Wasserstoff oder Alkyl bedeuten,

R^1 und R^6 gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R^2 bzw. R^3 haben können, wobei R^6 darüber hinaus auch $\text{Si}(R^1)(R^2)(R^3)$ bedeuten kann, oder R^1 und R^6 zusammen eine Einfachbindung darstellen,

m 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 oder eine ganze Zahl zwischen 11 und 25000, vorzugsweise zwischen 11 und 200 bedeutet und

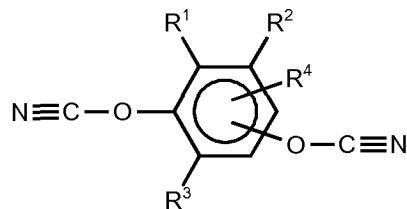
n 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 oder eine ganze Zahl zwischen 11 und 25000, vorzugsweise zwischen 11 und 200 bedeutet.

G. Verfahren zum Herstellen von Polysiloxan-Nanopartikeln gemäß einem der Punkte a bis m, wobei

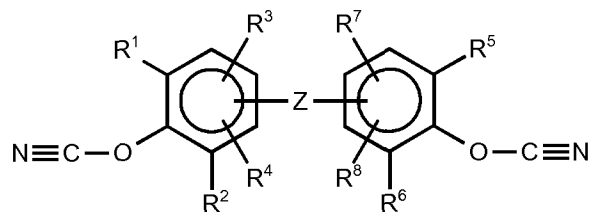
- (i) ein Silan oder eine Mischung unterschiedlicher Silane mit der Formel $R'_a\text{SiX}_{4-a}$, worin R' gleich oder verschieden sein kann und ein unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl oder Alkylaryl ist, X ein Halogen und vorzugsweise Cl ist und a 0, 1 oder 2 bedeutet, oder ein durch hydrolytische Kondensation dieses Silans/dieser Silane erhältliches Oligosiloxan oder eine Mischung solcher Oligosiloxane in einem beliebigen Lösungsmittel mit Ausnahme von ausschließlich Wasser vorgelegt wird/werden, worauf ein feuchter Luftstrom durch die Lösung/Suspension geleitet wird, wonach das Produkt vom Lösungsmittel getrennt und ggf. getrocknet wird, oder
- (ii) ein Silan oder eine Mischung unterschiedlicher Silane mit der Formel $R'_a\text{SiX}_4-a$, worin R' gleich oder verschieden sein kann und ein unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl oder Alkylaryl ist, X eine unter Hydrolysebedingungen vom Silicium unter

Ausbilden einer Si-O-Si-Gruppe hydrolytisch kondensierbare Gruppe oder OH ist und a 0, 1 oder 2 bedeutet, oder ein durch hydrolytische Kondensation dieses Silans/dieser Silane erhältliches Oligosiloxan oder eine Mischung solcher Oligosiloxane in einem beliebigen Lösungsmittel mit Ausnahme von ausschließlich Wasser vorgelegt wird/werden, worauf die Lösung/Suspension mit einem sauren Medium in Kontakt gebracht wird, wonach das Produkt vom Lösungsmittel getrennt und ggf. getrocknet wird.

- H. Verfahren nach einem der Punkte A bis G, wobei die entstandenen Partikel vom Lösungsmittel getrennt und getrocknet werden.
- AA. Verwendung von Partikeln nach einem der Punkte a bis m als Füllstoff in einem vernetzbaren Harz.
- BB. Verwendung nach Punkt AA, worin das Harz durch Strahlung oder durch Wärme gehärtet werden kann.
- CC. Verwendung nach Punkt AA, worin das Harz ein Acrylatharz oder ein Cyanatharz ist, letzteres hergestellt unter Verwendung mindestens eines mindestens difunktionellen Cyanats, vorzugsweise ausgewählt unter Cyanaten der nachfolgend aufgeführten Strukturen I-IV:

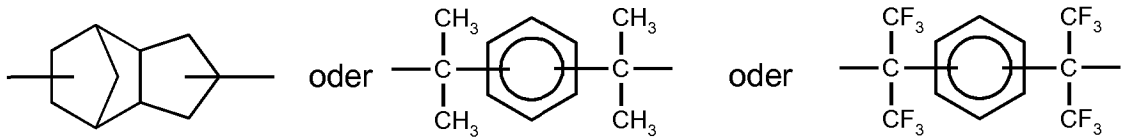


worin R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, Halogen (F, Cl, Br oder I), Phenyl oder Phenoxy ist, wobei die Alkyl- oder Arylgruppen fluoriert oder teilfluoriert sein können,

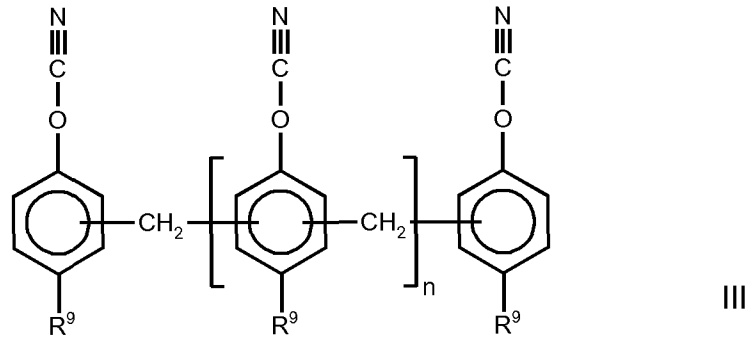


worin R^5 bis R^8 wie R^1 bis R^4 sind und Z eine chemische Bindung, SO_2 , CF_2 , CH_2 , CHF , $CH(CH_3)$, Isopropylen, Hexafluoroisopropylen, C_1 - C_{10} -Alkylen, O,

