

Verfahren zur Herstellung eines Kompositmaterials

Beschreibung:

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kompositmaterials aus
- a) wenigstens einer oxidischen Phase und
 - b) wenigstens einer organischen Polymerphase.
- 10 In jüngerer Zeit wurde verschiedentlich die Herstellung von Kompositmaterialien durch sogenannte Zwillingspolymerisation beschrieben (siehe z. B. Spange et al., Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007) 628-632, WO 2009/083083, WO 2009/133086, WO 2010/112581 und WO 2010/128144). Bei der Zwillingspolymerisation werden Ver-
- 15 bindungen polymerisiert, die mehrere Arylmethylgruppen besitzen, die über ein oder zwei Heteroatom(e), vorzugsweise ein oder zwei Sauerstoffatom(e), an ein Metall- oder Halbmetallatom gebunden sind.

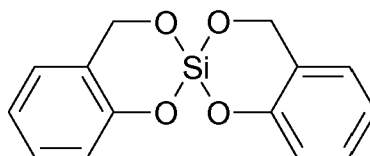
Die Zwillingspolymerisation liefert Kompositmaterialien, die typischerweise wenigstens eine oxidische Phase und wenigstens eine organische Polymerphase, worin die Pha-

20 sendomänen eine co-kontinuierliche Anordnung sowie Abmessungen im Bereich weniger Nanometer (Abstand zwischen benachbarten identischen Phasen) besitzen, aufweisen. Man nimmt an, dass die spezielle Phasenanordnung und die geringen Abstände benachbarter Phasen eine Folge der kinetischen Kopplung der Polymerisation der Arylmethyl-Einheiten in den Zwillingsmonomeren einerseits und der Bildung des Silizi-

25 umdioxids andererseits ist. Infolgedessen bilden sich die Phasenbestandteile mehr oder weniger synchron, und es findet bereits während der Polymerisation der Zwillingsmonomere eine Phasenseparation in die anorganische Phase und die organische Phase statt.

- 30 Bevorzugte Zwillingsmonomere sind spirocyclische Verbindungen, wie sie in WO 2009/083083 beschrieben werden. In diesen spirocyclischen Verbindungen sind zwei 1-Oxy-2-(oxymethyl)arylgruppen über ihre Sauerstoffatome mit einem Metall- oder Halbmetallatom zu einer spirocyclischen Struktur miteinander verknüpft. Ein Beispiel für eine derartige spirocyclische Verbindung ist 2,2'-Spirobi[4H-1,3,2-benzodioxasilin]:

35



Zwar lassen sich die spirocyclischen Verbindungen nach der in WO 2009/083083 beschriebenen Methode vergleichsweise einfach durch Umsetzung von 1-Hydroxy-2-hydroxymethylaromaten wie 1-Hydroxy-2-hydroxymethylbenzol (Saligenin) mit Metallalkoxiden bzw. Halbmetallalkoxiden herstellen, jedoch ist die Herstellung der Ausgangsmaterialien, nämlich der 1-Hydroxy-2-hydroxymethylaromaten, vergleichsweise aufwendig. Zwar stellen 1-Hydroxy-2-hydroxymethylaromaten formal Monoadditionsprodukte von Formaldehyd an Hydroxyaromaten dar, jedoch führt die Addition von Formaldehyd an Hydroxyaromaten wie Phenol in der Regel nicht zum gewünschten Monoaddukt, sondern zur o,o-Bishydroxymethylverbindung (siehe Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 62, 57 (1943)). Weiterhin ist bekannt, o-Hydroxyarylcarbonsäuren wie Salicylsäure mit geeigneten Reduktionsmitteln zu den entsprechenden 1-Hydroxy-2-hydroxymethylaromaten reduzieren (siehe J. Chem. Soc. PT1, (1981) 1942-1952 sowie Bull. Chem. Soc. Jap. 56, 719-723, (1983)) oder Phenylborat mit Formaldehyd zum Monoaddukt umzusetzen und anschließend das dabei gebildete o-Hydroxymethylphenylborat zum Saligenin zu hydrolysieren (siehe FR 2626575). All diesen Verfahren ist gemeinsam, dass sie zwar im Labor durch Reinigungsoperationen zu guten und reproduzierbaren Ergebnissen führen, aber insgesamt aufwendig durchzuführen sind. Unvollständige Umsetzung oder Nebenprodukte führen zu Produktverlust. Daher ist der Zugang zu den in WO 2009/083083 beschriebenen Spiroverbindungen aufwendig und bleibt stark eingeschränkt, was einer industriellen Anwendung der Zwillingspolymerisation zur Herstellung von Nanokompositmaterialien bislang entgegensteht.

Aus der DE 1816241 ist die Herstellung von löslichen Metall- oder Halbmetall-haltigen Phenol-Formaldehydharzen bekannt, bei der entweder bestimmte Metall- oder Halbmetallphenolate mit unterstöchiometrischen Mengen an Formaldehyd umgesetzt oder Novolake, also Phenol-Formaldehyd-Kondensate, mit ausgewählten anorganischen Metall- oder Halbmetallverbindungen umgesetzt werden. Die Herstellung von Kompositmaterialien mit einer Phasenstruktur, deren Phasendomänen Abmessungen im Nanometerbereich haben, wird nicht beschrieben.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass sich durch Copolymerisation von wenigstens einer Verbindung, welche durch die folgende allgemeine Formel I beschrieben wird,



worin

M für B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As oder Sb steht,
 m für 1, 2 oder 3 steht,
 n für 0 oder 1 steht,

- r für 0, 1 oder 2 steht,
 p für 1, 2 oder 3 steht,
 q für 1 oder eine ganze Zahl > 1 , z. B. eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere eine ganze Zahl von 3 bis 6, steht,
 5 $m + 2n + r + p$ für 1, 2, 3, 4 oder 5 steht und der Wertigkeit von M entspricht,
 Ar für Phenyl oder Naphthyl steht, wobei der Phenylring bzw. der Naphthylring unsubstituiert ist oder einen oder mehrere, z. B. 1, 2 oder 3, Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander unter Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy und NR^aR^b ausgewählt sind, worin R^a und R^b unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl stehen,
 10 R für Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, wobei Aryl unsubstituiert ist oder einen oder mehrere Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander unter Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy und NR^aR^b ausgewählt sind, worin R^a und R^b die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen,
 15

mit wenigstens einer Verbindung, die unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählt ist, in einem Reaktionsmedium, das im Wesentlichen wasserfrei ist,
 20 Kompositmaterialien herstellen lassen, die eine Anordnung der Phasendomänen ähnlich derjenigen Nanokompositmaterialien aufweisen, welche durch Zwillingspolymerisation wie im Stand der Technik beschrieben erhältlich sind.

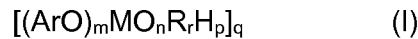
Dies ist überraschend, da man bisher annahm, dass die Bildung der Nanokompositmaterialien auf die in Zwillingsmonomeren vorliegenden Struktureinheiten zurückzuführen sind, welche Arylmethylengruppen, die kovalent über ein Heteroatom an ein Metall oder Halbmetall gebunden sind, aufweisen. Man nahm bisher an, dass diese Struktureinheiten eine kinetische Kopplung der Polymerisation des organischen Molekülteils der Zwillingsmonomere und der Bildung des "anorganischen Polymers", nämlich der anorganischen Phase, bewirken, da Polymerisation und Bildung der anorganischen Phase einen gemeinsamen Reaktionsschritt haben, nämlich den Bindungsbruch zwischen dem Methylenkohlenstoff der Arylmethylengruppe und dem das (Halb-)Metall tragenden Heteroatom. Die dadurch bedingte kinetische Kopplung wurde bei der Zwillingspolymerisation als ursächlich für die Ausbildung der charakteristischen Nanostrukturen gesehen. Die charakteristischen Struktureinheiten der Zwillingsmonomere weisen die Verbindungen der Formel I jedoch nicht auf.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von Kompositmaterialien, die im Wesentlichen aus

4

- a) wenigstens einer oxidischen Phase und
 b) wenigstens einer organischen Polymerphase bestehen,
 umfassend die Copolymerisation von wenigstens einer Verbindung, welche durch die
 folgende allgemeine Formel I beschrieben wird,

