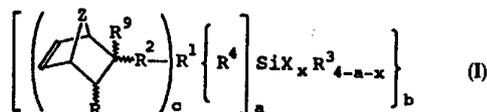



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07F 7/18, C08G 77/58, 79/00, 77/20	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/02272 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Januar 1997 (23.01.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/01216 (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 Großrinderfeld (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.</i>	

(54) Title: HYDROLYZABLE AND POLYMERIZABLE OR ADDITION-POLYMERIZABLE SILANES

(54) Bezeichnung: HYDROLYSIERBARE UND POLYMERISIERBARE BZW. POLYADDIERBARE SILANE



(57) Abstract

The invention concerns hydrolyzable and polymerizable or addition-polymerizable silanes, a process for their preparation and their use for producing silicic acid (hetero)polycondensates or polymers. The silanes according to the invention have the general formula (I) in which the groups and indices are identical or different and have the following meanings: R = hydrogen, R²-R¹-R⁴-SiX_xR^{3-3-x}, carboxyl, alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl; R¹ = alkylene, arylene, arylene alkylene or arylene alkylene; R² = alkylene, arylene, arylene alkylene or arylene alkylene; R³ = alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl; R⁴ = -(CHR⁶-CHR⁶)_n-, in which n = 0 or 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- or -CO-NR⁶-R⁵-; R⁵ = alkylene, arylene, arylene alkylene or arylene alkylene; R⁶ = hydrogen, alkyl or aryl with 1 to 10 carbon atoms; R⁹ = hydrogen, alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl; X = hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy, alkylcarbonyl, alkoxy carbonyl or NR''₂, in which R'' = hydrogen, alkyl or aryl; Y = -O-, -S- or -NR⁶-; Z = -O- or -(CHR⁶)_m-, in which m = 1 or 2; a = 1, 2 or 3, with b = 1 when a = 2 or 3; b = 1, 2 or 3, with a = 1 when b = 2 or 3; c = 1 to 6; x = 1, 2 or 3; and a+x = 2, 3 or 4.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft hydrolysierbare und polymerisierbare bzw. polyaddierbare Silane, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung von Kieselsäure(hetero)polykondensaten bzw. von Polymerisaten. Die erfindungsgemäßen Silane haben die allgemeine Formel (I), in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben: R = Wasserstoff, R²-R¹-R⁴-SiX_xR³_{3-x}, Carboxyl-, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl; R¹ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen; R² = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen; R³ = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl; 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; R⁶ = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen; R⁹ = Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl; X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR¹⁰, mit R¹⁰ = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; Y = -O-, -S- oder -NR⁶-; Z = -O- oder -(CHR⁶)_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.

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		

5 **Hydrolysierbare und polymerisierbare bzw. polyaddierbare Silane**

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

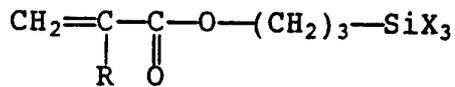
Hydrolysierbare, organisch modifizierte Silane finden eine breite Anwendung bei der Herstellung kratzfester Beschichtungen für die unterschiedlichsten Substrate, für die Herstellung von Füllstoffen, von Klebe- und Dichtungsmassen oder von Formkörpern. Dabei werden diese Silane entweder alleine, in Mischungen 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 kratzfesten 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.

- 2 -

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.

- 5 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
10 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
15 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
20 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
25 sind.

- Aus der EP 0388028 A2 und der EP 0439650 A1 sind zwar hydrolysierbare und polymerisierbare Silane bekannt, die über eine Norbornen-Gruppe im Molekül verfügen, aber es besteht immer noch Bedarf an einer Verbesserungen, auch im Hinblick auf eine Funktionalisierung des Moleküls.
30

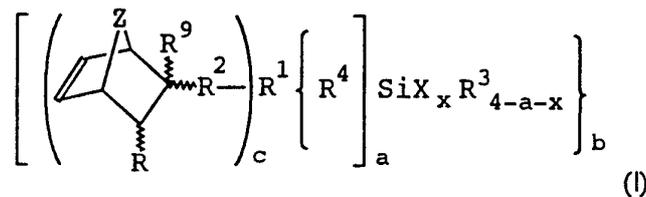
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, neue, organisch modifizierte Silane bereit zu stellen, die hydrolysier- und polymerisierbar bzw. polyaddierbar sind, die alleine, in Mischungen oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren, polyaddierbaren oder polymerisierbaren Komponenten zu
35

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

5 Netzwerk eingebaut werden können. Ferner sollen diese Silane schnell und einfach, d.h. ohne aufwendigen Syntheseprozess herzustellen sein. Desweiteren soll der Abstand zwischen Silicium und reaktiver Doppelbindung beliebig einstellbar sein. Außerdem sollen die Silane eine variable Anzahl von C=C-Doppelbindungen aufweisen und es sollen zusätzliche Funktionalitäten in das Molekül einfügbar sein.

10

Gelöst wird diese Aufgabe durch hydrolysierbare und polymerisierbare bzw. polyaddierbare Silane der allgemeinen Formel I,



15

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

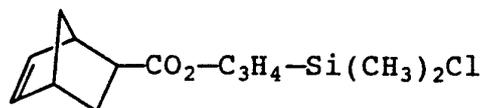
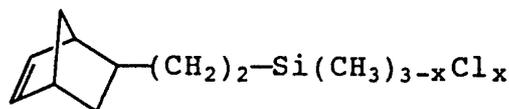
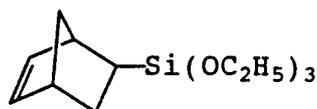
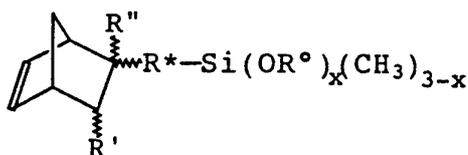
- R = Wasserstoff, R²-R¹-R⁴-SiX_xR³_{3-x}, Carboxyl-, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder
- 20 Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefelatome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;
- R¹ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefelatome, Ester-,
- 25 Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;
- R² = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefelatome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;
- R³ = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-
- 30 atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefelatome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten 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-,

- 4 -

-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 Sauerstoff- oder Schwefelatome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;
- 5 R⁶ = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen
- R⁹ = Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefelatome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;
- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR¹⁰₂,
 10 mit R¹⁰ = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;
- Y = -O-, -S- oder -NR⁶-;
- Z = -O- oder -(CHR⁶)_m-, mit m = 1 oder 2;
- a = 1, 2 oder 3, mit b = 1 für a = 2 oder 3;
- 15 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.

- 20 Die folgenden Silane gehören bereits zum Stand der Technik und werden vom Schutzbegehren ausgeschlossen.



Die Reste und Indices haben folgende Bedeutung:

- 25 R' = Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;
- R'' = Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;
- R* = organischer Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen;
- R^o = Alkyl oder Acyl mit 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen;
- x = 1, 2 oder 3.

30

Die Silane der Formel I sind über die C=C-Doppelbindungen der Norbornen-, Oxabicyclohepten- bzw. Bicyclooctenreste polyaddierbar, z.B. an Thiole, und ringöffnend polymerisierbar, und sie sind 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.

Die Alkylreste der allgemeinen Formel I sind z.B. geradkettige, verzweigte, cyclische oder bicyclische Reste mit 1 bis 20, 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 der allgemeinen Formel I sind z.B. geradkettige, verzweigte, cyclische oder bicyclische Reste mit 2 bis 20, 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 der allgemeinen Formel I sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxy-carbonyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkylen- und Alkylenarylenreste 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, Propionyl-oxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Toly.

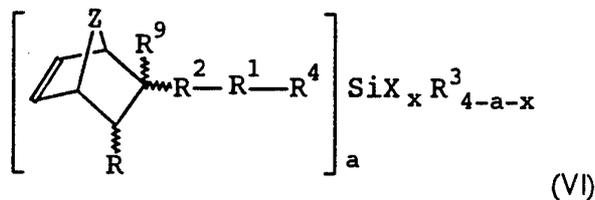
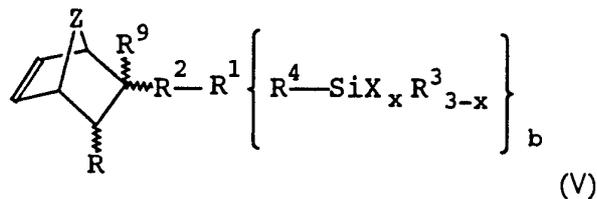
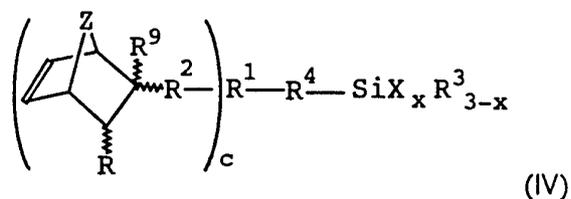
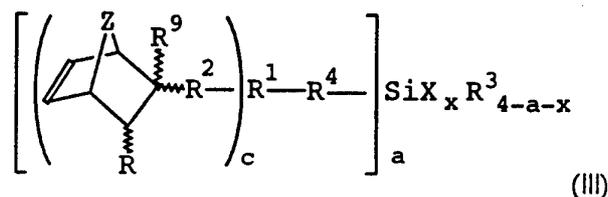
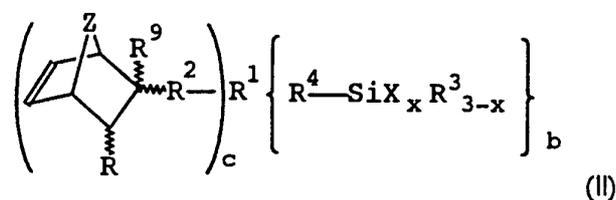
Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z.B. Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto,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

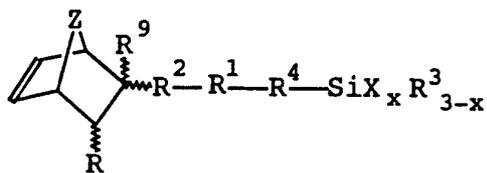
35

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

Für a, b, c oder x ≥ 2 können die Reste X und R jeweils die selbe oder eine unterschiedliche Bedeutung haben.

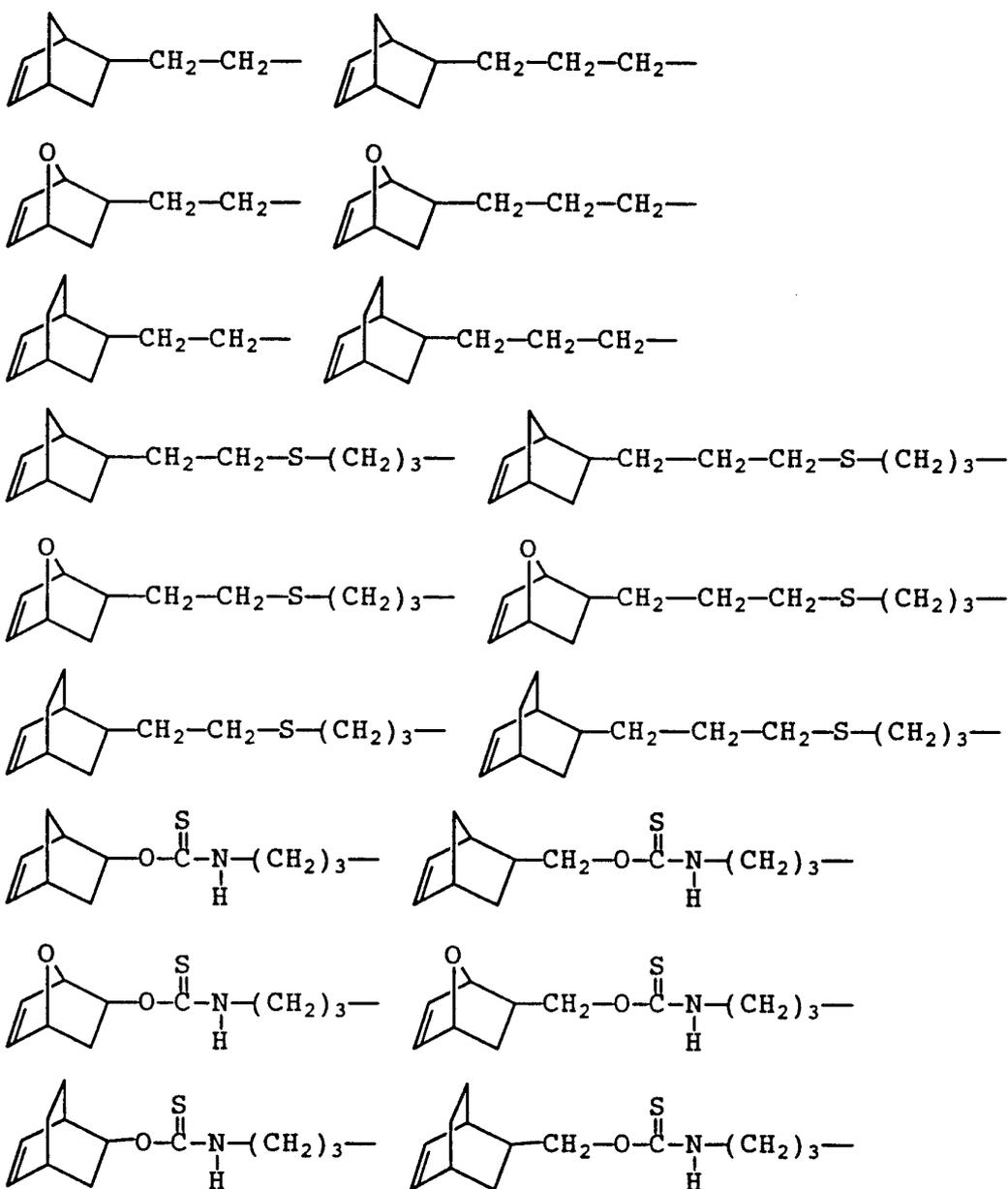
Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Silane haben die allgemeine Formeln II, III, IV, V, VI, oder VII, d.h. die Indices a und/oder b und/oder c der allgemeinen Formel I haben den Wert 1. Die übrigen Reste und Indices sind wie im Fall der Formel I definiert.