NR⁹, N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, Alkylenoxyalkylen mit C₁-C₈-Alkylen, S, Si(CH₃)₂ oder



ist,



worin R⁹ Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl ist und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeutet, sowie

di- oder mehrfunktionelle aliphatische Cyanaten mit mindestens einem Fluoratom im aliphatischen Rest und vorzugsweise der Struktur IV:



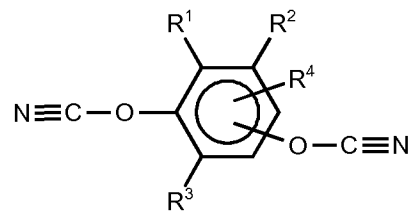
worin R¹⁰ ein zweibindiger organischer nichtaromatischer Kohlenwasserstoff mit mindestens einem Fluor-Atom und insbesondere mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, dessen Wasserstoffatome vollständig oder teilweise durch weitere Fluor-Atome ersetzt sein können,

sowie Mischungen der genannten Cyanate,

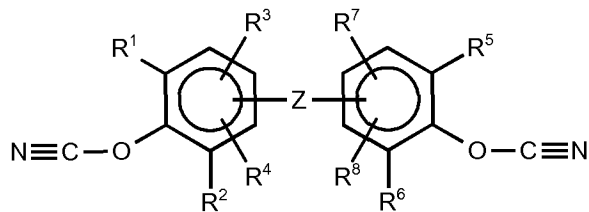
gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren, z.B. monofunktionellen Cyanaten und oder mit Phenolen, Bisphenolen oder Glycidylderivaten.

DD. Verwendung von Partikeln nach einem der Punkte a bis m als Füllstoff in einem ausgehärteten Polymer.

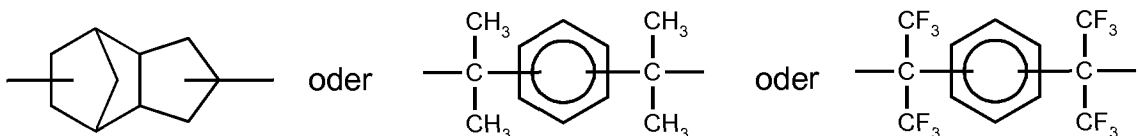
- EE. Verwendung nach Punkt DD, worin das Polymer ein Thermoplast oder ein Duromer ist.
- FF. Verwendung nach Punkt EE, worin das Duromer ein Polycyanat ist, hergestellt unter Verwendung mindestens eines mindestens difunktionellen Cyanats, vorzugsweise ausgewählt unter Cyanaten der nachfolgend aufgeführten Strukturen I-IV:



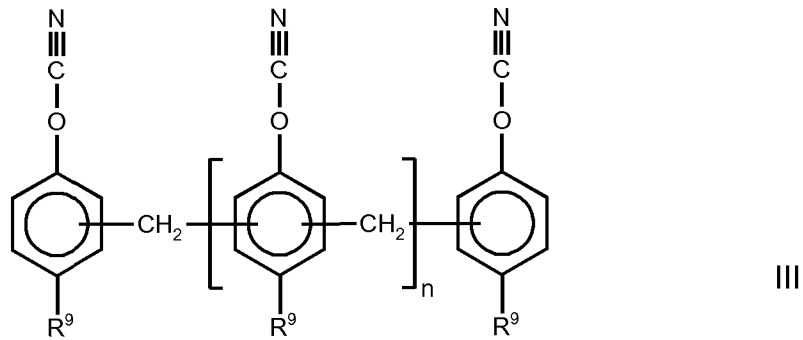
worin R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, Halogen (F, Cl, Br oder I), Phenyl oder Phenoxy ist, wobei die Alkyl- oder Arylgruppen fluoriert oder teilfluoriert sein können,



worin R^5 bis R^8 wie R^1 bis R^4 sind und Z eine chemische Bindung, SO_2 , CF_2 , CH_2 , CHF , $CH(CH_3)$, Isopropylen, Hexafluoroisopropylen, C_1 - C_{10} -Alkylen, O, NR^9 , $N=N$, $CH=CH$, COO , $CH=N$, $CH=N-N=CH$, Alkylenoxyalkylen mit C_1 - C_8 -Alkylen, S, $Si(CH_3)_2$ oder



ist,



worin R^9 Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl ist und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeutet, sowie

di- oder mehrfunktionelle aliphatische Cyanaten mit mindestens einem Fluoratom im aliphatischen Rest und vorzugsweise der Struktur IV:



worin R^{10} ein zweibindiger organischer nichtaromatischer Kohlenwasserstoff mit mindestens einem Fluor-Atom und insbesondere mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, dessen Wasserstoffatome vollständig oder teilweise durch weitere Fluor-Atome ersetzt sein können,

sowie Mischungen der genannten Cyanate,

gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren, z.B. monofunktionellen Cyanaten und oder mit Phenolen, Bisphenolen oder Glycidylderivaten.

- GG. Verwendung schmelzbarer Partikel nach Punkt m zur Herstellung von Formkörpern oder Beschichtungen.
- HH. Verwendung nach Punkt GG, worin die Partikel superhydrophob sind.

