



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 016 468 A1** 2005.10.20

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 016 468.1**

(22) Anmeldetag: **31.03.2004**

(43) Offenlegungstag: **20.10.2005**

(51) Int Cl.7: **B82B 3/00**
B82B 1/00

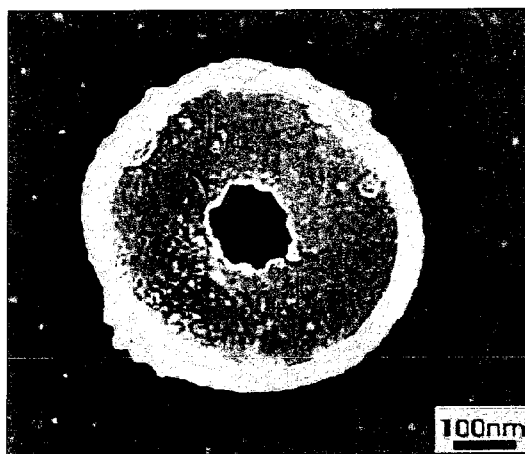
(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Mesoscopische Ringe**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mesoscopischen Ringen unter Einsatz einer colloidalen dreidimensionalen Matriz. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer colloidalen dreidimensionalen Matriz zur Herstellung von mesoscopischen Ringen und mesoscopische Ringe, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind, sowie mesoscopische Ringe mit einem Außendurchmesser von 50 bis 999 nm, einem Innendurchmesser von 20 bis 300 nm, einer Höhe von 2,5 bis 300 nm, einem Verhältnis von Innendurchmesser zu Außendurchmesser von 0,1 bis 0,8 und einem Verhältnis von Höhe zu Außendurchmesser von 0,02 bis 0,3.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mesoscopischen Ringen unter Einsatz einer colloidalen dreidimensionalen Matrize. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer colloidalen dreidimensionalen Matrize zur Herstellung von mesoscopischen Ringen und mesoscopische Ringe, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind.

[0002] Es besteht ein großes technologisches und wissenschaftliches Interesse an Materialien im mesoscopischen Maßstab. Gegenstände im mesoscopischen Maßstab haben Größen im Bereich von 100 nm bis 1 µm. Solche Materialien und Gegenstände werden in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, z.B. in elektronischen und optischen Apparaten oder in Anwendungen in der Filtration oder in der Biomedizin.

Stand der Technik

[0003] In Science, Vol. 293, 2001, 1299 – 1301 wird ein Verfahren zur Herstellung von mesoscopischen Ringen offenbart. Dazu werden kommerziell erhältliche einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren durch Behandlung mit H_2SO_4 und HNO_3 in geeignete Stücke zerteilt. Durch Behandlung mit H_2O_2 in H_2SO_4 werden die endständigen Kohlenstoffatome zu Carbonsäurefunktionalitäten oxidiert. Intramolekulare Kondensation in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid liefert die mesoscopischen Kohlenstoffringe mit einem Durchmesser von etwa 540 nm.

[0004] In Nanoletters, Vol. 3, No. 2, 207 – 211 wird ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen Titandioxid-Ringen offenbart. Dazu werden Copolymere aus Polydivinylbenzol und Polystyrol in einer Bienenwaben-Struktur kristallisiert. In diese Struktur wird Titantetraisopropoxid als Vorläuferverbindung eingebracht und bei 900 °C kalziniert, so dass sich Titandioxid-Ringe ausbilden.

[0005] In Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 4696 – 4700 wird ein Verfahren offenbart, in dem mesoscopische Ringe hergestellt werden, indem eine Mischung von beschichteten Kieselgel-Colloiden und einer polymerisierbaren Flüssigkeit auf eine Wasseroberfläche aufgebracht werden, so dass die Kieselgel-Colloide auf der Ober- und Unterseite aus der Schicht, die die polymerisierbare Flüssigkeit bildet, herauschauen. Die polymerisierbare Flüssigkeit wird polymerisiert und die Kieselgel-Colloide werden entfernt. In die so entstandenen Formen der Polymerschicht wird eine Lösung von Titantetraisopropoxid eingebracht und zu TiO_2 hydrolysiert, so dass mesoscopische Titandioxid-Ringe mit einem Außendurchmesser von 300 nm, einer Höhe von 75 nm und einem Innendurchmesser von 140 nm erhalten wer-

den.

[0006] Bei den Verfahren des Standes der Technik ist es häufig problematisch, die gebildeten mesoscopischen Ringe von dem unterliegenden Substrat loszulösen. Ferner ist es für die Herstellung von mesoscopischen Ringen im großen Maßstab bei den bekannten Methoden notwendig, verhältnismäßig große Substrate herzustellen.

Aufgabenstellung

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von mesoscopischen Ringen bereitzustellen, welches einen geringen Aufwand auch bei Herstellung von mesoscopischen Ringen im großen Maßstab bereitet, bei dem Probleme, die durch die Haftung der gebildeten Ringe am Substrat entstehen, vermieden werden und welches die Ausbeute an mesoscopischen Ringen stark erhöht.

[0008] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von mesoscopischen Ringen, umfassend die Schritte:

- a) Inkontaktbringen einer colloidalen dreidimensionalen Matrize aufgebaut aus einer dichten Packung von colloidalen Partikeln, die untereinander Berührungspunkte aufweisen, mit einer flüssigen Formulierung enthaltend
 - aa) mindestens ein Lösungsmittel als Komponente A, und
 - ab1) mindestens ein polymerisierbares Monomer als Komponente B1; oder
 - ab2) mindestens eine Substanz, die nach Entfernen des mindestens einen Lösungsmittels in fester Form vorliegt und in dem mindestens einen Lösungsmittel löslich ist, als Komponente B2;
- b) Entfernen des mindestens einen Lösungsmittels unter Ausbildung von mesoscopischen Ringen aufgebaut aus der mindestens einen Komponente B1 oder der mindestens einen Komponente B2;
- c) in dem Fall, dass mindestens eine Komponente B1 eingesetzt wird, Polymerisation der mindestens einen Komponente B1, unter Ausbildung von mesoscopischen Ringen aufgebaut aus einem der mindestens einen Komponente B1 entsprechenden Polymeren;
- d) Entfernen der colloidalen dreidimensionalen Matrize, und
- e) Dispergierung der erhaltenen mesoscopischen Ringe.