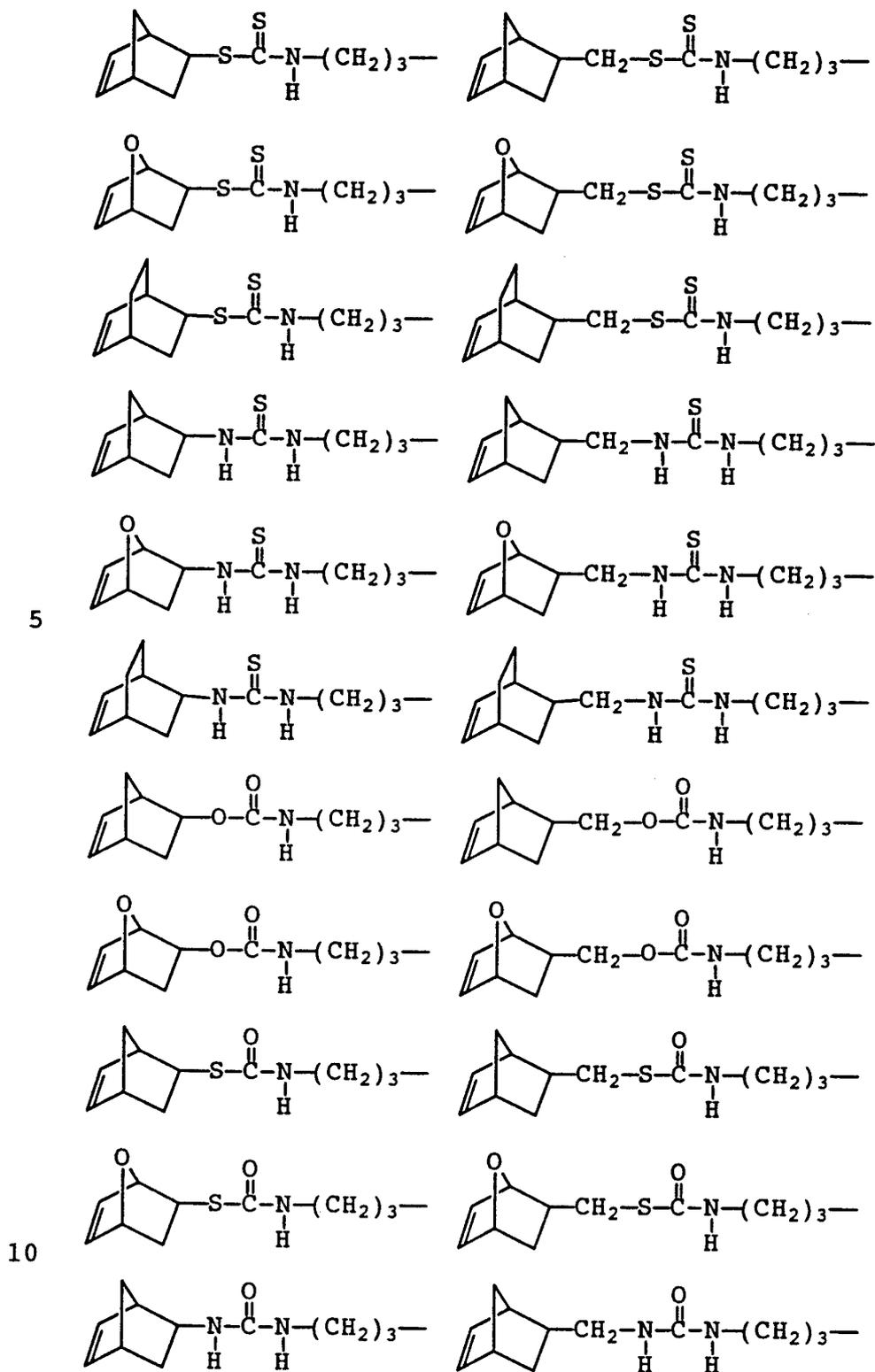


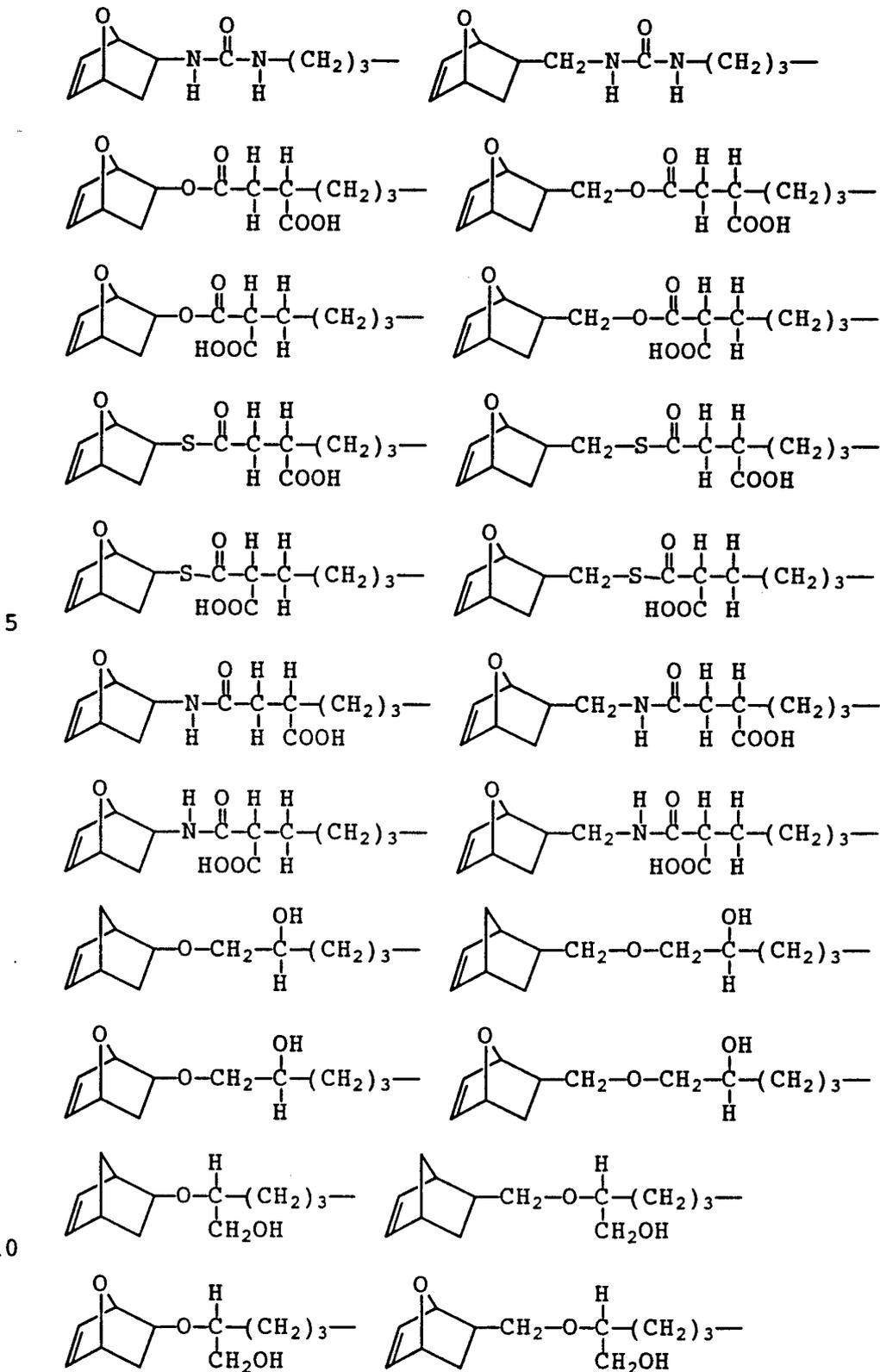
Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind im folgenden konkrete Beispiele für Reste mit dem Index a aufgezeigt, wobei diese Reste innerhalb eines Moleküls mehrmals vorhanden sein können.

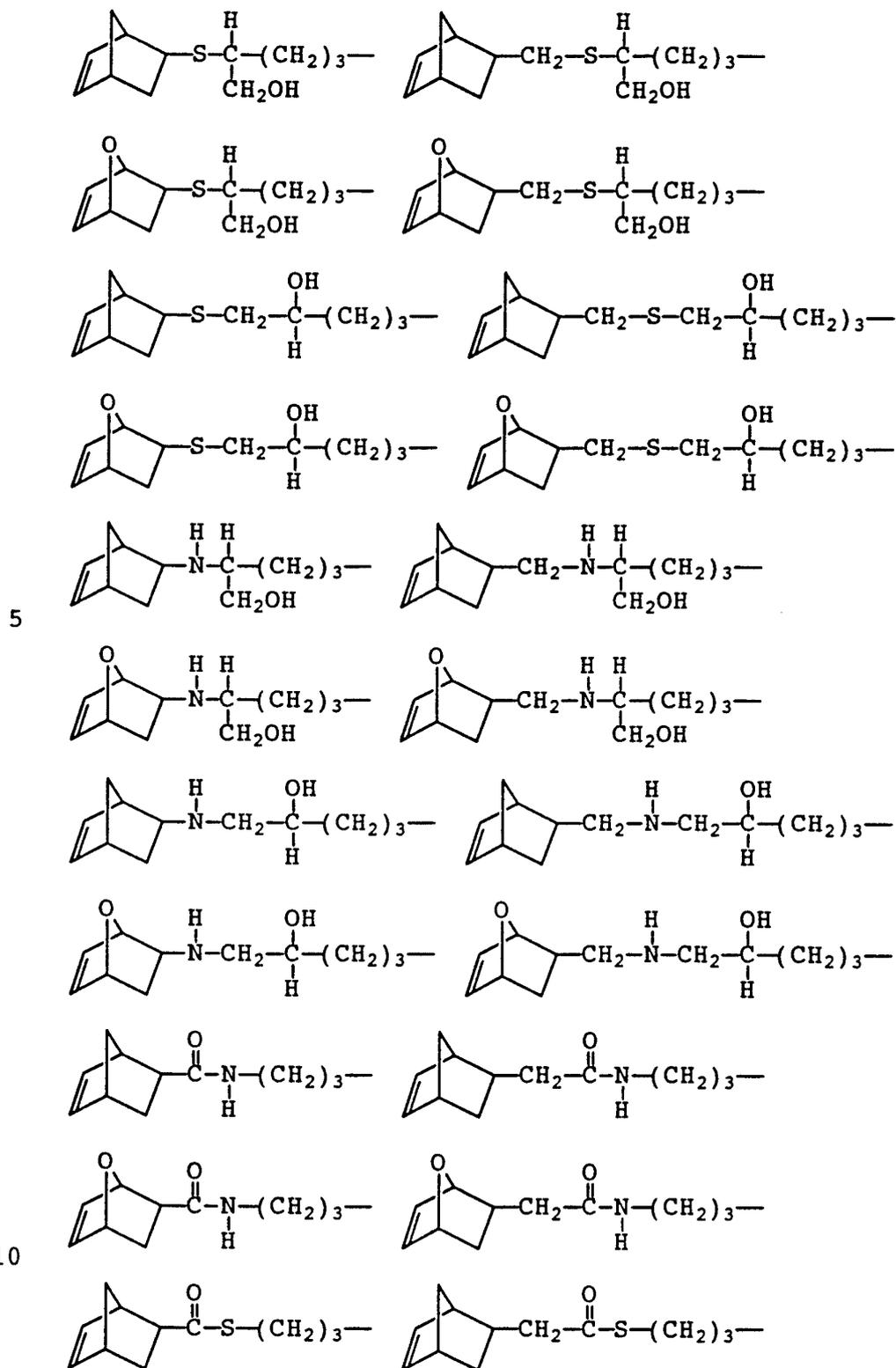
5

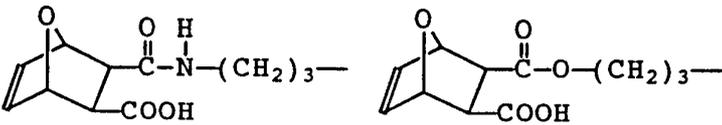
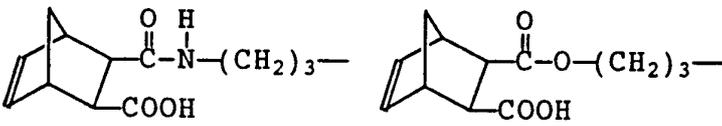
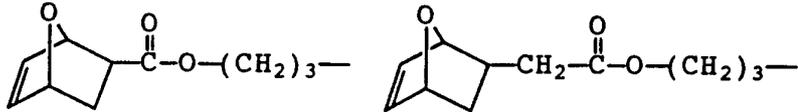
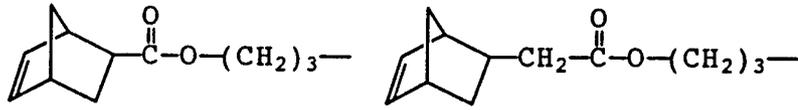
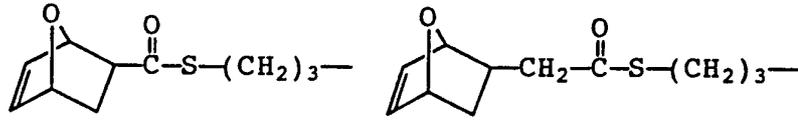