5



worin

- | | |
|-------------------|---|
| M | für B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As oder Sb steht, |
| m | für 1, 2 oder 3 steht, |
| 10 n | für 0 oder 1 steht, |
| r | für 0, 1 oder 2 steht, |
| p | für 1, 2 oder 3 steht, |
| q | für 1 oder eine ganze Zahl > 1, z. B. eine ganze Zahl von 2 bis 20,
insbesondere eine ganze Zahl von 3 bis 6, steht, |
| 15 m + 2n + r + p | für 1, 2, 3, 4 oder 5 steht und der Wertigkeit von M entspricht, |
| Ar | für Phenyl oder Naphthyl steht, wobei der Phenylring bzw. der Naphthylring unsubstituiert ist oder einen oder mehrere, z. B. 1, 2 oder 3,
Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander unter Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy und NR^aR^b ausgewählt sind, wo-
20 rin R^a und R^b unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl stehen, |
| R | für Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, wobei Aryl unsubstituiert ist oder einen oder mehrere Substituenten aufweisen kann, die unab-
25 hängig voneinander unter Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy und NR^aR^b ausgewählt sind, worin R^a und R^b die zuvor genannten Bedeu-
tungen aufweisen, |

mit wenigstens einer Verbindung, die unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalen-
 ten ausgewählt ist, in einem Reaktionsmedium, das im Wesentlichen wasserfrei ist.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren ist mit einer Reihe von Vorteilen verbunden. Zum
 einen liefert das erfindungsgemäße Verfahren Kompositmaterialien, wie sie bei der
 Zwillingspolymerisation auch erhalten werden, d. h. Kompositmaterialien, die aus

- a) wenigstens einer oxidischen Phase und
 35 b) wenigstens einer organischen Polymerphase bestehen,
 wobei die oxidische Phase und die organische Polymerphase im Wesentlichen aus
 Phasendomänen bestehen, in denen der mittlere Abstand benachbarter Phasendomä-
 nen identischer Phasen sehr klein ist. Anders als bei der Zwillingspolymerisation sind
 jedoch keine schlecht zugänglichen Ausgangsmaterialien wie die eingangs erwähnten

Spiroverbindungen oder labile Arylmethyl(halbmethylate) wie Tetrakis(furylmethoxy)silan notwendig, um zu den gewünschten Kompositmaterialien zu gelangen. Vielmehr können mit den Verbindungen der Formel I leicht zugängliche und vergleichsweise stabile Ausgangsmaterialien eingesetzt werden, was eine Herstellung der Kompositmaterialien in größerem Maßstab erlaubt.

Zum anderen ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren durch Wahl geeigneter Verbindungen der Formel I oder Mischungen von Verbindungen der Formel I die gezielte Modifizierung der stofflichen Eigenschaften des danach erhältlichen Kompositmaterials. So kann man beispielsweise die anorganische Polymerphase in ihren Eigenschaften dadurch modifizieren, dass man Mischungen verschiedener Verbindungen der Formel I miteinander copolymerisiert, die sich in der Art des Metalls, Halbmetalls bzw. Nichtmetalls unterscheiden. In analoger Weise kann man beispielsweise die organische Polymerphase in ihren Eigenschaften dadurch modifizieren, dass man Mischungen verschiedener Verbindungen der Formel I miteinander copolymerisiert, die sich in der Art der Arylgruppe unterscheiden. Ebenso kann man beispielsweise die organische und die anorganische Polymerphase in ihren Eigenschaften dadurch modifizieren, dass man Mischungen verschiedener Verbindungen der Formel I miteinander copolymerisiert, die sich sowohl in der Art des Metalls, Halbmetalls bzw. Nichtmetalls M als auch in der Aryloxygruppe ArO unterscheiden.

Wie bereits erwähnt, liefert das erfindungsgemäße Verfahren Kompositmaterialien, die aus wenigstens einer oxidischen Phase und wenigstens einer organischen Polymerphase bestehen, wobei die oxidische Phase und die organische Polymerphase im Wesentlichen aus Phasendomänen bestehen, in denen der mittlere Abstand benachbarter Phasendomänen identischer Phasen sehr klein ist. Der mittlere Abstand benachbarter Phasendomänen identischer Phasen beträgt typischerweise weniger als 200 nm, häufig weniger als 50 nm, insbesondere weniger als 10 nm. Unter benachbarten Phasendomänen identischer Phasen versteht man zwei Phasendomänen zweier identischer Phasen, die durch eine Phasendomäne der anderen Phase getrennt sind, beispielsweise zwei Phasendomänen der Oxidphase, die durch eine Phasendomäne der organischen Polymerphase getrennt sind, oder zwei Phasendomänen der Polymerphase, die durch eine Phasendomäne der Oxidphase getrennt sind.

Formel I ist als sogenannte Bruttoformel zu verstehen, sie gibt die Art und Zahl der für die Verbindungen der Formel I charakteristischen Struktureinheiten an, nämlich das Atom M sowie die an das Atom M gebundenen Gruppen, d. h. die Aryloxygruppe ArO, das Sauerstoffatom O, die Kohlenstoff-gebundenen Reste R und die Wasserstoffatome

H. Die Einheiten $[(\text{ArO})_m\text{MO}_n\text{R}_r\text{H}_p]_q$ können für $q > 1$ mono- oder polycyclische Strukturen oder lineare Strukturen bilden.

Verbindungen der Formel I können als Verbindungen auf Basis von Monohydroxyaromaten aufgefasst werden, die formal 1, 2 oder 3 von Monohydroxyaromaten durch Deprotonierung der aromatischen Hydroxyfunktion abgeleitete Aryloxygruppen Ar-O bzw. -Anionen aufweisen, wobei das bzw. die vom Monohydroxyaromaten Ar-OH abgeleitete(n) Aryloxygruppe(n) bzw. Anion(en) Ar-O über das deprotonierte Sauerstoffatom der Hydroxygruppe des Monohydroxyaromaten an ein Metall-, Halbmetall- oder Nichtmetallatom M gebunden ist bzw. sind. Demzufolge entspricht der Rest Ar-O in Formel I einer durch Deprotonierung der aromatischen Hydroxyfunktion eines Hydroxyaromaten abgeleiteten Aryloxygruppe bzw. einem Aryloxy-Anion.

Geeignete Monohydroxyaromaten Ar-OH sind vor allem Phenol, α -Naphthol oder β -Naphthol, die unsubstituiert sind oder einen oder mehrere, z. B. 1, 2, 3 oder 4, Substituenten aufweisen, die typischerweise ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy und NR^aR^b , worin R^a und R^b unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl stehen.

Die Verbindungen der Formel I weisen ein oder mehrere Atome M auf und können, im Falle mehrerer Atome M, lineare, verzweigte, monocyclische oder polycyclische Strukturen aufweisen.

Die Verbindungen der Formel I weisen formal 1, 2 oder 3 an das Atom M gebundene Wasserstoffatome auf.

Die Verbindungen der Formel I können auch formal 1 oder 2 Substituenten R am Atom M aufweisen, wobei die Substituenten R ausgewählt sind unter Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl oder Aryl, wobei Aryl unsubstituiert ist oder einen oder mehrere Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander unter Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy und NR^aR^b ausgewählt sind, worin R^a und R^b unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl stehen.

Die Verbindungen der Formel I können auch formal ein Sauerstoffatom am Atom M aufweisen.

Die Gesamtzahl der an das Atom M gebundenen Gruppen wird typischerweise durch die Wertigkeit des Atoms M, an welches die oben genannten Gruppen gebunden sind, bestimmt und entspricht der Summe $m + 2n + r + p$.

Hier und im Folgenden stellen die Begriffe Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy und Aryl Sammelbegriffe für einwertige organische Reste mit der für sie üblichen Bedeutung dar, wobei Alkyl und Alkoxy typischerweise 1 bis 20, häufig 1 bis 10 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome und Cycloalkyl und Cycloalkoxy typischerweise 3 bis 20, häufig 3 bis 10 und insbesondere 5 oder 6 Kohlenstoffatome aufweisen. Die mögliche Anzahl der Kohlenstoffatome eines Restes wird dabei typischerweise durch das Präfix C_x-C_y angegeben, wobei x für die minimale und y für die maximale Kohlenstoffanzahl steht.