* * *

Ansprüche:

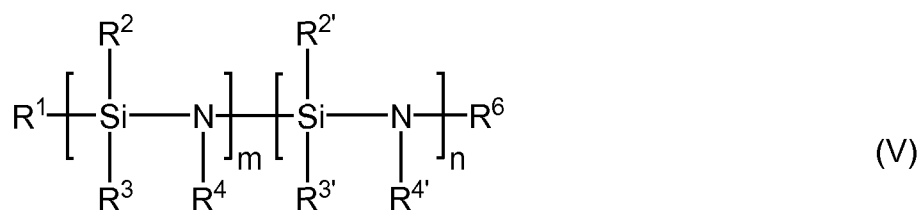
1. Polysiloxan-Nanopartikel mit den folgenden Eigenschaften:
 - einer durchschnittliche Teilchengröße d_{50} (gemessen anhand von REM-Aufnahmen) im Bereich von 10-200 nm,
 - einer spezifischen Oberfläche A_0 von mindestens $50 \text{ m}^2/\text{g}$,
 - einem Porenvolumen von mindestens $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ und
 - einem durchschnittlichen Porendurchmesser d_{50} von mindestens $0,8 \text{ nm}$,
 - wobei die Partikel kohlenstoffhaltige Gruppen aufweisen, die zumindest teilweise in Form von unsubstituierten oder substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen an das Silicium gebunden sind.
2. Polysiloxan-Nanopartikel nach Anspruch 1, wobei diese Partikel einen Kontaktwinkel gegenüber Wasser von mindestens ca. 100° , stärker bevorzugt von mindestens 110° , noch stärker bevorzugt von mindestens 120° und ganz besonders bevorzugt von mindestens 135° aufweisen.
3. Polysiloxan-Nanopartikel nach Anspruch 1 oder 2, wobei diese Partikel eine durchschnittliche Teilchengröße von 70 bis 130 nm aufweisen.
4. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen eine spezifische Oberfläche A_0 von mindestens $100 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise von mindestens $200 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzen.
5. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der voranstehenden Ansprüche, die als Agglomerate mit einem Durchmesser von bis zu $500 \mu\text{m}$, vorzugsweise von bis zum $200 \mu\text{m}$ vorliegen.
6. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der voranstehenden Ansprüche mit einem Porenvolumen von mindestens $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, vorzugsweise von mindestens $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$.
7. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der voranstehenden Ansprüche mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser (d_{50}) von mindestens $1,0 \text{ nm}$ und bevorzugt von mindestens $1,25 \text{ nm}$.

8. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin an nicht mehr als 60 Prozent, vorzugsweise an nicht mehr als 40 Prozent der Siliciumatome mehr als ein Kohlenstoffatom direkt gebunden vorliegt.
9. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der voranstehenden Ansprüche, mit einem Anteil von durchschnittlich maximal 3,5 Kohlenstoffatomen pro Siliciumatom und/oder worin an nicht mehr als 80 Prozent der Siliciumatome mehr als ein Kohlenstoffatom direkt angebonden vorliegt.
10. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 mit einem Anteil von durchschnittlich bis zu 30, vorzugsweise bis zu 18 Kohlenstoffatomen, stärker bevorzugt von durchschnittlich 12 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt von durchschnittlich maximal 8 Kohlenstoffatomen pro Siliciumatom.
11. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin die Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- und/oder Alkylarylgruppen teilweise oder vollständig fluoriert sind.
12. Polysiloxan-Nanopartikel nach einem der voranstehenden Ansprüche, die schmelzbar oder sinterfähig sind.
13. Verfahren zum Herstellen von Polysiloxan-Nanopartikeln wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass
 - (a) ein Silazan oder eine Mischung unterschiedlicher Silazane mit einer oder mehreren Einheiten $-\text{Si}(\text{R})(\text{R}^1)-\text{NR}^2-$, worin R und R^1 in jeder einzelnen Einheit und, bei Vorliegen unterschiedlicher Einheiten, in unterschiedlichen Einheiten jeweils gleich oder verschieden sein können und ein unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl oder Wasserstoff bedeuten und R^2 Wasserstoff oder Alkyl ist mit der Maßgabe, dass das oder die eingesetzten Silazane insgesamt durchschnittlich einen Anteil von maximal 3,5 Kohlenstoffatomen pro Siliciumatom aufweisen, wobei an nicht mehr als 80 Prozent der Siliciumatome mehr als ein Kohlenstoffatom gebunden vorliegen darf, und/oder
 - (b) ein Silan oder eine Mischung unterschiedlicher Silane mit der Formel $\text{R}'_a\text{SiX}_{4-a}$, worin R' gleich oder verschieden sein kann und ein

unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl oder Alkylaryl ist, X eine unter Hydrolysebedingungen vom Silicium unter Ausbilden einer Si-O-Si-Gruppe hydrolytisch kondensierbare Gruppe oder OH ist und a 0, 1 oder 2 bedeutet, oder ein durch hydrolytische Kondensation dieses Silans/dieser Silane erhältliches Oligosiloxan oder eine Mischung solcher Oligosiloxane

in einem Lösungsmittel vorgelegt und mit einem stark alkalischen Medium in Kontakt gebracht wird/werden, derart, dass der pH-Wert nach dessen Zugabe nicht unterhalb von 13 liegt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, Variante (b), worin vor der Zugabe des alkalischen Mediums ein Silan der Formel SiX_4 zugegeben wird, worin X dieselbe Bedeutung wie in den Silanen der Formel $\text{R}'_a\text{SiX}_{4-a}$ besitzt.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, worin das stark alkalische Medium ausgewählt ist unter wässrigem Kalium- und Natriumhydroxyd und der pH-Wert nach Zugabe bei mindestens 13,0 liegt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R und R¹ ausgewählt sind unter C₁-C₇-Alkyl und C₃-C₇-Alkylen und insbesondere unter Methyl, Ethyl und Vinyl.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R' ausgewählt sind unter C₁-C₁₂-Alkyl und C₃-C₁₂-Alkylen und Aryl und insbesondere unter Methyl, Ethyl, i- und n-Propyl, n-Octyl, Vinyl und Phenyl.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Silazan ausgewählt wird unter cyclischen und offenkettigen Silazanen der Formel (V)