[0009] Unter dem Begriff Ring sind in der vorliegenden Erfindung alle Objekte zusammengefasst, die von einer flachen; scheibenförmigen Gestalt sind und wenigstens ein Loch aufweisen. Die Form der Objekte kann regelmäßig, z.B. rund, oval, quadratisch oder

rechteckig oder unregelmäßig sein.

[0010] Das wenigstens eine Loch kann sich an jeder Stelle des flachen, scheibenförmigen Objekts befinden. Die Fläche des Lochs kann dabei zwischen 2 und 90% der Fläche des flachen, scheibenförmigen Objekts betragen.

[0011] Bevorzugt werden durch das erfindungsgemäße Verfahren runde, flache Objekte mit einem runden Loch hergestellt, wobei die Objekte nicht vollkommen regelmäßig sein müssen, d.h. der Außendurchmesser sowie der Innendurchmesser können um einen Mittelwert schwanken.

[0012] Unter dem Außendurchmesser ist im Sinne der vorliegenden Anmeldung der Gesamtdurchmesser des flachen, scheibenförmigen Objekts von einem äußeren Rand zu dem diesem Rand gegenüberliegenden äußeren Rand zu verstehen.

[0013] Unter dem Innendurchmesser ist im Sinne der vorliegenden Anmeldung der Durchmesser des Lochs zu verstehen, gemessen von einem Rand des Lochs zu einem diesem Rand gegenüberliegenden Rand des Lochs.

[0014] Besonders bevorzugt werden durch das erfindungsgemäße Verfahren mesoscopische Ringe mit einem Außendurchmesser von 50 bis 999 nm, bevorzugt 100 bis 800 nm, besonders bevorzugt 120 bis 600 nm hergestellt. Der Innendurchmesser der durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbaren mesoscopischen Ringe beträgt im Allgemeinen 20 bis 300 nm, bevorzugt 30 bis 250 nm, besonders bevorzugt 40 bis 200 nm.

[0015] Das Verhältnis von Innendurchmesser zu Außendurchmesser der erfindungsgemäß herstellbaren Ringe beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 0,8, bevorzugt 0,2 bis 0,7, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,5.

[0016] Die Höhe der erfindungsgemäß herstellbaren Ringe beträgt im Allgemeinen 2,5 bis 300 nm, bevorzugt 8 bis 160 nm, besonders bevorzugt 4 bis 90 nm.

[0017] Das Verhältnis von Höhe zu Außendurchmesser der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Ringe beträgt im Allgemeinen 0,02 bis 0,3, bevorzugt 0,08 bis 0,2, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,15.

[0018] Die vorstehend angegebenen Werte sind jeweils Mittelwerte.

[0019] Unter dem Begriff Matrize wird in der vorliegenden Erfindung eine regelmäßige Anordnung von colloidalen Partikeln verstanden. Die einzelnen Partikel weisen untereinander Berührungspunkte auf und

bilden dichte Packungen von Partikeln, wobei eine maximale Anzahl von Berührungspunkten zwischen den einzelnen Partikeln entsteht.

[0020] Die einzelnen Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im Folgenden näher erläutert:

Schritt a)

[0021] Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Inkontaktbringen einer colloidalen dreidimensionalen Matrize aufgebaut aus einer dichten Packung von colloidalen Partikeln, die untereinander Berührungspunkte aufweisen, mit einer flüssigen Formulierung enthaltend

aa) mindestens ein Lösungsmittel als Komponente A, und

ab1) mindestens ein polymerisierbares Monomer als Komponente B1;

oder

ab2) mindestens eine Substanz, die nach Entfernen des mindestens einen Lösungsmittels in fester Form vorliegt und in dem mindestens einen Lösungsmittel löslich ist, als Komponente B2.

[0022] Als colloidale dreidimensionale Matrize kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren jede geeignete Anordnung von Partikeln eingesetzt werden. Bevorzugt sind die Partikel dabei im Wesentlichen regelmäßig angeordnet und einheitlich groß. Die einzelnen Partikel weisen jeweils mindestens einen, bevorzugt bis zu zwölf, Berührungspunkte mit anderen Partikeln auf.

[0023] Unter dem Begriff Matrize werden Partikelverbände mit einem Volumen von $\geq 1 \text{ cm}^3$ verstanden. Die Partikelverbände können aber auch größere Ausmaße haben, so dass prinzipiell keine Beschränkung des Größenbereichs nach oben besteht.

[0024] Die colloidalen Partikel, aus denen die colloidale dreidimensionale Matrize aufgebaut ist, können aus jedem geeigneten Material bestehen. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Partikel aus anorganischen oder organischen Polymeren synthetischen oder natürlichen Ursprungs aufgebaut. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die colloidalen Partikel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kieselgel, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, bevorzugt Kieselgel oder Polystyrol. Ganz besonders bevorzugt sind die colloidalen Partikel Kieselgel-Partikel.

[0025] Somit wird als Matrize besonders bevorzugt eine dichte Packung von colloidalen Kieselgel-Partikeln oder Polystyrol-Partikeln eingesetzt.

[0026] Kieselgel von einheitlicher Partikelgröße kann nach einem Verfahren nach W. Stöber, A. Fink,

E. Bohn, controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, J. Colloid Interface Sci. 26, 62 (1968) hergestellt werden. Diese Partikel können z.B. durch Sedimentation oder Filtration in regelmäßig geordnete Matrizen überführt werden.

[0027] Diese colloidalen Partikel können unbeschichtet oder durch chemische und/oder physikalische Methoden beschichtet in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Partikel durch chemische Methoden beschichtet. Besonders bevorzugt werden die Partikel mit Silizium-enthaltenden Verbindungen beschichtet. Geeignete Beschichtungsverfahren sind dem Fachmann bekannt.

[0028] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Matrizie bestehend aus Kieselgel-Partikeln, beschichtet mit 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat eingesetzt.