10

Alkyl steht für einen gesättigten, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest, der typischerweise 1 bis 20, häufig 1 bis 10 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist und der beispielsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Methylbutyl, 1-Methylbutyl, 3-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 1-Methylheptyl, 2-Methylheptyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, 1-Methylnonyl, n-Decyl, 3-Propylheptyl und dergleichen steht.

15

Alkenyl steht für einen olefinisch ungesättigten, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest, der typischerweise 2 bis 20, häufig 2 bis 10 und insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist und der beispielsweise für Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl steht.

25

30

35

- Alkoxy steht für einen über ein Sauerstoffatom gebundenen Alkylrest, wie zuvor definiert, der typischerweise 1 bis 20, häufig 1 bis 10 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist und der beispielsweise für Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, 2-Butoxy, Isobutoxy, tert.-Butoxy, n-Pentyloxy, 2-Methylbutyloxy, 1-Methylbutyloxy, n-Hexyloxy, n-Heptyloxy, n-Octyloxy, 1-Methylheptyloxy, 2-Methylheptyloxy, 2-Ethylhexyloxy, n-Nonyloxy, 1-Methylnonyloxy, n-Decyloxy, 3-Propylheptyloxy und dergleichen steht.
- 10 Cycloalkyl steht für einen mono-, bi- oder tricyclischen, gesättigten cycloaliphatischen Rest, der typischerweise 3 bis 20, häufig 3 bis 10 und insbesondere 5 oder 6 Kohlenstoffatome aufweist und der beispielsweise für Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl, Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl, Bicyclo[2.2.1]hept-7-yl, Bicyclo[2.2.2]octan-1-yl, Bicyclo[2.2.2]octan-2-yl, 1-Adamantyl oder 2-Adamantyl steht.
- 15

- Cycloalkyloxy steht für einen über ein Sauerstoffatom gebundenen mono-, bi- oder tricyclischen, gesättigten cycloaliphatischen Rest, der typischerweise 3 bis 20, häufig 3 bis 10 und insbesondere 5 oder 6 Kohlenstoffatome aufweist und der beispielsweise für Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cycloheptyloxy, Cyclooctyloxy, Bicyclo[2.2.1]hept-1-yloxy, Bicyclo[2.2.1]hept-2-yloxy, Bicyclo[2.2.1]hept-7-yloxy, Bicyclo[2.2.2]octan-1-yloxy, Bicyclo[2.2.2]octan-2-yloxy, 1-Adamantyloxy oder 2-Adamantyloxy steht.
- 20
- 25 Aryl steht für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl.

- In den bevorzugten Verbindungen der Formel I sind die Atome M unter B, Si, Sn und P, insbesondere unter Si und Sn ausgewählt. In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung steht M für Si, d. h., die Verbindung der Formel I ist unter Verbindungen der Formel I ausgewählt, worin das Atom M zu wenigstens 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Atomen M, Silicium umfasst.
- 30

- In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht r in Formel I für 0, d. h., das Atom M trägt keine Reste R. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden wenigstens zwei voneinander verschiedene Verbindungen der Formel I mit Formaldehyd oder einem Formaldehydäquivalent copolymerisiert, wobei in wenigstens einer der Verbindungen der Formel I die Variable r gleich 0 ist und in wenigstens einer weiteren Verbindung der Formel I die Variable r gleich 0 ist.
- 35

Unabhängig davon haben die Variablen m, n, r, p, Ar und R in Formel I für sich oder in Kombination und insbesondere in Kombination mit einer der bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen von M vorzugsweise die folgenden Bedeutungen:

- 5 m 1, 2 oder 3;
 n 0 oder 1;
 r 0, 1 oder 2;
 p 1, 2 oder 3;
 Ar Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die
 10 unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, Cycloalkyl, insbesondere C₃-C₁₀-Cycloalkyl, Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, Cycloalkoxy, insbesondere C₃-C₁₀-Cycloalkoxy, und NR^aR^b ausgewählt sind, worin R^a und R^b unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, oder Cycloalkyl, insbesondere C₃-C₁₀-Cycloalkyl, stehen;
 15 R sofern vorhanden, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder Phenyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl.

- Insbesondere haben die Variablen m, n, r, p, Ar und R in Formel I für sich oder in Kombination und insbesondere in Kombination mit einer der bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen von M vorzugsweise die folgenden Bedeutungen:
- 20 m 1, 2 oder 3;
 n 0 oder 1;
 r 0 oder 1;
 p 1 oder 2;
 25 Ar Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, und Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, ausgewählt sind;
 R sofern vorhanden, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder Phenyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl.

30

Weist die Verbindung der Formel I mehrere Reste ArO auf, können die einzelnen Reste Ar gleich oder verschieden sein. Ebenso können bei mehreren Resten R diese gleich oder verschieden sein.

- 35 Eine bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen der Formel I sind solche Verbindungen, worin q für 1 steht. Derartige Verbindungen können als ortho-Ester der dem Atom M zugrundeliegenden Oxo-Säure aufgefasst werden. In diesen Verbindungen haben die Variablen m, n, r, p, M, Ar und R die zuvor genannten Bedeutungen und

insbesondere für sich oder speziell in Kombination eine der bevorzugten oder besonders bevorzugten Bedeutungen.

5 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen der Formel I sind solche Verbindungen, worin M ausgewählt ist unter B, Si, Sn und P, m für 2 oder 3 steht, n für 0 oder 1 steht, r für 0 steht, p für 1 oder 2 steht und q für 1 steht. Darin hat Ar die zuvor genannten und insbesondere die bevorzugt genannten Bedeutungen und steht insbesondere für Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, und Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-
10 Alkoxy, ausgewählt sind.

Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen der Formel I sind solche Verbindungen, worin M ausgewählt ist unter B, Si und Sn, m für 2 oder 3 steht, n für 0 steht, r für 0 steht, p für 1 oder 2 steht und q für 1 steht. Darin hat Ar die zuvor
15 genannten und insbesondere die bevorzugt genannten Bedeutungen und steht insbesondere für Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, und Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, ausgewählt sind.

20 Eine spezielle Ausführungsform der Verbindungen der Formel I sind solche Verbindungen, worin M für Si steht, m für 1, 2 oder 3 steht, n für 0 steht, r für 0 oder 1 steht, p für 1, 2 oder 3 steht und q für 1 steht. Darin hat Ar die zuvor genannten und insbesondere die bevorzugt genannten Bedeutungen und steht insbesondere für Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere
25 C₁-C₄-Alkyl, und Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, ausgewählt sind.

Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungen der Formel I, in denen q für 1 steht, sind Diphenoxymethylsilan, Triphenoxysilan und Diphenoxysilan.

30 Eine weitere spezielle Ausführungsform der Verbindungen der Formel I sind solche Verbindungen, worin M für Si steht, m für 1, 2 oder 3 steht, n für 0 steht, r für 0 oder 1 steht, p für 1, 2 oder 3 steht und q für 1 steht. Darin hat Ar die zuvor genannten und insbesondere die bevorzugt genannten Bedeutungen und steht insbesondere für Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, und Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, ausgewählt
35 sind. In diesen Verbindungen hat R die für Formel I beschriebenen Bedeutungen; insbesondere steht R für Methyl, Ethyl, Phenyl, Vinyl oder Allyl. Beispiele für bevorzugte Verbindungen der Formel I dieser Ausführungsform sind Diphenoxymethylsilan, Triphenoxysilan und Diphenoxysilan.