worin

- (a) R² und R³ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches, substituiertes oder

unsubstituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl oder Alkylaryl bedeuten, wobei jeder der Substituenten R^2 und R^3 im Falle von m größer 1 in verschiedenen Einheiten eine unterschiedliche Bedeutung haben kann oder dieselbe Bedeutung besitzt,

und R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Alkenylaryl oder Arylalkenyl bedeuten, wobei jeder der Substituenten R^2 und R^3 im Falle von n größer 1 in verschiedenen Einheiten eine unterschiedliche Bedeutung haben kann, vorzugsweise aber dieselbe Bedeutung besitzt,

oder

- (b) R^2 und R^2 die voranstehend angegebene Bedeutung besitzen und - bei Anwesenheit mindestens eines Restes R^3 und mindestens eines Restes $R^{3'}$ - alle oder jeweils ein Teil der Reste R^3 und $R^{3'}$ zusammen eine unsubstituierte oder substituierte, geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit vorzugsweise 2 verbrückenden Kohlenstoffatomen darstellen können, wobei ggf. der restliche Teil der Reste R^3 und $R^{3'}$ die unter (a) angegebene Bedeutung besitzt,

und worin

R^4 und R^4 Wasserstoff oder Alkyl bedeuten,

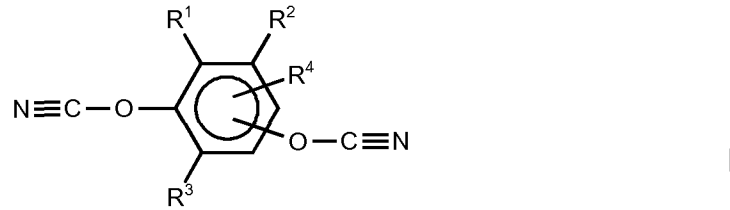
R^1 und R^6 gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R^2 bzw. R^3 haben können, wobei R^6 darüber hinaus auch $\text{Si}(R^1)(R^2)(R^3)$ bedeuten kann, oder R^1 und R^6 zusammen eine Einfachbindung darstellen,

m 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 oder eine ganze Zahl zwischen 11 und 25000, vorzugsweise zwischen 11 und 200 bedeutet und

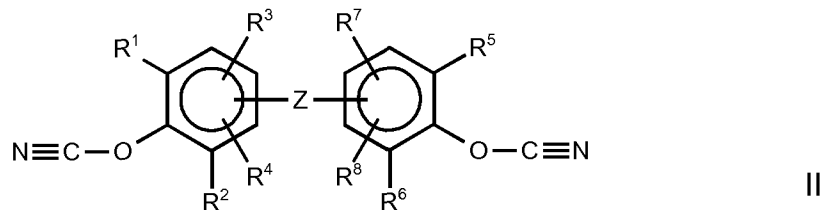
n 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 oder eine ganze Zahl zwischen 11 und 25000, vorzugsweise zwischen 11 und 200 bedeutet.

19. Verfahren zum Herstellen von Polysiloxan-Nanopartikeln wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass
- (a) ein Silan oder eine Mischung unterschiedlicher Silane mit der Formel R'_aSiX_{4-a} , worin R' gleich oder verschieden sein kann und ein unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl oder Alkylaryl ist, X ein Halogen und vorzugsweise Cl ist und a 0, 1 oder 2 bedeutet, oder ein durch hydrolytische Kondensation dieses Silans/dieser Silane erhältlichliches Oligosiloxan oder eine Mischung solcher Oligosiloxane in einem beliebigen Lösungsmittel mit Ausnahme von ausschließlich Wasser vorgelegt wird/werden, worauf ein feuchter Luftstrom durch die Lösung/Suspension geleitet wird, wonach das Produkt vom Lösungsmittel getrennt und ggf. getrocknet wird, oder
- (b) ein Silan oder eine Mischung unterschiedlicher Silane mit der Formel R'_aSiX_{4-a} , worin R' gleich oder verschieden sein kann und ein unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl oder Alkylaryl ist, X eine unter Hydrolysebedingungen vom Silicium unter Ausbilden einer $Si-O-Si$ -Gruppe hydrolytisch kondensierbare Gruppe oder OH ist und a 0, 1 oder 2 bedeutet, oder ein durch hydrolytische Kondensation dieses Silans/dieser Silane erhältlichliches Oligosiloxan oder eine Mischung solcher Oligosiloxane in einem beliebigen Lösungsmittel mit Ausnahme von ausschließlich Wasser vorgelegt wird/werden, worauf die Lösung/Suspension mit einem sauren Medium in Kontakt gebracht wird, wonach das Produkt vom Lösungsmittel getrennt und ggf. getrocknet wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die entstandenen Partikel vom Lösungsmittel getrennt und getrocknet werden.
21. Verwendung von Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Füllstoff in einem vernetzbaren Harz.
22. Verwendung nach Anspruch 21, worin das Harz durch Strahlung oder durch Wärme gehärtet werden kann.

