

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 F 7/08
C 08 J 5/08
C 09 J 3/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

641 470

(21) Gesuchsnummer: 9154/78

(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(22) Anmeldungsdatum: 30.08.1978

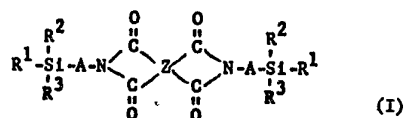
(24) Patent erteilt: 29.02.1984

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 29.02.1984

(72) Erfinder:
Dr. Dieter Lohmann, Muttenz
Siegfried Wyler, Dornach

(54) Imidgruppen enthaltende Silane.

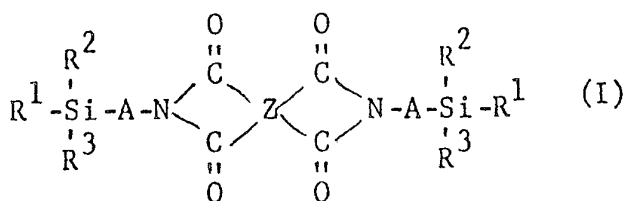
(57) Die Verbindungen entsprechen der Formel I



worin R¹, R² und R³ einwertige organische Reste oder Chlor bedeuten und Z einen vierwertigen organischen Rest und A eine zweiwertige organische Gruppierung darstellen. Diese Produkte sind als Haftvermittler, insbesondere zwischen anorganischen Feststoffen und organischen Harzen, zu verwenden. Es werden 4 Herstellungsverfahren angeführt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Eine Verbindung der Formel I



worin

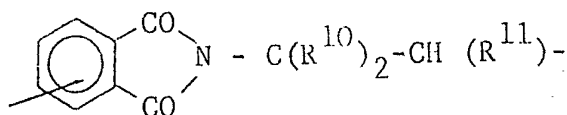
R¹ und R² unabhängig voneinander Methyl, Äthyl, Phenyl, Vinyl, Chlor oder eine Gruppe -OR darstellen,

R³ Chlor oder -OR,

R Alkyl mit 1-10 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5-8 C-Atomen oder Phenyl,

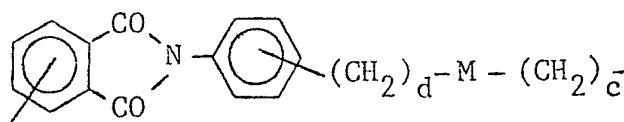
Z einen vierwertigen aliphatischen Rest, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, einen gegebenenfalls substituierten vierwertigen cycloaliphatischen Rest, der Ringheteroatome enthalten und/oder mit einem Benzolring kondensiert sein kann,

A einen gegebenenfalls substituierten zweiwertigen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-aromatischen oder aromatischen Rest, oder einen zweiwertigen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Rest, der durch Heteroatome unterbrochen ist, eine Gruppierung



oder

eine Gruppierung



bedeuten

wobei in den beiden zuletzt genannten Gruppierungen die Bindung an das jeweilige N-Atom über die freie Valenz an den Benzolkernen erfolgt,

R¹⁰ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,

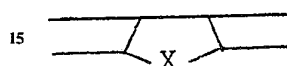
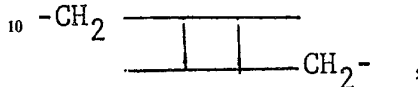
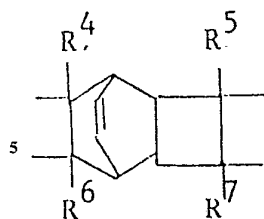
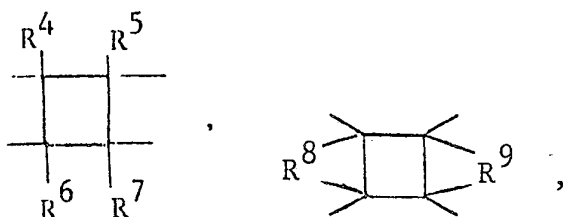
R¹¹ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen,

d eine Zahl von 0 bis 6,

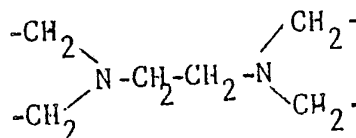
c eine Zahl von 1 bis 6 und

M -O-, -NH- oder -N(R¹¹)- darstellen.

2. Eine Verbindung nach Anspruch 1, wobei in Formel I Z eine der Gruppierungen



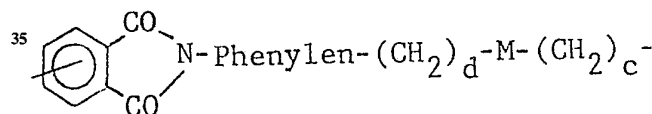
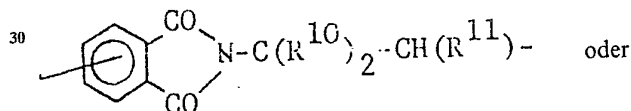
oder



und

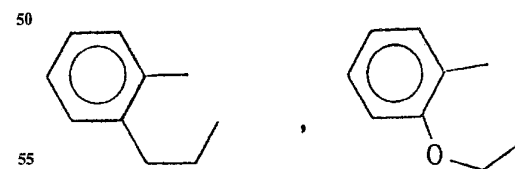
A einen der zweiwertigen Reste

-(CH₂)_a-, -C(R¹⁰)₂-CH=C(R¹¹)-, -C(R¹⁰)₂-CH(R¹¹)-,
-(CH₂)_b-G-(CH₂)_c-, Phenylen-(CH₂)_d-G-(CH₂)_c-, Phenylen-(CH₂)_d-,

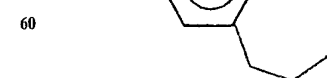


bedeuten,

wobei bei diesen zweiwertigen Resten A die Bindung an das Si-Atom jeweils durch die rechts stehende Bindung erfolgt, und wobei in obigen Gruppierungen bzw. Resten d, c, M, R¹⁰ und R¹¹ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, und R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Phenyl, -CN oder Halogen, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander gegebenenfalls verzweigtes Alkyl mit 3 oder 4 C-Atomen, das durch ein Heteroatom, besonders -O-, unterbrochen sein kann, oder einen der Reste



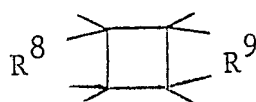
oder



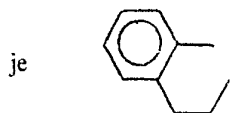
a 1 bis 10, b 1 bis 6, G-CH(R¹¹)-, -NH-, -N(R¹¹)-, -O- oder Phenylen und

X -CH₂- oder -O- bedeuten.

3. Eine Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, wobei in Formel I Z die Gruppierung



darstellt

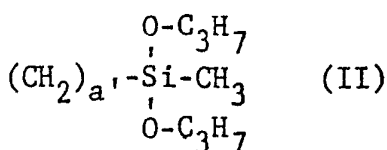
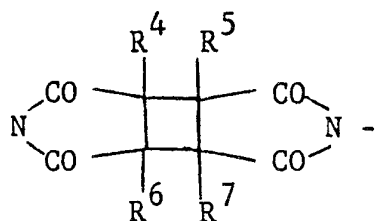
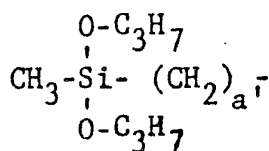
in der R⁸ und R⁹

je

bedeuten.

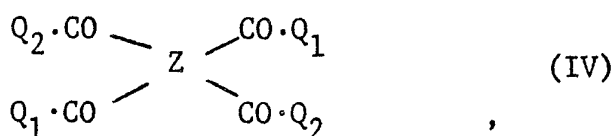
4. Eine Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, wobei in Formel I R¹ Methyl, R² und R³ unabhängig voneinander Alkoxy mit 1-3 C-Atomen, Cyclohexyloxy oder Phenoxy, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl, R⁸ und R⁹ je Tetramethylen, R¹⁰ Wasserstoff oder Methyl, R¹¹ Wasserstoff, a eine Zahl von 1 bis 6, b und c unabhängig voneinander 2 oder 3, d eine Zahl von 0 bis 3, G -O- oder -NH- und M -O- bedeuten.

5. Eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel II



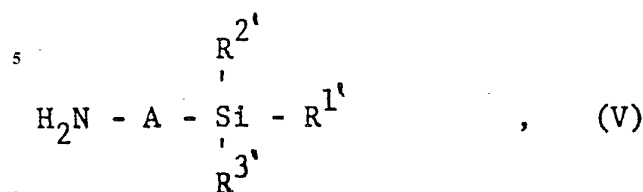
entspricht, in der a' 2 oder 3 und R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ je Wasserstoff und insbesondere je Methyl bedeuten.

6. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach Anspruch 1, worin R¹, R² und R³ nicht Chlor bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel IV

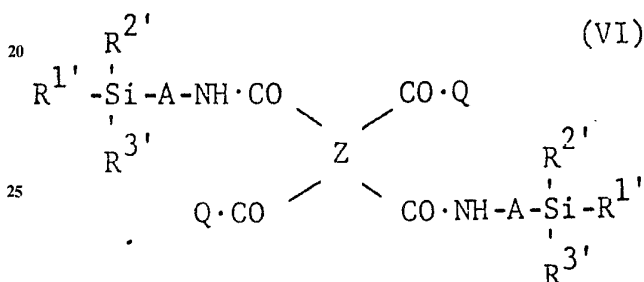


in der Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und in der Q₁ -OH, Chlor, Alkoxy mit 1-6 C-Atomen oder Phenoxy und Q₂ Alkoxy mit 1-6 C-Atomen oder Phenoxy bedeuten

oder Q₁ und Q₂ paarweise die Gruppierung -O- bilden, mit einer Verbindung der Formel V

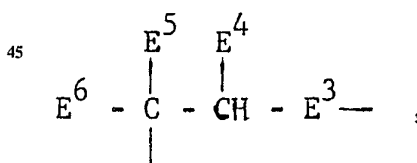
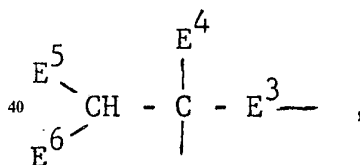


in der für A die Definition in Anspruch 1 gilt und in der R^{1'}, R^{2'} und R^{3'} dieselbe Bedeutung wie R¹, R² und R³ in Anspruch 1 haben, aber nicht Chlor darstellen können, in ungefähr stöchiometrischen Mengen, zu der Amidcarbonsäure der Formel VI

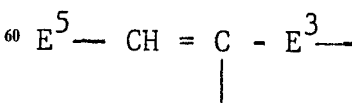
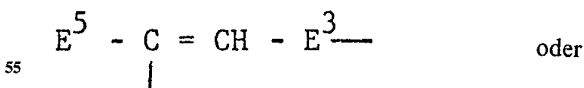


in der Q -OH, Alkoxy mit 1-6 C-Atomen oder Phenoxy bedeutet, umsetzt und die so erhaltene Amidcarbonsäure der Formel VI kondensiert.