Als Verbindungen der Formel I sind auch "Kondensationsprodukte" von Verbindungen der Formel I mit q gleich 1 geeignet. Diese Verbindungen weisen in der Regel die Summenformel der Formel I auf, worin q für eine ganze Zahl größer 1, z. B. eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 20 und insbesondere für 3, 4, 5 oder 6 steht. Derartige Verbindungen leiten sich formal durch Kondensation von Verbindungen der Formel I mit q gleich 1 ab, wobei formal jeweils zwei Einheiten ArO unter Bildung eines Moleküls Ar-O-Ar kondensieren und eine Einheit $\text{M}(\text{ArO})_{m-2}\text{O}_{n+1}\text{R}_r\text{H}_p$ entfernt wurde. Sie sind dementsprechend im Wesentlichen aus den Strukturelementen der folgenden Formel Ia aufgebaut,



worin -A- für eine Gruppe $>\text{M}(\text{ArO})_{m-2}\text{O}_n\text{R}_r\text{H}_p$ steht, worin M, Ar und R die zuvor genannten, insbesondere die als bevorzugt oder besonders bevorzugt genannten, Bedeutungen aufweisen,

m für 3 steht,
 n für 0 steht,
 r für 0 steht,
 p für 1 steht
 $m + 2n + r + p$ für 3, 4 oder 5 steht und der Wertigkeit von M entspricht.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Kondensationsprodukt cyclisch und q steht für 3, 4 oder 5. Derartige Verbindungen können insbesondere durch die folgende Struktur Ib beschrieben werden,



worin k für 1, 2 oder 3 steht und -A- für eine Gruppe $>\text{M}(\text{ArO})_{m-2}\text{O}_n\text{R}_r\text{H}_p$ steht, worin M, Ar und R die zuvor für Formel I genannten Bedeutungen und m , n , r und p die zuvor im Zusammenhang mit Struktur Ia genannten Bedeutungen aufweisen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Kondensationsprodukt linear und an den Enden mit jeweils einer ArO -Einheit abgesättigt. Mit anderen Worten, derartige Verbindungen können durch die folgende Struktur Ic beschrieben werden,



worin s für eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 20 steht und -A- für eine Gruppe $>M(ArO)_{m-2}O_nR_rH_p$ steht, worin M, Ar und R die zuvor für Formel I genannten Bedeutungen und m, n, r und p die zuvor im Zusammenhang mit Struktur Ia genannten Bedeutungen aufweisen. Besonders bevorzugt ist diese Ausführungsform, wenn Verbindungen bezüglich der Anzahl der Wiederholungseinheiten eine Verteilung aufweisen, also mit unterschiedlichem s vorliegen. Beispielsweise können Gemische vorliegen, bei denen mindestens 99 %, 90 %, 80 % oder 60 % der Masse als Oligomerengemisch mit s gleich 2 bis 6 oder s gleich 4 bis 9 oder s gleich 6 bis 15 oder s gleich 12 bis 20 vorliegen.

Beispiele für derartige Kondensationsprodukte sind Triphenoxycyclotrisiloxan oder Tetraphenoxycyclotetrasiloxan.

- 15 Die Verbindungen der Formel I sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Methoden zur Herstellung von Phenolaten hergestellt werden, siehe z. B. O. F. Senn, WADC Technical Report 54-339, SRI (1955), DE 1816241, Z. Anorg. Allg. Chem. 551, 61-66 (1987), Houben-Weyl, Band VI-2 35-41, Z. Chem. 5,122-130 (1965).
- 20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfassen die Verbindungen der Formel I wenigstens zwei voneinander verschiedene Verbindungen V1 und V2. Die Verbindungen V1 und V2 unterscheiden sich vorzugsweise in wenigstens einem der folgenden Merkmale (1) bis (4): (1) Unterschied in Ar, (2) Unterschied in M, (3) Unterschied in r, d. h., Anzahl der Reste R, (4) Unterschied in p, d. h., Zahl der an M gebundenen Wasserstoffatome. Beispielsweise ist Verbindung V1 ausgewählt unter Verbindungen der Formel I, worin M für B, Si, Sn oder P und insbesondere für B, Si oder Sn steht, m für 1, 2 oder 3 steht, n für 0 oder 1, insbesondere für 0 steht, r für 0 steht, p für 1 oder 2 steht. Die Verbindung V2 ist beispielsweise ausgewählt unter Verbindungen der Formel I, worin M ausgewählt ist unter B, Si, Sn oder P und M insbesondere für Si oder Sn steht, m für 1, 2 oder 3 steht, n für 0 oder 1, insbesondere 0 steht, r für 1 oder 2 steht, p für 1, 2 oder 3 steht. Dabei kann Ar in den Verbindungen V1 und V2 gleich oder verschieden sein, wobei Ar die zuvor genannten und insbesondere die bevorzugt genannten Bedeutungen aufweist und insbesondere für Phenyl steht, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, und Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, ausgewählt sind. R steht dann vorzugsweise für C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder Phenyl, insbesondere für C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl.

Das Molverhältnis von der Verbindung V1 zu der Verbindung V2 dieser Ausführungsform kann über weite Bereiche variiert werden und wird typischerweise im Bereich von 1 : 1000 bis 1000 : 1, häufig im Bereich von 100 : 1 bis 1 : 100 oder im Bereich von 50 : 1 bis 1 : 50 liegen.

5

In einer weiteren, spezielleren Ausführungsform der Erfindung umfassen die Verbindungen der Formel I wenigstens zwei voneinander verschiedene Verbindungen V1 und V2, wobei die Verbindung V1 ausgewählt ist unter Verbindungen der Formel I, worin M für B, Al, Ga, In, Ge, Sn, P, As oder Sb und insbesondere für B, Sn oder P steht, m für 1, 2 oder 3 steht, n für 0 oder 1 steht, r für 0, 1 oder 2 steht, p für 1, 2 oder 3 steht und die Verbindung V2 ausgewählt ist unter Verbindungen der Formel I, worin M für Si, m für 1, 2 oder 3 steht, n für 0 steht, r für 0, 1 oder 2 steht, p für 1, 2 oder 3 steht. Dabei kann Ar in den Verbindungen V1 und V2 gleich oder verschieden sein, wobei Ar die zuvor genannten und insbesondere die bevorzugt genannten Bedeutungen aufweist und insbesondere für Phenyl steht, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, und Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, ausgewählt sind. R steht dann vorzugsweise für C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder Phenyl, insbesondere für C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl.

Das Molverhältnis von der Verbindung V1 zu der Verbindung V2 dieser Ausführungsform kann über weite Bereiche variiert werden und wird typischerweise im Bereich von 1 : 1000 bis 1000 : 1, häufig im Bereich von 100 : 1 bis 1 : 100 oder im Bereich von 50 : 1 bis 1 : 50 liegen.

Die Verbindungen der Formel I können auch zusammen mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel II eingesetzt werden:



worin

- 30 M' für ein Metall, Halbmetall oder für ein Oxosäuren bildendes, von Kohlenstoff und Stickstoff verschiedenes Nichtmetall steht, vorzugsweise eine der in Formel I für M genannten Bedeutungen, insbesondere eine der dort als bevorzugt genannten Bedeutungen aufweist;
- a für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 steht,
- 35 b 0, 1 oder 2 bedeutet,
- c 0, 1 oder 2 bedeutet,
- d für 1 oder eine ganze Zahl > 1, z.B. eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere eine ganze Zahl von 3 bis 6 steht,
- a + b + 2c für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 steht und der Wertigkeit von M' entspricht,

- Ar' eine der in Formel I für Ar genannten Bedeutungen, insbesondere eine der dort als bevorzugt genannten Bedeutungen aufweist;
- R' eine der in Formel I für R genannten Bedeutungen, insbesondere eine der dort als bevorzugt genannten Bedeutungen aufweist.

5

Weist die Verbindung der Formel II mehrere Reste Ar'O auf, können die einzelnen Reste Ar' gleich oder verschieden sein. Ebenso können bei mehreren Resten R' diese gleich oder verschieden sein.

- 10 In Formel II steht M' für ein Metall oder Halbmetall oder für ein von Kohlenstoff oder Stickstoff verschiedenes Nichtmetall, welches Oxosäuren bildet, wobei die Metalle, Halbmetalle und Nichtmetalle in der Regel unter den von Stickstoff und Kohlenstoff verschiedenen Elementen der folgenden Gruppen des Periodensystems ausgewählt sind: IA, wie Li, Na oder K, IIA, wie Mg, Ca, Sr oder Ba, IIIA, wie B, Al, Ga oder In, IVA, wie Si, Ge oder Sn, VA, wie P, As oder Sb, VIA, wie S, Se oder Te, IVB, wie Ti oder Zr, 15 VB, wie V, VIB wie Cr, Mo oder W und VIIB, wie Mn. Bevorzugt steht M' für ein Element, das unter den von Kohlenstoff und Stickstoff verschiedenen Elementen der Gruppen IIIA, IVA, VA und IVB des Periodensystems ausgewählt ist, insbesondere für ein Element der 2., 3. und 4. Periode. Besonders bevorzugt ist M' ausgewählt unter B, Si, Sn, Ti und P. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht 20 M' für B oder Si und speziell für Si.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht b in Formel II für 0, d. h., das Atom M' trägt keine Reste R'.