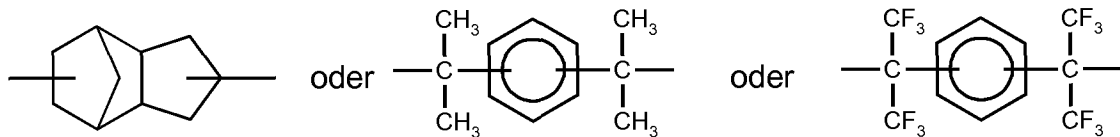
23. Verwendung nach Anspruch 21, worin das Harz ein Acrylatharz oder ein Cyanatharz ist, letzteres hergestellt unter Verwendung mindestens eines mindestens difunktionellen Cyanats, vorzugsweise ausgewählt unter Cyanaten der nachfolgend aufgeführten Strukturen I-IV:



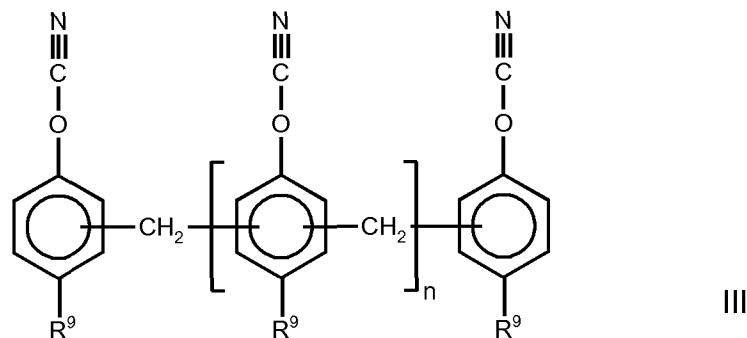
worin R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, Halogen (F, Cl, Br oder I), Phenyl oder Phenoxy ist, wobei die Alkyl- oder Arylgruppen fluoriert oder teilfluoriert sein können,



worin R⁵ bis R⁸ wie R¹ bis R⁴ sind und Z eine chemische Bindung, SO₂, CF₂, CH₂, CHF, CH(CH₃), Isopropylen, Hexafluoroisopropylen, C₁-C₁₀-Alkylen, O, NR⁹, N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, Alkylenoxyalkylen mit C₁-C₈-Alkylen, S, Si(CH₃)₂ oder



ist,



worin R^9 Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl ist und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeutet, sowie

di- oder mehrfunktionelle aliphatische Cyanaten mit mindestens einem Fluoratom im aliphatischen Rest und vorzugsweise der Struktur IV:

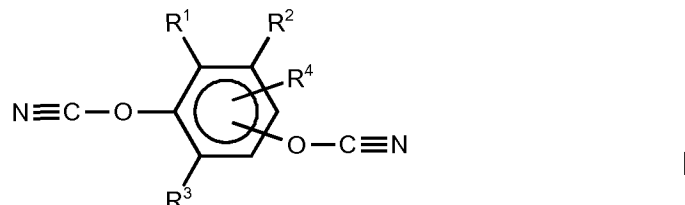


worin R^{10} ein zweibindiger organischer nichtaromatischer Kohlenwasserstoff mit mindestens einem Fluor-Atom und insbesondere mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, dessen Wasserstoffatome vollständig oder teilweise durch weitere Fluor-Atome ersetzt sein können,

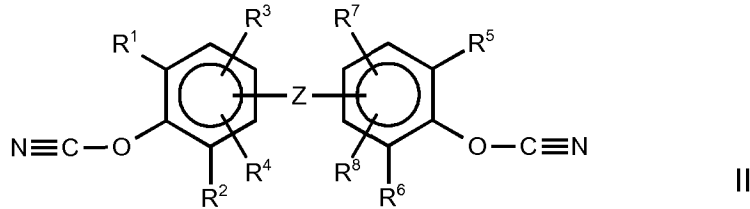
sowie Mischungen der genannten Cyanate,

gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren, z.B. monofunktionellen Cyanaten und oder mit Phenolen, Bisphenolen oder Glycidylderivaten.

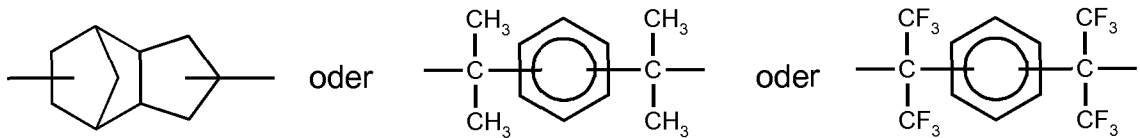
24. Verwendung von Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Füllstoff in einem ausgehärteten Polymer.
25. Verwendung nach Anspruch 24, worin das Polymer ein Thermoplast oder ein Duromer ist.
26. Verwendung nach Anspruch 25, worin das Duromer ein Polycyanat ist, hergestellt unter Verwendung mindestens eines mindestens difunktionellen Cyanats, vorzugsweise ausgewählt unter Cyanaten der nachfolgend aufgeführten Strukturen I-IV:



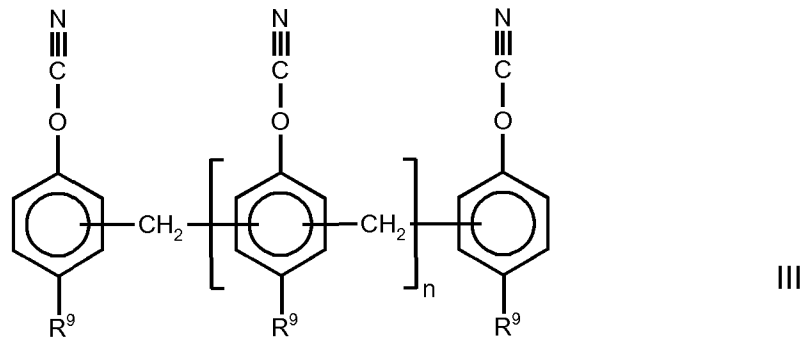
worin R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, Halogen (F, Cl, Br oder I), Phenyl oder Phenoxy ist, wobei die Alkyl- oder Arylgruppen fluoriert oder teilfluoriert sein können,



worin R⁵ bis R⁸ wie R¹ bis R⁴ sind und Z eine chemische Bindung, SO₂, CF₂, CH₂, CHF, CH(CH₃), Isopropylen, Hexafluoroisopropylen, C₁-C₁₀-Alkylen, O, NR⁹, N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, Alkylenoxyalkylen mit C₁-C₈-Alkylen, S, Si(CH₃)₂ oder



ist,



worin R⁹ Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl ist und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeutet, sowie

di- oder mehrfunktionelle aliphatische Cyanaten mit mindestens einem Fluoratom im aliphatischen Rest und vorzugsweise der Struktur IV:



worin R¹⁰ ein zweibindiger organischer nichtaromatischer Kohlenwasserstoff mit mindestens einem Fluor-Atom und insbesondere mit 3 bis 12 Kohlen-