7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach Anspruch 1, wobei in Formel I A einen der zweiwertigen Reste



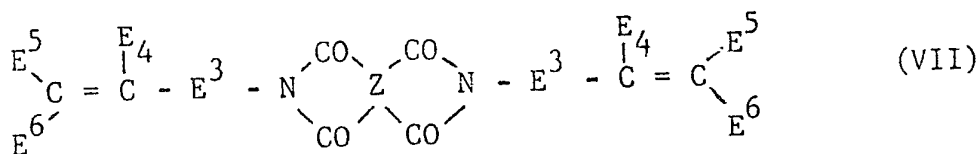
50



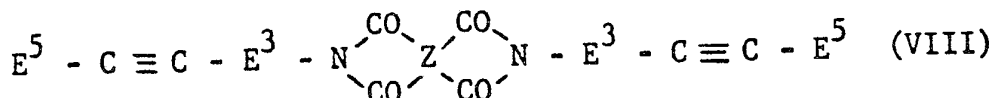
bedeutet, welche mit E³ jeweils an die N-Atome gebunden sind und in denen E³ eine direkte Bindung, Alkylen mit 1 bis 8 C-Atomen, Cyclohexylen, Phenylen oder -CH₂-Phenylen, das mit der -CH₂-Gruppe an die N-Atome gebunden ist, und

E⁴ und E⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und E⁵ Wasserstoff oder Alkyl mit 1-9 C-Atomen dar-

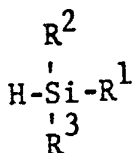
stellen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel VII



oder eine Verbindung der Formel VIII

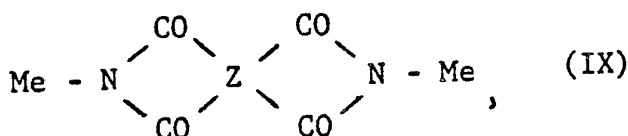


in Gegenwart eines Edelmetalls oder einer Edelmetallverbindung oder in Gegenwart eines organischen Peroxids oder aber unter UV-Bestrahlung mit einem Silan der Formel

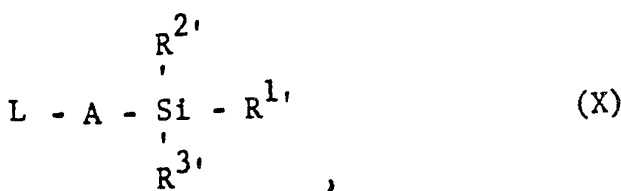


in der R¹, R² und R³ die unter Formel I definierte Bedeutung haben, im Molverhältnis von etwa 1:2 umgesetzt.

8. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach Anspruch 1, worin R¹, R² und R³ nicht Chlor bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Dialkalimetallverbindung, der Formel IX



in der Me das Alkalimetall bedeutet, mit einem Silan der Formel X



in der L für Halogen steht und in der R^{1'}, R^{2'} und R^{3'} dieselbe Bedeutung wie R¹, R² und R³ in Anspruch 1 haben, aber nicht Chlor darstellen können, in ungefähr stöchiometrischen Mengen, in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, kondensiert.

9. Verwendung einer Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 als Haftvermittler.

10. Verwendung nach Anspruch 9 als Haftvermittler zwischen einem anorganischen Feststoff und einem organischen Harz.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Imidgruppen enthaltende Silane, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Haftvermittler, z.B. zwischen anorganischen Feststoffen und organischen Harzen.

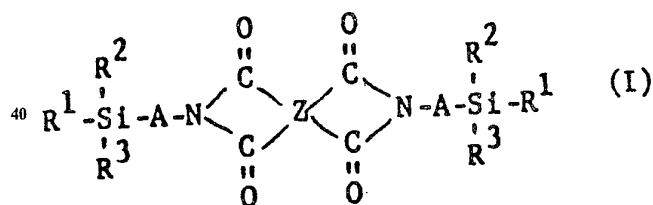
Aus der Literatur ist bekannt, dass sich verschiedene

Silane, wie Vinyltrichlorsilan, Vinyl-tris-(2-methoxy-äthoxy)-silan, γ -Aminopropyltriäthoxysilan und [N-(2-Aminoäthyl)-3-aminopropyl]-trimethoxysilan, als Haftvermittler für verschiedene Anwendungen, beispielsweise zur Herstellung von glasfaserverstärkten Kunststoffen, besonders Laminatplatten für elektrotechnische Anwendungen, für Dichtungsmassen, Lacke und Klebstoffe, verwenden lassen [vgl. z.B. Defazet, 28, 207-211 (1974) und Kunststoffe, 55, 909-912 (1965)].

Die Eigenschaften der mit diesen bekannten Haftvermittlern erhaltenen Produkte lassen aber zum Teil zu wünschen übrig, vor allem hinsichtlich Wasseraufnahme, thermo-oxidativer Beständigkeit und/oder der dielektrischen Eigenschaften.

Aufgabe der Erfindung war daher die Bereitstellung neuer Haftvermittler, mit denen die obigen Nachteile überwunden werden können.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel I



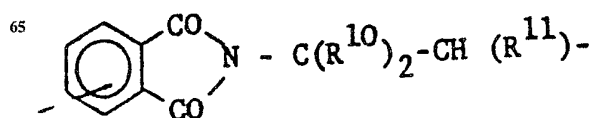
worin die beiden, jeweils das N-Atom und den Rest Z enthaltenden Ringe vorzugsweise 5- oder 6-Ringe sind, und worin R¹ und R² unabhängig voneinander Methyl, Äthyl, Phenyl, Vinyl, Chlor oder eine Gruppe -OR darstellen.

R³ Chlor oder -OR, R Alkyl mit 1-10 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5-8 C-Atomen oder Phenyl,

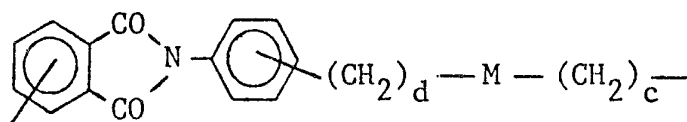
Z einen vierwertigen aliphatischen Rest, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, einen gegebenenfalls substituierten vierwertigen cycloaliphatischen Rest, der Ringheteroatome enthalten und/oder mit einem Benzolring kondensiert sein kann,

A einen gegebenenfalls substituierten zweiwertigen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-aromatischen oder aromatischen Rest, oder einen

zweiwertigen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Rest, der durch Heteroatome unterbrochen ist, eine Gruppierung



oder eine Gruppierung



bedeuten,

wobei in den beiden zuletzt genannten Gruppierungen die Bindung an das jeweilige N-Atom über die freie Valenz an den Benzolkernen erfolgt,

R^{10} Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,

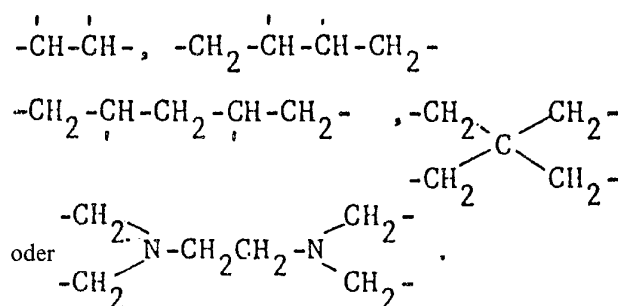
R^{11} Wasserstoff oder Alkyl mit 1-10 C-Atomen,

d eine Zahl von 0 bis 6,

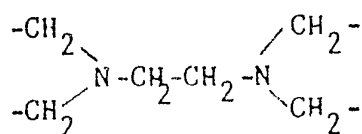
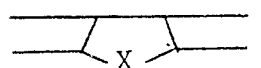
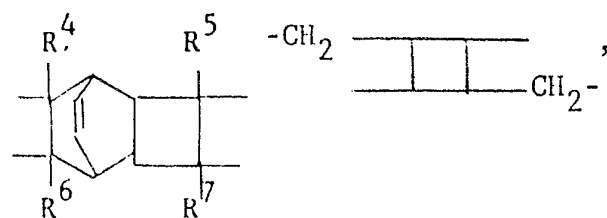
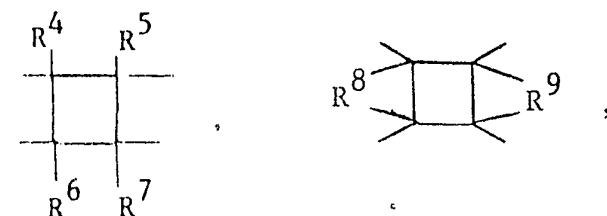
c eine Zahl von 1 bis 6 und

M -O-, -NH- oder -N(R^{11})- darstellen.

Durch Z dargestellte vierwertige aliphatische Reste können geradkettig oder verzweigt und/oder durch ein oder mehrere Heteroatome, vor allem N-Atome, unterbrochen sein. Insbesondere handelt es sich um gegebenenfalls durch N-Atome unterbrochene Alkantantraylgruppen mit 2-8 C-Atomen, wie die Gruppen

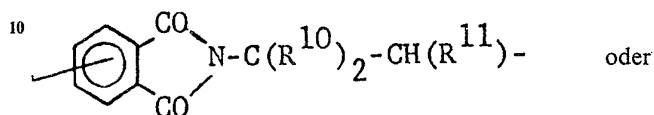


Eine Vorzugsform der erfindungsgemässen Verbindungen stellen solche Substanzen dar, bei welchen in Formel I Z eine der Gruppierungen

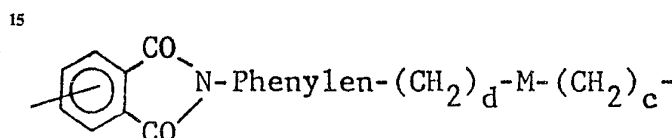


A einen der zweiwertigen Reste $-(CH_2)_d-$, $-C(R^{10})_2-$, $-CH=C(R^{11})-$, $-C(R^{10})_2-CH(R^{11})-$, $-(CH_2)_b-G-(CH_2)_c-$,

Phenylen- $-(CH_2)_d-G-(CH_2)_c-$, Phenylen- $-(CH_2)_d-$,

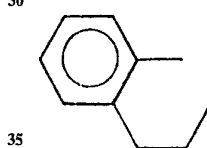


oder

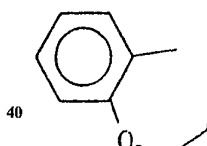


bedeuten,

wobei bei diesen zweiwertigen Resten A die Bindung an das Si-Atom jeweils durch die rechts stehende Bindung erfolgt, und wobei in obigen Gruppierungen bzw. Resten d, c, M, R^{10} und R^{11} die vorher angegebene Bedeutung haben, und R^4 , R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Phenyl, -CN oder Halogen, R^8 und R^9 unabhängig voneinander gegebenenfalls verzweigtes Alkyl mit 3 oder 4 C-Atomen, das durch ein Heteroatom, besonders -O-, unterbrochen sein kann, oder einen der Reste

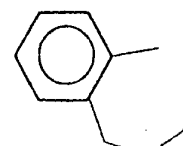


35



40

oder



a 1 bis 10, b 1 bis 6, G -CH(R^{11})-, -NH-, -N(R^{11})-, -O- oder Phenylen und

45 X -CH₂- oder -O- bedeuten.

Bevorzugt sind auch Verbindungen, wobei in Formel I

Z die Gruppierung



darstellt,

55 in der R^8 und R^9

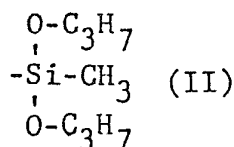
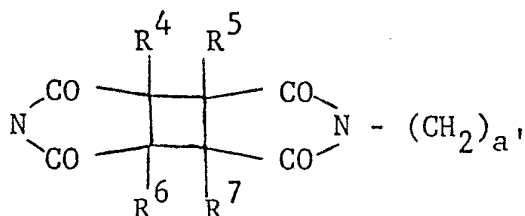
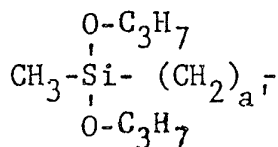
je bedeuten,



60

und Verbindungen, wobei in Formel I R^1 Methyl, R^2 und R^3 unabhängig voneinander Alkoxy mit 1-3 C-Atomen, Cyclohexyloxy oder Phenoxy, R^4 , R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl, R^8 und R^9 je Tetramethylen, R^{10} Wasserstoff oder Methyl, R^{11} Wasserstoff, a eine Zahl von 1 bis 6, b und c unabhängig voneinander 2 oder 3, d eine Zahl von 0 bis 3, G -O- oder -NH- und M -O- bedeuten.