25

Unabhängig davon haben die Variablen a, b, c, Ar' und R' in Formel II für sich oder in Kombination und insbesondere in Kombination mit einer der bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen von M' vorzugsweise die folgenden Bedeutungen:

- a 2, 3 oder 4;
- 30 c 0 oder 1;
- b 0, 1 oder 2;
- Ar' Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, Cycloalkyl, insbesondere C₃-C₁₀-Cycloalkyl, Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, Cycloalkoxy, insbesondere C₃-C₁₀-Cycloalkoxy und NR^aR^b ausgewählt sind, worin R^a und R^b unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, oder Cycloalkyl, insbesondere C₃-C₁₀-Cycloalkyl, stehen;
- 35 R' sofern vorhanden, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder Phenyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl.

Insbesondere haben die Variablen a, b, c, Ar' und R' in Formel II für sich oder in Kombination und insbesondere in Kombination mit einer der bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen von M' vorzugsweise die folgenden Bedeutungen:

- 5 a 1, 2, 3 oder 4;
 c 0 oder 1;
 b 0;
 Ar' Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die
 unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, und Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy,
10 ausgewählt sind.

- Eine bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen der Formel II sind solche Verbindungen der Formel II, worin d für die Zahl 1 steht. Derartige Verbindungen können als ortho-Ester der dem Zentralatom M' zugrundeliegenden Oxo-Säure aufgefasst werden.
15 In diesen Verbindungen haben die Variablen a, b, c, M', Ar' und R' die zuvor genannten Bedeutungen und speziell in Kombination eine der bevorzugten oder besonders bevorzugten Bedeutungen.

- Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen der Formel II sind solche Verbindungen der Formel II, worin M' ausgewählt ist unter B, Si, Sn, Ti und P, a für
20 3 oder 4 steht, c für 0 oder 1 steht und b für 0 steht und d = 1 ist. Darin hat Ar' die zuvor genannten und insbesondere die bevorzugt genannten Bedeutungen und steht insbesondere für Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, und Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-
25 Alkoxy, ausgewählt sind.

- Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen der Formel II sind solche Verbindungen der Formel II, worin M' ausgewählt ist unter B, Si und Sn, a für
30 3 oder 4 steht, c für 0 steht und b für 0 steht und d = 1 ist. Darin hat Ar' die zuvor genannten und insbesondere die bevorzugt genannten Bedeutungen und steht insbesondere für Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, und Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, ausgewählt sind.

- 35 Eine spezielle Ausführungsform der Verbindungen der Formel II sind solche Verbindungen der Formel II, worin M' für Si steht, a für 4 steht, c für 0 steht und b für 0 steht. Darin hat Ar' die zuvor genannten und insbesondere die bevorzugt genannten Bedeutungen und steht insbesondere für Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Sub-

stituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, und Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, ausgewählt sind.

- Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungen der Formel II mit d = 1 sind
- 5 Tetraphenoxysilan, Tetra(4-methylphenoxy)silan, Triphenylborat, Triphenylphosphat, Tetraphenyltitanat, Tetrakresyltitanat und Tetraphenylstannat.

- Eine weitere spezielle Ausführungsform der Verbindungen der Formel II sind solche Verbindungen der Formel II, worin M' für Si steht, a für 1, 2 oder 3 steht, c für 0 steht
- 10 und b für 4-a steht. Darin hat Ar' die zuvor genannten und insbesondere die bevorzugt genannten Bedeutungen und steht insbesondere für Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, und Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, ausgewählt sind. In diesen Verbindungen hat R' die für Formel II beschriebenen Bedeutungen; insbesondere steht R' für Methyl,
- 15 Ethyl, Phenyl, Vinyl oder Allyl. Beispiele für bevorzugte Verbindungen der Formel II dieser Ausführungsform sind Methyl(triphenoxy)silan, Dimethyl(diphenoxy)silan, Trimethyl(phenoxy)silan, Phenyl(triphenoxy)silan und Diphenyl(diphenoxy)silan.

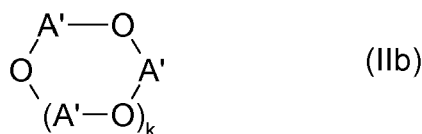
- Als Verbindungen der Formel II sind auch "Kondensationsprodukte" von Verbindungen der Formel II mit d = 1 geeignet. Diese Verbindungen weisen in der Regel die Summenformel II auf, worin d für eine ganze Zahl > 1, z. B. eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 20 und insbesondere für 3, 4, 5 oder 6 steht. Derartige Verbindungen leiten sich formal durch Kondensation von Verbindungen der Formel II mit d = 1 ab, wobei formal jeweils 2 Einheiten Ar'O unter Bildung eines Moleküls Ar'-O-Ar' und einer Einheit
- 20 M'(OAr')_{a-2}(O)_{c+1}R_b entfernt wurden. Sie sind dementsprechend im Wesentlichen aus den Strukturelementen der folgenden Formel IIa aufgebaut:



- 30 worin -A'- für eine Gruppe >M'(Ar'O)_{a-2}(O)_c(R')_b steht, worin M', Ar' und R' die zuvor genannten, insbesondere die als bevorzugt oder besonders bevorzugt genannten Bedeutungen aufweisen,
- a für 3 oder 4 steht,
- c 0 oder 1 und insbesondere 0 bedeutet,
- 35 b 0 oder 1 und speziell 0 bedeutet,
- a + b + 2c für 3, 4, 5 oder 6 steht und der Wertigkeit von M' entspricht.

Vorzugsweise steht M' in der Formel A' für Si, Sn, B und P.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Kondensationsprodukt cyclisch und d steht für 3, 4 oder 5. Derartige Verbindungen können insbesondere durch die folgende Struktur IIb beschrieben werden:



worin k für 1, 2 oder 3 steht und -A'- für eine Gruppe $>\text{M}'(\text{Ar}'\text{O})_{a-2}(\text{O})_c(\text{R}')_b$ steht, worin M', Ar' und R' die zuvor für Formel II genannten Bedeutungen und a, c und b die zuvor im Zusammenhang mit Struktur IIa genannten Bedeutungen aufweisen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Kondensationsprodukt linear und an den Enden mit einer Ar'O Einheit abgesättigt. Mit anderen Worten, derartige Verbindungen können durch die folgende Struktur IIc beschrieben werden,



worin d für eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 20 steht und -A'- für eine Gruppe $>\text{M}'(\text{Ar}'\text{O})_{a-2}(\text{O})_c(\text{R}')_b$ steht, worin M', Ar' und R' die zuvor für Formel II genannten Bedeutungen und a, b und c die zuvor im Zusammenhang mit Struktur IIa genannten Bedeutungen aufweisen. Besonders bevorzugt ist diese Ausführungsform, wenn Verbindungen bezüglich der Anzahl der Wiederholungseinheiten eine Verteilung aufweisen, also mit unterschiedlichem d vorliegen. Beispielsweise können Gemische vorliegen, bei denen mindestens 99 %, 90 %, 80 % oder 60 % der Masse als Oligomerengemisch mit $d = 2$ bis 6 oder $d = 4$ bis 9 oder $d = 6$ bis 15 oder $d = 12$ bis 20 vorliegen.

Beispiele für derartige Kondensationsprodukte sind Triphenylmetaborat, Hexaphenoxycyclotrisiloxan oder Octaphenoxycyclotetrasiloxan.