10

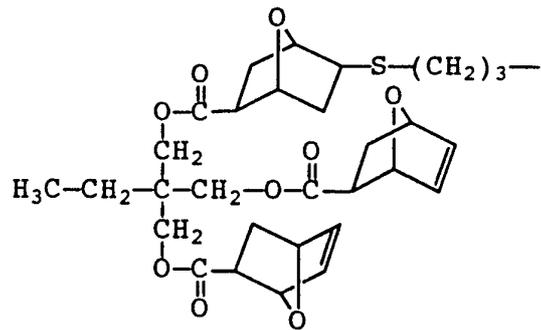
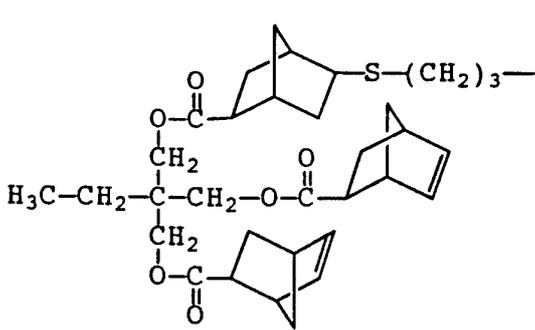
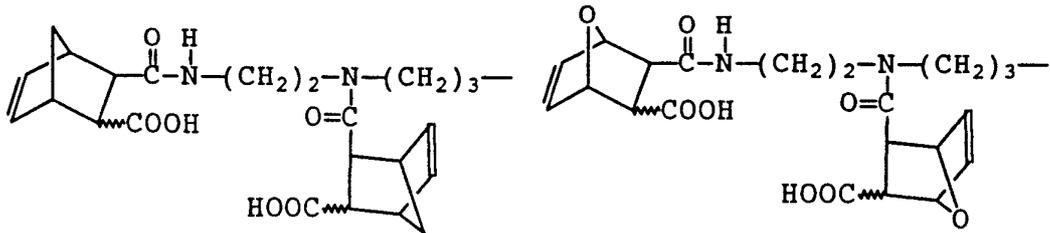


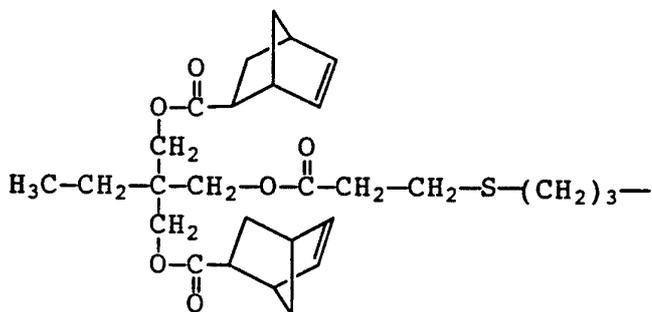
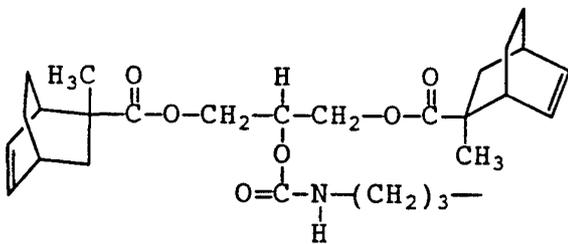
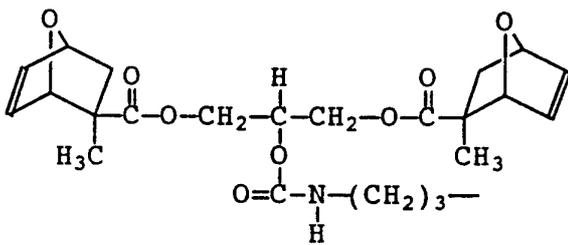
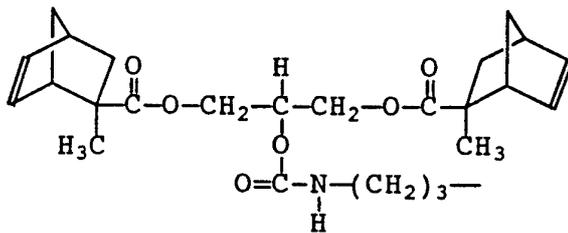
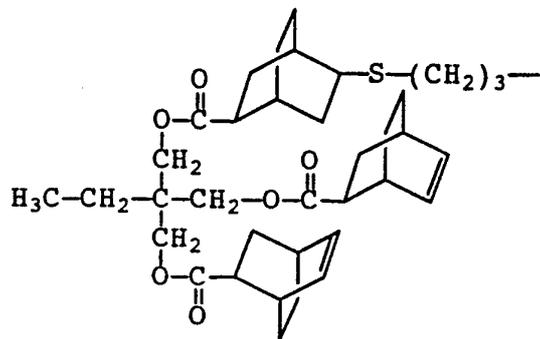


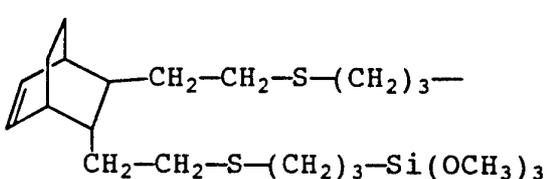
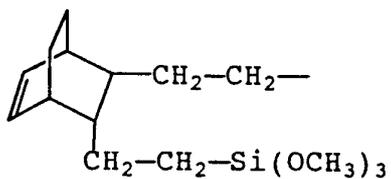
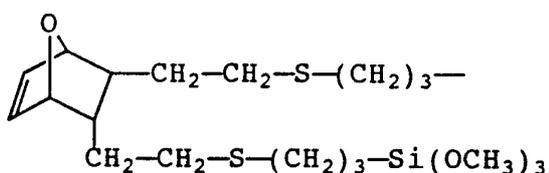
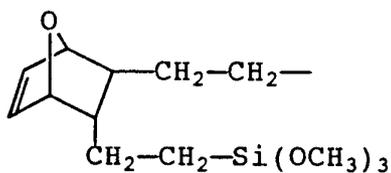
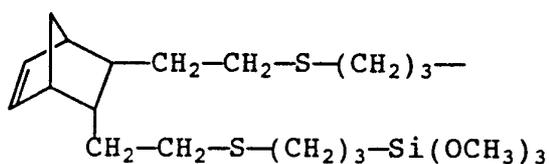
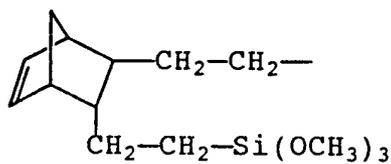
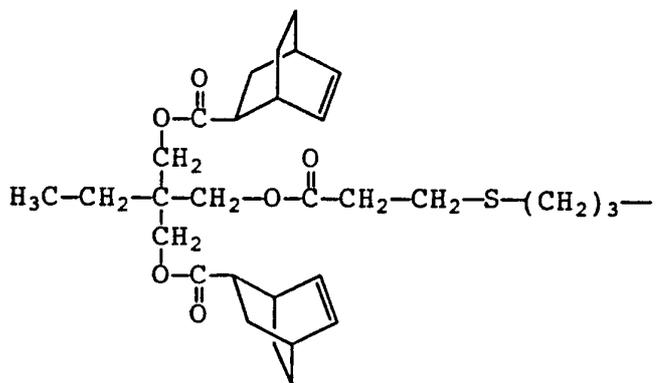
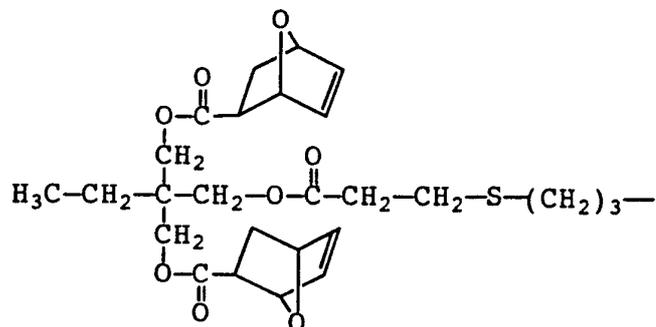




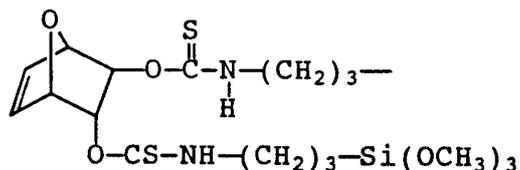
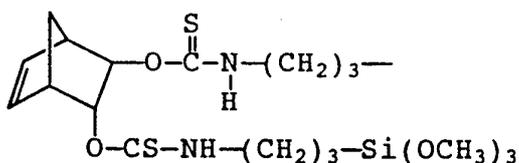
5

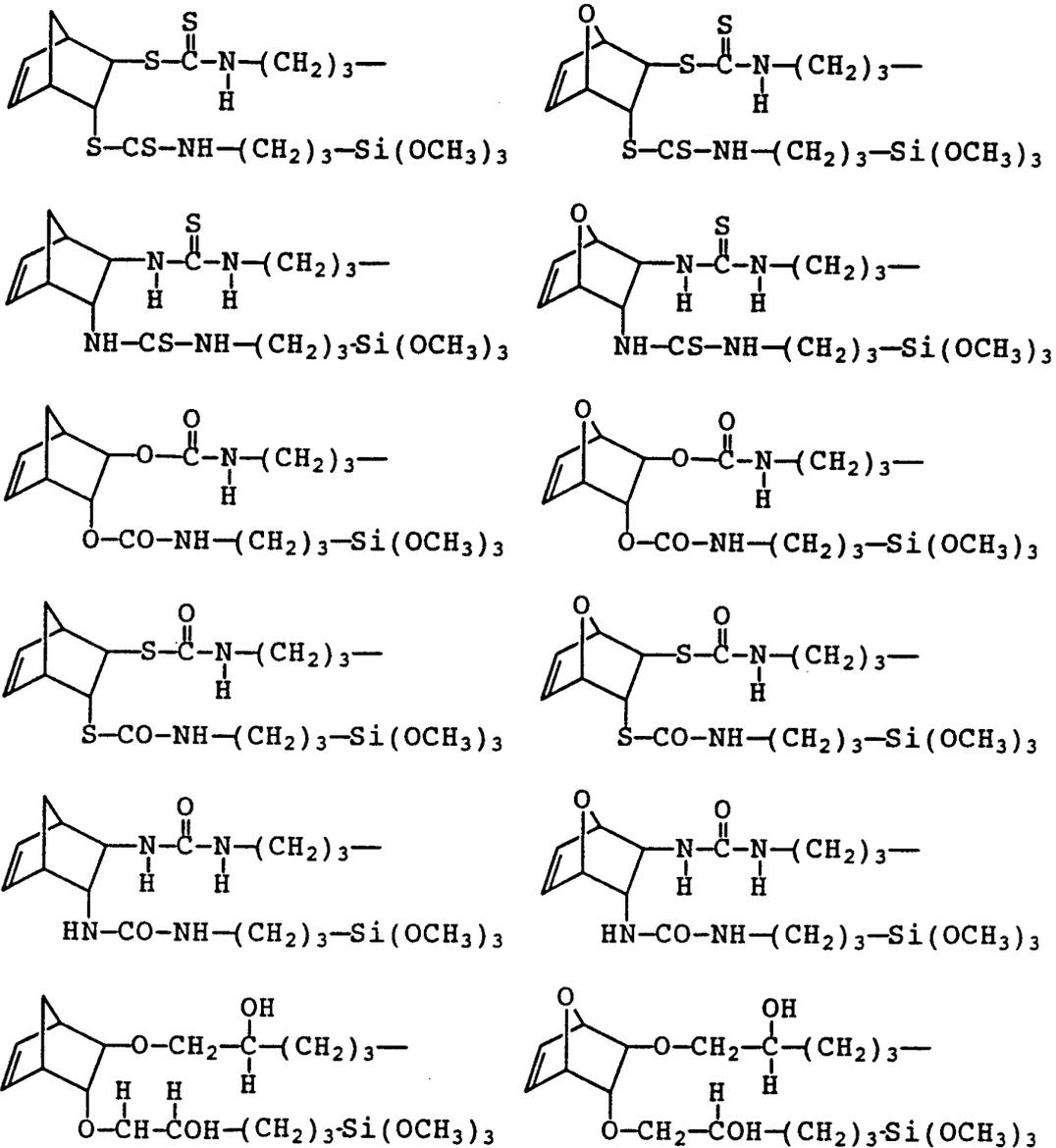






5





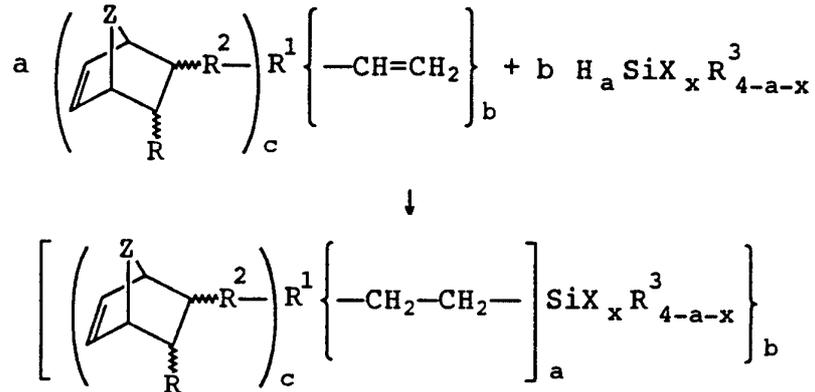
Die Herstellung der erfindungsgemäßen Silane ist über eine große Anzahl von Additions- und Kondensationsreaktionen möglich, die nach den für diese Reakti-
 10 onstypen üblichen Methoden durchgeführt werden.