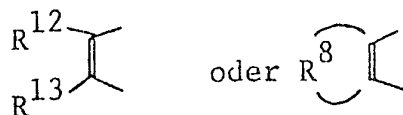
Ganz spezielle bevorzugte erfindungsgemässe Verbindungen entsprechen der Formel II



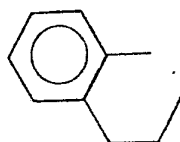
in der a' 2 oder 3 und R^4 , R^5 , R^6 und R^7 je Wasserstoff und insbesondere je Methyl bedeuten.

eine Gruppierung

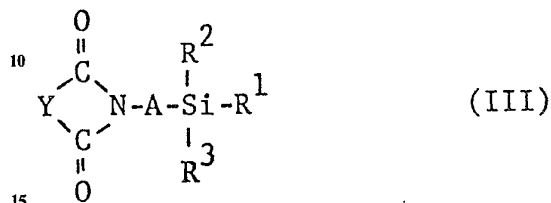
wobei in den beiden zuletzt genannten Gruppierungen die Bindung an das jeweilige N-Atom über die freie Valenz in den Benzolkernen erfolgt,
 R^{10} Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,
 R^{11} Wasserstoff oder Alkyl mit 1-10 C-Atomen,
 d eine Zahl von 0 bis 6,
 c eine Zahl von 1 bis 6 und
 M -O-, -NH- oder -N(R^{11})- darstellen, und worin



R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Phenyl, -CN oder Halogen und
 R^8 gegebenenfalls verzweigtes Alkyl mit 3 oder 4 C-Atomen, das durch ein Heteroatom, besonders durch -O-, unterbrochen sein kann, oder einen der Reste



Für die Herstellung der erfindungsgemässen Siliciumverbindungen kommen verschiedene Verfahren in Betracht. Zunächst ist ein photochemisches Verfahren (A) anzuführen, das im allgemeinen zu einem Stoff- bzw. Reaktionsgemisch führt, welches direkt als Haftvermittler eingesetzt werden kann. Derartige Reaktionsgemische werden dadurch erhalten, dass man eine Verbindung der Formel III



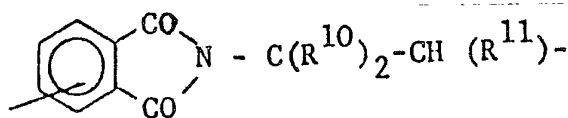
oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der Formel III, worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Methyl, Äthyl, Phenyl, Vinyl, Chlor oder eine Gruppe -OR,

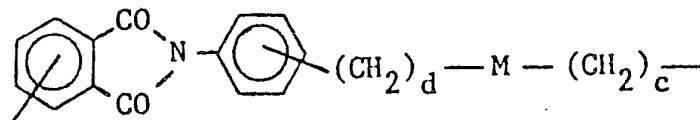
R^3 Chlor oder -OR,

R Alkyl mit 1-10 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5-8 C-Atomen oder Phenyl,

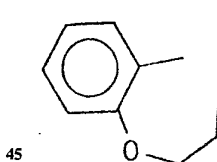
A einen gegebenenfalls substituierten zweiwertigen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-aromatischen oder aromatischen Rest (wobei aliphatische Reste A oder aliphatische Teile von aliphatisch-aromatischen Resten A durch Heteroatome unterbrochen sein können), eine Gruppierung



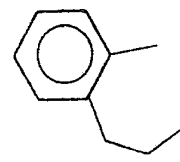
oder



bedeuten,



oder



bedeuten,

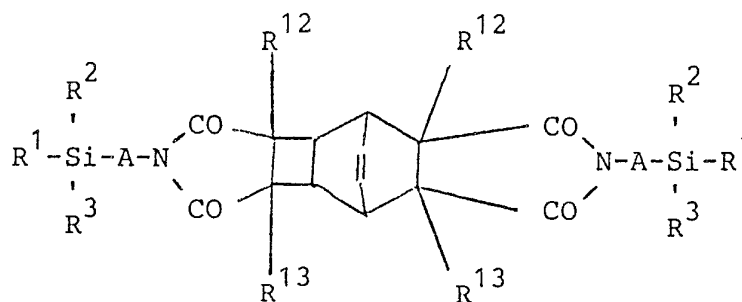
in einem organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines Sensibilisators und/oder von Benzol bei Temperaturen zwischen 5°C und 120°C mit UV-Licht bestrahlt.

Als organisches Lösungsmittel können bei diesem Verfahren beispielsweise Dioxan oder Aceton verwendet werden. Geeignete Sensibilisatoren sind beispielsweise gegebenenfalls halogenierte Thioxanthone, Benzophenon und Acetophenon.

Im allgemeinen enthalten die Reaktionsgemische vor allen Dingen erfindungsgemässe Dimere und Oligomere und gegebenenfalls auch noch Monomere der Formel III. Grundsätzlich können sie aber durchaus auch noch andere Nebenprodukte enthalten.

Bei der Reaktion kommt es vorwiegend unter Dimerisierung des Silans der Formel III zur Ausbildung eines Cyclobutanringes, wie er vorher bei der Definition des vierwertigen Restes Z der Formel I bereits herausgestellt wurde.

Wird bei der photochemischen Reaktion in Gegenwart von Benzol gearbeitet, so läuft neben einer Photoaddition ausserdem eine Diels-Alder-Reaktion ab und es entstehen vorwiegend Substanzen, welche beispielsweise folgende Struktur aufweisen können:

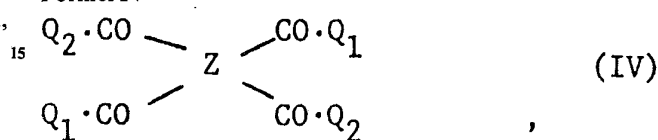


Will man reine dimerisierte Silane der Formel III, welche der Formel I in entsprechend eingeschränkter Form entsprechen, erhalten, so müssen dieselben nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch Ausfällen und Umkristallisieren oder chromatografisch, abgetrennt werden.

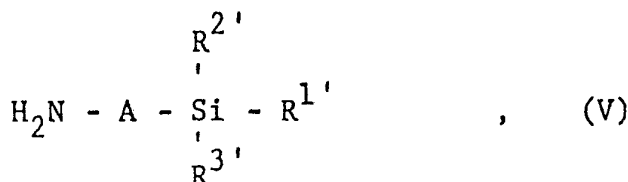
Auch das durch das beschriebene Verfahren erhältliche Reaktionsgemisch ist besonders wirkungsvoll als Haftvermittler im Sinne dieser Erfindung. Bei der Verwendung als Haftvermittler kann man grundsätzlich direkt die Lösung oder Emulsion einsetzen, welche nach der Durchführung des beschriebenen Herstellungsverfahrens anfällt. Man kann aber auch zunächst das bei der Herstellung verwendete organische Lösungsmittel und gegebenenfalls Benzol abtrennen und das verbleibende Substanzgemisch zum Zwecke der Verwendung als Haftvermittler neu in einem geeigneten Lösungsmittel lösen. Diese beiden Arbeitsweisen für die Verwendung der erhaltenen Produkte, d.h. Einsatz der ursprünglich erhaltenen Lösung oder Emulsion oder Einsatz der zunächst isolierten und dann neu gelösten Produkte, sind auch für die erfindungsgemässen Produkte, welche durch die nachstehend geschilderten Verfahren hergestellt werden, anwendbar.

Ein weiteres Verfahren (B) zur Herstellung von Silanen der Formel I, worin R¹, R² und R³ nicht Chlor bedeuten, ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der

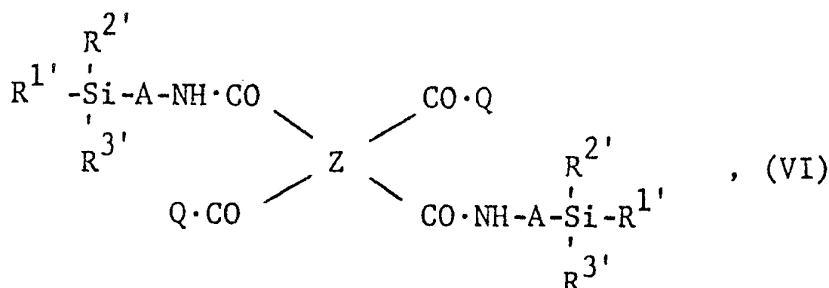
Formel IV



in der Z die bei Formel I angegebene Bedeutung hat und in der Q₁ -OH, Chlor, Alkoxy mit 1-6 C-Atomen oder Phenoxy und Q₂ Alkoxy mit 1-6 C-Atomen oder Phenoxy bedeuten oder Q₁ und Q₂ paarweise die Gruppierung -O- bilden, mit einer Verbindung der Formel V



in der für A die Definition für Formel I gilt und in der R^{1'}, R^{2'} und R^{3'} dieselbe Bedeutung wie R¹, R² und R³ bei Formel I haben, aber nicht Chlor darstellen können, in ungefähr stöchiometrischen Mengen, gegebenenfalls mit einem leichten Überschuss an Silan der Formel V, und gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels zu der Amidcarbonsäure der Formel VI

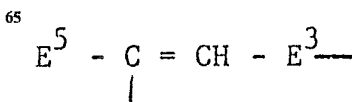
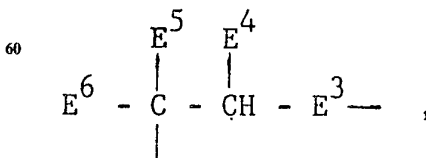
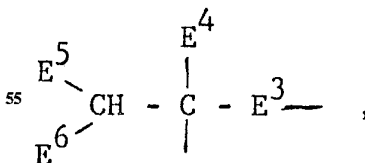


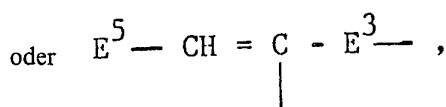
in der Q -OH, Alkoxy mit 1-6 C-Atomen oder Phenoxy bedeutet, umsetzt, und die so erhaltene Amidcarbonsäure der Formel VI in bekannter Weise, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels zu einer Verbindung der Formel I cyclisiert und gegebenenfalls darin eine oder mehrere -OR- Gruppen in bekannter Weise gegen Chlor austauscht. Die Amidcarbonsäuren der Formel VI können auch direkt auf das Substrat appliziert und dort cyclisiert werden.

Durch dieses Verfahren (B) lassen sich praktisch alle Verbindungen der Formel I herstellen. Als Lösungsmittel können z.B. N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Benzol, Toluol, Xylol, Dioxan oder n-Hexan verwendet werden.