Die Verbindungen der Formel II sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Methoden zur Herstellung von Phenolaten hergestellt werden, siehe z. B. O. F. Senn, WADC Technical Report 54-339, SRI (1955), DE 1816241, Z. Anorg. Allg. Chem. 551, 61-66 (1987), Houben-Weyl, Band VI-2 35-41, Z. Chem. 5, 122-130 (1965).

Sofern man ein Gemisch wenigstens einer Verbindung der Formel I und wenigstens einer Verbindung der Formel II mit dem Formaldehyd oder Formaldehyd-Äquivalent copolymerisiert, kann das Molverhältnis von der Verbindung der Formel I zu der Verbindung der Formel II über weite Bereiche variiert werden und wird typischerweise im Be-

reich von 1 : 1000 bis 1000 : 1, häufig im Bereich von 100 : 1 bis 1 : 100 oder im Bereich von 50 : 1 bis 1 : 50 liegen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Verbindungen der Formel I bzw. das
5 Gemisch aus der Verbindung der Formel I mit der Verbindung der Formel II einerseits und Formaldehyd bzw. das Formaldehyd-Äquivalent andererseits in einer Menge eingesetzt, dass das Molverhältnis von Formaldehyd, bzw. das Molverhältnis von dem im Formaldehyd-Äquivalent enthaltenen Formaldehyd zu den in den Verbindungen der Formel I und ggf. der Formel II vorhandenen Aryloxygruppen ArO bzw. Ar'O vorzugsweise wenigstens 0,9 : 1, insbesondere wenigstens 1 : 1, besonders wenigstens 1,01 :
10 1, ganz besonders bevorzugt wenigstens 1,05 : 1 und speziell wenigstens 1,1 : 1 beträgt. Größere Überschüsse an Formaldehyd sind in der Regel unkritisch aber nicht notwendig, so dass man typischerweise Formaldehyd bzw. das Formaldehyd-Äquivalent in einer Menge einsetzt, dass das Molverhältnis von Formaldehyd, bzw. das
15 Molverhältnis von dem im Formaldehyd-Äquivalent enthaltenen Formaldehyd, zu den in den Verbindungen der Formel I und ggf. der Formel II vorhandenen Aryloxygruppen ArO bzw. Ar'O einen Wert von 10 : 1, vorzugsweise 5 : 1 und insbesondere 2 : 1 nicht überschreitet. Vorzugsweise setzt man Formaldehyd bzw. das Formaldehyd-Äquivalent in einer Menge ein, dass das Molverhältnis von Formaldehyd, bzw. das Molverhältnis
20 von dem im Formaldehyd-Äquivalent enthaltenen Formaldehyd zu den in den Verbindungen der Formel I und ggf. der Formel II vorhandenen Aryloxygruppen ArO bzw. Ar'O im Bereich von 1 : 1 bis 10 : 1, insbesondere im Bereich von 1,01 : 1 bis 5 : 1 und speziell im Bereich von 1,05 : 1 bis 1 : 5 oder 1,1 : 1 bis 2 : 1 liegt.

25 Unter einem Formaldehyd-Äquivalent versteht man eine Verbindung, die unter Polymerisationsbedingungen Formaldehyd freisetzt. Bevorzugt handelt es sich bei dem Formaldehyd-Äquivalent um ein Oligomer oder Polymer des Formaldehyds, also um eine Substanz mit der Summenformel $(\text{CH}_2\text{O})_z$, wobei z den Polymerisationsgrad angibt. Hierzu zählen vor allem Trioxan (3 Formaldehydeinheiten) und Paraformaldehyd
30 (höheres Oligomer $(\text{CH}_2\text{O})_z$).

Bevorzugt erfolgt die Copolymerisation unter Verwendung von Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten, die unter gasförmigem Formaldehyd, Trioxan und Paraformaldehyd ausgewählt sind.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Copolymerisation der Verbindungen der Formel I und gegebenenfalls der Formel II mit den unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählten Verbindungen in Gegenwart katalytischer Mengen einer Säure. Typischerweise setzt man die Säure in

- einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Verbindungen der Formel I und ggf. der Formel II, ein. Bevorzugte Säuren sind hierbei Brönstedt-Säuren, beispielsweise organische Carbonsäuren wie z. B. Trifluoressigsäure, Oxalsäure oder Milchsäure sowie organische Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure. Ebenfalls geeignet sind anorganische Brönstedt-Säuren wie HCl, H₂SO₄ oder HClO₄. Als Lewis-Säure kann zum Beispiel BF₃, BCl₃, SnCl₄, TiCl₄, oder AlCl₃ eingesetzt werden. Auch der Einsatz von komplex gebundenen oder in ionischen Flüssigkeiten gelösten Lewis-Säuren ist möglich.
- 10 Die Copolymerisation kann auch mit Basen katalysiert werden. Beispiele sind Amine wie Triethylamin oder Dimethylanilin, Hydroxide und basische Salze von Alkali- und Erdalkalimetallen wie LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂ oder Na₃PO₄ sowie Alkoholate von Alkali- und Erdalkalimetallen wie Na-Methylat, Na-Ethylat, K-tert.-Butylat oder Mg-Ethylat.
- 15 Die Copolymerisation kann auch thermisch initiiert werden, d. h., die Copolymerisation erfolgt ohne die Zugabe einer Säure durch Erhitzen eines Gemischs der Verbindungen der Formel I und ggf. der Formel II und der unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählten Verbindungen.
- 20 Die für die Copolymerisation erforderlichen Temperaturen liegen typischerweise im Bereich von 50 bis 250 °C, insbesondere im Bereich von 80 bis 200 °C. Bei einer säure- oder basenkatalysierten Copolymerisation liegen die Polymerisationstemperaturen typischerweise im Bereich von 50 bis 200 °C und insbesondere im Bereich von 80 bis 150 °C. Bei der thermisch initiierten Copolymerisation liegen die Polymerisationstemperaturen typischerweise im Bereich von 120 bis 250 °C und insbesondere im Bereich von 150 bis 200 °C.
- 25 Die Copolymerisation kann grundsätzlich als sogenannter Batch oder als Zugabeverfahren durchgeführt werden. Bei der Durchführung als Batch werden die Verbindungen der Formel I oder das Gemisch aus wenigstens einer Verbindung der Formel I mit wenigstens einer Verbindung der Formel II und die unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählten Verbindungen in der gewünschten Menge im Reaktionsgefäß vorgelegt und auf die zur Copolymerisation erforderlichen Bedingungen gebracht.
- 30 Beim Zugabeverfahren wird wenigstens eine der beiden Komponenten, d. h. die Verbindung(en) der Formel I und ggf. der Formel II und/oder die Verbindung, welche unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählt ist, zumindest teilweise im Verlauf der Polymerisation zugeführt, bis das gewünschte Mengenverhältnis von der Verbindung der Formel I und ggf. der Formel II zu der Verbindung, welche unter For-
- 35

maldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählt ist, erreicht ist. Gegebenenfalls schließt sich an die Zugabe eine Nachreaktionsphase an. Bevorzugt ist die Durchführung als Batch.

- 5 Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn man die Copolymerisation einstufig (in einer Stufe) durchführt, d. h., man führt die Polymerisation als Batch mit der Gesamtmenge der zu polymerisierenden Verbindungen der Formel I und ggf. der Formel II und der Verbindungen, die unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählt sind, durch oder man arbeitet nach einem Zugabeverfahren, bei dem die Zugabe der
- 10 Verbindungen der Formel I und ggf. der Formel II und der Verbindungen, die unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählt sind, so erfolgt, dass die Polymerisationsbedingungen nicht unterbrochen werden, bis die Gesamtmenge der Verbindungen der Formel I und ggf. der Formel II und der unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählten Verbindungen in das Reaktionsgefäß gegeben worden sind.
- 15

Die Copolymerisation der Verbindungen der Formel I oder des Gemischs aus wenigstens einer Verbindung der Formel I und wenigstens einer Verbindung der Formel II und der unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählten Verbindungen

20 kann in Substanz oder in einem inerten Verdünnungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Verdünnungsmittel sind beispielsweise halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Trichlormethan, 1,2-Dichlorethen oder Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Hexan und deren Gemische.

