

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07F 7/08, 7/10, 7/12, 7/18, C08G 77/58, G08G 79/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/02270 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Januar 1997 (23.01.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/01217 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juli 1996 (05.07.96) (30) Prioritätsdaten: 195 24 657.8 6. Juli 1995 (06.07.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLTER, Herbert [DE/DE]; Steinstrasse 21, Gerchsheim, D-97950 Großbründerfeld (DE). STORCH, Werner [DE/DE]; Bürgermeister-Seubert-Strasse 2, D-97204 Höchberg (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: THIOSILANES, PROCESS FOR THEIR PREPARATION, AND THEIR USE		
(54) Bezeichnung: THIOLSILANE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG		
(57) Abstract		
<p>The invention concerns hydrolyzable and addition-polymerizable silanes, a process for their preparation and their use for producing silicic acid (hetero)polycondensates or addition polymers. The silanes according to the invention have the general formula: $[(HS-R^5)_nR^6-S-E-R^5]_aSiX_xR^3_{4-a-x}$, in which the groups and indices are identical or different and have the following meanings: E = -CO-NH-, -CS-NH-, -CH₂CH₂- or -CH₂-CH(OH)-; R³ = alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl in each case with 1 to 15 carbon atoms, wherein these groups can be interrupted by oxygen or sulphur atoms, ester, carbonyl, amide or amino groups; R⁵ = alkylene, arylene, arylene alkylene or alkylene arylene in each case with 1 to 15 carbon atoms, wherein these groups can be interrupted by oxygen or sulphur atoms, ester, carbonyl, amide or amino groups; R⁶ = alkylene, arylene, arylene alkylene or alkylene arylene in each case with 1 to 15 carbon atoms, wherein these groups can be interrupted by oxygen or sulphur atoms, ester, carbonyl, amide or amino groups; X = hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy, alkylcarbonyl, alkoxy carbonyl or NR², in which R² = hydrogen, alkyl or aryl; a = 1, 2 or 3; n = 2, 3, 4 or 5; and x = 1, 2 or 3.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Die Erfindung betrifft hydrolysierbare und polyaddierbare Silane, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung von Kieselsäure(hetero)polykondensaten und von Polyaddukten. Die erfindungsgemäßen Silane haben die allgemeine Formel $[(HS-R^5)_nR^6-S-E-R^5]_aSiX_xR^3_{4-a-x}$, in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben: E = -CO-NH-, -CS-NH-, -CH₂-CH₂- oder -CH₂-CH(OH)-; R³ = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können; R⁵ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können; R⁶ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können; X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR², mit R² = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; a = 1, 2 oder 3; n = 2, 3, 4 oder 5; x = 1, 2 oder 3.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Thiolsilane, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft hydrolysierbare und polyaddierbare Silane, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung von organisch modifizierten Kieselsäurepolykondensaten bzw. -heteropolykondensaten sowie zur Herstellung von makromolekularen Massen durch Polyaddition.

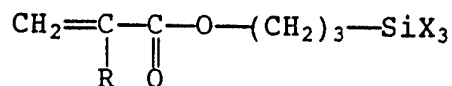
Stand der Technik

Hydrolysierbare, organisch modifizierte Silane finden eine breite Anwendung bei der Herstellung kratzfester Beschichtungen für die unterschiedlichsten Substrate, für die Herstellung von Füllstoffen, von Klebe- und Dichtungsmassen oder von Formkörpern. Dabei werden diese Silane entweder alleine, in Mischungen oder in Gegenwart weiterer hydrolysierbarer und/oder kondensierbarer Komponenten hydrolytisch kondensiert, wobei die endgültige Härtung thermisch, photochemisch oder redoxinduziert erfolgt.

So sind z.B. aus der DE 3407087 C2 kratzfeste Beschichtungen bekannt, die durch hydrolytische Kondensation einer Mischung entstehen, die u.a. aus einer hydrolysierbaren Titan- oder Zirkoniumverbindung und aus einem hydrolysierbaren, organofunktionellen Silan $R'_m(R''Y)_nSiX_{(4-m-n)}$ besteht, wobei R' z.B. Alkyl oder Alkenyl ist, R'' z.B. Alkylen oder Alkenylen und X einen hydrolysierbaren Rest darstellt.