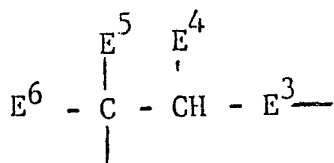
Ein weiteres Verfahren (C) zur Herstellung der erfindungsgemässen Produkte beschränkt sich auf die Herstellung solcher Verbindungen der Formel I, in der A einen der

zweiwertigen Reste

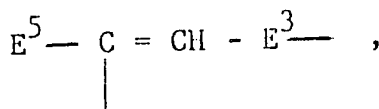




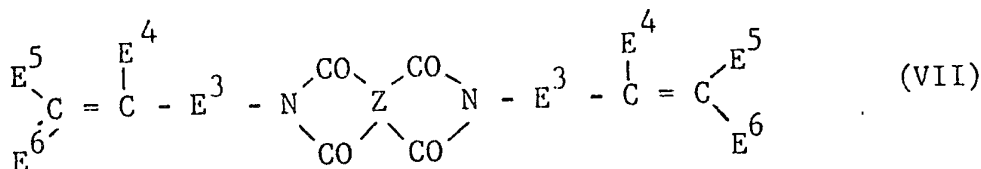
vorzugsweise



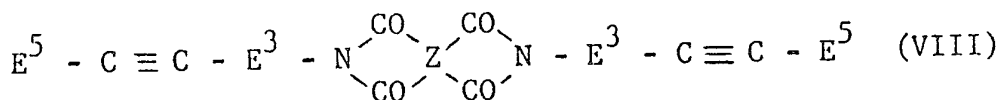
oder



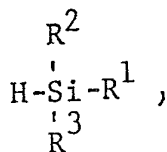
5 bedeutet, welche mit E³ jeweils an die N-Atome gebunden sind und in denen E³ eine direkte Bindung, Alkylen mit 1 bis 8 C-Atomen, Cyclohexylen, Phenylen oder -CH₂-Phenylen, das mit der -CH₂-Gruppe an die N-Atome gebunden ist, und E⁴ und E⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und E⁵ Wasserstoff oder Alkyl mit 1-9 C-Atomen darstellen. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel VII



oder eine Verbindung der Formel VIII



in Gegenwart eines Edelmetalls oder einer Edelmetallverbindung oder in Gegenwart eines organischen Peroxids oder aber unter UV-Bestrahlung und gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels mit einem Silan der Formel



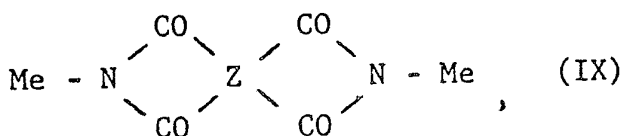
in der R¹, R² und R³ die unter Formel I definierte Bedeutung haben, im Molverhältnis von etwa 1:2 umgesetzt.

Bei diesem Verfahren können als Lösungsmittel z.B. Toluol, Benzol, Xylol oder Dioxan eingesetzt werden.

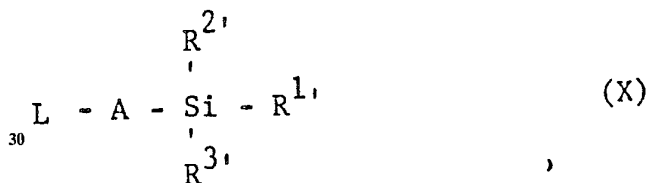
Als Edelmetallkatalysatoren kommen die bekannten Katalysatoren, wie beispielsweise Platin- oder Palladiumschwarz, kolloidales Platin, Palladium oder Rhodium auf einem Trägermaterial, wie Aktivkohle oder Kieselgur, in Frage. Als geeignete Edelmetallverbindungen sind anorganische Salze, wie z.B. Halogenide, und Komplexe, z.B. solche mit Phosphinen zu nennen. Bevorzugt verwendet man H₂PtCl₆.

Als Katalysatoren geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, Methyläthylketonperoxid, Cumolhydroperoxid und tert. Butylhydroperoxid.

Schliesslich ist noch ein weiteres Verfahren (D), das die Herstellung erfindungsgemässer Produkte der Formel I ermöglicht, worin R¹, R² und R³ nicht Chlor bedeuten, anzuführen. Dieses Herstellungsverfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Dialkalimetallverbindung, vorzugsweise die Di-Na- oder Di-K-Verbindung,



in der Me das Alkalimetall bedeutet, mit einem Silan der Formel X

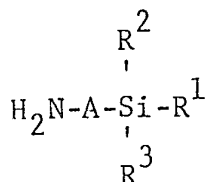


in der L für Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, steht und in der R^{1'}, R^{2'}, und R^{3'} dieselbe Bedeutung wie R¹, R² und R³ in Formel I haben, aber nicht Chlor darstellen können, in ungefähr stöchiometrischen Mengen, gegebenenfalls mit einem geringen Überschuss an Silan der Formel X, und gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 25°C und 150°C, kondensiert und gegebenenfalls eine oder mehrere am Silicium stehende -OR-Gruppen in bekannter Weise gegen Chlor austauscht.

Bei diesem Verfahren können als Lösungsmittel z.B. N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Methanol oder Äthanol eingesetzt werden.

Werden nach einem der Verfahren A) bis D) Produkte der Formel I erhalten, worin R¹, R² und R³ ganz oder teilweise Chlor bedeuten, so kann nach bekannten Methoden auch noch sekundär Chlor gegen einen Rest -OR ausgetauscht werden.

Über die Ausgangssubstanzen für die beschriebenen Herstellungsverfahren (A-D) ist im einzelnen folgendes auszuführen. Die eine ggf. substituierte Maleinimidgruppe enthaltenden Silane der Formel III für Verfahren (A), welche selbst auch als Haftvermittler einsetzbar sind, sind teilweise bekannt und lassen sich z.B. nach den in den US-Patenten 3 576 031 und 3 755 354 beschriebenen Verfahren herstellen. So kann man dieselben z.B. in der Weise herstellen, dass man ein Aminoorganoalkoxysilan der Formel



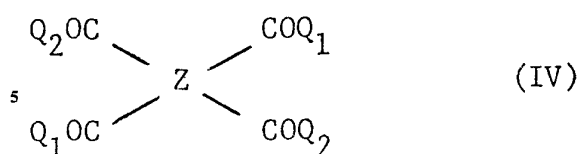
mit einem ggf. substituierten Maleinsäureanhydrid zu dem entsprechenden Amidsäure-Silan umgesetzt und danach zum Maleinimid-Silan cyclisiert.

Die für das Herstellungsverfahren (B) zu verwendenden Tetracarbonsäurederivate der Formel IV und Aminosilane der Formel V sind ebenfalls bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen.

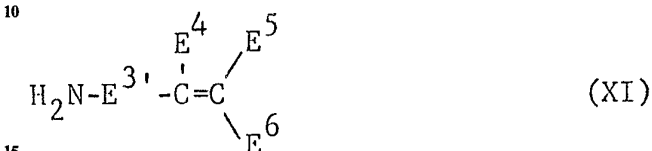
Die für das Kondensationsverfahren (D) benötigten Alkalimetallverbindungen der Formel IX und die Silane der Formel X lassen sich nach bekannten Methoden herstellen. So sind beispielsweise nur eine Imidgruppe enthaltende Alkalimetallverbindungen, welche den Verbindungen der Formel IX analog sind, in der DE-OS 2 626 795 beschrieben. Die Silane der Formel X sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen.

Die Bisimide der Formel VII und VIII, welche als Ausgangssubstanzen für das Additionsverfahren (C) verwendet werden, sind neu. Bedeutet E³ in den Formeln VII und VIII einen Alkylrest mit 1-8 C-Atomen, Cyclohexylen, Phenylen oder -CH₂-Phenylen mit an das N-Atom gebundener -CH₂-Gruppe, so können diese Ausgangsprodukte, z.B. dadurch hergestellt werden, dass man eine Verbindung der

Formel IV



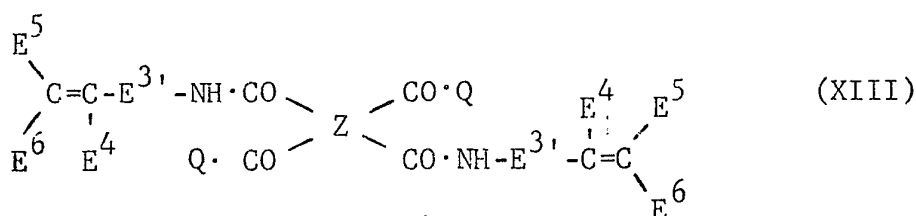
mit einem Amin der Formel XI



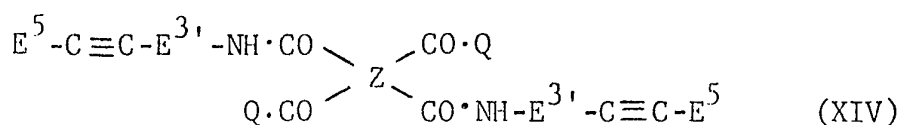
oder der Formel XII



umsetzt und die jeweils gebildeten Amidcarbonsäuren der Formel XIII



oder der Formel XIV



cyclisiert, wobei die Formel IV der bei der Beschreibung des Herstellungsverfahrens (B) angeführten Formel IV entspricht und E³ Alkylen mit 1-8 C-Atomen, Cyclohexylen, Phenylen oder -CH₂-Phenylen mit an das N-Atom gebundener -CH₂-Gruppe bedeutet.

Als Verbindungen der Formel IV sind die Dianhydride bevorzugt.

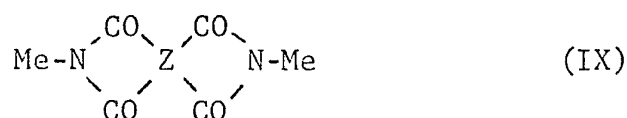
Die Reaktionskomponenten werden in etwa stöchiometrischer Menge eingesetzt; man kann aber auch einen leichten Überschuss an den Aminen der Formeln XI oder XII einsetzen.

Die Umsetzung der Verbindung der Formel IV mit den Aminen der Formeln XI oder XII wie auch die anschließende Cyclisierung der Amidcarbonsäuren werden zweckmässig in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Benzol, Toluol, Xylol, n-Hexan oder Chloroform, vorgenommen. Es kann aber auch ohne Mitverwendung eines organischen Lösungsmittels gearbeitet werden.

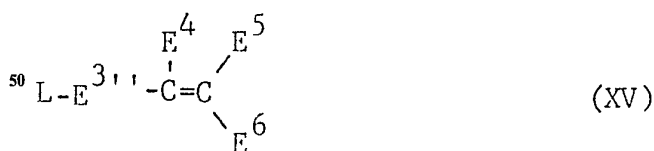
Die Reaktionstemperaturen für die Umsetzung der Verbindung der Formel IV mit den Aminen liegen im allgemeinen zwischen etwa 20 und 180°C. Die Cyclisierung kann durch azeotrope Abtrennung des entstandenen Reaktionswassers, durch Zusatz üblicher Dehydratisierungsmittel, wie Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid, gegebenenfalls im Gemisch mit tertiären Aminen, wie Triäthylamin oder Pyridin, oder Natriumacetat, oder aber in Gegenwart wasserbindender Mittel, wie Molekularsiebe, erfolgen.