[0029] Die Beschichtung der Kieselgel-Partikel kann nach P. Philipse, A. Vrij, preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres, J. Colloid Interface Sci. 128, 121 (1989) erfolgen.

[0030] Die erfindungsgemäß einsetzbaren Partikel haben einen mittleren Durchmesser von 50 nm bis 10 µm, bevorzugt von 100 bis 5000 nm, besonders bevorzugt von 250 bis 1200 nm. Der mittlere Durchmesser der einsetzbaren Partikel wurde durch Vermessen entsprechender Elektronenmikroskopiebilder ermittelt.

[0031] Durch Auswahl der Partikelgröße der colloidalen Partikel kann die Größe der gewünschten mesoscopischen Ringe eingestellt werden.

Komponente B1

[0032] Als Komponente B1 wird mindestens ein polymerisierbares Monomer eingesetzt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus durch radikalische, anionische, kationische oder koordinative Polymerisation polymerisierbaren Monomeren, durch Polyaddition polymerisierbaren Monomeren, durch Polykondensation polymerisierbaren Monomeren, metallorganischen Verbindungen, anorganischen Salzen und Verbindungen zwischen Halbmetallen und organischen Gruppen, die sich durch chemische Reaktionen in keramische Werkstoffe umsetzen lassen.

[0033] Geeignete Monomere, die durch radikalische, anionische, kationische oder koordinative Polymerisation polymerisierbar sind, sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt werden schwerflüchtige Monomere eingesetzt, deren Siedepunkt mehr als 50 °C über dem Siedepunkt der eingesetzten Lösungsmittel

liegt. Besonders bevorzugt werden schwerflüchtige Monomere eingesetzt, deren Siedepunkt 100 °C über dem Siedepunkt der eingesetzten Lösungsmittel liegt.

[0034] Geeignete durch radikalische Polymerisation polymerisierbare Monomere sind z.B. Vinylverbindungen, Vinylidenverbindungen, Acrylverbindungen, Alkylverbindungen und gespannte Ringe. Die radikalische Polymerisation wird in der Regel mit Hilfe von Initiatorsystemen eingeleitet, wobei die Energie zur Ausbildung freier Radikale aus den eingesetzten Initiatorsystemen thermisch, chemisch, elektrochemisch oder photochemisch bereitgestellt werden kann. Die radikalische Polymerisation kann auch unter dem Fachmann bekannten Bedingungen initiatorfrei durchgeführt werden. Geeignete Initiatorsysteme sind dem Fachmann bekannt. Beispiele für geeignete Initiatorsysteme sind Hydroperoxide, Peroxide wie Butylperoxid (BPO), Perester und Azoverbindungen wie Azobisisobutyronitril (AIBN). Geeignete Reaktionsbedingungen und Stöchiometrien der eingesetzten Monomere und Initiatoren sind dem Fachmann bekannt. Die radikalische Polymerisation kann als Homo- oder Copolymerisation durchgeführt werden, wobei bei einer Copolymerisation mindestens zwei verschiedene radikalisch polymerisierbare Monomere eingesetzt werden.

[0035] Geeignete durch anionische Polymerisation polymerisierbare Monomere sind – wie in der radikalischen Polymerisation – Monomere, die C-C-Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt werden Vinylmonomere eingesetzt, die einen Elektronenakzeptor, z.B. eine Gruppe ausgewählt aus -CN, -COOR, -COR und -CH=CH aufweisen, wobei R ein Alkyl- oder Arylrest ist. Die anionische Polymerisation kann als Homo- oder Copolymerisation durchgeführt werden, wobei bei der Copolymerisation mindestens zwei verschiedene der vorstehend genannten Monomere eingesetzt werden. Geeignete Initiatoren zur Initiierung der anionischen Polymerisation sind dem Fachmann bekannt. Beispiele sind basische Verbindungen wie Metallalkyle, -hydroxide, -alkoxide, -amide und -cyanide. Geeignete Reaktionsbedingungen und Stöchiometrien der eingesetzten Monomere und Reaktionsbedingungen sind dem Fachmann bekannt.

[0036] Geeignete durch kationische Polymerisation polymerisierbare Monomere sind – wie in der radikalischen Polymerisation – Monomere, die C-C-Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt werden Vinylmonomere eingesetzt, die einen Elektronendonator, z.B. eine Gruppe ausgewählt aus -CH₃, -OR, -SR, -NR₂ aufweisen, wobei R ein Alkyl- oder Arylrest ist. Die kationische Polymerisation kann als Homo- oder Copolymerisation durchgeführt werden, wobei bei der Copolymerisation mindestens zwei verschiedene der vorstehend genannten Monomere eingesetzt werden. Geeignete Initiatoren zur Initiierung der kationi-

schen Polymerisation sind dem Fachmann bekannt. Beispiele sind saure Verbindungen. Geeignete Reaktionsbedingungen und Stöchiometrien der eingesetzten Monomere sind dem Fachmann bekannt.

[0037] Geeignete durch koordinative Polymerisation polymerisierbare Monomere sind – wie in der radikalischen Polymerisation – Monomere, die C-C-Doppelbindungen aufweisen. Die koordinative Polymerisation kann als Homo- oder Copolymerisation durchgeführt werden, wobei bei der Copolymerisation mindestens zwei verschiedene der vorstehend genannten Monomere eingesetzt werden. Geeignete Initiatoren sind Übergangsmetallkomplexverbindungen. Geeignete Reaktionsbedingungen und Stöchiometrien der eingesetzten Monomere und Initiatoren sind dem Fachmann bekannt.

[0038] Die polymerisierbaren Monomere (Komponente B1) werden als Lösung auf die colloidalen Partikel der Matrizie aufgebracht.

[0039] Als Lösungsmittel (Komponente A) können alle geeigneten Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische eingesetzt werden, sofern sie einen höheren Dampfdruck haben als die Komponente B. Geeignete Lösungsmittel sind die nachstehend im Rahmen der Polyaddition genannten.