In einer ersten Variante z.B. werden Norbornene, Oxabicycloheptene und Bicyc-
 looctene, die endständige, olefinische C=C-Doppelbindungen aufweisen, einer
 Hydrosilylierung, einer Thiol- oder einer Amin-Addition unterzogen. Die allgemei-
 15 nen Reaktionsschemata sehen wie folgt aus, wobei die Reste und Indices wie im
 Falle der allgemeinen Formel I definiert sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit

wurde in den allgemeinen Reaktionsschemata der Rest R^9 gleich Wasserstoff gesetzt. Diese Reaktionsschemata behalten jedoch für alle, bei der Erläuterung der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen des Restes R^9 ihre Gültigkeit. Zur Verdeutlichung sind einfache, konkrete Beispiele beigefügt.

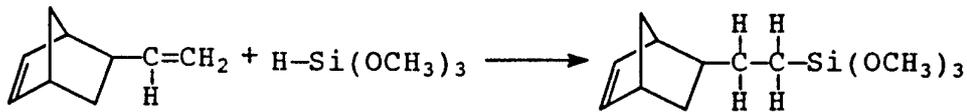
5

Hydrosilylierung :

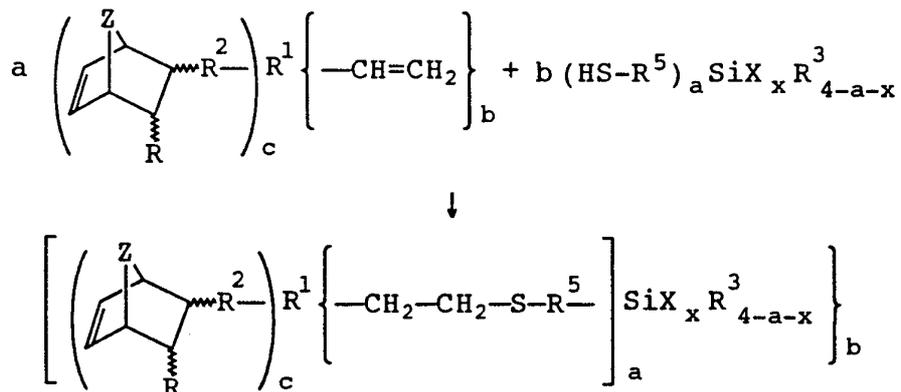


10

Konkretes Beispiel :

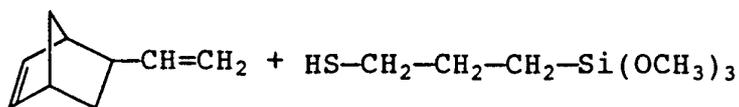


Thiol-Addition :



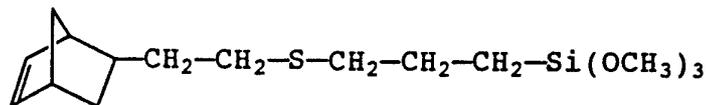
15

Konkretes Beispiel :

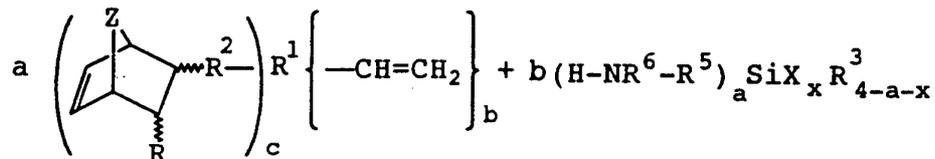


20

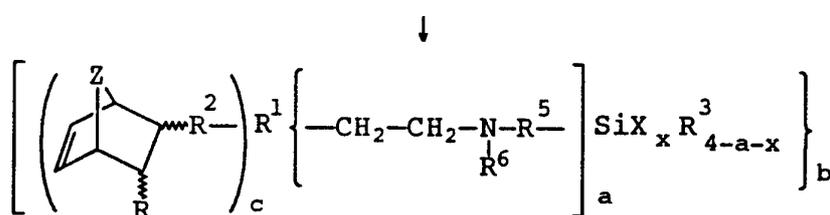
↓



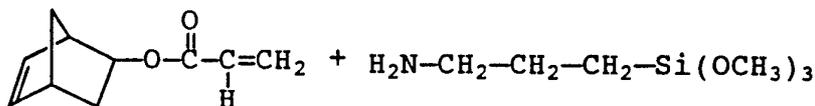
Amin-Addition :



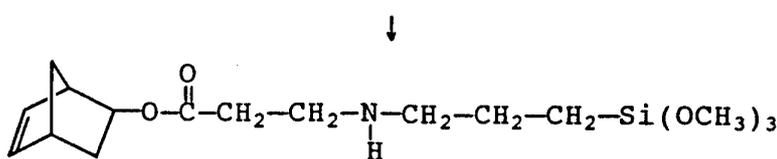
5



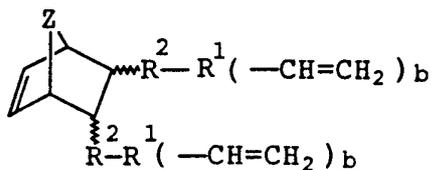
Konkretes Beispiel .



10



Die Reste R¹ können bis zu b endständige C=C-Doppelbindungen enthalten, so daß jeweils bis zu b Silaneinheiten an den Rest R¹ addierbar sind. Die eingesetzten
 15 Silane können bis zu a Wasserstoffatome, Thiol- oder Aminogruppen enthalten, so daß jeweils an ein Silan bis zu a bicyclische Reste addierbar sind. Ferner können die Reste R¹ jeweils bis zu c Norbornen-, Bicycloocten oder Oxabicyclohepteneinheiten enthalten. Ganz analog werden auch Norbornene bzw. Oxabicycloheptene der allgemeinen Formel XV umgesetzt.



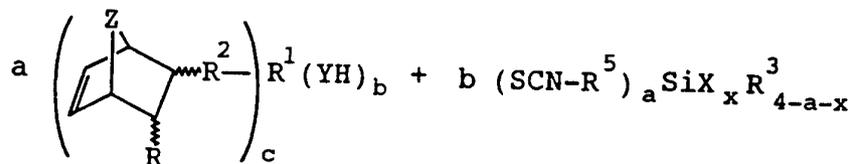
20

(XV)

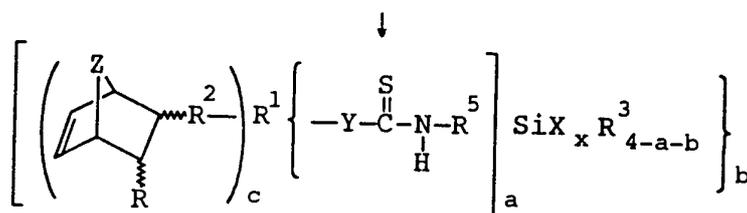
Ferner ist die Hydrosilylierung, die Thiol- oder die Aminaddition auch an den C=C-Doppelbindungen von Norbornenen, Oxa-bicycloheptenen und Bicyclooctenen möglich, falls R¹ über mindestens 2 bicyclische Reste verfügt.

- 5 In einer weiteren Verfahrensvariante werden bicyclische Verbindungen, die Hydroxyl-, Thiol- oder Aminogruppen enthalten, an Silane addiert, die Thioisocyanat-, Isocyanat-, Anhydrid- oder Epoxidfunktionen aufweisen. Die allgemeinen Reaktionsschemata sehen wie folgt aus, wobei die Reste und Indices wie im Falle der allgemeinen Formel I definiert sind. Für den Rest R⁹ gilt das eingangs gesagte. Zur
- 10 Veranschaulichung sind einfache, konkrete Beispiele angefügt.

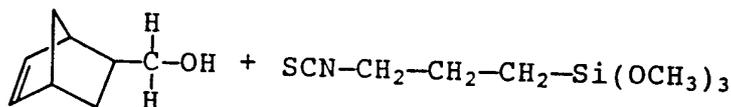
Thioisocyanat-Addition :



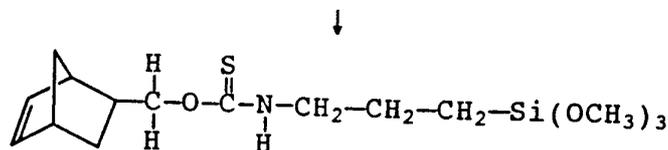
15



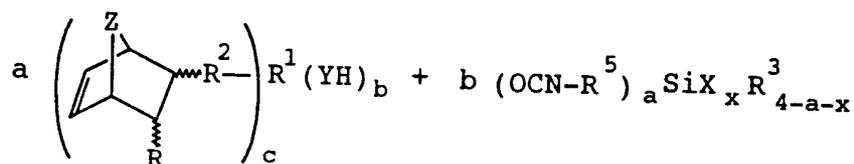
Konkretes Beispiel .



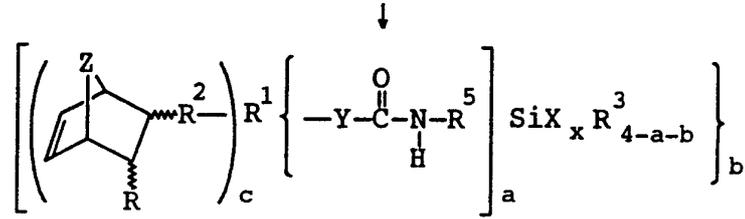
20



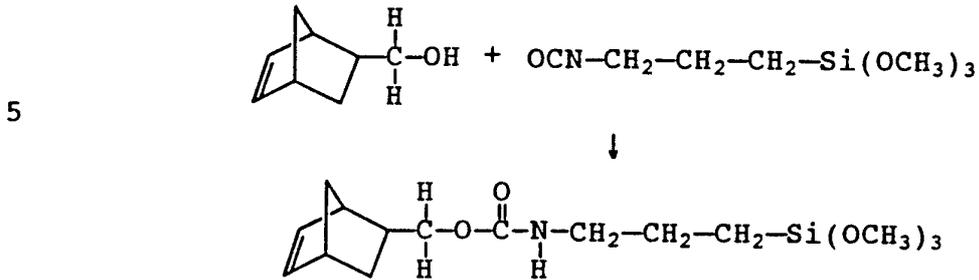
Isocyanat-Addition :



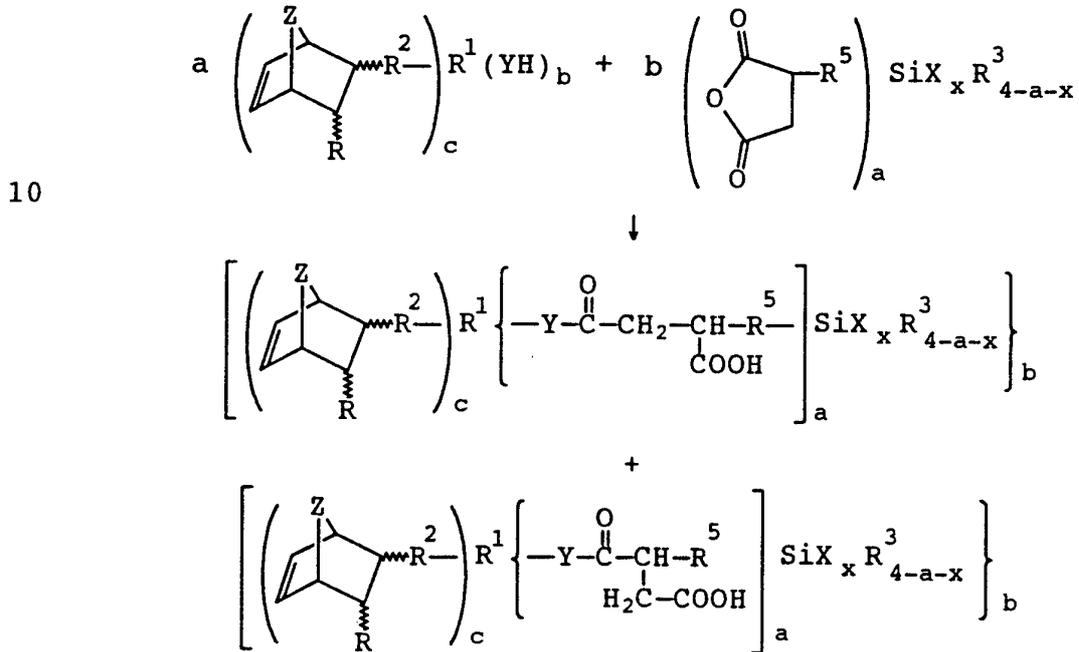
- 18 -



Konkretes Beispiel :