Aus der DE 3536716 A1 sind z.B. Klebe- und Dichtungsmassen bekannt, die erhalten worden sind durch hydrolytische Kondensation von einem oder mehreren Organosilanen der allgemeinen Formel R_mSiX_{4-m} und gegebenenfalls von einer oder mehreren der Komponenten SiX_4 und/oder $R_n(R''Y)_pSiX_{4-n-p}$, wobei R und R'' z.B. Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkenylaryl oder Arylalkenyl, X z.B. Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Acyloxy bedeutet, und Y z.B. ein Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Hydroxy-, Mercapto- oder Cyanogruppe darstellt.

Ferner sind handelsübliche Silane mit reaktiven Doppelbindungen bekannt, wie z.B. (Meth)Acryloxysilane des folgenden Typs,



wobei R Wasserstoff oder Methyl bedeutet und X z.B. Halogen oder Alkoxy ist. Diese Silane sind hydrolysier- und polymerisierbar und können für die Herstellung der oben genannten Systeme eingesetzt werden. Sie bieten den großen Vorteil, daß die resultierende Beschichtung, die resultierende Füll-, Klebe- oder Dichtungsmasse oder der resultierende Formkörper durch Polymerisation an den reaktiven Doppelbindungen thermisch, photochemisch oder redoxinduziert gehärtet werden kann.

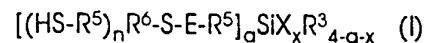
Handelsübliche Silane mit reaktiven Doppelbindungen, wie z.B. die oben genannten (Meth)Acryloxysilane, stellen im allgemeinen monofunktionelle Verbindungen mit einer C=C-Doppelbindung dar und sind in der Regel niedermolekulare und somit vor der Si-X-Hydrolyse und Kondensation relativ flüchtige Verbindungen, die aufgrund der vorhandenen Acrylgruppe toxikologisch bedenklich sind. Bei der Weiterverarbeitung durch Polymerisation oder modifizierte Funktionalisierung haben diese Silane außerdem den Nachteil, daß aufgrund der Anwesenheit nur einer reaktiven C=C-Doppelbindung lediglich Kettenpolymere erhältlich sind und bei vorheriger Funktionalisierung diese für die organische Polymerisation notwendige C=C-Doppelbindung meist verloren geht. Ferner befindet sich zwischen der Doppelbindung und dem zur Bildung eines anorganischen Netzwerkes befähigten Silicium in der Regel nur eine kurze Kette, so daß die mechanischen Eigenschaften (Flexibilität etc.) über die organischen Gruppen nur in engen Grenzen variierbar sind.

Aus der DE 4011044 C2 sind zwar hydrolysierbare und polymerisierbare Silane bekannt, die über mehr als eine reaktive C=C-Doppelbindung verfügen, und bei denen der Abstand zwischen der reaktiven Doppelbindung und dem zur Bildung eines anorganischen Netzwerkes befähigten Silicium länger ist, aber es besteht immer noch Bedarf an einer Verbesserungen, auch im Hinblick auf eine Funktionalisierung des Moleküls.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, neue, organisch modifizierte Silane bereit zu stellen, die hydrolysier- und polyaddierbar sind, die alleine, in Mischungen oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren oder polyaddierbaren Komponenten zu kratzfesten Beschichtungen, zu Füll-, Klebe- oder Dichtungsmassen, zu Formkörpern, zu Folien oder Fasern, zu Füllstoffen oder zu Einbettmaterialien verarbeitet werden können. Diese Silane sollen universell einsetzbar sein, und sie sollen in ein anorganisch-organisches Verbundsystem, d.h. in ein anorganisch-organisches Netzwerk eingebaut werden können. Ferner sollen diese Silane schnell und einfach, d.h. ohne aufwendigen Syntheseprozess herzustellen sein.

Darstellung der Erfindung

Gelöst wird diese Aufgabe durch Silane, die mindestens zwei Thiolgruppen aufweisen und die der allgemeinen Formel I entsprechen.



Die Reste und Indices der allgemeinen Formel I sind gleich oder verschieden und haben folgende Bedeutung :

- E = -CO-NH-, -CS-NH-, -CH₂-CH₂- oder -CH₂-CH(OH)-
- R³ = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;
- R⁵ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;
- R⁶ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;
- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder NRⁿ₂,
mit Rⁿ = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;
- a = 1, 2 oder 3;

n = 2, 3, 4 oder 5;

x = 1, 2 oder 3;

Die Alkylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 15, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkylreste mit 1 bis 6, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl.