[0040] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Monomere eingesetzt, die durch Polyaddition polymerisiert werden können. Geeignete Monomere sind vinylisch ungesättigte Monomere, die über zwei oder mehr zur Additionsreaktion befähigte funktionelle Gruppen verfügen. Geeignete Monomere sind z.B. ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylpropantrimethacrylat (TMPTMA), Hexamethylen-dimethacrylat, Pentaerthroltetraacrylat und tert-Butylstyrol.

[0041] Die durch Polyaddition polymerisierbaren Monomere werden als Lösung auf die colloidalen Partikel aufgebracht.

[0042] Als Lösungsmittel (Komponente A) für die durch Polyaddition polymerisierbaren Monomere können prinzipiell alle geeigneten Lösungsmittel oder Mischungen von Lösungsmitteln eingesetzt werden. Bevorzugt werden Mischungen von Lösungsmitteln eingesetzt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, flüssigem oder überkritischem Kohlendioxid, aliphatischen oder aromatischen Alkoholen, aliphatischen oder aromatischen Ethern, aliphatischen oder aromatischen Ketonen, aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, aliphatischen oder aromatischen Estern, aliphatischen oder aromatischen Amiden, halogenierten Kohlenwasserstoffen und aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen.

[0043] Besonders bevorzugt werden in Schritt a)

des erfindungsgemäßen Verfahrens Mischungen von Lösungsmitteln eingesetzt umfassend einen aromatischen oder aliphatischen Alkohol und einen halogenierten Kohlenwasserstoff. Ganz besonders bevorzugt wird eine Mischung aus Ethanol und Chloroform eingesetzt.

[0044] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Monomere eingesetzt, die durch Polykondensation polymerisiert werden können. Geeignete Monomere sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen von Metallen oder Halbmetallen, die durch geeignete Verfahren in entsprechende keramische Werkstoffe, z.B. Metalloxide, -nitride oder -silicide überführt werden können, und organischen Verbindungen, die in einer Polykondensationsreaktion zu polymeren Verbindungen umgesetzt werden können.

[0045] Beispielhaft für die erfindungsgemäß einsetzbaren Verbindungen von Metallen seien Halogenide, Oxohalogenide, die Salze von Carbonsäuren, Alkoxide, Hydride, Hydroxide, Chelatkomplexe wie Acetylacetonate und/oder Metallocene genannt. Es können erfindungsgemäß aber auch alle anderen Metallverbindungen und Halbmetallverbindungen, die sich in keramische Werkstoffe bzw. Oxide, Nitride oder Silicide überführen lassen, eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Komponente B1 die Metallsalze von Alkoholen mit einer Anzahl an Kohlenstoffen von 1 bis 10 eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Salze entsprechender Alkohole der Metalle der Hauptgruppen 1, 2, 3, 4 und 5, sowie der Nebengruppen des Periodensystems eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Verbindungen ausgewählt aus Titanetraethoxylat oder Titanetraisopropoxylat als Komponente B1 eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente B1 Titanetraethoxylat eingesetzt, das mit Wasser zu TiO_2 und Ethanol umgesetzt wird.

[0046] Als Komponente B1 geeignete organische Verbindungen, die in einer Polykondensationsreaktion zu Polymeren umgesetzt werden können, sind z.B. Aminocarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Diamine und Dicarbonsäuren, Dirole und Dicarbonsäuren, Isocyanate und Alkohole, Carbonsäurechloride und Diamine, Carbonsäurechloride und Dirole. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Adipinsäure und Hexamethyldiamin über das AH-Salz in das entsprechende Polyamid überführt.

[0047] Diese Monomere werden durch Polykondensation in die entsprechenden Polyamide, Polyester, Polyurethane umgewandelt. Geeignete Methoden, um die Polykondensation durchzuführen, sind dem Fachmann bekannt.

Komponente B2

[0048] Die Komponente B2 ist mindestens eine Substanz, die nach Entfernen des mindestens einen Lösungsmittels in fester Form vorliegt und in dem mindestens einen Lösungsmittel (Komponente A) löslich ist.

[0049] Bevorzugt ist die Komponente B2 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen (Co)polymeren, Fetten, Salzen und Glasbildnern.

[0050] Besonders bevorzugt werden als Komponente B2 organische (Co)polymere eingesetzt.

[0051] Ganz besonders bevorzugt werden organische (Co)polymere eingesetzt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Homo- und Copolymeren beinhaltend Polyamid-, Polyester-, Polycarbonat-, Polyether-, Vinyl- und Polycarboxylatstruktureinheiten. Beispiele für geeignete (Co)polymere sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyethylenterephthalat und Polymilchsäure.

[0052] Die Komponente B2 wird in einem geeigneten Lösungsmittel (Komponente A) gelöst.

[0053] Als Lösungsmittel (Komponente A) für die Komponente B2 können prinzipiell alle geeigneten Lösungsmittel oder Mischungen von Lösungsmitteln eingesetzt werden. Bevorzugt werden organische Lösungsmittel eingesetzt. Besonders bevorzugt werden halogenierte organische Lösungsmittel eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden, insbesondere wenn die Komponente B2 ein organisches (Co)polymer ist, Methylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlormethan eingesetzt.

[0054] Der Massenbruch der mindestens einen Komponente B1 bzw. B2 in der eingesetzten Lösung (in Komponente A) beträgt im Allgemeinen 0,0001 bis 0,1, bevorzugt 0,001 bis 0,01, besonders bevorzugt 0,002 bis 0,004.

[0055] Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhaltet das Inkontaktbringen der colloidalen dreidimensionalen Matrice aufgebaut aus colloidalen Partikeln mit einer flüssigen Formulierung enthaltend die Komponenten A und B1 oder A und B2. Dazu wird die Matrice im Allgemeinen mit der Lösung getränkt, so dass die Matrice vollständig von der Lösung umgeben ist. Dieses kann durch dem Fachmann bekannte Methoden, wie Schütteln, Behandlung mit Ultraschall oder durch Drucksprünge geschehen. Geeignete Reaktoren, in denen die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt, sind dem Fachmann bekannt.