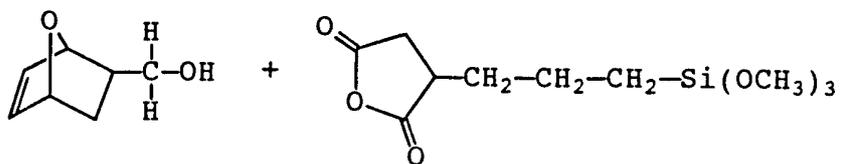


Anhydrid-Addition :

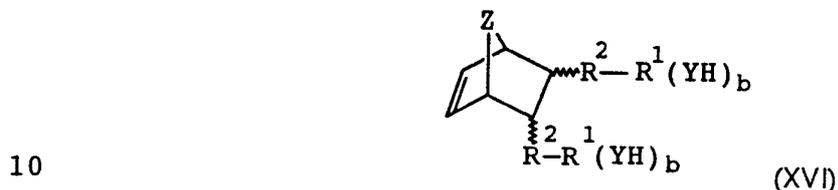


15

Konkretes Beispiel :



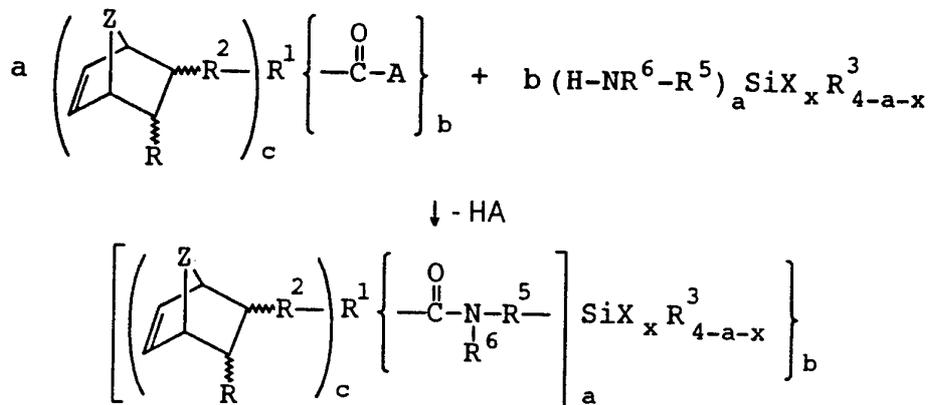
Die Reste R¹ der bicyclischen Komponenten können jeweils bis zu b Hydroxyl-, Thiol- oder Aminogruppen enthalten, so daß jeweils bis zu b Silaneinheiten an den Rest R¹ addierbar sind. Die eingesetzten Silane können jeweils bis zu a Thioisocyanat-, Isocyanat-, Anhydrid- oder Epoxidgruppen aufweisen, so daß an ein Silan bis zu a bicyclische Reste addierbar sind. Ferner kann der Rest R¹ bis zu c Norbornen-, Bicycloocten- oder Oxabicyclohepteneinheiten enthaltenen. Ganz analog werden auch Norbornene, Bicyclooctene bzw. Oxabicycloheptene der allgemeinen Formel XVI umgesetzt.



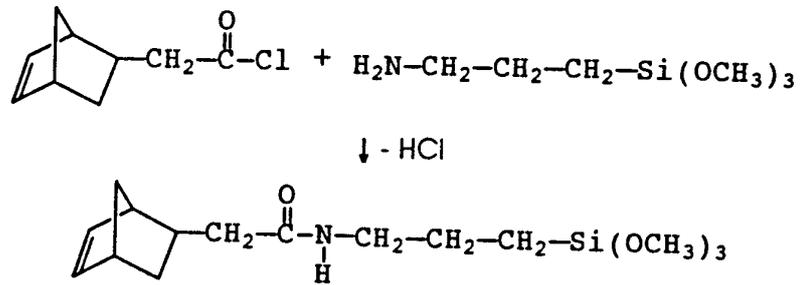
In weiteren Verfahrensvarianten werden bicyclische Carbonsäurederivate mit Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen-haltigen Silanen umgesetzt. Die allgemeinen Reaktionsschemata sind im folgenden dargestellt, wobei -A für -OH, -Cl, -H oder -OR steht, die übrigen Reste und Indices wie im Falle der allgemeinen Formel I definiert sind und R⁹ aus Gründen der Übersichtlichkeit Wasserstoff ist. Zur Veranschaulichung sind wiederum einfache, konkrete Beispiele angefügt.

Umsetzung mit Aminen:

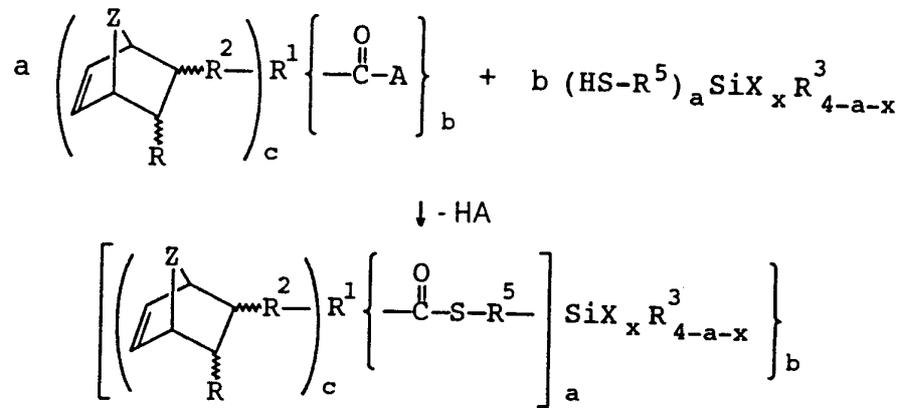
20



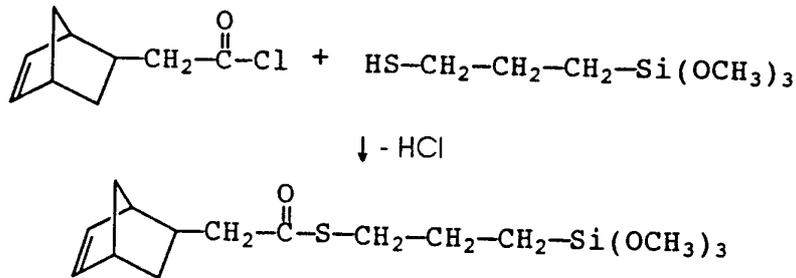
25 Konkretes Beispiel .



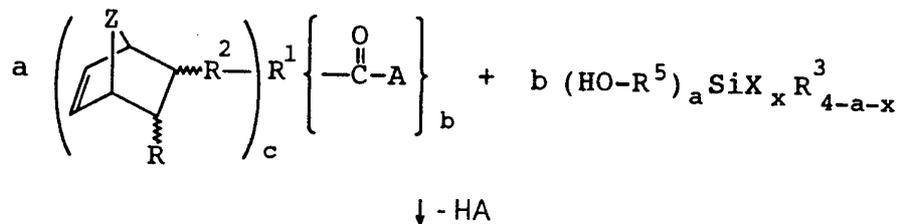
5 Umsetzung mit Thiolen :

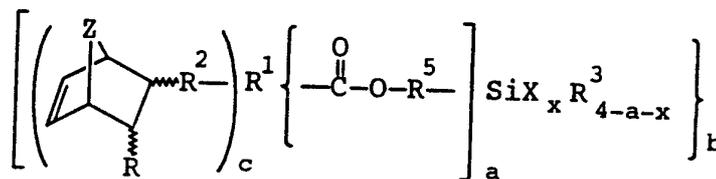


10 Konkretes Beispiel :

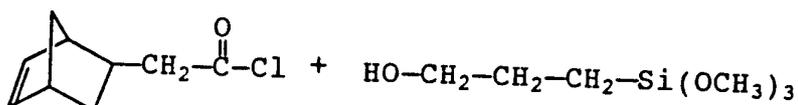


15 Umsetzung mit Alkoholen :



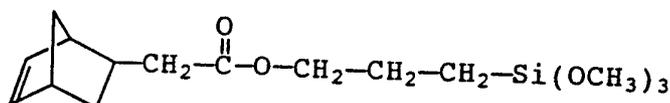


Konkretes Beispiel :

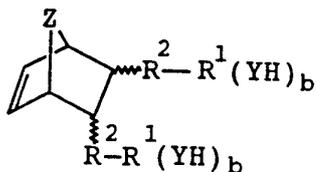


5

↓ - HCl



Die Rest R¹ der bicyclischen Komponenten können jeweils bis zu b Carbonsäure-
 10 derivate enthalten, so daß jeweils bis zu b Silaneinheiten an den Rest R¹ addierbar
 sind. Die eingesetzten Silane können jeweils bis zu a Amino-, Mercapto- oder Hy-
 droxylgruppen aufweisen, so daß an ein Silan bis zu a bicyclische Reste addierbar
 sind. Ferner kann der Rest R¹ bis zu c Norbornen-, Bicycloocten oder Oxabicyclo-
 hepteneinheiten enthalten. Ganz analog werden auch Norbornene, Bicyclooc-
 tene bzw. Oxabicycloheptene der allgemeinen Formel XVII umgesetzt.



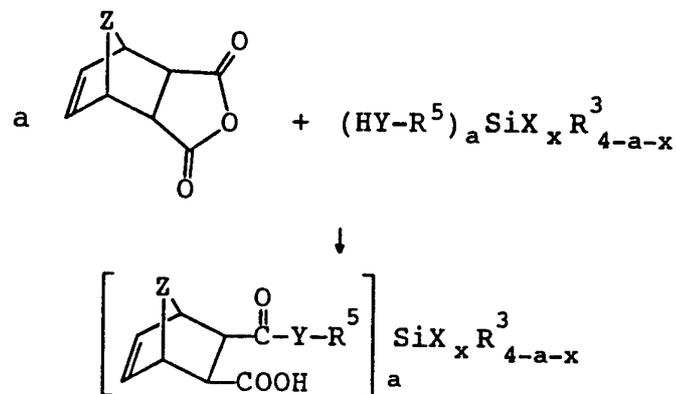
15

(XVII)

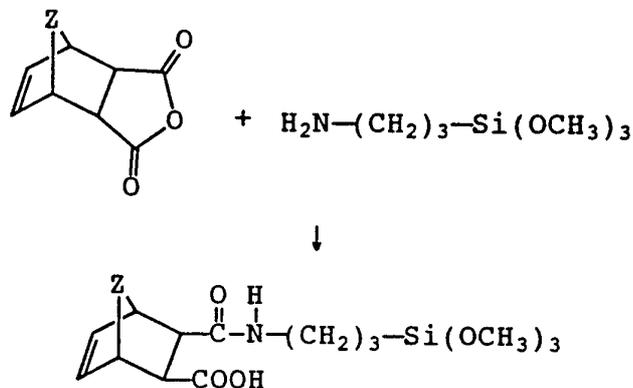
Weitere Synthesemöglichkeiten bestehen in der Addition von Silanen, die Amino-,
 20 Mercapto- oder Hydroxylgruppen aufweisen, an Norbornene, Bicyclooctene oder
 Oxabicycloheptene, die eine Anhydridfunktion enthalten. Das allgemeine Reak-
 tionsschema ist im Folgenden dargestellt. Die Reste und Indices sind wie im Falle
 der allgemeinen Formel I definiert und R⁹ ist gleich Wasserstoff gesetzt.