Bedeutet E³ in den Formeln VII und VIII die direkte Bindung, Alkylen mit 1-8 C-Atomen, Cyclohexylen oder -CH₂-Phenylen mit an das N-Atom gebundener -CH₂-Gruppe, so

können diese Ausgangssubstanzen auch dadurch hergestellt werden, dass man eine Verbindung der Formel IX



mit einer Verbindung der Formel XV



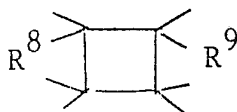
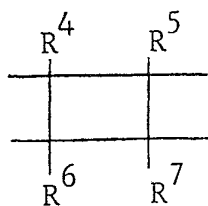
oder der Formel XVI



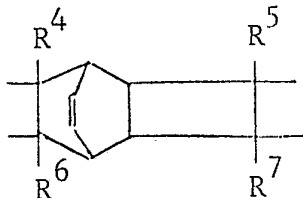
in denen L für Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, und E³ für die direkte Bindung, Alkylen mit 1-8 C-Atomen, Cyclohexylen oder -CH₂-Phenylen mit an G gebundener -CH₂-Gruppe stehen und E⁴, E⁵ und E⁶ die in den Formeln VII und VIII angegebene Bedeutung haben, in ungefährr stöchiometrischen Mengen, gegebenenfalls mit einem geringen Überschuss an den Verbindungen der Formeln XV oder XVI, in der Schmelze oder in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels kondensiert.

Schliesslich können die Ausgangssubstanzen der Formeln VII oder VIII in solchen Fällen auch noch durch eine

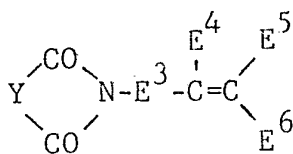
photochemische Reaktion hergestellt werden, in denen Z in diesen Formeln jeweils einen der vierwertigen Reste



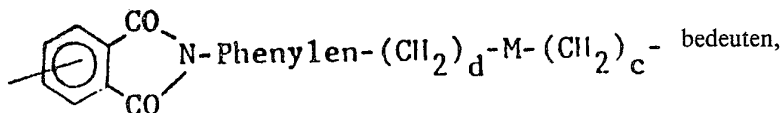
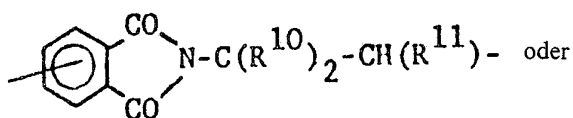
oder



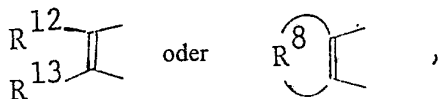
bedeutet, in denen R⁴ bis R⁹ die vorher angegebene Bedeutung haben. Bei Durchführung dieses Verfahrens wird eine Verbindung der Formel XVII



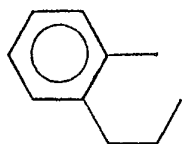
(XVII)



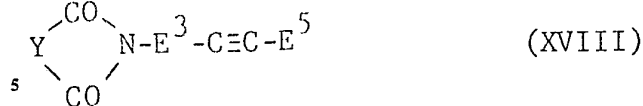
wobei bei diesen zweiwertigen Resten A die Bindung an das Si-Atom jeweils durch die rechts stehende Bindung erfolgt, R¹⁰ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl, R¹¹ Wasserstoff oder Alkyl mit 1-10 C-Atomen, a eine Zahl von 1 bis 10, b und c unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 6, d eine Zahl von 0 bis 6, G -CH(R¹¹)-, -NH-, -N(R¹¹)-, -O- oder Phenyl und M -O-, -NH- oder -N(R¹¹)- darstellen, und worin



R¹² Wasserstoff, Methyl, Phenyl, -CN oder Halogen, R¹³ Methyl, Phenyl, -CN oder Halogen und R⁸ gegebenenfalls verzweigtes Alkyl mit 3 oder 4 C-Atomen, das durch ein Heteroatom, besonders durch -O-, unterbrochen sein kann, oder einen der Reste



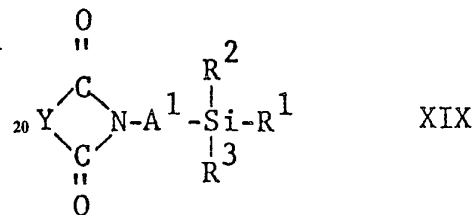
oder der Formel XVIII



(XVIII)

in denen Y die bei Formel III angegebene Bedeutung hat, in einem organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines Sensibilisators und/oder Benzols mit UV-Licht bestrahlt. Im übrigen entspricht diese Dimerisierung dem Verfahren (A) zur Herstellung der erfindungsgemässen Silane, so dass hier auch dieselben und analoge Reaktionsbedingungen anzuwenden sind.

Die im Verfahren (A) eingesetzten Silane der Formel III sind teilweise neu und entsprechen der Formel XIX



XIX

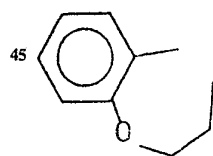
worin

R¹ und R² unabhängig voneinander Methyl, Äthyl, Phenyl, Vinyl, Chlor oder eine Gruppe -OR,

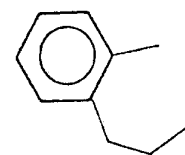
R³ Chlor oder -OR,

R Alkyl mit 1-10 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5-8 C-Atomen oder Phenyl,

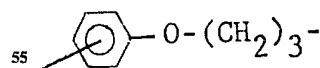
A¹ einen der zweiwertigen Reste -(CH₂)_a-, -C(R¹⁰)₂-CH=C(R¹¹)-, -C(R¹⁰)₂-CH(R¹¹)-, -(CH₂)_b-G-(CH₂)_c-, Phenylen-(CH₂)_d-G-(CH₂)_c-, Phenylen-(CH₂)_d-.



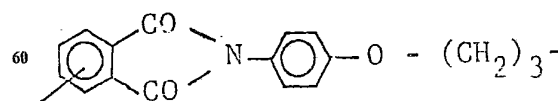
oder



mit der Massgabe, dass A¹, wenn R¹² und R¹³ je Methyl sind, nicht



oder



sein kann.

Die Silane der Formel XIX sind ebenfalls besonders gut als Haftvermittler geeignet und den eingangs erwähnten bekannten Haftvermittlern überlegen.

Die Silane der Formel XIX sind auch als Ausgangssubstanzen für das beanspruchte photochemische Verfahren (A) zur Herstellung von Verbindungen der Formel I bzw. der Verbindungen der Formel I enthaltenden Reaktionsgemische einsetzbar.

Die neuen Silane der Formel XIX lassen sich nach den Verfahren B', C' und D' herstellen, welche den Verfahren (B), (C) und (D) zur Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I analog sind. Im vorliegenden Falle wird allerdings jeweils anstelle von difunktionellen Ausgangsverbindungen der Formeln IV, VII, VIII und IX von entsprechenden monofunktionellen Verbindungen ausgegangen, welche anstelle des vierwertigen Restes Z den zweiwertigen Rest Y enthalten.

Die erfindungsgemässen Silane der Formel I und die neuen Silane der Formel XIX sowie die durch Photoreaktion von Verbindungen der Formel III erhaltenen Produkte stellen wertvolle Haftvermittler, insbesondere zwischen anorganischen Feststoffen und organischen Harzen, dar und eignen sich für eine grosse Anzahl von Anwendungen in der Klebstoffindustrie, der lack- und kunststoffverarbeitenden Industrie.

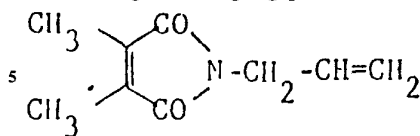
Beispiele einiger Anwendungsgebiete sind: zur Verbesserung der Haftung spezieller Dichtungsmassen, z.B. Polysulfiden, Polyurethanen und Polyacrylaten, auf verschiedenen Substraten wie Glas, Aluminium und Keramik; für die Umhüllung von mineralischen Füllstoffen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der damit hergestellten Produkte, z.B. bei in der Giesserei-Industrie verwendeten sandgefüllten Masken und Kernen, mineralisch gefüllten Kabelmischungen oder anderen mineralisch gefüllten Kunststoffen, beispielsweise gefüllte Duroplaste wie quarzgefüllte Epoxidharze und gefüllte ungesättigte Polyester, gefüllte Thermoplaste, wie Polyamid-6.6 und Polyäthylenterephthalat, gefüllte Elastomere, wie Natur- und Synthesekautschuk; für Klebstoffe, Klebstoffzusammensetzungen, Epoxid-, Polyacrylat-, Polyurethan- und Vinylchlorid-Copolymerisat-Lacke. Die genannten Verbindungen eignen sich jedoch vor allem zur Herstellung von verstärkten, insbesondere glasfaserverstärkten Kunststoffen, besonders Verbundkörpern, wie Lamine für elektrotechnische Anwendungen, zur Verbesserung der Haftfestigkeit zwischen dem Substrat bzw. der Matrix und dem darauf applizierten Kunststoff. Das Substrat kann dabei in an sich beliebiger Form vorliegen, z.B. in Form von Fasern, Geweben oder Nonwovens, und besteht vorzugsweise aus Glas, oder aber aus mineralischen Stoffen wie Quarz, Steinwolle, Asbest, Glimmer oder metallischen Fasern und Folien. Geeignete Kunststoffe für die Herstellung solcher Lamine sind beispielsweise Acrylate, Polyester-, Epoxid-, Silikon-, Melamin-, Phenol- und Furanharze; ferner auch Polyamide und Polyamidsäuren bzw. Polyimide, insbesondere jedoch über C=C-Doppelbindungen vernetzbare Polymere wie ungesättigte Polyester und Maleinimidyl- oder Nadicimidylgruppen aufweisende Homo- und Copolymere, deren Vorläufer oder Gemische mit anderen Polymeren.

Die erfindungsgemässen Haftvermittler zeichnen sich gegenüber vorbekannten siliciumhaltigen Haftvermittlern vor allem durch eine geringere Flüchtigkeit sowie durch eine erhöhte Temperaturbeständigkeit, bessere Kochwasserbeständigkeit und gute dielektrische Eigenschaften der damit hergestellten Produkte aus. Die erfindungsgemässen Haftvermittler sind zudem in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, wenig hydrolyseempfindlich und lagerstabil.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen näher beschrieben und erläutert.

Beispiel a

Herstellung von Ausgangsprodukten



Zu einem Gemisch aus 126 g (1 Mol) 2,3-Dimethylmaleinsäureanhydrid und 500 ml Toluol wird unter Rühren eine Lösung von 57 g (1 Mol) Allylamin in 200 ml Toluol zuge-
tropft. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird das Gemisch so lange am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt, bis die berechnete Menge Wasser abgeschieden ist. Die Reaktionslösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Öl wird im Hochvakuum destilliert. Kp 125–130°C/2666,6 Pa; Ausbeute 154,2 g = 93,5% d.Th.

Dieses Produkt wird (wie nachstehend beschrieben) in Beispiel 21 eingesetzt.