- 25 Vorzugsweise wird die Copolymerisation der Verbindungen der Formel I bzw. des Gemischs aus wenigstens einer Verbindung der Formel I und wenigstens einer Verbindung der Formel II mit der unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählten Verbindungen unter weitgehender Abwesenheit von Wasser durchgeführt, d. h., die Konzentration an Wasser zu Beginn der Polymerisation beträgt weniger als 0,1
- 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte zu polymerisierende Monomermenge.

Der Copolymerisation der Verbindungen der Formel I bzw. des Gemischs aus wenigstens einer Verbindung der Formel I und wenigstens einer Verbindung der Formel II mit den unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählten Verbindungen

35 können sich Reinigungsschritte und gegebenenfalls Trocknungsschritte anschließen.

Der Copolymerisation der Verbindungen der Formel I bzw. des Gemischs aus wenigstens einer Verbindung der Formel I und wenigstens einer Verbindung der Formel II mit den unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählten Verbindungen

kann sich eine Calcinierung anschließen. Hierbei wird das bei der Copolymerisation der Verbindungen der Formel I oder des Gemischs aus wenigstens einer Verbindung der Formel I und wenigstens einer Verbindung der Formel II mit der unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählten Verbindung gebildete organische polymere Material zur Kohlenstoffphase carbonisiert.

Der Copolymerisation der Verbindungen der Formel I bzw. des Gemischs aus wenigstens einer Verbindung der Formel I und wenigstens einer Verbindung der Formel II mit den unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählten Verbindungen kann sich eine oxidative Entfernung der organischen Polymerphase anschließen. Hierbei wird das bei der Copolymerisation der organischen Bestandteile gebildete organische polymere Material oxidiert, und man erhält ein nanoporöses oxidisches oder nitridisches Material.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Kompositmaterial weist wenigstens eine oxidische Phase, die das Metall, Halbmetall oder Nichtmetall M bzw. M' enthält, und wenigstens eine organische Polymerphase auf, die aus der Polymerisation der Aryloxygruppen ArO bzw. Ar'O mit dem Formaldehyd resultiert. Die Abmessungen der Phasendomänen in dem so erhaltenen Kompositmaterial liegen meist im Bereich weniger Nanometer, es ist aber möglich, Materialien mit Domänengrößen bis 100-200 nm zu erhalten. Zudem weisen die Phasendomänen der oxidischen Phase und die Phasendomänen der organischen Phase in der Regel eine co-kontinuierliche Anordnung auf, d. h., sowohl die organische Phase als auch die anorganische oder metallorganische Phase durchdringen sich gegenseitig und bilden im Wesentlichen keine diskontinuierlichen Bereiche aus. Die Abstände zwischen benachbarten Phasengrenzen, bzw. die Abstände zwischen den Domänen benachbarter identischer Phasen, sind äußerst gering und liegen im Mittel bei maximal 10 nm, vorzugsweise maximal 5 nm und insbesondere maximal 2 nm. Eine makroskopisch sichtbare Trennung in diskontinuierliche Domänen der jeweiligen Phase tritt nicht auf.

Der mittlere Abstand zwischen den Domänen benachbarter identischer Phasen kann mittels kombinierter Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS - Small Angle X-Ray Scattering) über den Streuvektor q ermittelt werden (Messung in Transmission bei 20 °C, monochromatisierte CuK_α -Strahlung, 2D-Detektor (Image-Plate), Spaltkollimation).

Bezüglich des Begriffs kontinuierliche Phasendomäne, diskontinuierliche Phasendomäne und co-kontinuierliche Phasendomäne wird auch auf W. J. Work et al., Definitions of Terms Related to Polymer Blends, Composites and Multiphase Polymeric Materials, (IUPAC Recommendations 2004), Pure Appl. Chem., 76 (2004), S. 1985-2007,

insbesondere S. 2003, verwiesen. Hiernach versteht man unter einer co-kontinuierlichen Anordnung einer Zweikomponenten-Mischung eine phasenseparierte Anordnung der beiden Phasen, wobei innerhalb einer Domäne der jeweiligen Phase jeder Bereich der Phasengrenzfläche der Domäne durch einen kontinuierlichen Pfad miteinander verbunden werden kann, ohne dass der Pfad eine Phasengrenzfläche durchschreitet/durchkreuzt.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Kompositmaterialien können in an sich bekannter Weise in nanoporöse anorganische Materialien überführt werden, indem man die organischen Bestandteile des erfindungsgemäßen Nanokompositmaterials oxidativ entfernt. Hierbei bleibt die Nanostruktur der im erfindungsgemäßen Nanokompositmaterial enthaltenen anorganischen Phase erhalten und es resultiert, abhängig von den gewählten Verbindungen der Formel I, ein Oxid des (Halb-)Metalls bzw. des Nichtmetalls oder eine Mischform. Die Oxidation erfolgt typischerweise durch Erhitzen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre wie im eingangs zitierten Aufsatz von Spange et al. beschrieben. In der Regel erhitzt man unter Sauerstoffzutritt bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 1500 °C, insbesondere im Bereich von 500 bis 1000 °C. Das Erhitzen erfolgt typischerweise in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, z. B. in Luft oder anderen Sauerstoff-/Stickstoffgemischen, wobei der Volumenanteil von Sauerstoff über weite Bereiche variiert werden kann und beispielsweise im Bereich von 5 bis 50 Vol.-%, bezogen auf die gesamte Gasmischung, liegt.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Kompositmaterialien können auch in ein elektroaktives Nanokompositmaterial überführt werden, welches neben einer anorganischen Phase eines (Halb-)Metalls, die sowohl oxidisch als auch (halb-)metallisch sein kann, eine Kohlenstoffphase C aufweist. Derartige Materialien sind erhältlich durch Calcinieren des erfindungsgemäß erhältlichen Kompositmaterials unter weitgehendem oder vollständigem Ausschluss von Sauerstoff. In dem kohlenstoffhaltigen Nanokompositmaterial bilden die Kohlenstoffphase C und die anorganische Phase im Wesentlichen co-kontinuierliche Phasendomänen, wobei der mittlere Abstand zweier benachbarter Domänen identischer Phasen in der Regel maximal 10 nm beträgt. In der Regel führt man die Calcinierung bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 2000 °C, insbesondere im Bereich von 500 bis 1000 °C durch. Die Calcinierung erfolgt dann üblicherweise unter weitgehendem Ausschluss von Sauerstoff. Mit anderen Worten, während der Calcinierung ist der Sauerstoffpartialdruck in der Reaktionszone, in welcher die Calcinierung durchgeführt wird, gering und wird vorzugsweise 20 mbar, insbesondere 10 mbar nicht überschreiten. Vorzugsweise führt man die Calcinierung in einer Inertgas-Atmosphäre durch, z. B. unter Stickstoff oder Argon. Vorzugsweise wird die Inertgas-Atmosphäre weniger als 1 Vol.-%, insbesondere weniger als 0,1 Vol.-% Sauerstoff

enthalten. In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung führt man die Calcinierung unter reduzierenden Bedingungen durch, z. B. in einer Atmosphäre, welche Wasserstoff (H_2), Kohlenwasserstoffgase wie Methan, Ethan oder Propan, oder Ammoniak (NH_3), gegebenenfalls als Gemisch mit einer Inerte wie Stickstoff oder Argon, enthält. Zur Entfernung flüchtiger Bestandteile kann die Calcinierung in einem Inertgasstrom oder in einem Gasstrom, welcher reduzierende Gase wie Wasserstoff, Kohlenwasserstoffgase oder Ammoniak enthält, durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Kompositmaterialien finden erfindungsgemäß in besonders vorteilhafter Weise Verwendung zur Herstellung von Gasspeichermaterialien, Gummimischungen, low-K Dielektrika sowie Elektrodenmaterialien für Lithiumionenbatterien.

Das folgende Beispiel dient der Erläuterung der Erfindung.

Eingesetzte Verbindungen der Formel I:

Diphenoxysilan (Verbindung der Formel I mit $M = Si$, $m = 2$, $n = 0$, $r = 0$, $p = 2$, $q = 1$, $Ar = Phenyl$). Die Herstellung erfolgte nach der von G. Fester beschriebenen Methode (Dissertation 2009, Bergakademie Freiberg/Sa, Beispiel 20 f.).