Anhydrid-Addition :

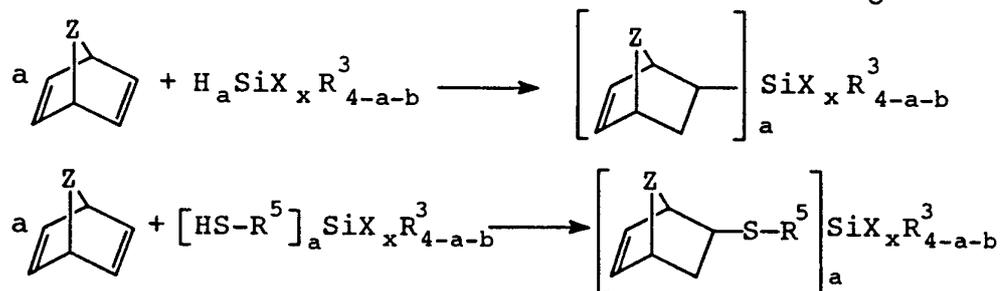
- 23 -



5 Konkretes Beispiel :

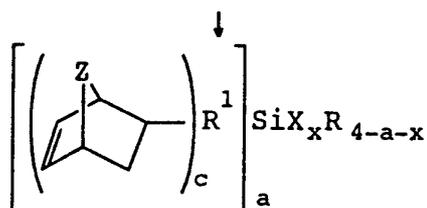
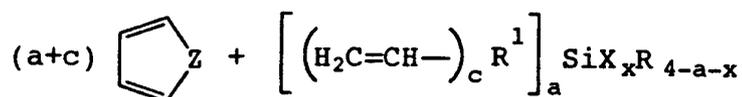
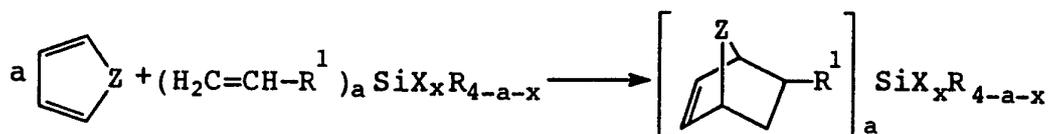


10 Folgende Additionen sind ebenfalls möglich, wobei die Reste und Indices wie in der allgemeinen Formel I definiert sind und der Index a bevorzugt > 1 ist:



15 Desweiteren kann der Bicyclus über eine Diels-Alder-Addition eines Furan-, Cyclopentadien- oder Cyclohexadienderivates an ein organisch modifiziertes Silan, dessen organische(r) Rest(e) eine oder mehrere C=C-Doppelbindungen aufweist, aufgebaut werden. Die allgemeinen Reaktionsschemata sehen wie folgt aus, wobei die Reste und Indices wie im Falle der allgemeinen Formel I definiert sind und

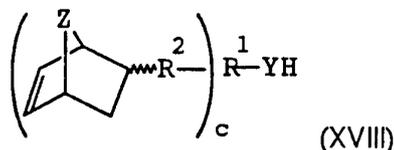
20 R^9 gleich Wasserstoff ist.



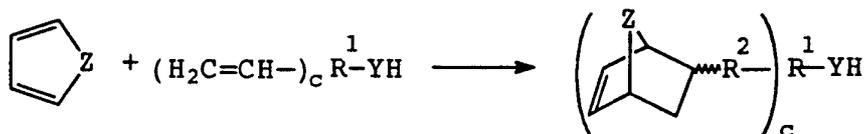
5

Enthält der Rest R1 mehr als eine endständige C=C-Doppelbindung, so sind mehr als eine Furan-, Cyclopentadien- oder Cyclohexadieneinheit addierbar.

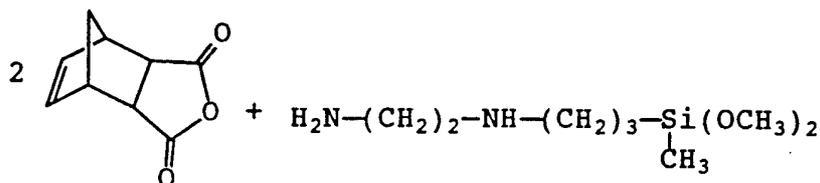
- 10 Die eingesetzten Silane sind käuflich erwerbbar oder nach Methoden herstellbar, wie sie z.B. in "Chemie und Technologie der Silicone" (W. Noll, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1968) beschrieben sind, in der DE 4011044 C2 oder in der deutschen Patentanmeldung P 4416857.8.
- 15 Die eingesetzten Norbornen-, Bicycloocten- oder Oxabicycloheptenderivate sind z.B. durch übliche Funktionalisierung von Norbornadien-, Bicyclooctadien- und Oxabicycloheptadienderivaten erhältlich oder durch Diels-Alder-Addition von Furan-, Cyclopentadien- bzw. Cyclohexadienderivaten an C=C-Doppelbindungen. Ausgangskomponenten der Formel XVIII z.B., in der die Reste und Indices wie
- 20 im Falle der allgemeinen Formel I definiert sind,



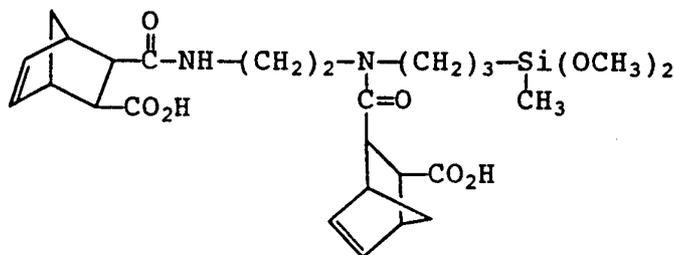
sind z.B. gemäß nachstehender Reaktionsfolge erhältlich.



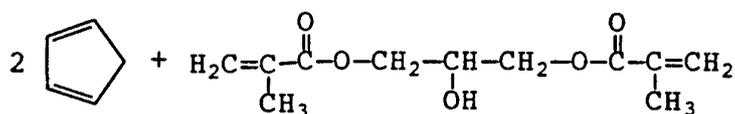
Der große Vorteil der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren besteht darin, daß auf diese Art und Weise organisch modifizierte Silane mit mehreren Norbornen-, Oxabicyclohepten- oder Bicyclohexenresten erhältlich sind. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit werden im folgenden konkrete Beispiele zur Herstellung erfindungsgemäßer Silane mit einem oder mehreren Bicyclen aufgezeigt.



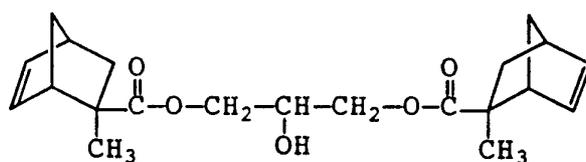
↓



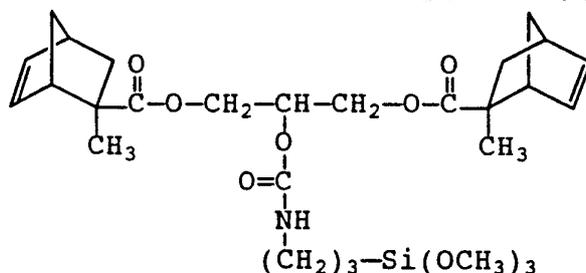
10



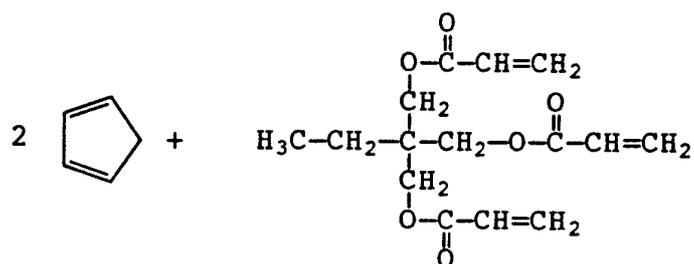
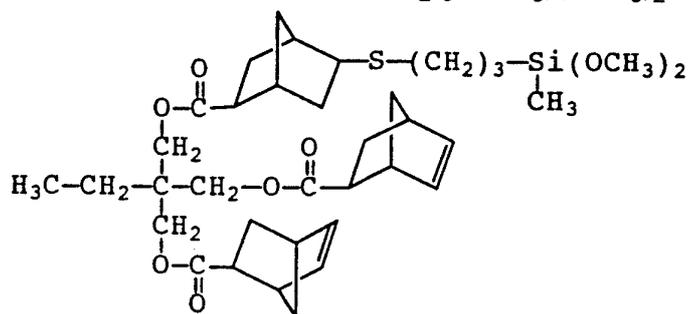
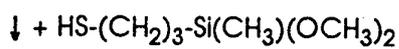
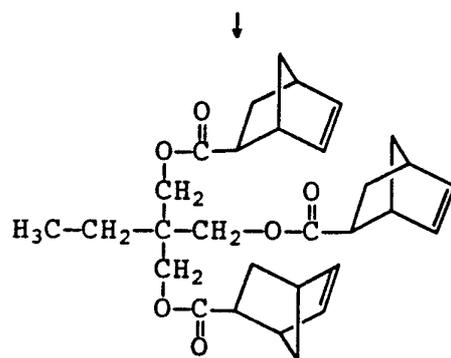
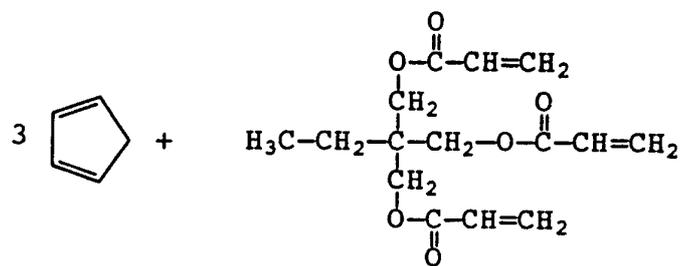
↓



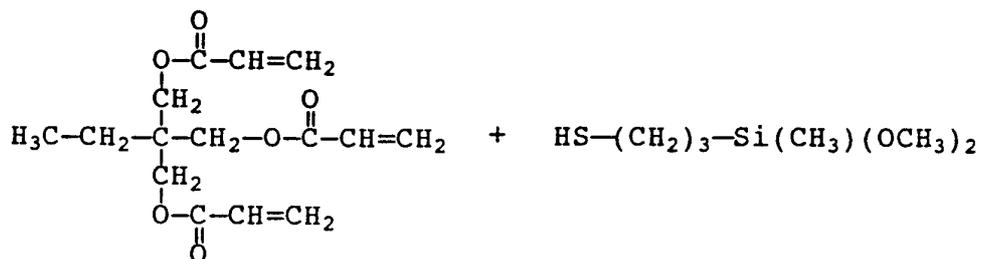
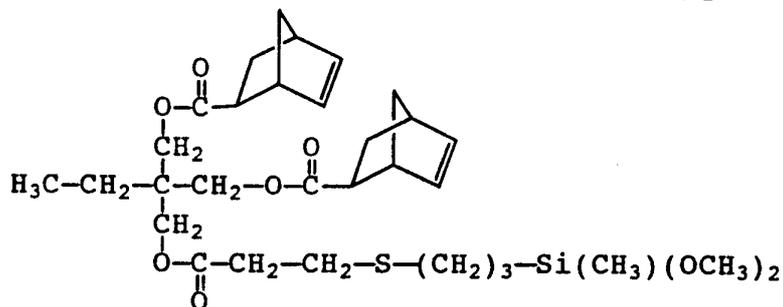
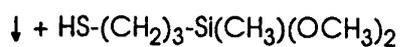
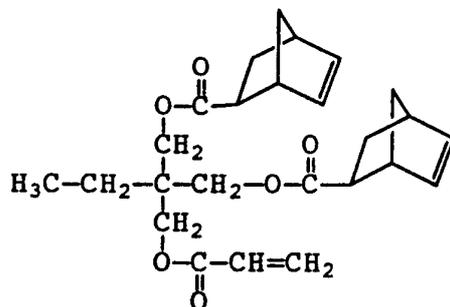
↓ + $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$



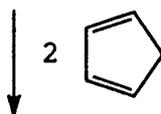
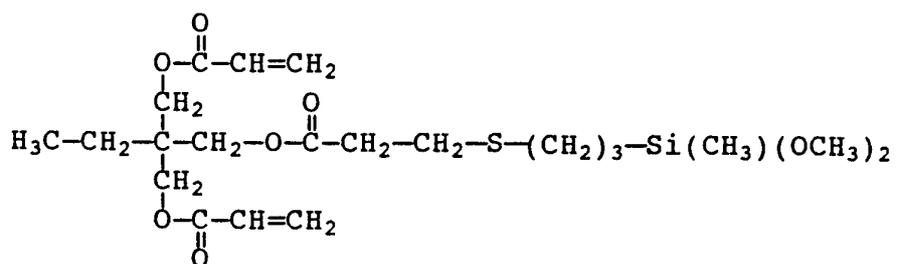
15

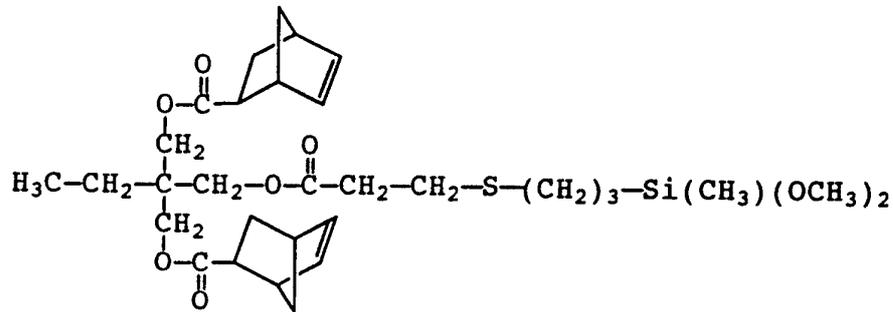


- 27 -



↓





- Die erfindungsgemäßen Silane sind stabile Verbindungen, und können entweder alleine oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren und/oder polymerisierbaren bzw. polyaddierbaren Komponenten zu organisch modifizierten Kieselsäurepolykondensaten oder zu organisch modifizierten Kieselsäureheteropolykondensaten verarbeitet werden, deren endgültige Härtung dann durch ringöffnende Polymerisation der C=C-Doppelbindungen der Bicyclen erfolgt oder durch Polyaddition z.B. an Thiole. Die erfindungsgemäßen Silane können aber auch alleine oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren und/oder polymerisierbaren bzw. polyaddierbaren Komponenten zu Polymerisaten bzw. zu Polyadditionsprodukten verarbeitet werden, die durch anschließende hydrolytische Kondensation verfestigt werden können.
- 15 Kieselsäure(hetero)polykondensate, die mit organischen Gruppen modifiziert sind, sowie Verfahren zu deren Herstellung (z.B. ausgehend von hydrolytisch kondensierbaren Organosilanen nach dem Sol-Gel-Prozeß) sind in großer Zahl bekannt. Derartige Kondensate finden, wie eingangs schon erwähnt, für die verschiedensten Zwecke Verwendung, z.B. als Formmassen, als Lacke für Überzüge, etc. Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Substanzklasse besteht aber auch ein ständiges Bedürfnis nach Modifizierung der bereits bekannten Kondensate, zum einen um dadurch neue Anwendungsgebiete zu erschließen und zum anderen, um deren Eigenschaften für bestimmte Verwendungszwecke noch weiter zu optimieren.
- 25 Die erfindungsgemäßen Silane sind im basischen oder sauren Milieu hydrolysierbar und kondensierbar, ohne daß dadurch eine Verknüpfung der C=C-Doppelbindungen erfolgt. Dadurch ist es möglich, die erfindungsgemäßen Silane durch hydrolytische Kondensation in ein anorganisch-organisches Netzwerk einzubauen.
- 30 Die erfindungsgemäßen Silane enthalten hydrolysierbare Gruppen X, z.B. Alkoxy-