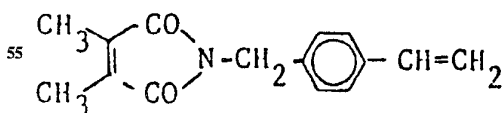
Beispiel b

Analog Beispiel 2 werden 126 g (1 Mol) 2,3-Dimethylmaleinsäureanhydrid und 61 g (1 Mol) Äthanolamin zu 150 g N(2-Hydroxyäthyl)-2,3-dimethylmaleinimid (Kp. 110°C bei 13,33 Pa; Ausbeute 89% d.Th.) umgesetzt. Das N(2-Hydroxyäthyl)-2,3-dimethylmaleinimid wird mit 181,5 g (1,78 Mol) Acetanhydrid und 3 Tropfen konz. Schwefelsäure gemischt und in einem auf 160°C erhitzten Ölbad während einer Stunde zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend werden die gebildete Essigsäure und das Acetanhydrid im Vakuum abdestilliert. Die Fraktionierung des Rückstandes im Hochvakuum ergibt 179 g N(2-Acetoxyäthyl)-2,3-dimethylmaleinimid (Kp. 104°C/6,66 Pa; Ausbeute 95% d.Th.). Das N(2-Acetoxyäthyl)-2,3-dimethylmaleinimid wird unter Stickstoff innerhalb von 75 Minuten in eine mit Raschigringen gefüllte Glaskolonnie eingetropft, die auf 550°C aufgeheizt ist. Am unteren Ende der Glaskolonnie werden die Pyrolyseprodukte in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Das erhaltene gelbe Öl wird in Diäthyläther aufgenommen und zur Entfernung der Essigsäure mit wässriger Natriumbicarbonatlösung behandelt. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und das Produkt wird im Hochvakuum destilliert. Neben 39,3 g nicht umgesetztem Ausgangsprodukt erhält man 84,7 g (N-Vinyl)-2,3-dimethylmaleinimid als gelbliches Öl; Kp. 58–60°C/53,33 Pa; Ausbeute: 85% d.Th., berechnet auf umgesetztes Ausgangsprodukt.

Dieses Produkt wird (wie nachstehend beschrieben) gemäss Beispiel 24 eingesetzt.

Beispiel c

Zu einer Suspension von 29,4 g (0,2 Mol) 2,3-Dimethylmaleinimid-Natrium (hergestellt aus 2,3-Dimethylmaleinimid und Natriummethylat) in 100 ml trockenem N,N-Dimethylformamid werden langsam 38,1 g (0,25 Mol) 4-Chlormethylstyrol zuge-
tropft. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei 60°C gerührt und nach dem Abkühlen mit 500 ml destilliertem Wasser versetzt. Die wässrige Mischung wird mit 200 ml Diäthyläther extrahiert, und aus der organischen Phase wird nach dem Trocknen mit Natriumsulfat der Diäthyläther abdestilliert. Das erhaltene gelbe, zähflüssige Öl wird bei



50°C/0,133 Pa von Lösungsmittelresten befreit. Ausbeute 27,4 g (=57% d.Th.).

Analyse für C₁₅H₁₅NO₂:

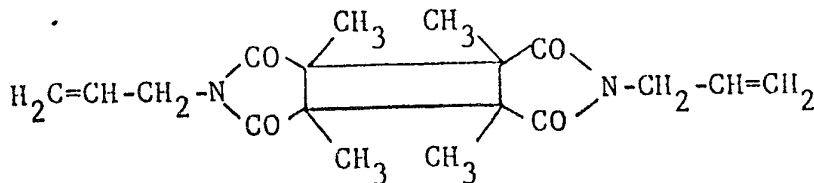
Ber.: C 74,67%; H 6,27%; N 5,81%
Gef.: C 74,6%; H 6,5%; N 5,8%.

Dieses Produkt wird als Ausgangssubstanz gemäss Beispiel 28 eingesetzt.

5

Beispiel d

Ein gut gerührtes Gemisch von 20 g (0,121 Mol)(N-Allyl)-

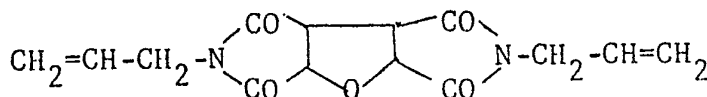


2,3-dimethylmaleinimid (hergestellt gemäss Beispiel a) und 80 ml trockenem Aceton wird in einer wassergekühlten Bestrahlungsapparatur (Quecksilber-Hochdrucklampe 150 Watt) unter Stickstoff bestrahlt. Nach 24 Stunden wird vom ausgefallenen Produkt abfiltriert, das Filtrat wird weitere 24 Stunden bestrahlt, worauf man nochmals vom ausgefallenen Produkt abfiltriert. Das erhaltene feste Produkt wird aus Cyclohexan umkristallisiert. Das eingedampfte Filtrat wird

durch Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel gereinigt. Fp. 202°C; Ausbeute 10,1 g = 50,5% d.Th.; berechnetes Molekulargewicht = 330, gefundenes Molekulargewicht = 337.

Dieses Produkt wird als Ausgangssubstanz im Beispiel 17 eingesetzt.

Beispiel e



Zu einer Mischung aus 106 g (0,5 Mol) Tetrahydrofurante-tricarbonsäuredianhydrid und 300 ml wasserfreiem N,N-Dimethylformamid wird bei 20–40°C eine Lösung von 57,1 g (1 Mol) Allylamin zugetropft. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion lässt man die Reaktionsmischung 10 Stunden bei 25°C nachrühren. Anschliessend wird eine Mischung aus 500 ml Acetanhydrid und 161 ml Pyridin zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei 30°C gehalten. Die klare Reaktionslösung wird anschliessend im Vakuum eingedampft, und der Rückstand wird in 2 Liter destilliertes Wasser eingetragen. Die entstehende feine Suspension wird filtriert, dreimal mit je 100 ml destilliertem Wasser gewaschen. Das erhaltene Produkt wird zuerst über Phosphorpentoxid und dann im Hochvakuum getrocknet. Nach der Umkristallisation aus Toluol erhält man ein feinkristallines weisses Pulver. Ausbeute 107 g = 84% d.Th.; Fp. 162°C. Dieses Produkt wird als Ausgangsprodukt im Beispiel 18 eingesetzt.

Herstellung von Produkten der Formel I

Alle Reaktionen werden in Rührgefässen aus Glas durchgeführt, die mit Rückflusskühler, Innenthermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rührer versehen sind. Die Reaktionen erfolgen unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit.

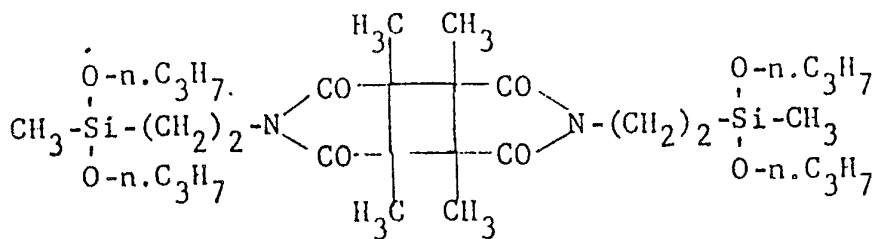
Alle Reaktionen mit H-Si-Verbindungen sowie die Photoreaktionen werden in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt.

Die Struktur und die Zusammensetzung der Produkte werden durch IR-, NMR-, und Massen-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse gesichert.

Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgt mit Hilfe eines Dampfdruckosmometers.

Beispiel 1

(Verfahren A)



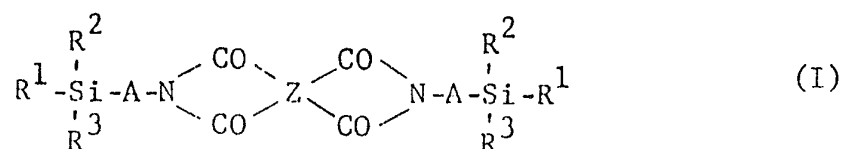
Ein gut gerührtes Gemisch von 20 g (0,063 Mol) 2-(2,3-Dimethylmaleinimido)-äthyl-di-n-propoxy-methylsilan (hergestellt gemäss Beispiel 25) und 90 ml trockenem Aceton wird in einer wassergekühlten Bestrahlungsapparatur (Quecksilber-Hochdrucklampe 150 Watt) unter Stickstoff bestrahlt, bis das Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel Chloroform) der Reaktionsmischung kein Ausgangsprodukt mehr aufweist. Anschliessend wird die Lösung eingedampft, und der Rückstand wird aus 120 ml n-Hexan umkristallisiert. Man erhält N,N'-Bis[2-(di-n-propoxy-methylsilyl)-äthyl]-

1,2,3,4-tetramethylcyclobutan-(1,2,3,4)-tetracarbonsäure-dimimid nach dem Trocknen im Hochvakuum als kristallines weisses Pulver; Smp. 151°C; Ausbeute = 11,2 g (56% d.Th.).

Beispiele 2 bis 15

(Verfahren A)

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden die in der folgenden Tabelle I zusammengefassten Verbindungen der Formel I



hergestellt, wobei zum Teil Thioxanthon in einer Konzentration von 0,5 Gew.% als Photosensibilisator zugesetzt wird (+ = Zusatz von Thioxanthon).

Tabelle I

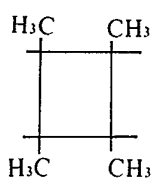
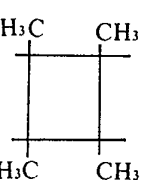
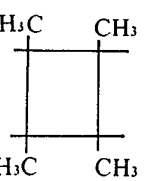
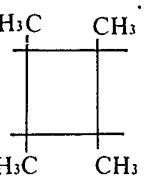
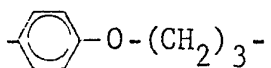
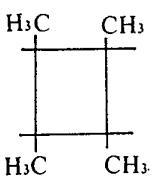
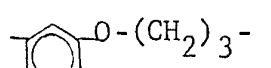
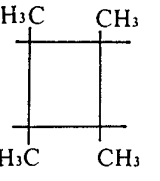
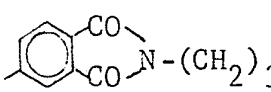
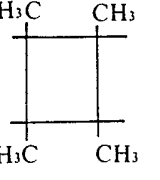
Beispiel Nr.	Z	Thio- xanthon	A	R ¹	R ²	R ³	Fp. °C	M _{ber} M _{gef.}
2		—	—(CH ₂) ₃ —	—CH ₃	—O—n.C ₃ H ₇	—O—n.C ₃ H ₇	61–64	655 720
3		+	—(CH ₂) ₃ —	—OCH ₃	—OCH ₃	—OCH ₃	127–131	574 594
4		+	—(CH ₂) ₃ —	—OC ₂ H ₅	—OC ₂ H ₅	—OC ₂ H ₅	103–105	658 672
5		+		—CH ₃	—O—n.C ₃ H ₇	—O—n.C ₃ H ₇	208 (Zers.)	839 881
6		+		—CH ₃	—O—n.C ₃ H ₇	—O—n.C ₃ H ₇	137–139	839 855
7		+		—CH ₃	—O—n.C ₃ H ₇	—O—n.C ₃ H ₇	148–150	945 1010
8		+	—(CH ₂) ₃ —NH—(CH ₂) ₂ —	—OCH ₃	—OCH ₃	—OCH ₃	68–72	660 637