Die Alkenylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 15, bevorzugt mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkenylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Vinyl, Allyl und 2-Butenyl.

Bevorzugte Arylreste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkyl- und Alkylarylenreste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Alkyl- und Arylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, s- und t-Butoxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Toly.

Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z.B. Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Isocyanato, Nitro, Epoxy, SO₃H oder PO₄H₂.

Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom und insbesondere Chlor bevorzugt.

Für a oder x \geq 2 können die Reste X, R³, R⁵ und R⁶ jeweils die selbe oder eine unterschiedliche Bedeutung haben.

Derartige "Oligothiolsilane" sind aus dem Stand der Technik nicht bekannt und eignen sich ganz besonders gut für Thiol-En-Additionen. Die Silane der allgemeinen Formel I sind über die Reste X hydrolytisch kondensierbar und über die

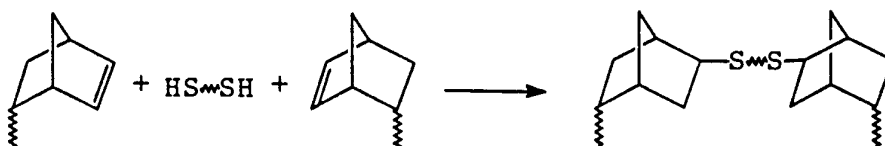
Thiolgruppen (poly)addierbar. Über die hydrolytische Kondensation sind sie in ein anorganisches Netzwerk und über die Polyaddition in ein organisches Netzwerk einbaubar. Die Silane der allgemeinen Formel I sind alleine oder zusammen mit anderen cokondensierbaren Verbindungen nach üblichen Methoden, z.B. über ein Sol-Gel-Verfahren, zu Kieselsäure(hetero)polykondensaten verarbeitbar, die dann anschließend durch Polyaddition (z.B. eine Thiol-En-Addition) vernetzt werden können. Die Silane der allgemeinen Formel I sind aber auch durch Polyaddition, z.B. durch eine Thiol-En-Addition, zu Polyaddukten verarbeitbar, die dann anschließend durch hydrolytische Kondensation weiter verfestigt werden können.

Zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes werden die erfindungsgemäßen Silane oder das Polyadditionsprodukt der erfindungsgemäßen Silane, gegebenenfalls unter Zusatz anderer cokondensierbarer Komponenten hydrolysiert und polykondensiert. Die Polykondensation erfolgt vorzugsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, wie es z.B. in den DE-A1 2758414, 2758415, 3011761, 3826715 und 3835968 beschrieben ist.

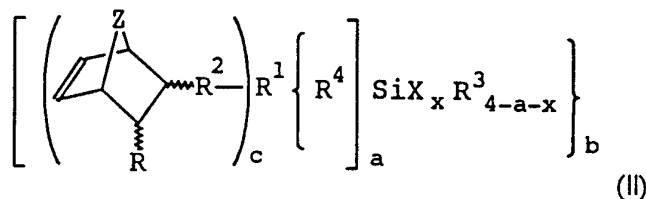
Zum Aufbau des organischen Netzwerkes werden die erfindungsgemäßen Silane bzw. das Polykondensat der erfindungsgemäßen Silane, gegebenenfalls unter Zusatz anderer polyaddierbarer Komponenten, einer Polyaddition unterzogen.

Die erfindungsgemäßen Silane können durch Polyaddition, z.B. an Komponenten mit einer oder mehreren C=C-Doppelbindungen (Thiol-En-Addition) in makromolekulare Massen übergeführt werden. Ebenso ist es möglich, die Polyaddition im Anschluß an die hydrolytische Kondensation der erfindungsgemäßen Silane durchzuführen. Enthält z.B. das zu addierende Olefin mindestens zwei C=C-Doppelbindungen, so ist der Aufbau eines mehrdimensionalen, organischen Netzwerkes möglich. Werden zur Polyaddition z.B. hydrolysierbare Silane herangezogen, die über mindestens eine C=C-Doppelbindung verfügen, so wird bereits dann ein mehrdimensionales Netzwerk aufgebaut, wenn im En-Silan nur eine C=C-Doppelbindung vorhanden ist.

Das allgemeine Reaktionsschema sieht wie folgt aus :



Überraschenderweise wurde gefunden, daß Silane der allgemeinen Formel I ganz besonders gut zur Vernetzung von Silanen der allgemeinen Formel II oder von Polykondensaten aus Silanen der allgemeinen Formel II geeignet sind.