- Gruppen, so daß damit ein anorganisches Netzwerk (Si-O-Si-Einheiten) aufgebaut werden kann, während die im Bicyclus enthaltene C=C-Doppelbindung unter Aufbau eines organischen Netzwerkes ringöffnend polymerisiert oder einer Polyaddition unterzogen werden kann. Dadurch ist es möglich, organisch modifizierte, hydrolysier- und kondensierbare Silane in Beschichtungs-, Füll-, Klebe-, Verguß- und Dichtungsmassen, in Formkörpern, Bulkmaterialien, Kompositen, Haftvermittlern, Binde- und Schleifmitteln, Fasern, Folien, Einbettmassen und (Contact)Linsen nach dem Stand der Technik durch die erfindungsgemäßen Silane zu ersetzen.
- 5
- 10 Zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes werden die erfindungsgemäßen Silane oder das Polymerisat bzw. 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, 15 3826715 und 3835968 beschrieben ist.

- Zum Aufbau des organischen Netzwerkes werden die erfindungsgemäßen Silane bzw. das Polykondensat der erfindungsgemäßen Silane, gegebenenfalls unter Zusatz anderer copolymerisierbarer Komponenten, polymerisiert oder einer Polyaddition unterzogen. Die Polymerisation kann z.B. thermisch, redoxinduziert, photochemisch oder komplex-koodinativ-induziert unter Einsatz von Methoden erfolgen, wie sie z.B. in den DE-A1 3143820, DE-A1 3826715 und DE-A1 3835968 beschrieben sind.
- 20

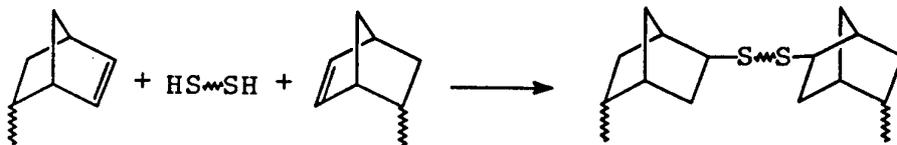
- 25 Als weitere polymerisierbare Komponenten können Verbindungen zugesetzt werden, die radikalisch und/oder ionisch polymerisierbar sind. Radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, sind z.B. solche mit C=C-Doppelbindungen, wie z.B. Acrylate oder Methacrylate, wobei die Polymerisation über die C=C-Doppelbindungen erfolgt. Ionisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, enthalten z.B. Ringsysteme, die kationisch ringöffnend polymerisierbar sind, wie z.B. Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide. Es können aber auch Verbindungen zugesetzt werden, die sowohl ionisch als auch radikalisch polymerisierbar sind, wie z.B. Methacryloyl-Spiroorthoester. Diese sind radikalisch über die C=C-Doppelbindung und kationisch unter Ringöffnung polymerisierbar. Die Herstellung dieser Systeme ist z.B. im Journal f. prakt. Chemie, Band 330, Heft2, 1988, S. 316-
- 30
- 35

318, beschrieben. Desweiteren können die erfindungsgemäßen Silane in Systemen eingesetzt werden, wie sie z.B. in der DE 4405261 beschrieben sind.

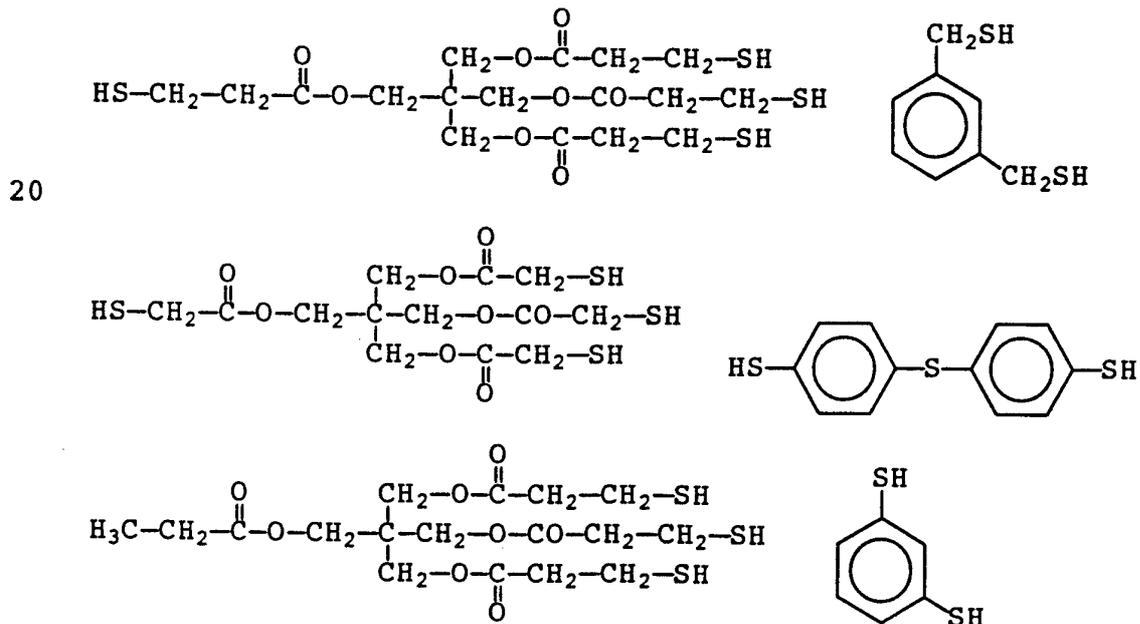
5 Ferner ist es möglich, andere bekannte, silan-gebundene cyclische Systeme zuzusetzen, die mit einpolymerisiert werden können. Solche Systeme enthalten z.B. Epoxidreste.

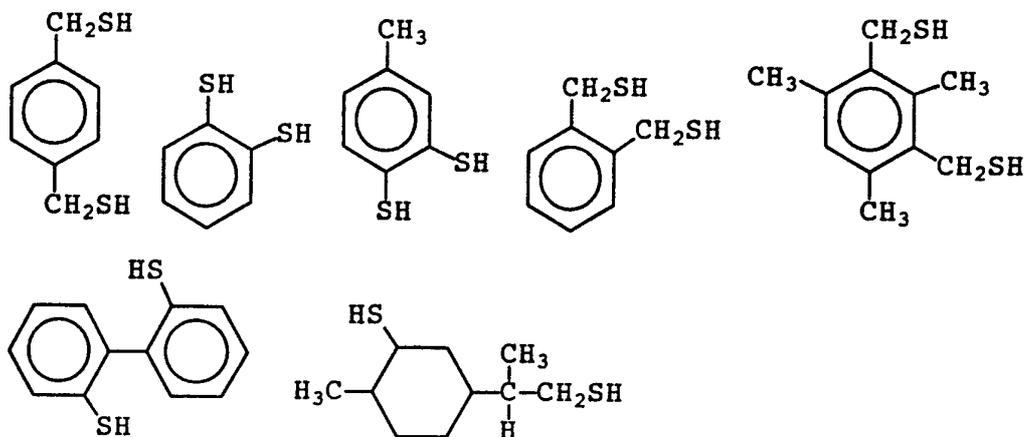
Die erfindungsgemäßen Silane können auch durch Polyaddition (z.B. Thiol-Addition) in makromolekulare Massen übergeführt werden. Ebenso ist es möglich, die
 10 Polyaddition im Anschluß an die hydrolytische Kondensation der erfindungsgemäßen Silane durchzuführen. Enthält z.B. das zu addierende Thiol mindestens zwei Mercaptogruppen, so ist der Aufbau eines mehrdimensionalen, organischen Netzwerkes möglich. Werden zur Polyaddition z.B. hydrolysierbare Thiosilane herangezogen, so wird bereits dann ein mehrdimensionales Netzwerk aufgebaut,
 15 wenn im Thiosilan nur eine Mercaptogruppe vorhanden ist.

Das allgemeine Reaktionsschema sieht wie folgt aus :



Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Beispiele für geeignete Mehrfachthiole :





$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{SH})-\text{CH}_2\text{SH}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{SH})-\text{CH}(\text{SH})-\text{CH}_3$, $\text{HSCH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SH}$ und $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$ mit $n = 2$ bis 9 .

5

Werden als Thiole hydrolysierbare Silane eingesetzt, die Mercaptogruppen aufweisen, so bietet dies den Vorteil, daß derartige Silane über die Thiol-En-Addition in das organische Netzwerk und über die hydrolytische Kondensation in das anorganische Netzwerk eingebaut werden können. Dadurch wird es möglich, die

10

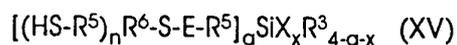
Vernetzungsdichte der Polykondensate bzw. der Polyaddukte variabel zu gestalten und den Erfordernissen des jeweiligen Anwendungsfalles anzupassen. Derartige Silane sind nach üblichen Methoden erhältlich. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Beispiele: $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,

$\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ und $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

15

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Silane, die mindestens zwei Thiolgruppen aufweisen und die der allgemeinen Formel XV entsprechen, ganz besonders gut zur Vernetzung der erfindungsgemäßen Silane oder der Polykondensate aus diesen Silanen geeignet sind.

20



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

25

E = $-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{CS}-\text{NH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$

R^3 = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 C-Atomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-,

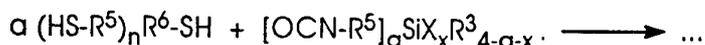
Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;

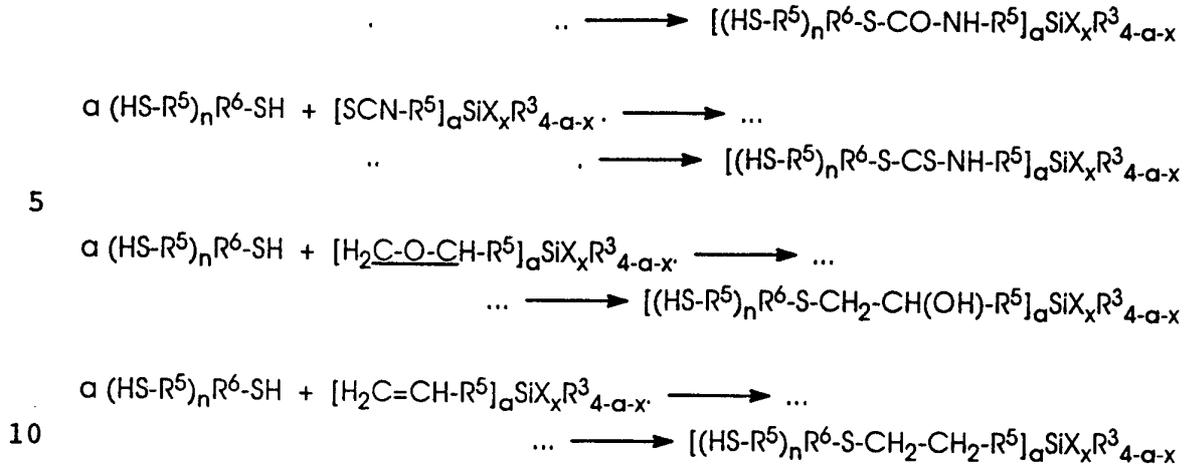
- 5 R^5 = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 C-Atomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;
- 10 R^6 = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 C-Atomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;
- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl 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;

- 15 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 XV sind über die Reste X hydrolytisch kondensierbar und über die Thiol-gruppen (poly)addierbar. Über die hydrolytische Kondensation sind sie in ein anorganisches Netzwerk und über die Polyaddition in ein organisches Netzwerk
- 20 einbaubar. Die Silane der allgemeinen Formel XV 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 XV sind aber auch durch Poly-
- 25 addition, z.B. durch eine Thiol-En-Addition, zu Polyaddukten verarbeitbar, die dann anschließend durch hydrolytische Kondensation weiter verfestigt werden können.