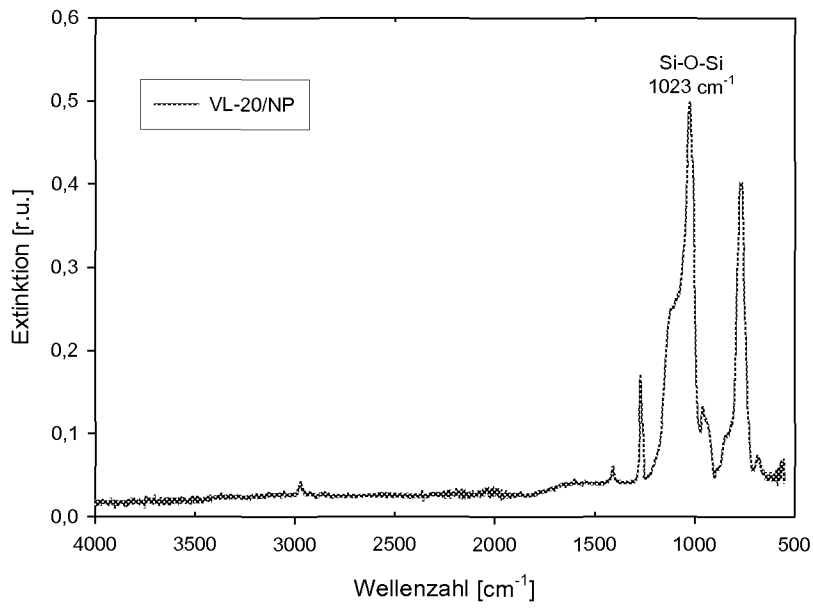
stoffatomen ist, dessen Wasserstoffatome vollständig oder teilweise durch weitere Fluor-Atome ersetzt sein können,

sowie Mischungen der genannten Cyanate,

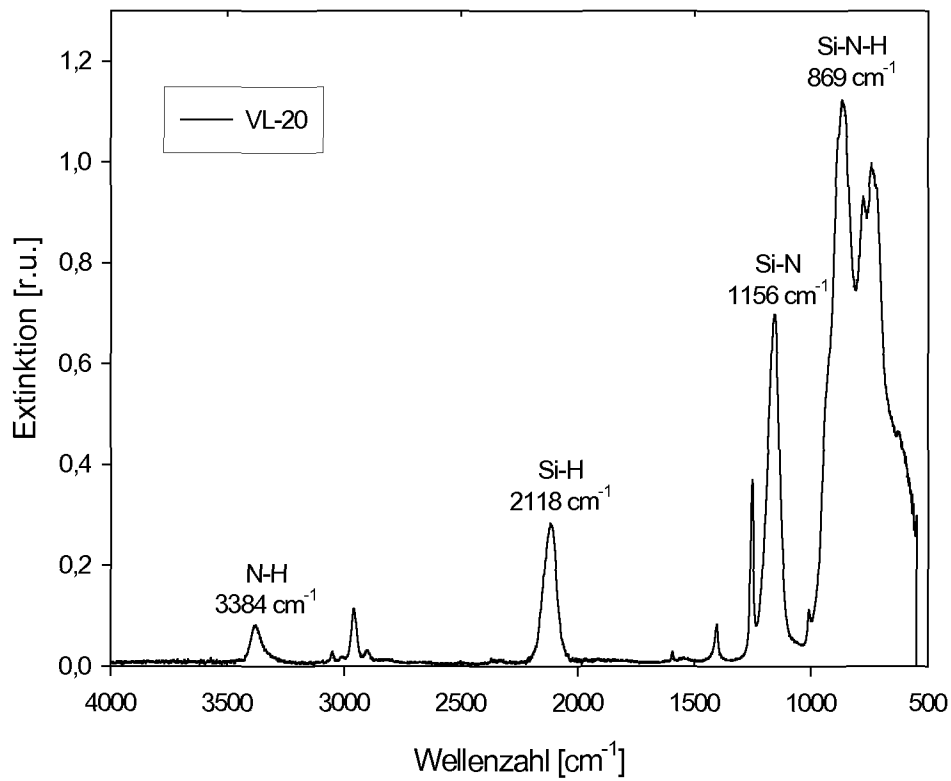
gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren, z.B. monofunktionellen Cyanaten und oder mit Phenolen, Bisphenolen oder Glycidylderivaten.

27. Verwendung schmelzbarer Partikel nach Anspruch 12 zur Herstellung von Formkörpern oder Beschichtungen.
28. Verwendung nach Anspruch 27, worin die Partikel superhydrophob sind.