Tabelle I (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	Z	Thio- xanthon	R ¹	R ²	R ³	Fp. °C	M _{ber.} M _{gef.}
9		—	—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —	—CH ₃	—O—	—O—	76–80 874 821
10		—	—CH ₂ —	—CH ₃	—O—n.C ₃ H ₇	—O—n.C ₃ H ₇	Oel 806 792
11		—	—(CH ₂) ₂ —	—CH ₃	—O—n.C ₃ H ₇	—O—n.C ₃ H ₇	Oel 679 672
12		+	—(CH ₂) ₃ —	—CH ₃	—O—n.C ₃ H ₇	—O—n.C ₃ H ₇	
13		+	—(CH ₂) ₃ —	—CH ₃	—O—n.C ₃ H ₇	—O—n.C ₃ H ₇	
14		+	—(CH ₂) ₃ —	—CH ₃	—O—n.C ₃ H ₇	—O—n.C ₃ H ₇	
15		+	—(CH ₂) ₃ —	—CH ₃	—O—n.C ₃ H ₇	—O—n.C ₃ H ₇	

Beispiel 16

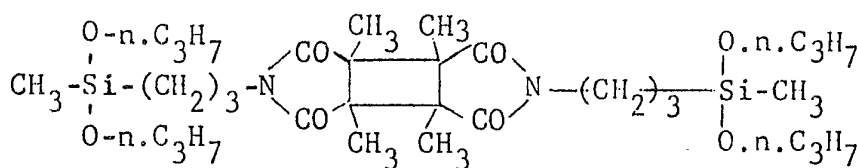
(Verfahren A)

Analog Beispiel 1 wird eine Lösung von 10 g (0,025 Mol) N-[3-(Methyl-dicyclohexyloxy-silyl)-propyl]-2,3-dimethylmaleinimid in 100 ml Aceton 26 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels (zuletzt im Hochvakuum bei 50°C und 0,133 Pa) wird das Produkt als

klares, farbloses, zähviskoses Öl erhalten. Das Molekulargewicht beträgt 652; für das entsprechende Dimere C₄₄H₇₄N₂O₈Si₂ wird ein Molekulargewicht von 815 berechnet. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung als Haftvermittler eingesetzt.

Beispiel 17

(Verfahren C)



Ein Gemisch von 3,1 g (0,094 Mol) N,N'-Bis-(allyl)-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1,2,3,4)-diimid, hergestellt gemäss Beispiel d, und 0,5 ml einer 0,02-molaren Lösung von Hexachlorplatin(IV)säure in n-Propanol und 10 ml trockenem Xylol wird unter Stickstoff auf 110°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird ein Gemisch von 3,0 g (0,188 Mol) Methyl-di-n-propoxysilan, 0,5 ml 0,02-molarer Katalysatorlösung und 5 ml Xylol langsam so zuge-
 10 tropft, dass die Reaktionstemperatur 110–120°C beträgt. Anschliessend wird noch eine Stunde auf 120°C erhitzt, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther wird das Produkt als feinkristallines weisses Pulver erhalten; Fp. 62–64°C; Ausbeute 3,9 g = 64% d.Th.

(allyl)-tetrahydrofuran-(2,3,4,5)-tetracarbonsäure-diimid, hergestellt nach Beispiel e), 20,2 g (0,048 Mol) Tris-n-octyloxy-silan und 1 ml 0,02-molare H₂PtCl₆-Lösung in 70 ml trockenem Xylol als Lösungsmittel bei 100–130°C umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator durch ein-
 15 stündiges Rühren mit 1 g Aktivkohle und anschliessende Filtration entfernt. Die klare, hellgelbe Lösung wird im Vakuum, zuletzt bei 50°C und 0,133 Pa, vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird als klares, gelbliches Öl erhalten. Ausbeute 25 g = 92% d.Th.

20 Analyse für C₆₂H₁₁₈N₂O₁₁Si₂:

Ber.: C 66,27%; H 10,58%; Si 5,00%; N 2,49%

Gef.: C 66,0%; H 10,7%; Si 5,0%; N 2,6%.

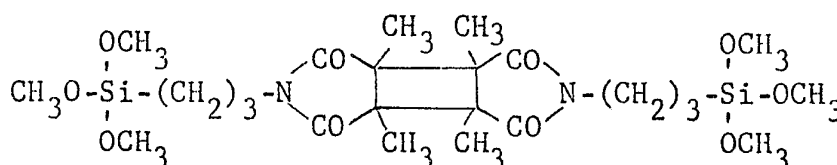
Beispiel 18

(Verfahren C)

Analog Beispiel 17 werden 7 g (0,024 Mol) N,N'-Bis-

(Verfahren D)

Beispiel 19



Eine Suspension von 5,9 g (0,02 Mol) N,N'-Bis-(natrium)-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobutan-(1,2,3,4)-tetracarbonsäure-diimid [hergestellt aus 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutan-(1,2,3,4)-tetracarbonsäure-diimid und Natriummethylat in N,N-Dimethylacetamid] in 100 ml trockenem Dimethylform-
 40 amid wird langsam mit 9,5 g (0,048 Mol) 3-Chlor-n-propyl-trimethoxysilan versetzt und 2 Stunden auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom ungelösten Salz abfiltriert, und im Hochvakuum bei 0,133 Pa werden das Lösungsmittel und das überschüssige 3-Chlor-n-propyl-trimethoxysilan abdestilliert. Das kristalline, weisse Produkt wird durch Umkristallisieren aus n-Hexan gereinigt. Fp. 129–131°C; Ausbeute 7,4 g = 66% d.Th. M_{ber.} 574, M_{gef.} 586.

das 3-(2,3-Dimethylmaleinimido)-propyl-triäthoxysilan im Hochvakuum destilliert; Kp. 122°C (0,133 Pa); Ausbeute 30 g = 54% d.Th.

Beispiel 21

(Verfahren C')

24,8 g (0,15 Mol) N-Allyl-2,3-dimethylmaleinimid und 0,5 ml einer 0,02-molaren Lösung von Hexachlorplatin(IV)säure in Diäthylenglykol-dimethyläther werden unter Stickstoff auf 120°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird ein Gemisch aus 39,9 g (0,165 Mol) Dicyclohexyloxy-methylsilan und 0,5 ml einer 0,02-molaren Lösung von H₂PtCl₆ in Diäthylenglykol-dimethyläther langsam so zuge-
 45 tropft, dass die Reaktionstemperatur im Bereich von 120–130°C bleibt. Nach Beendigung des Zutropfens werden nochmals 0,5 ml Katalysatorlösung zugesetzt, und das Reaktionsgemisch wird eine Stunde auf 140°C erhitzt. Anschliessend wird das Produkt [3-(2,3-Dimethylmaleinimido)-propyl-dicyclohexyloxy-methylsilan] im Hochvakuum destilliert; Kp. 154–160°C
 50 (0,133 Pa); Ausbeute 39,2 g = 64% d.Th.

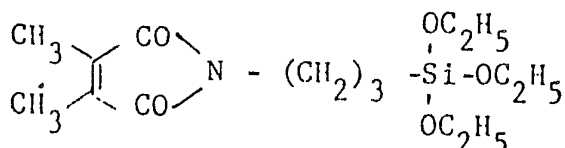
Beispiel 22

(Verfahren D')

Ein Gemisch von 16,3 g (0,1 Mol) 1,2-Dimethylmaleinimid-Kalium (hergestellt durch Umsetzung von 2,3-Dimethylmaleinimid mit Kaliummethylat in Methanol) und 150 ml trockenem N,N-Dimethylformamid wird auf 70°C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 19,8 g (0,1 Mol) 3-Chlorpropyl-trimethoxysilan zuge-
 60 tropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird die Reaktionsmischung noch 2 Stunden bei 70°C gehalten und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur (20–25°C) vom ausgefallenen Salz abfiltriert. Das N,N-Dimethylformamid wird im Hochvakuum

Beispiel 20

(Verfahren B')



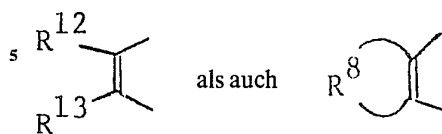
Ein Gemisch von 21,8 g (0,173 Mol) 2,3-Dimethyl-maleinsäureanhydrid, 38,3 g (0,173 Mol) 3-Aminopropyl-triäthoxysilan, 500 ml n-Hexan und 0,5 Pyridin wird an einem Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt, bis die berechnete Menge Wasser überdestilliert ist. Danach wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, und die überstehende Hexanlösung wird von ausgeschiedenen höhermolekularen Produkten abdekantiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird

bei 13,333 Pa abdestilliert. Der Rückstand wird in wenig trocknem Diäthyläther aufgenommen, nochmals filtriert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum fraktioniert. Man erhält 16 g (56% d.Th.) 3-(2,3-Dimethylmaleinimido)-propyl-trimethoxysilan; Kp. 112°C (0,133 Pa).

Beispiele 23–33

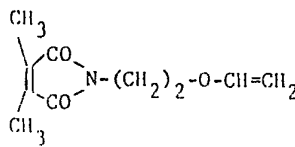
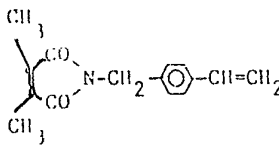
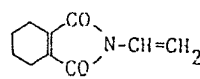
Nach den Verfahren B' und C' wurden weitere Verbindungen der Formel XIX hergestellt. Die Ausgangsprodukte sind unter Angabe des jeweiligen Verfahrens in Tabelle II zusammengestellt. Es wurden auch die Beispiele 20 bis 22 mit angeführt.

Es werden nach den Beispielen 23 bis 29 Produkte der Formel XIX erhalten, die als Y sowohl



10 enthalten. Die Produkte sind in Tabelle III anhand ihrer Molekülgruppen für Formel XIX charakterisiert. Hier sind auch noch zusätzliche Beispiel 30–33 angeführt.

Tabelle II

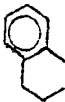
Beispiel Nr.	$\begin{array}{c} R^2 \\ \\ \text{Silan der Formel H-Si-R}^1 \\ \\ R^3 \end{array}$ oder Silan der Formel V oder Silan der Formel X	Monofunktionelle Verbindung analog der Formel VII oder Monofunktionelle Verbindung analog der Formel IV oder Monofunktionelle Alkalimetallverbindung analog der Formel IX	Herstellungsverfahren
20	3-Aminopropyl-triäthoxysilan	2,3-Dimethyl-malein-säureanhydrid	B'
21	Dicyclohexyloxy-methylsilan	N-Allyl-2,3-dimethyl-maleinimid*	C'
22	3-Chloropropyl-trimethoxysilan	2,3-Dimethylmaleinimid-Kalium	D'
23	3-Aminopropyl-trimethoxysilan	2,3-Dimethylmaleinsäureanhydrid	B'
24	Tri-n-propoxysilan	(N-Vinyl)-2,3-dimethylmaleinimid**	C'
25	Di-n-propoxy-methylsilan	(N-Vinyl)-2,3-dimethylmaleinimid**	C'
26	Dicyclohexyloxymethylsilan		C'
27	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	2,3-Dimethylmaleinsäureanhydrid	B'
28	Di-n-propoxy-methylsilan	 (Herstellung nach Beispiel c)	C'
29	Di-n-propoxy-methylsilan	 ***	C'

* (Herstellung nach Beispiel a)