[0056] Im Allgemeinen ist kein besonderer Einfluss

der Viskosität der Lösung auf die Durchtränkung der Matrix zu erwarten. Bei höhenviskosen Lösungen und größeren zu durchtränkenden Volumina kann eine erhöhte Viskosität jedoch zu einer nicht akzeptablen Verlangsamung der Durchtränkung führen. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt eingesetzten Lösungen der mindestens einen Komponente B1 bzw. B2 in dem mindestens einen Lösungsmittel (Komponente A) mit einem Massenbruch der mindestens einen Komponente B1 bzw. B2 in der eingesetzten Lösung (in Komponente A) von 0,002 bis 0,004 (entspricht 0,2 bis 0,4 Gew.-%) sind stark verdünnt und daher bei Einsatz entsprechend niedrigviskoser Flüssigkeiten dünnflüssig.

Schritt b)

[0057] Schritt b) des Verfahrens der vorliegenden Anmeldung umfasst das Entfernen des mindestens einen Lösungsmittels unter Ausbildung von mesoscopischen Ringen aufgebaut aus der mindestens einen Komponente B1 oder der mindestens einen Komponente B2.

[0058] Bevorzugt erfolgt die Entfernung des Lösungsmittels in Schritt b) bei einer Temperatur oberhalb von 25 °C und/oder einem Druck unterhalb des Atmosphärendrucks. Die genauen Druck und Temperaturbedingungen sind dabei abhängig von dem eingesetzten Lösungsmittel und den eingesetzten Komponenten B1 und B2.

[0059] In diesem Verfahrensschritt bilden sich mesoscopische Ringe aus. Diese sind in Abhängigkeit davon, ob die Komponente B1 oder die Komponente B2 eingesetzt wird, nach Entfernung des Lösungsmittels in Schritt b) grundsätzlich fest oder flüssig.

[0060] Bei Einsatz der Komponente B2, die dem Material der gewünschten mesoscopischen Ringe entspricht, wird die mit einer Lösung enthaltend die Komponente B2 getränkte Matrice bei einer Temperatur oberhalb von 25 °C und/oder einem Druck unterhalb von Atmosphärendruck behandelt, so dass das eingesetzte Lösungsmittel teilweise verdampft. Die Komponente B2 bleibt zurück. Durch Kapillarkräfte sammelt sich die Komponente B2 an den Berührungspunkten der colloidalen Partikel der Matrice in der Form von flüssigen Ringen. Wird durch die zuvor beschriebene Behandlung das Lösungsmittel vollständig verdampft, so liegt an den Berührungspunkten die Komponente B2 in Form der gewünschten festen, mesoscopischen Ringe vor.

[0061] Die Temperatur bei der Entfernung des Lösungsmittels liegt bevorzugt bei 10 bis 90 °C, besonders bevorzugt bei 15 bis 60 °C und ganz besonders bevorzugt bei 20 bis 30 °C.

[0062] Der Druck bei der Entfernung des Lösungsmittels liegt bevorzugt bei 1 bis 1000 mbar, besonders bevorzugt bei 10 bis 500 mbar, ganz besonders bevorzugt wird der Druck bei der Entfernung des Lösungsmittels langsam von 1000 auf 10 mbar abgesenkt.

[0063] Bei Einsatz der Komponente B1, deren polymerisierbare Monomere Vorläuferverbindungen darstellen, die zu dem Material, aus dem die gewünschten mesoscopischen Ringe aufgebaut sind, polymerisiert werden können, werden die polymerisierbaren Monomere (Komponente B1) als Lösung auf die Matrize aufgebracht. Das eingesetzte Lösungsmittel wird anschließend bei einer Temperatur oberhalb von 25 °C und/oder bei einem Druck unterhalb von Atmosphärendruck teilweise oder vollständig entfernt. Durch Kapillarkräfte sammeln sich die polymerisierbaren Monomere an den Berührungspunkten der colloidalen Partikel der Matrize in Form flüssiger, mesoscopischer Ringe.

[0064] In einer weiteren Ausführungsform wird auf die Matrize eine Lösung wenigstens einer Metallverbindung als Komponente B1 aufgebracht. Das eingesetzte Lösungsmittel wird bei einer Temperatur oberhalb von 25 °C und/oder einem Druck unterhalb von Atmosphärendruck entfernt. Durch Kapillarkräfte sammeln sich die Metallverbindungen an den Berührungspunkten der colloidalen Partikel in Form flüssiger oder fester mesoscopischer Ringe. Der bei der Polykondensation von Metallalkoxylaten mit Wasser frei werdende Alkohol kann durch Hindurchleiten eines inerten Gases, Anlegen eines Vakuums oder Erhöhung der Temperatur entfernt werden. Besonders bevorzugt ist das Hindurchleiten eines befeuchteten inerten Gases.

Schritt c)

[0065] In dem Fall, dass mindestens eine Komponente B1 eingesetzt wird, erfolgt im Anschluss an die Entfernung des Lösungsmittels die Polymerisation der mindestens einen Komponente B1, unter Ausbildung von mesoscopischen Ringen aufgebaut aus einem der mindestens einen Komponente B1 entsprechenden Polymeren. Es ist ebenfalls möglich, dass die Polymerisation in Schritt c) und die Entfernung des Lösungsmittels in Schritt b) gleichzeitig erfolgen, z.B. bei einer thermisch initiierten Polymerisation und Entfernung des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur.

[0066] Geeignete Polymerisationsverfahren wurden bereits vorstehend erwähnt.

[0067] In einer bevorzugten Ausführungsform, insbesondere bei der Herstellung von organischen Polymeren, werden die polymerisierbaren Monomere durch Polyaddition zu den entsprechenden Polyme-

ren umgesetzt. Die Polymerisation kann z.B. durch Erwärmen oder durch Bestrahlung mit Licht einer geeigneten Wellenlänge, bevorzugt UV-Licht, durchgeführt werden. Methoden zur Durchführung der Polyadditionsreaktion sind dem Fachmann bekannt.

[0068] Nach beendeter Polymerisation der Monomere liegen an den Berührungspunkten der colloidalen Partikel der Matrize die gewünschten festen, mesoscopischen Ringe vor.