Diphenoxymethylsilan (Verbindung der Formel I mit $M = Si$, $m = 2$, $n = 0$, $r = 1$, $p = 1$, $q = 1$, $Ar = Phenyl$, $R = CH_3$). Die Herstellung erfolgte nach der in DE 1162365, Beispiel 3 beschriebenen Methode.

Beispiel 1:

Fällungspolymerisation von Diphenoxymethylsilan und Tetraphenoxysilan in Lösung

In einem 250-mL-Vierhalskolben wurden 15 g Diphenoxymethylsilan und 5 g Tetraphenoxysilan mit 7,8 g Trioxan unter Stickstoff bei 40-50 °C aufgeschmolzen und mit 80 g Xylol verdünnt. Hierzu gab man 0,2 g Methansulfonsäure bei 50 °C und homogenisierte. Anschließend wurde das Gemisch bei einer Rührerdrehzahl von 500 - 600 U/min 30 min bei 80 °C, 30 min bei 100 °C und 30 min bei 120 °C gerührt. Der Ansatz wurde auf Zimmertemperatur gekühlt, über eine D4-Fritte abgesaugt, mit Xylol und Hexan gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhielt 25 g eines feinteiligen Pulvers. Die Primärpartikel zeigten die für eine Zwillingspolymerisation typischen Domänenstrukturen mit Abmessungen im Bereich von 2-5 nm (bestimmt mittels TEM).

Beispiel 2:

Fällungspolymerisation von Diphenoxymethylsilan und Tetraphenoxysilan in Lösung

5

In einem 250-mL-Erlenmeyerflasche wurden 50 g Diphenoxymethylsilan und 14,3 g Trioxan unter Stickstoff bei 70 °C aufgeschmolzen. Hierzu gab man eine Lösung von 49,4g Zinndichlorid in 120ml THF und kühlte mit einem Eisbad auf 22°C und überführte die Lösung in einen Tropftrichter. 250ml Xylol und 2,5g Methansulfonsäure wurden in einem 500mL-Vierhalskolben vorgelegt und mit einem Ölbad auf 126°C erwärmt. Hierzu tropfte man die Lösung von Methylphenoxysilan, Trioxan und Zinndichlorid in THF innerhalb von 105 min zu und hielt dabei die Temperatur der Mischung auf 120-125°C. Über einen Wasserabscheider destillierten THF und Wasser ab. Die Reaktionsmischung wurde noch 60 min bei einer Innentemperatur von 136°C weitergerührt. Das Rohprodukt wurde über Filternutsche abfiltriert und zweimal mit 100ml Toluol und zweimal mit 100ml Hexan gewaschen. Das Rohprodukt wurde bei 80°C und 5mbar getrocknet. Man erhielt 47,7 g Rohprodukt. Das Rohprodukt wurde mit 5 g Natriumethylat und 1 L Wasser versetzt und 2 h bei 22°C gerührt, danach abfiltriert und zweimal mit 100mL Methanol gewaschen. Das Produkt wurde bei 80°C und 5mbar getrocknet. Es wurden 12,6 g Kompositmaterial erhalten, das nach Elementaranalyse 4,3% Silizium enthielt

25

Die Primärpartikel zeigten die für eine Zwillingspolymerisation typischen Domänenstrukturen mit Abmessungen im Bereich von 3-5 nm (bestimmt mittels TEM).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Kompositmaterials aus
- 5 a) wenigstens einer oxidischen Phase und
b) einer organischen Polymerphase
umfassend die Copolymerisation von wenigstens einer Verbindung, welche durch die folgende allgemeine Formel I beschrieben wird,
- $$[(\text{ArO})_m\text{MO}_n\text{R}_r\text{H}_p]_q \quad (\text{I})$$
- 10 worin
- M für B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As oder Sb steht,
m für 1, 2 oder 3 steht,
n für 0 oder 1 steht,
r für 0, 1 oder 2 steht,
15 p für 1, 2 oder 3 steht,
q für 1 oder eine ganze Zahl > 1 , z. B. eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere eine ganze Zahl von 3 bis 6, steht,
m + 2n + r + p für 1, 2, 3, 4 oder 5 steht und der Wertigkeit von M entspricht,
Ar für Phenyl oder Naphthyl steht, wobei der Phenylring bzw. der Naphthylring unsubstituiert ist oder einen oder mehrere, z. B. 1, 2 oder 3, Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander unter Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy und NR^aR^b ausgewählt sind, worin R^a und R^b unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl stehen,
20 R für Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, wobei Aryl unsubstituiert ist oder einen oder mehrere Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander unter Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy und NR^aR^b ausgewählt sind, worin R^a und R^b die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen,
30 mit wenigstens einer Verbindung, die unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählt ist, in einem Reaktionsmedium, das im Wesentlichen wasserfrei ist.
- 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählte Verbindung in einer Menge einsetzt, dass das Molverhältnis von Formaldehyd zu den Aryloxygruppen ArO in der Verbindung der Formel I wenigstens 0,9 : 1 beträgt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei M ausgewählt ist unter B, Si, Sn und P, m für 1, 2 oder 3 steht, n für 0 oder 1 steht, r für 0 oder 1 steht und p für 1 oder 2 steht.
- 5 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in den Verbindungen der Formel I die Variable M für Si steht.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Verbindung der Formel I ausgewählt ist unter Diphenoxymethylsilan, Triphenoxysilan und
10 Diphenoxysilan.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Verbindung der Formel I im Gemisch mit wenigstens einer der Verbindungen der Formel II einsetzt:
15
- $$[(Ar'O)_aM'O_cR'_b]_d \quad (II)$$
- worin
- M' für ein Metall, Halbmetall oder für ein Oxosäuren bildendes, von Kohlenstoff und Stickstoff verschiedenes Nichtmetall steht;
- 20 a für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 steht,
- b 0, 1 oder 2 bedeutet,
- c 0, 1 oder 2 bedeutet,
- d für 1 oder eine ganze Zahl > 1 , z. B. eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere eine ganze Zahl von 3 bis 6, steht,
- 25 $a + b + 2c$ für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 steht und der Wertigkeit von M' entspricht,
- Ar' für Phenyl oder Naphthyl steht, wobei der Phenylring bzw. der Naphthylring unsubstituiert ist oder einen oder mehrere, z. B. 1, 2 oder 3, Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander unter Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy und NR^aR^b ausgewählt sind, worin R^a und R^b unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl stehen;
- 30 R' für Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, wobei Aryl unsubstituiert ist oder einen oder mehrere Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander unter Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy und NR^aR^b ausgewählt sind, worin R^a und R^b die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen.
- 35
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählte Verbindung in einer

Menge einsetzt, dass das Molverhältnis von Formaldehyd zu den Aryloxygruppen ArO bzw. Ar'O in den Verbindungen der Formel I und ggf. der Formel II im Bereich von 1 : 1 bis 10 : 1 und insbesondere im Bereich von 1,05 : 1 bis 2 : 1 liegt.

- 5 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die unter Formaldehyd und Formaldehyd-Äquivalenten ausgewählte Verbindung ausgewählt ist unter Paraformaldehyd, Trioxan und gasförmigem Formaldehyd.
- 10 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Copolymerisation in Gegenwart einer Säure durchführt.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei man die Säure in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Verbindung der Formel I bzw. auf das Gemisch von den Verbindungen der Formeln I und II, einsetzt.
- 15 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Copolymerisation einstufig durchführt.
- 20 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Copolymerisation in einem inerten Lösungsmittel durchführt.
- 25 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Copolymerisation in Substanz durchführt.
- 25 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man im Anschluss an die Copolymerisation eine Calcinierung durchführt.
- 30 15. Verwendung eines Kompositmaterials, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, zur Herstellung von Gasspeichermaterialien.
- 30 16. Verwendung eines Kompositmaterials, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, zur Herstellung von Gummimischungen.
- 35 17. Verwendung eines Kompositmaterials, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, zur Herstellung von low-K Dielektrika.
- 35 18. Verwendung eines Kompositmaterials, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, zur Herstellung von Elektrodenmaterialien für Lithiumionenbatterien.