** (Herstellung nach Beispiel b)

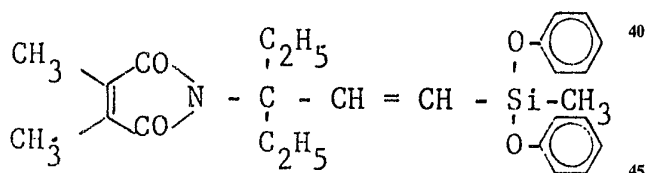
*** (Bekannt aus der Publikation von R.H. Yocum und E.B. Nyquist «Functional Monomers», Band 2, Seite 234; New York: Dekker (1974))

Tabelle III

Beispiel Nr.	Herstellungsverfahren	R ⁴	R ⁵	R ⁸	A ₁	R ¹	R ²	R ³	Kp. °C (Pascal)
23	B'	-CH ₃	-CH ₃		-(CH ₂) ₃ -	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	117 (1,333)
24	C'	-CH ₃	-CH ₃		-(CH ₂) ₂ -	-O-n.C ₃ H ₇	-O-n.C ₃ H ₇	-O-n.C ₃ H ₇	105 (0,133)
25	C'	-CH ₃	-CH ₃		-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-O-n.C ₃ H ₇	-O-n.C ₃ H ₇	113 (6,666)
26	C'	-CH ₃	-CH ₃		-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-O- 	-O- 	175 (1,333)
27	B'	-CH ₃	-CH ₃		-(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₃ -	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	154 (0,133)
28	C'	-CH ₃	-CH ₃		-CH ₂ -  -CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	-O-n.C ₃ H ₇	-O-n.C ₃ H ₇	163-171 (1,333)
29	C'			-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-O-n.C ₃ H ₇	-O-n.C ₃ H ₇	141-150 (0,133)
30	C'	-Cl	-Cl		-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-O-n.C ₃ H ₇	-O-n.C ₃ H ₇	128-135 (0,133)
31	C'	H	-CH ₃		-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-O-n.C ₃ H ₇	-O-n.C ₃ H ₇	118-122 (1,33)
32	C'	H			-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-O-n.C ₃ H ₇	-O-n.C ₃ H ₇	
33	C'				-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-O-n.C ₃ H ₇	-O-n.C ₃ H ₇	(Zers.)

Beispiel 34

(Verfahren C')



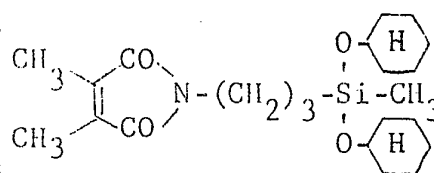
Analog Beispiel 21 wird eine Lösung von 8,4 g (0,038 Mol) N-(1,1-Diäthyl-propargyl)-2,3-dimethylmaleinimid (hergestellt durch Umsetzung von 2,3-Dimethylmaleinsäureanhydrid mit 1,1-Diäthyl-propargylamin; Kp. 136-140°C/2666,6 Pa) in 10 ml trockenem Xylol unter Katalyse von 0,5 ml einer 0,2%igen Lösung von Hexachlorplatin(IV)säure in n-Octanol mit einer Lösung von 8,8 g (0,038 Mol) Methyl-diphenoxysilan in 5 ml trockenem Xylol umgesetzt. Nach einstündigem Erhitzen auf 120°C weist die Reaktionsmischung im IR-Spektrum nicht mehr die charakteristische Bande der H-Si-Gruppierung bei 2200 cm⁻¹ auf. Nach Entfernen des Platin-Katalysators durch 2-stündiges Rühren mit 1 g Aktivkohle und anschliessendem Filtrieren wird das Lösungsmittel im Vakuum zuletzt bei 50°C und 0,133 Pa entfernt. Das Produkt wird als gelbliches, viskoses Öl erhalten und wird ohne weitere Reinigung als Haftvermittler eingesetzt. Ausbeute 15,9 g = 92% d.Th.

Elementaranalyse für C₂₆H₃₁NO₄Si:

Ber.: C 69,46%; H 6,95%; N 3,11%; Si 6,25%
 Gef.: C 69,2%; H 7,3%; N 3,1%; Si 6,5%.

Beispiel 35

(Verfahren C')



Analog Beispiel 34 werden 184 g (1,11 Mol) N-Allyl-2,3-dimethylmaleinimid und 138 g (1,12 Mol) Methyl-dichlor-silan in 1000 ml trockenem Xylol als Lösungsmittel unter Katalyse von 2 ml einer 0,02-molaren H₂PtCl₆-Lösung in Diäthylenglykol-dimethyläther bei 100-115°C umgesetzt. Das Produkt wird im Hochvakuum destilliert; Kp. 98-101°C/0,133 Pa. Ausbeute 168 g = 54% d.Th.

Elementaranalyse für C₁₀H₁₅Cl₂NO₂Si:

Ber.: C 42,86%; H 5,40%; Cl 25,3%; N 5,0%;
 Si 10,02%
 Gef.: C 42,4%; H 5,5%; Cl 25,0%; N 5,1%;
 Si 10,2%.

16,8 g (0,06 Mol) N-[3-methyl-dichlorsilyl]-n-propyl]-2,3-dimethyl-maleinimid werden in 200 ml trockenem Diäthyl-äther gelöst. Bei 20-35°C wird eine Lösung von 12 g (0,12 Mol) Cyclohexanol und 13,15 g (0,13 Mol) Triäthyl-amin in 100 ml Diäthyläther langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 1 Stunde zum Rückfluss erhitzt, abgekühlt, vom ausgefallenen Triäthylamin-Hydrochlorid abfil-

triert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende farblose Öl wird im Hochvakuum destilliert; Kp. 157–159°C, 0,133 Pa. Ausbeute 19,5 g = 80% d.Th.

Anwendungsbeispiel

a) Imprägnieren von Glasfasergewebe:

Glasfasergewebe, sog. E-Glas, mit einem Gewicht von 280 g/m² und Atlasbindung, das vorher thermisch auf etwa 0,1 Gew.% Restschlichtegehalt entschlichtet worden war, wird mit 2%igen Lösungen der gemäss den Herstellungsbeispielen 24, 1, 6, 7, 16 und 17 erhaltenen Haftvermittler bzw. handelsüblicher Haftvermittler imprägniert. Die Haftvermittler-Lösungen werden im Tauchverfahren mit einer Imprägniergeschwindigkeit von 9,5 m/Minute appliziert und dann während 20 Minuten bei 180°C in einem Umluftofen getrocknet.

Es werden Prepregs erhalten, welche einen Haftvermittlungsgehalt von 0,09 bis 0,12 Gew.%, bezogen auf das Glas, aufweisen.

Als Haftvermittler (Finish) werden verwendet:

- 1) kein Haftvermittler
- 2) Vinyl-tris-(2-methoxyäthoxy)silan («Silan A172» der Fa. Union Carbide); 2%ige Lösung in N,N-Dimethylformamid (DMF)
- 3) γ -Aminopropyl-triäthoxysilan («Silan A 1100» der Fa. Union Carbide); 2%ige Lösung in DMF
- 4) Chromchloridmethacrylat-Komplex («Volan-A» der Fa. DuPont); 2%ige Lösung in DMF
- I) Haftvermittler gemäss Herstellungsbeispiel 24, 2%ige Lösung in DMF
- II) Haftvermittler gemäss Herstellungsbeispiel 1; 2%ige Lösung in DMF
- II) Haftvermittler gemäss Herstellungsbeispiel 6; 2%ige Lösung in DMF
- IV) Haftvermittler gemäss Herstellungsbeispiel 7; 2%ige Lösung in DMF
- V) Haftvermittler gemäss Herstellungsbeispiel 16; 2%ige Lösung in DMF
- VI) Haftvermittler gemäss Herstellungsbeispiel 17; 2%ige Lösung in DMF

- b) Herstellung von kupferkaschierten Laminatplatten:
1,0 Mol N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid wird bei 100°C in 500 g Furfurylalkohol gelöst und auf 25°C abgekühlt. 0,4 Mol 4,4'-Diaminodiphenylmethan werden bei 25°C in 200 g 2-Methoxy-äthanol (Äthylenglycol-monomethyläther) gelöst. Beide Lösungen werden vereinigt und gut vermischt. Mit dieser Lösung werden die gemäss Abschnitt a) ausgerüsteten Glasfasergewebe im Tauchofen 18 Minuten lang bei 180°C getrocknet (Harzgehalt der erhaltenen Prepregs 39 Gew.%). Anschliessend werden 10 Lagen des imprägnierten Gewebes zwischen zwei 35 Mikron starken Kupferfolien, welche durch oberflächliche elektrolytische Messingbeschichtung vorbehandelt wurden, heiss verpresst. Dabei wird die Presse zunächst während 2–3 Minuten unter leichtem Kontaktdruck gehalten, anschliessend wird der Druck auf $392,28 \times 10^4$ Pa gesteigert, und es wird eine Stunde bei 180°C verpresst. Danach werden die Prüfkörper der Presse entnommen und weitere 6 Stunden im Ofen bei 240°C nachgehärtet (Harzgehalt der erhaltenen Laminatplatten 35 Gew.%).

Eigenschaften der so erhaltenen kupferkaschierten Laminatplatten:

- 25 Biegefestigkeit in N/mm² gemäss ISO/R 178; a) Ausgangswert; b) nach 10 Tagen Alterung bei 270°C.
Wasseraufnahme in Gew.% nach 24 Stunden bei 23°C. Die Messungen erfolgen an Biegeprüfkörpern gemäss der VSM-Norm 77 103.
- 30 Dielektrischer Verlustfaktor $\delta/50$ Hz gemäss DIN 53 483;
a) Ausgangswert gemessen bei 23°C; b) nach 6 Stunden Lagern in kochendem Wasser.
Dielektrizitätskonstante $\epsilon/50$ Hz gemäss DIN 53 483;
35 a) Ausgangswert gemessen bei 23°C; b) nach 6 Stunden Lagern in kochendem Wasser.
ISO/R = International Standards Organisation/Recommendations; VSM = Verein Schweizerischer Maschinenindustrieller; DIN = Deutsche Industrie Norm.
- 40 Die Resultate sind in der folgenden Tabelle IV zusammengefasst. Die Numerierung der Versuchsprodukte bzw. der Prüfkörper ist dieselbe wie unter a).

Tabelle IV

	Versuchsprodukt Nr.									
	I	2	3	4	I	II	III	IV	V	VI
Biegefestigkeit N/mm ²										
a) Ausgangswert	422,3	401,0	586,7	553,2	402,0	401,1	508,0	461,9	430,9	453,6
b) nach 10 Tagen Alterung bei 270°C	282,4	108,8	162,8	220,3	349,9	306,1	322,7	287,4	264,5	318,4
Wasseraufnahme in Gew.% nach 24 Stunden bei 23°C	0,54	0,28	0,29	0,23	0,27	0,19	0,13	0,13	0,19	0,13
dielektrischer Verlustfaktor tg $\delta/50$ Hz										
a) Ausgangswert	1,08	1,15	2,71	0,86	0,33	0,35	0,28	0,28	0,34	0,35
b) nach 6 Stunden Lagern in Kochwasser	6,57	2,81	4,22	1,93	0,73	0,78	0,55	0,65	0,61	0,61
Dielektrizitätskonstante $\epsilon/50$ Hz										
a) Ausgangswert	5,1	5,4	5,1	6,6	5,3	5,3	5,2	5,3	5,4	5,5
b) Nach 6 Stunden Lagern in Kochwasser	6,9	5,8	5,5	7,9	5,6	5,6	5,3	5,5	5,6	5,7