[0069] Werden als polymerisierbare Monomere Metallverbindungen, z.B. Titanetraethoxylat, eingesetzt, werden diese in einer bevorzugten Ausführungsform durch ein geeignetes Verfahren in die entsprechenden Oxide überführt. Diese Verfahren wurden unter dem Begriff der Polykondensation vorstehend erwähnt. Geeignete Verfahren sind z.B. Hydrolyse durch Behandlung mit Wasserdampf bei Raumtemperatur (25 °C) oder einer Temperatur oberhalb von 25 °C, der eine Kalzinierung bei im Allgemeinen 50 bis 1000 °C, bevorzugt durch eine langsame Temperatursteigerung von 25 auf 200 °C, folgen kann.

[0070] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt in Schritt c) eine Polykondensation. Bei der Polykondensation entstehende niedermolekulare Verbindungen, wie H₂O, HCl, NH₃ u.a. können z.B. durch Verdampfen bei einer Temperatur oberhalb von 25 °C oder einem Druck unterhalb von Atmosphärendruck oder durch das Hindurchleiten eines inerten Gases entfernt werden, so dass das Gleichgewicht der Polykondensationsreaktion auf die Seite der Polymere verschoben wird. Nach erfolgter Polykondensation liegen an den Berührungspunkten der colloidalen Partikel die gewünschten festen mesoscopischen Ringe vor.

Schritt d)

[0071] In Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die colloidalen Partikel der dreidimensionalen Matrize durch geeignete Methoden entfernt.

[0072] Eine geeignete Methode zur Entfernung der Matrize ist z.B. das Lösen der colloidalen Partikel der Matrize in einem Lösungsmittel oder einem Gemisch von Lösungsmitteln, welches die colloidalen Partikel gut löst, welches die gebildeten mesoscopischen Ringe aber nicht auflöst. Solche Lösungsmittel können je nach Beschaffenheit der Partikel und dem Material der mesoscopischen Ringe polare Lösungsmittel, z.B. Wasser, Alkohole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Carbonsäuren, Ether oder aromatische Verbindungen oder unpolare Lösungsmittel, z.B. Alkane oder Alkohole mit 11 bis 20 Kohlenstoffatomen sein. Es können auch Gemische verschiedener Lösungsmittel zum Lösen der colloidalen Partikel eingesetzt werden.

[0073] Eine weitere geeignete Methode zur Entfernung der Matrice ist das Überführen der colloidalen Partikel der Matrice in flüchtige Verbindungen durch Behandlung mit entsprechenden Reagenzien.

[0074] In einer bevorzugten Ausführungsform, wenn das Material der colloidalen Partikel der Matrice Kieselgel ist, wird die Matrice durch Umsetzung mit fluorhaltigen Reagenzien entfernt.

[0075] Beispielhaft sei die Behandlung von Kieselgel-Partikeln mit Reagenzien genannt, die Fluorid-Ionen, bevorzugt Flusssäure enthalten, oder Verbindungen, die Flusssäure in situ generieren. Dadurch wird festes Siliciumdioxid in leicht flüchtiges Siliziumtetrafluorid überführt, welches gasförmig entweicht.

[0076] Handelt es sich bei den colloidalen Partikeln der Matrice um organische Polymere, so können diese auch durch Verbrennen entfernt werden, falls die mesoscopischen Ringe aus einem Material bestehen, welches durch diese Behandlung nicht beeinträchtigt wird. Beispielhaft als für diese Vorgehensweise geeignete Anordnungen seien mesoscopische Ringe aus Titandioxid oder Siliciumdioxid auf colloidalen Partikeln aus Polystyrol oder Polymethylmethacrylat genannt.

[0077] Bei Bedarf kann Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens auch bei einer Temperatur oberhalb von 25 °C und/oder einem Druck unterhalb von Atmosphärendruck durchgeführt werden.

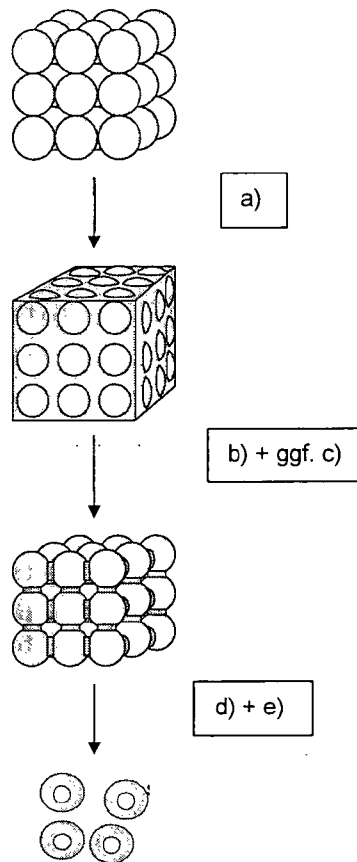
Schritt e)

[0078] In Schritt e) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die durch die Schritte a), b) und gegebenenfalls c) erhaltenen mesoscopischen Ringe in einem geeigneten Lösungsmittel oder Gemisch von Lösungsmitteln dispergiert.

[0079] Je nach Beschaffenheit der mesoscopischen Ringe kann das Lösungsmittel ein polares Lösungsmittel, wie z.B. Wasser, Alkohole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Carbonsäuren, Ether oder aromatische Verbindungen, oder ein unpolares Lösungsmittel, z.B. Alkane oder Alkohole mit 11 bis 20 Kohlenstoffatomen, sein. Es können auch Gemische verschiedener Lösungsmittel zum Dispergieren der mesoscopischen Ringe in Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden.

[0080] Schritt d) und Schritt e) können in einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens auch gleichzeitig erfolgen. So können beispielsweise Matrizen aus Kieselgel-Partikeln durch Behandlung mit einer Lösung von Flusssäure entfernt werden und gleichzeitig die mesoscopischen Ringe in dieser Lösung dispergiert werden.

[0081] In Schema 1 ist das erfindungsgemäße Verfahren dargestellt:



Schema 1

[0082] Die Schritte a), b), c), d) und e) wurden vorstehend erläutert.