Die Reste und Indices der allgemeinen Formel II haben folgende Bedeutung:

- R = Wasserstoff, R²-R¹-R⁴-SiX_xR³_{3-x}, Carboxyl-, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;
- R¹ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;
- R² = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;
- R³ = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;
- R⁴ = -(CHR⁶-CHR⁶)_n-, mit n = 0 oder 1, -CHR⁶-CHR⁶-S-R⁵-, -CO-S-R⁵-, -CHR⁶-CHR⁶-NR⁶-R⁵-, -Y-CS-NH-R⁵-, -S-R⁵-, -Y-CO-NH-R⁵-, -CO-O-R⁵-, -Y-CO-C₂H₃(COOH)-R⁵-, -Y-CO-C₂H₃(OH)-R⁵- oder -CO-NR⁶-R⁵-;
- R⁵ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;
- R⁶ = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen
- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxyar-

bonyl oder NR^n_2 ,

mit $\text{R}^n = \text{Wasserstoff, Alkyl oder Aryl}$;

Y = -O-, -S- oder $-\text{NR}^n_2$;

Z = -O- oder $-(\text{CHR}^n)_m-$, mit $m = 1$ oder 2 ;

a = 1, 2 oder 3, mit $b = 1$ für $a = 2$ oder 3 ;

b = 1, 2 oder 3, mit $a = 1$ für $b = 2$ oder 3 ;

c = 1 bis 6;

x = 1, 2 oder 3;

$a+x = 2, 3$ oder 4 .

Die Silane der Formel II sind über die C=C-Doppelbindungen der Norbornen-, Oxabicyclohepten- bzw. Bicyclooctenreste polyaddierbar, z.B. an Thiole, und ringöffnend polymerisierbar, und sie sind und über die Reste X hydrolysierbar. Über die hydrolysierbaren Gruppen kann ein anorganisches Netzwerk mit Si-O-Si-Einheiten aufgebaut werden, während die in den bicyclischen Resten enthaltenen C=C-Doppelbindung unter Aufbau eines organischen Netzwerkes einer Polymerisation bzw. einer Polyaddition unterzogen werden können.

Bei Anwesenheit von zwei oder mehr bicyclischen Resten ist die Ausbildung eines dreidimensionalen, organischen Netzwerkes möglich. Über den Abstand zwischen dem Si-Atom und dem bicyclischen Rest, d.h. über die Kettenlänge, und über die Anwesenheit weiterer funktioneller Gruppen in dieser Kette, können die mechanischen Eigenschaften (z.B. Flexibilität) und die physikalisch-chemischen Eigenschaften (Adsorption, Brechzahl, Haftung etc.) der Poly(hetero)kondensate beeinflusst und den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles angepaßt werden. Dabei führen aliphatische Gruppen zu flexiblen und aromatische Gruppen zu starren Produkten. Durch die Anzahl der zur Vernetzung befähigten Gruppen (SH-Gruppen und z.B. Norbornen-Reste) ist die Vernetzungsdichte einstellbar, die dann ebenfalls die Eigenschaften und damit die Einsatzmöglichkeiten der Poly(hetero)kondensate beeinflusst.

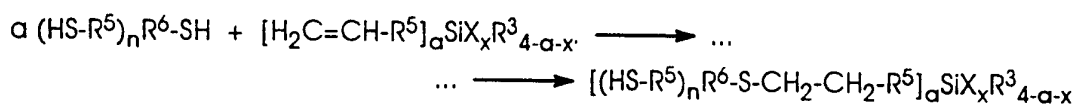
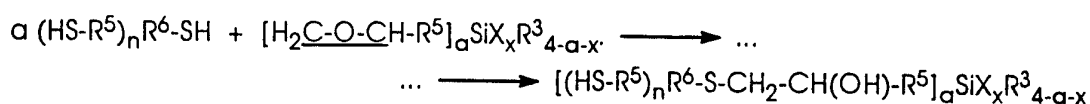
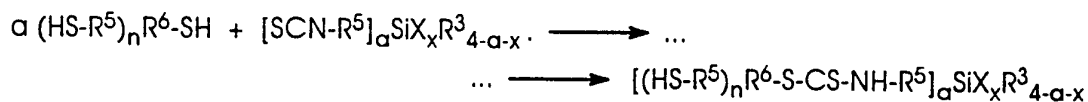
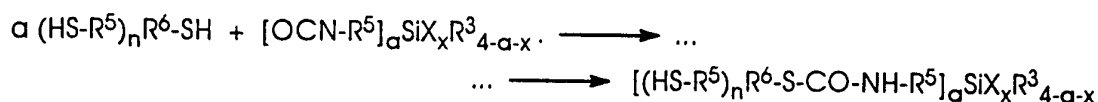
Durch die Ausbildung eines anorganischen Netzwerkes können ebenfalls je nach Art und Anzahl der hydrolysierbaren Gruppen (z.B. Alkoxygruppen) silicon- oder glasartige Eigenschaften der Poly(hetero)kondensate eingestellt werden.