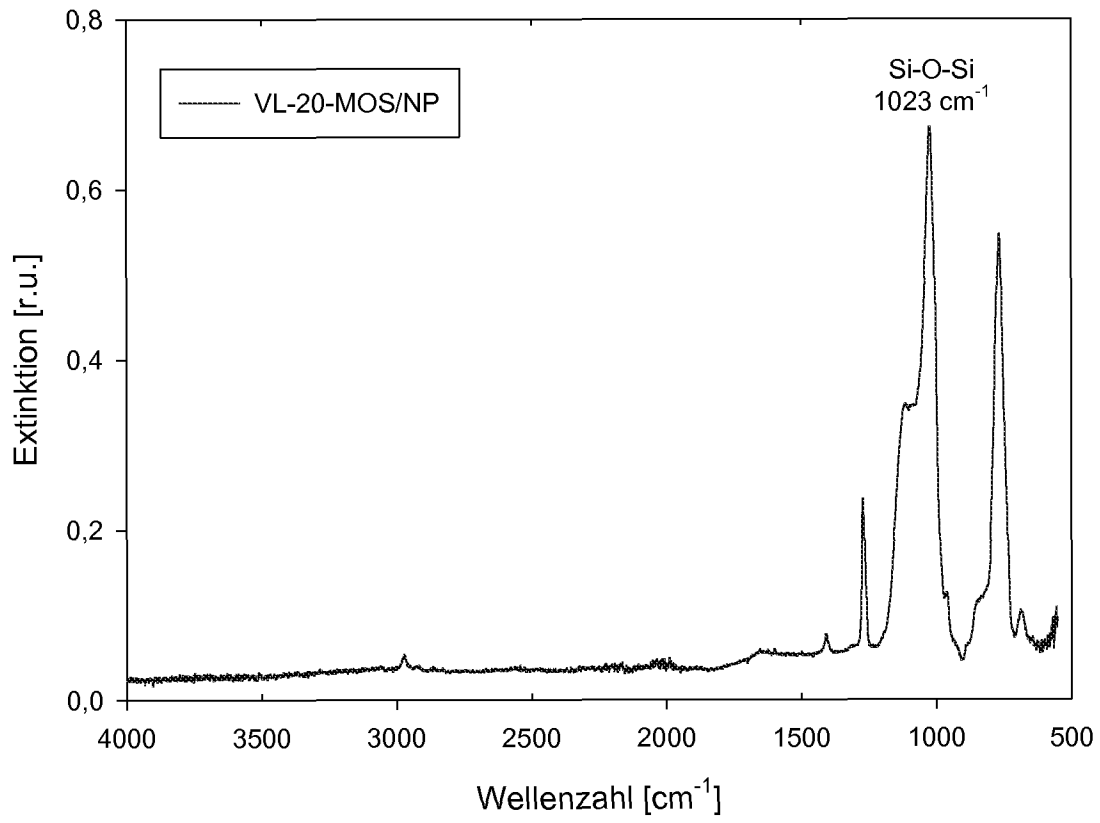
* * *



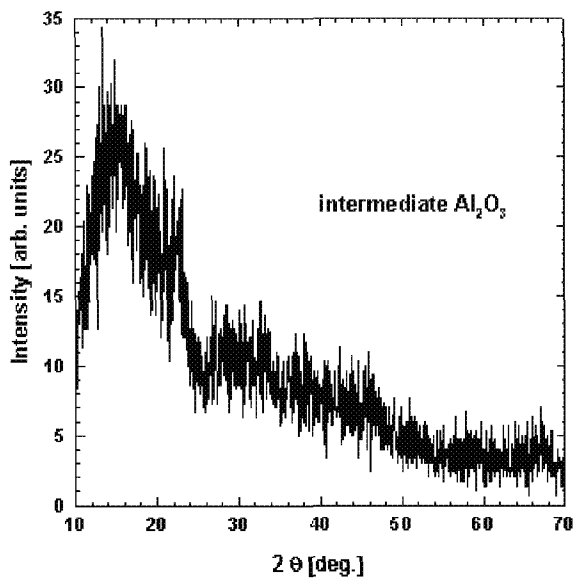
Figur 1a



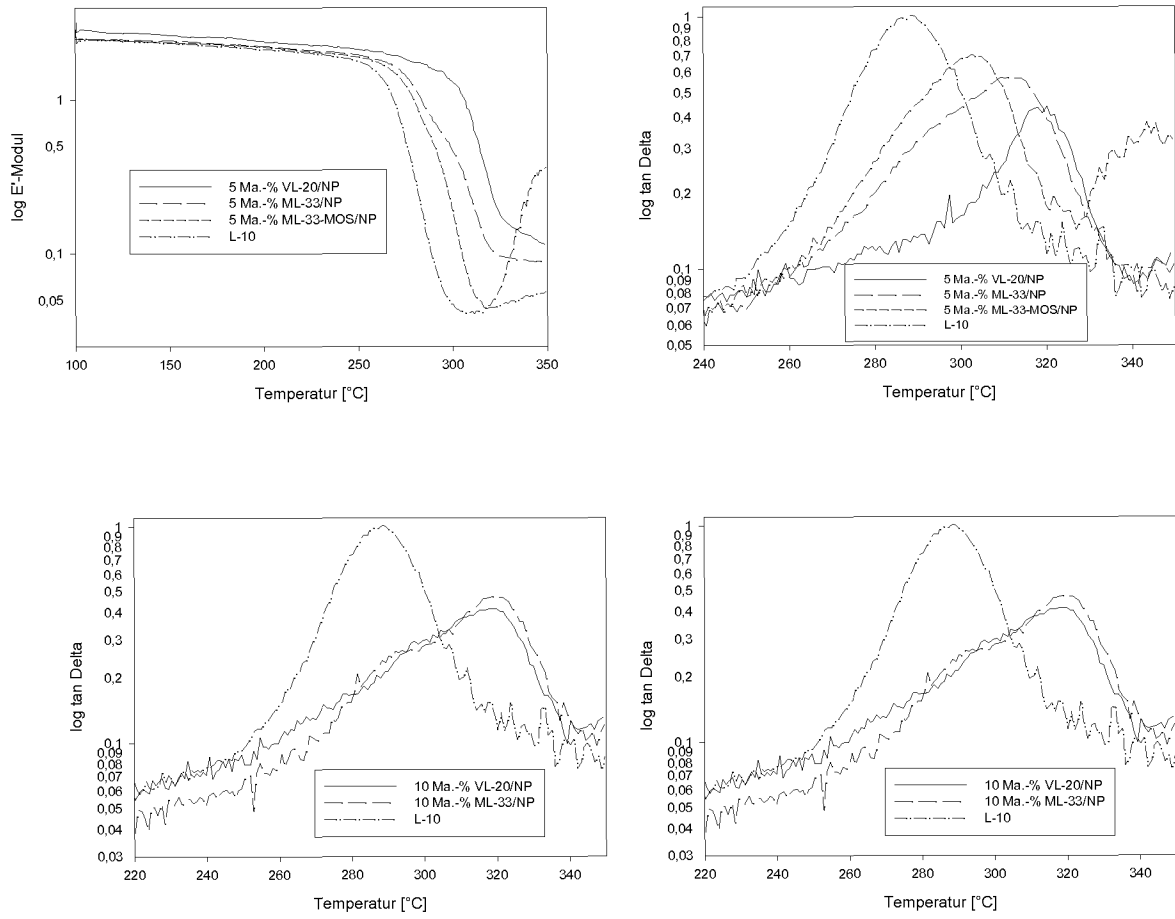
Figur 1b



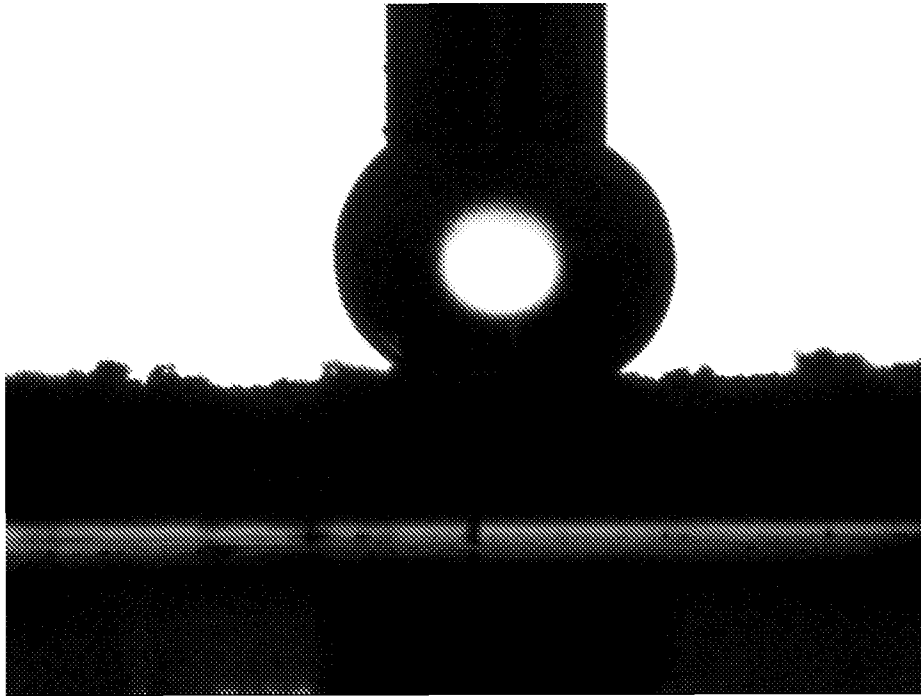
Figur 1c



Figur 2



Figur 3



Figur 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/058172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G77/04 C08G77/54 C08G77/62 C08K5/541 C08K5/544
 C08K7/26 C08L33/18
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)
 C08G C08K C08L

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/112242 A1 (EDMISTON PAUL L [US]) 17 May 2007 (2007-05-17) paragraphs [0032] - [0033], [0037] - [0038]; example 4; table 5	1-20
X	EP 0 291 939 A2 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 23 November 1988 (1988-11-23) columns 7-8; example 1; table 1	1,3,4, 12, 19-22, 24,25, 27,28

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 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 27 July 2010	Date of mailing of the international search report 02/08/2010
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/058172

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007112242	A1	17-05-2007	NONE
EP 0291939	A2	23-11-1988	CA 1299800 C 28-04-1992
		DE 3717073 A1	08-12-1988
		ES 2048171 T3	16-03-1994
		JP 1932653 C	26-05-1995
		JP 6060239 B	10-08-1994
		JP 63308067 A	15-12-1988
		US 4935484 A	19-06-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/058172

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08G77/04 C08K7/26	C08G77/54 C08L33/18
	C08G77/62	C08K5/541
		C08K5/544
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08G C08K C08L		
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	US 2007/112242 A1 (EDMISTON PAUL L [US]) 17. Mai 2007 (2007-05-17) Absätze [0032] - [0033], [0037] - [0038]; Beispiel 4; Tabelle 5	1-20
X	EP 0 291 939 A2 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 23. November 1988 (1988-11-23) Spalten 7-8; Beispiel 1; Tabelle 1	1, 3, 4, 12, 19-22, 24, 25, 27, 28
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. Juli 2010		02/08/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Dalet, Pierre

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/058172

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2007112242 A1	17-05-2007	KEINE	
EP 0291939 A2	23-11-1988	CA 1299800 C	28-04-1992
		DE 3717073 A1	08-12-1988
		ES 2048171 T3	16-03-1994
		JP 1932653 C	26-05-1995
		JP 6060239 B	10-08-1994
		JP 63308067 A	15-12-1988
		US 4935484 A	19-06-1990