[0083] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung einer colloidalen dreidimensionalen Matrice aufgebaut aus einer dichten Packung von colloidalen Partikeln, die untereinander Berührungspunkte aufweisen, zur Herstellung von mesoscopischen Ringen.

[0084] Geeignete Materialien der colloidalen Partikel und geeignete Partikelgrößen wurden bereits vorstehend genannt. Bevorzugte Materialien sind Kieselgel-Partikel, die gegebenenfalls wie vorstehend erwähnt beschichtet sind und Polystyrol.

[0085] Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Verwendung ist, dass die Größe der Ringe (Innendurchmesser, Außendurchmesser, Höhe) durch die Wahl der Partikelgröße der colloidalen Teilchen der Matrice auf die gewünschte Größe eingestellt werden kann.

[0086] Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Ringe zeichnen sich dadurch aus, dass sie wie „Scheiben mit einem Loch“ geformt sind, wobei die Höhe der Scheibe im Verhältnis zum Außendurchmesser der Scheibe sehr gering ist. Geeig-

nete Verhältnisse wurden vorstehend bereits angegeben

[0087] Fig. 1 zeigt eine Elektronenmikroskopaufnahme eines durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten mesoscopischen Rings.

[0088] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind mesoscopische Ringe herstellbar nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Geeignete Materialien und Größen der Ringe wurden bereits vorstehend genannt.

[0089] Der Außendurchmesser dieser durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbaren Ringe beträgt im Allgemeinen 50 bis 999 nm, bevorzugt 100 bis 800 nm, besonders bevorzugt 120 bis 600 nm. Der Innendurchmesser der Ringe beträgt im Allgemeinen 20 bis 300 nm, bevorzugt 30 bis 250 nm, besonders bevorzugt 40 bis 200 nm.

[0090] Das Verhältnis von Innendurchmesser zu Außendurchmesser der erfindungsgemäß herstellbaren Ringe beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 0,8, bevorzugt 0,2 bis 0,7, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,5.

[0091] Die Höhe der erfindungsgemäß herstellbaren Ringe beträgt im Allgemeinen 2,5 bis 300 nm, bevorzugt 8 bis 160 nm, besonders bevorzugt 4 bis 90 nm.

[0092] Das Verhältnis von Höhe zu Außendurchmesser der erfindungsgemäß herstellbaren Ringe beträgt im Allgemeinen 0,02 bis 0,3, bevorzugt 0,08 bis 0,2, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,15.

[0093] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher mesoscopische Ringe mit einem Außendurchmesser von 50 bis 999 nm, bevorzugt 100 bis 800 nm, besonders bevorzugt 120 bis 600 nm, einem Innendurchmesser von 20 bis 300 nm, bevorzugt 30 bis 250 nm, besonders bevorzugt 40 bis 200 nm, einer Höhe von 2,5 bis 300 nm, bevorzugt 8 bis 160 nm, besonders bevorzugt 4 bis 90 nm, einem Verhältnis von Innendurchmesser zu Außendurchmesser von 0,1 bis 0,8, bevorzugt 0,2 bis 0,7, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,5 und einem Verhältnis von Höhe zu Außendurchmesser von 0,02 bis 0,3, bevorzugt 0,08 bis 0,2, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,15.

[0094] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer colloidalen dreidimensionalen Matriz aufgebaut aus einer dichten Packung von colloidalen Partikeln, die untereinander Berührungspunkte aufweisen, zur Herstellung von mesoscopischen Ringen.

Ausführungsbeispiel

[0095] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiel 1

Herstellung der Kieselgel-Partikel

[0096] Kieselgel-Partikel von einheitlicher Größe (1100 nm oder 330 nm) werden nach der Methode von Stöber et al. (W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, J. Colloid Interface Sci. 26, 62 (1968)) hergestellt. Die so erhaltenen Kieselgel-Partikel werden durch Beschichtung mit 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (TPM) hydrophobisiert (P. Philipse, A. Vrij, Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres, J. Colloid Interface Sci. 128, 121 (1989)).

[0097] Die in Ethanol suspendierten Colloide werden durch Zentrifugieren in einen dicht gepackten dreidimensionalen Colloid-Kristall überführt. Nach Verdampfen des Ethanols bei Raumtemperatur erhält man die Matriz aus Kieselgel-Colloiden.

Beispiel 2

[0098] Kieselgel-Partikel mit einem Durchmesser von 1100 nm werden mit einer 0,2 Gew.-%igen Lösung von Polystyrol einer molaren Masse von ~115000 g/mol in CHCl_3 in Kontakt gebracht. Nach Trocknen über Nacht bei Raumtemperatur in Luft werden die Kieselgel-Partikel in einem weiteren Schritt im Vakuum getrocknet. Die Kieselgel-Colloide werden entfernt, indem sie Dämpfen von Fluor-Wasserstoff-Säure in einem versiegelten Plastik-Behälter ausgesetzt werden. Die so erhaltenen Ringe werden unter Einsatz von Ultraschall in Ethanol dispergiert und auf einen Silikon-Wafer aufgebracht. Die Ringe weisen eine einheitliche Größe auf. Der Außendurchmesser beträgt ~430 nm, und der Innendurchmesser beträgt ~160 nm.

Beispiel 3

[0099] Kieselgel-Partikel mit einem Durchmesser von 1100 nm werden mit einer 0,2 Gew.-%igen Lösung von Poly(methylmethacrylat) einer molaren Masse von ~53100 g/mol in CHCl_3 in Kontakt gebracht. Nach Trocknen über Nacht bei Raumtemperatur in Luft werden die Kieselgel-Partikel in einem weiteren Schritt im Vakuum getrocknet. Die Kieselgel-Colloide werden entfernt, indem sie Dämpfen von Fluor-Wasserstoff-Säure in einem versiegelten Plastik-Behälter ausgesetzt werden. Die so erhaltenen Ringe werden unter Einsatz von Ultraschall in Ethanol dispergiert und auf einen Silikon-Wafer aufge-

bracht. Die Ringe weisen eine einheitliche Größe auf. Der Außendurchmesser beträgt 430 nm, und der Innendurchmesser beträgt 160 nm.