Berücksichtigt man dann noch die Variationsmöglichkeiten der cokondensierbaren und copolymerisierbaren bzw. coaddierbaren Komponenten, so wird offenbar, daß über die erfindungsgemäßen Silane Kieselsäure(hetero)polykondensate zur Verfügung gestellt werden, die in vielfältiger Weise an vorgegebene Einsatzgebiete angepaßt werden können, und die deshalb auf allen Gebieten, auf denen bereits bisher Kieselsäure(hetero)polykondensate eingesetzt werden, Verwendung finden können, aber auch neue Verwendungsmöglichkeiten eröffnen, z.B. auf dem Gebiet der Optik, der Elektronik, der Medizin, der Optoelektronik, der Verpackungsmittel für Lebensmittel etc.

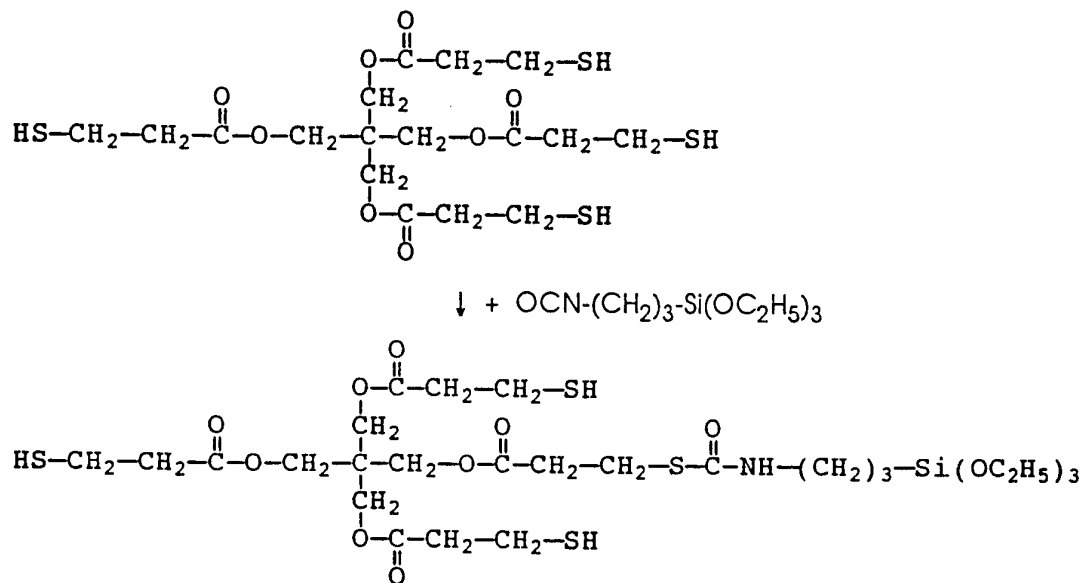
Die erfindungsgemäßen Silane, bzw. deren Polykondensate oder Polyaddukte, können entweder als solche verwendet werden oder in Zusammensetzungen, die zusätzlich an den Verwendungszweck angepaßte Additive enthalten, z.B. übliche Lackadditive, Lösungsmittel, Füllstoffe, Photoinitiatoren, thermische Initiatoren, Verlaufsmittel und Pigmente. Die erfindungsgemäßen Silane oder die silanhaltigen Zusammensetzungen eignen sich z.B. zur Herstellung von Beschichtungs-, Füllstoff- oder Bulkmaterialien, von Klebstoffen und Spritzgußmassen, von Fasern, Partikeln, Folien, Haftvermittlern, von Abformmassen und von Einbettmaterialien. Beschichtungen und Formkörper aus den erfindungsgemäßen Silanen haben den Vorteil, daß sie photochemisch strukturierbar sind. Spezielle Anwendungsgebiete sind z.B. die Beschichtung von Substraten aus Metall, Kunststoff, Papier, Keramik etc. durch Tauchen, Gießen, Streichen, Spritzen, elektrostatisches Spritzen, Elektrotauchlackierung etc., der Einsatz für optische, opto-elektrische oder elektronische Komponenten, die Herstellung von Füllstoffen, Fasern oder Folien, die Herstellung von kratzfesten und/oder abriebfesten Korrosionsschutzbeschichtungen, die Herstellung von Formkörpern, z.B. durch Spritzguß, Formgießen, Pressen, Rapid-Prototyping oder Extrusion, die Herstellung von (Contact)Linsen und die Herstellung von Compositen, z.B. mit Fasern, Füllstoffen oder Geweben.

Wege zur Ausführung der Erfindung

Die Silane der allgemeinen Formel I sind gemäß folgenden allgemeinen Reaktionsschemata erhältlich. Dabei werden Oligothiolen an Silane addiert, deren organische(r) Rest(e) Isocyanat-, Thioisocyanat- oder Epoxidgruppen oder C=C-Doppelbindungen aufweisen. Derartige Silane sind käuflich erwerbbar oder nach Methoden herstellbar, wie sie z.B. in "Chemie und Technologie der Silicone" (W. Noll, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1968) beschrieben sind.

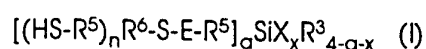


Ohne Einschränkung der Allgemeinheit ist hierfür ein konkretes Beispiel :



Patentansprüche

1. Silane der allgemeinen Formel I,



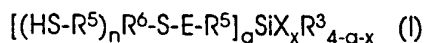
in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

- E = -CO-NH-, -CS-NH-, -CH₂-CH₂- oder -CH₂-CH(OH)-
- R³ = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;
- R⁵ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;
- R⁶ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;
- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder NR''₂,
mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;
- a = 1, 2 oder 3;
- n = 2, 3, 4 oder 5;
- x = 1, 2 oder 3;

2. Verfahren zur Herstellung der Silane nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Oligothiolen der allgemeinen Formel (HS-R⁵)_nR⁶-SH an Silane der allgemeinen Formel [H₂C-O-CH-R⁵]_aSiX_xR³_{4-a-x}, [CH₂=CH-R⁵]_aSiX_xR³_{4-a-x},

$[\text{OCN-R}^5]_a \text{SiX}_x \text{R}^3_{4-a-x}$, oder $[\text{SCN-R}^5]_a \text{SiX}_x \text{R}^3_{4-a-x}$ addiert, wobei die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

3. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 für Thiol-En-Polyadditionen.
4. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 zur Herstellung von organisch modifizierten Kieselsäurepolykondensaten oder von organisch modifizierten Kieselsäureheteropolykondensaten durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder von Feuchtigkeit, **dadurch gekennzeichnet**, daß 5 bis 100 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, der hydrolytisch kondensierbaren Verbindungen aus Silanen der allgemeinen Formel I ausgewählt werden,



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC1, JE 96/01217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07F7/08 C07F7/10 C07F7/12 C07F7/18 C08G77/58
C08G79/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07F C08G

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,40 11 044 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 10 October 1991 cited in the application see the whole document -----	1-4

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
E earlier document but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*&* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 15 October 1996	Date of mailing of the international search report 22. 11. 96
--	--

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Rinkel, L
--	-------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC, JE 96/01217

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4011044	10-10-91	EP-A- 0450624	09-10-91
		EP-A- 0451709	16-10-91
		US-A- 5532398	02-07-96
		US-A- 5399738	21-03-95
		US-A- 5233006	03-08-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1, DE 96/01217

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	C07F7/08 C08G79/00	C07F7/10 C07F7/12 C07F7/18 C08G77/58
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 6 C07F C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,40 11 044 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 10.Oktober 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1-4
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
15. Oktober 1996		22. 11. 96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Rinkel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung: , die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT, DE 96/01217

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4011044	10-10-91	EP-A- 0450624	09-10-91
		EP-A- 0451709	16-10-91
		US-A- 5532398	02-07-96
		US-A- 5399738	21-03-95
		US-A- 5233006	03-08-93