Beispiel 4

[0100] Kieselgel-Partikel mit einem Durchmesser von 1100 nm werden mit einer 0.1 Gew.-%igen Lösung von Titanetraethoxylat in CHCl_3 in Kontakt gebracht. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei einem Druck unterhalb von Atmosphärendruck wird die Matrice feuchter Luft ausgesetzt, um das Titanetraaisopropoxid zu Titandioxid zu hydrolysieren. Die Kieselgel-Colloide werden entfernt, indem sie Dämpfen von Fluor-Wasserstoff-Säure in einem versiegelten Plastik-Behälter ausgesetzt werden. Die so erhaltenen Ringe werden unter Einsatz von Ultraschall in Ethanol dispergiert und auf einen Silikon-Wafer aufgebracht. Die Ringe weisen eine einheitliche Größe auf. Der Außendurchmesser beträgt 430 nm, und der Innendurchmesser beträgt ~160 nm.

Beispiel 5

[0101] Kieselgel-Partikel mit einem Durchmesser von 1100 nm werden mit einer 0.35 Gew.-%igen Lösung von Trimethylpropantrimethacrylat in $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (9:1 v:v) in Kontakt gebracht. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur und einem Druck unterhalb von Atmosphärendruck wird die flüssige Vorläuferverbindung durch Bestrahlen mit UV-Licht quervernetzt. Die Kieselgel-Colloide werden entfernt, indem sie Dämpfen von Fluor-Wasserstoff-Säure in einem versiegelten Plastik-Behälter ausgesetzt werden. Die so erhaltenen Ringe werden unter Einsatz von Ultraschall in Ethanol dispergiert und auf einen Silikon-Wafer aufgebracht. Die Ringe weisen eine einheitliche Größe auf. Der Außendurchmesser beträgt 430 nm, und der Innendurchmesser beträgt ~160 nm.

Beispiel 6

[0102] Kieselgel-Partikel mit einem Durchmesser von 330 nm werden mit einer 0.35 Gew.-%igen Lösung von Trimethylpropantrimethacrylat in $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (9:1 v:v) in Kontakt gebracht. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur und einem Druck unterhalb von Atmosphärendruck wird die flüssige Vorläuferverbindung durch Bestrahlen mit UV-Licht quervernetzt. Die Kieselgel-Colloide werden entfernt, indem sie Dämpfen von Fluor-Wasserstoff-Säure in einem versiegelten Plastik-Behälter ausgesetzt werden. Die so erhaltenen Ringe werden unter Einsatz von Ultraschall in Ethanol dispergiert und auf einen Silikon-Wafer aufgebracht. Die Ringe weisen eine einheitliche Größe auf. Der Außendurchmesser beträgt ~155 nm, und der Innendurchmesser beträgt ~50 nm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mesoscopischen Ringen, umfassend die Schritte:

a) Inkontaktbringen einer colloidalen dreidimensionalen Matrice aufgebaut aus einer dichten Packung von colloidalen Partikeln, die untereinander Berührungspunkte aufweisen, mit einer flüssigen Formulierung enthaltend

aa) mindestens ein Lösungsmittel als Komponente A, und

ab1) mindestens ein polymerisierbares Monomer als Komponente B1;

oder

ab2) mindestens eine Substanz, die nach Entfernen des mindestens einen Lösungsmittels in fester Form vorliegt und in dem mindestens einen Lösungsmittel löslich ist, als Komponente B2;

b) Entfernen des mindestens einen Lösungsmittels unter Ausbildung von mesoscopischen Ringen aufgebaut aus der mindestens einen Komponente B1 oder der mindestens einen Komponente B2;

c) in dem Fall, dass mindestens eine Komponente B1 eingesetzt wird, Polymerisation der mindestens einen Komponente B1, unter Ausbildung von mesoscopischen Ringen aufgebaut aus einem der mindestens einen Komponente B1 entsprechenden Polymeren;

d) Entfernen der colloidalen dreidimensionalen Matrice, und

e) Dispergierung der erhaltenen mesoscopischen Ringe.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Matrice eine dichte Packung von colloidalen Partikeln ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kieselgel-Partikeln und Polystyrol-Partikel eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die colloidalen Partikel einen Durchmesser von 50 nm bis 10 μm aufweisen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus durch radikalische, anionische, kationische oder koordinative Polymerisation polymerisierbaren Monomeren, durch Polyaddition polymerisierbaren Monomeren, durch Polykondensation polymerisierbaren Monomeren und metallorganischen Verbindungen, anorganischen Salzen und Verbindungen zwischen Halbmetallen und organischen Gruppen, die sich durch chemische Reaktionen in keramische Werkstoffe umsetzen lassen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B2 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen (Co)polymeren, Fetten, Salzen und Glasbild-

nern.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung des Lösungsmittels in Schritt b) bei einer Temperatur oberhalb von 25°C und/oder einem Druck unterhalb des Atmosphärendrucks erfolgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Fall, dass wenn mindestens eine Komponente B1 eingesetzt wird, Schritt b) und Schritt c) gleichzeitig erfolgen.

8. Verfahren nach einem Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt d) und Schritt e) gleichzeitig erfolgen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei Einsatz von Kieselgel-Partikeln als colloide Partikel der colloidalen dreidimensionalen Matrice die Matrice in Schritt d) durch Umsetzung mit fluorhaltigen Reagenzien entfernt wird.

10. Verwendung einer colloidalen dreidimensionalen Matrice aufgebaut aus einer dichten Packung von colloidalen Partikeln, die untereinander Berührungspunkte aufweisen, zur Herstellung von mesoscopischen Ringen.

11. Mesoscopische Ringe, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

12. Mesoscopische Ringe mit einem Außendurchmesser von 50 bis 999 nm, einem Innendurchmesser von 20 bis 300 nm, einer Höhe von 2,5 bis 300 nm, einem Verhältnis von Innendurchmesser zu Außendurchmesser von 0,1 bis 0,8 und einem Verhältnis von Höhe zu Außendurchmesser von 0,02 bis 0,3.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Figur 1