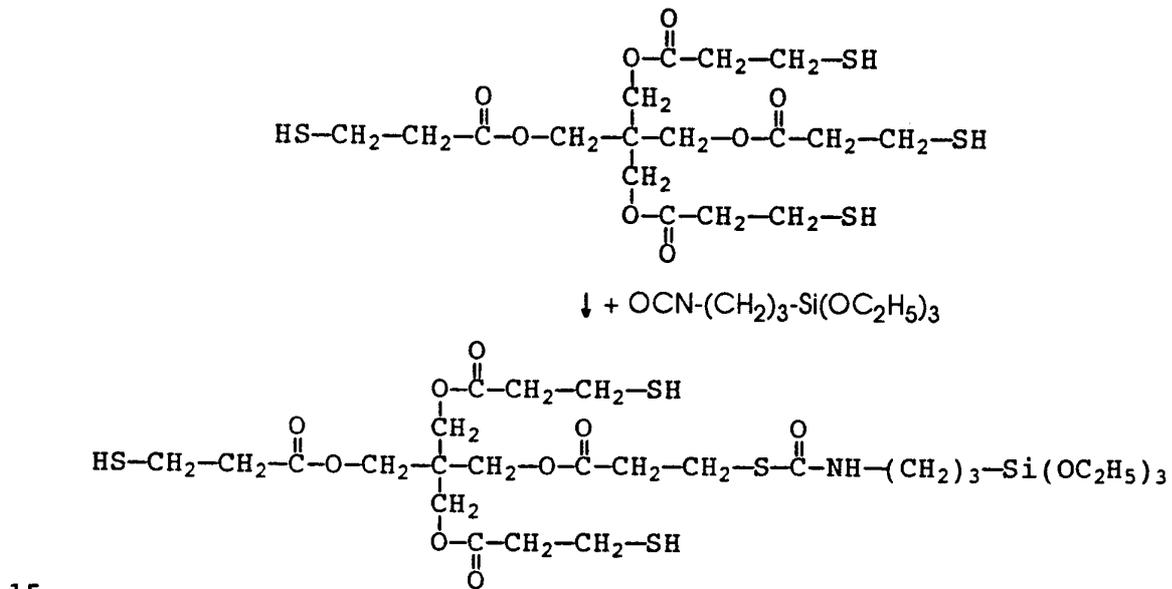
- Die Silane der allgemeinen Formel XV sind gemäß folgenden allgemeinen Reak-
- 30 tionsschemata erhältlich. Dabei werden Oligothiolen an Silane addiert, deren organische(r) Rest(e) Isocyanat-, Thioisocyanat- oder Epoxidgruppen oder C=C-Doppelbindungen aufweisen. Derartige Silane sind käuflich erwerbbar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

35





Ohne Einschränkung der Allgemeinheit ist hierfür ein konkretes Beispiel :



Die erfindungsgemäßen Silane stellen hoch reaktive Systeme dar, die zu Poly(hetero)kondensaten führen, die z.B. bei UV-Bestrahlung zu mechanisch stabilen Überzügen oder Form- bzw. Füllkörpern führen. Die erfindungsgemäßen Silane sind über einfache Additions- und Kondensationsreaktionen herstellbar und sie können durch geeignete Auswahl der Ausgangsverbindungen eine variierbare Anzahl reaktiver Gruppen unterschiedlicher Funktionalität aufweisen.

Bei Anwesenheit von zwei oder mehr bicyclischen Resten und/oder bei Einsatz von Mehrfachthiolen ist die Ausbildung eines dreidimensionalen, organischen Netzwerkes möglich. Über den Abstand zwischen dem Si-Atom und dem bicycli-

schen 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.

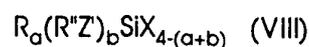
Durch die Ausbildung eines anorganischen Netzwerkes können ebenfalls je nach Art und Anzahl der hydrolysierbaren Gruppen (z.B. Alkoxygruppen) silicon- oder glasartige Eigenschaften der Poly(hetero)kondensate eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Silane besitzen relativ hohe Molekulargewichte und dementsprechend eine verminderte Flüchtigkeit, so daß die toxische Gefährdung während der Verarbeitung und Applikation geringer ist. Bei der anorganischen und/oder organischen Vernetzung bilden sich Polysiloxane mit nochmals erniedrigter Flüchtigkeit.

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, Polymerisate 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.
- 15 Neben den erfindungsgemäßen Silanen der Formel (I) können noch weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums, des Bors, des Aluminiums, des Phosphors, des Zinns, des Bleis, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden oder Actiniden eingesetzt werden. Diese Verbindungen können entweder als solche oder bereits in vorkondensierter Form zur Herstellung der Polykondensate herangezogen werden. Bevorzugt ist es, wenn mindestens 10 Mol-%, insbesondere mindestens 80 Mol-% und speziell mindestens 90 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, der zu Herstellung der Kieselsäure(hetero)polykondensate herangezogenen Ausgangsmaterialien Siliciumverbindungen sind.
- 25 Ebenso ist es bevorzugt, wenn den Kieselsäure(hetero)polykondensaten mindestens 5 Mol-%, z.B. 25 bis 100 Mol-%, insbesondere 50 bis 100 Mol-% und speziell 75 bis 100 Mol-%, jeweils auf der Basis monomerer Verbindungen, an einem oder mehreren der erfindungsgemäßen Silane zugrundeliegen.
- 30 Unter den von Silanen der allgemeinen Formel (I) verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Siliciumverbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel VIII besonders bevorzugt,



in der die Reste R,R", X und Z' gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

- R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,
- 5 R" = Alkylen oder Alkenylen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können,
- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder NR'₂,
mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
- 10 Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe,
- a = 0, 1, 2, oder 3,
- 15 b = 0, 1, 2, oder 3, mit a+b = 1, 2 oder 3.

Solche Silane sind z.B. in der DE 34 07 087 C2 beschrieben. Die Alkyl-Reste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, und besonders bevorzugt sind niedrigere Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl.

Die Alkenylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 25 20, vorzugsweise mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, und besonders bevorzugt sind niedrigere Alkenylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Vinyl, Allyl oder 2-Butenyl.

Bevorzugte Arylreste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl.

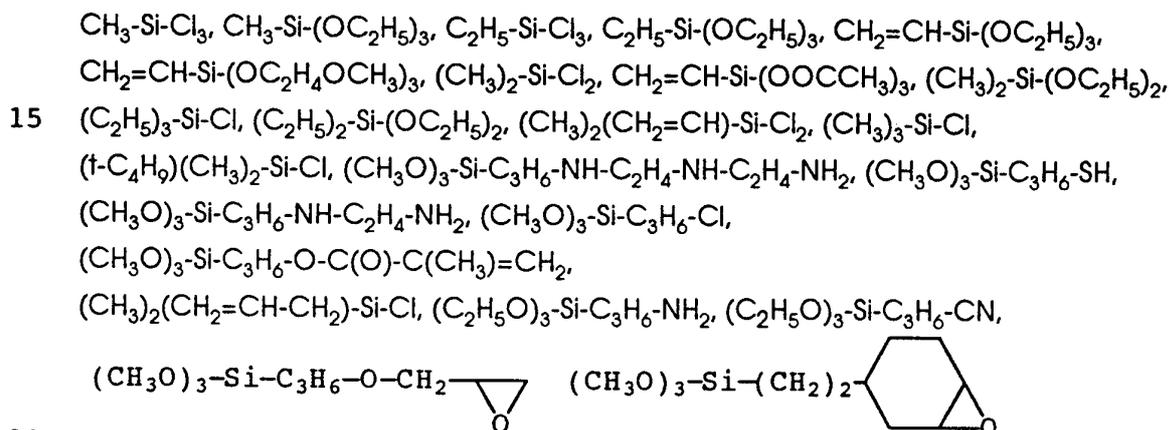
30

Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylcarbonyl-, Alkoxy-carbonyl- und Aminoreste 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, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, 35 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, Alkoxy-carbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Trialkyl-
 5 ammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Nitro, Epoxy, SO_3H und PO_4H_2 .

Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom bevorzugt.

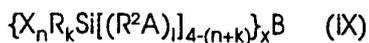
10 Spezielle Beispiele für hydrolytisch kondensierbare Silane der allgemeinen Formel (VIII) sind:



20

Unter den von Silanen der allgemeinen Formel I verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Siliciumverbindungen, die gegebenenfalls noch eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel IX ebenfalls bevorzugt,

25



in der die Reste A, R, R^2 und X gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben.

30

A = O, S, PR' , POR' , NHC(O)O oder $\text{NHC(O)NR}'$,
 mit $R' = \text{Wasserstoff, Alkyl oder Aryl}$,

B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für $l = 1$ und $A = \text{NHC(O)O}$ oder

- NHC(O)NR') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet,
mit R'= Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
- R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,
- 5 R² = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,
- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'₂,
mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
- n = 1, 2 oder 3,
- 10 k = 0, 1 oder 2,
- l = 0 oder 1,
- x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn l = 1 und A für NHC(O)O oder
- 15 NHC(O)NR' steht.

Solche Silane sind in der DE 4011044 und in der EP 9110535 ausführlichst beschrieben.

- 20 Die erfindungsgemäßen Silane müssen für die Weiterverarbeitung zu den Poly(hetero)kondensaten nicht unbedingt extra isoliert werden. Es ist auch möglich, in einem Eintopf-Verfahren, diese Silane zunächst herzustellen und dann - gegebenenfalls nach Zusatz weiterer hydrolysierbarer Verbindungen - hydrolytisch zu kondensieren.

- 25 Unter den gegebenenfalls eingesetzten hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen sind diejenigen besonders bevorzugt, die die allgemeine Formel AlR^o_3 aufweisen, in der die Reste R^o, die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus Halogen, Alkoxy, Alkoxycarbonyl und Hydroxy. Hinsichtlich der näheren
- 30 (bevorzugten) Definitionen dieser Reste kann auf die Ausführungen im Zusammenhang mit den geeigneten hydrolysierbaren Siliciumverbindungen verwiesen werden. Die soeben genannten Gruppen können auch ganz oder teilweise durch Chelatliganden ersetzt sein, z.B. durch Acetylaceton, Acetessigsäureester, Essigsäure oder durch Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel

sten Fällen dadurch erfolgen, daß man den zu hydrolysierenden Siliciumverbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen, das erforderliche Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt (vorzugsweise unter Rühren und in Anwesenheit eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators) und die resultierende Mischung daraufhin einige
5 Zeit (ein bis mehrere Stunden) rührt.

Bei Anwesenheit reaktiver Verbindungen von Al, Ti oder Zr empfiehlt sich in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers. Unabhängig von der Reaktivität der
10 anwesenden Verbindungen erfolgt die Hydrolyse in der Regel bei Temperaturen zwischen -20 und 130 °C, vorzugsweise zwischen 0 und 30 °C bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Wie bereits angedeutet, hängt die beste Art und Weise der Zugabe von Wasser vor allem von der Reaktivität der eingesetzten Ausgangsverbindungen ab. So kann man z.B. die gelösten
15 Ausgangsverbindungen langsam zu einem Überschuß an Wasser tropfen oder man gibt Wasser in einer Portion oder portionsweise den gegebenenfalls gelösten Ausgangsverbindungen zu. Es kann auch nützlich sein, das Wasser nicht als solches zuzugeben, sondern mit Hilfe von wasserhaltigen organischen oder anorganischen Systemen in das Reaktionssystem einzutragen. Als besonders geeignet hat
20 sich in vielen Fällen die Eintragung der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z.B. von Molekularsieben, und von wasserhaltigen, organischen Lösungsmitteln, z.B. von 80 %-igem Ethanol, erwiesen. Die Wasserzugabe kann aber auch über eine chemische Reaktion erfolgen, bei der Wasser im Laufe der Reaktion freigesetzt wird. Beispiele hierfür sind Veresterungen.
25

Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, kommen neben den niederen aliphatischen Alkoholen (z.B. Ethanol oder i-Propanol) auch Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton oder Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere
30 Dialkylether wie Diethylether oder Dibutylether, THF, Amide, Ester, insbesondere Essigsäureethylester, Dimethylformamid, Amine, insbesondere Triethylamin, und deren Gemische in Frage.

Die Ausgangsverbindungen müssen nicht notwendigerweise bereits alle zu Beginn
35 der Hydrolyse (Polykondensation) vorhanden sein, sondern in bestimmten Fällen kann es sich sogar als vorteilhaft erweisen, wenn nur ein Teil dieser Verbindungen

zunächst mit Wasser in Kontakt gebracht wird und später die restlichen Verbindungen zugegeben werden.

Um insbesondere bei Verwendung von Siliciumverbindungen verschiedenen hydrolysierbaren Verbindungen Ausfällungen während der Hydrolyse und der Polykondensation so weit wie möglich zu vermeiden, kann die Wasserzugabe in mehreren Stufen, z.B. in drei Stufen, durchgeführt werden. Dabei kann in der ersten Stufe z.B. ein Zehntel bis ein Zwanzigstel der zur Hydrolyse benötigten Wassermenge zugegeben werden. Nach kurzem Rühren kann die Zugabe von einem Fünftel bis zu einem Zehntel der erforderlichen Wassermenge erfolgen und nach weiterem kurzen Rühren kann schließlich der Rest zugegeben werden.

Die Kondensationszeit richtet sich nach den jeweiligen Ausgangskomponenten und deren Mengenanteilen, dem gegebenenfalls verwendeten Katalysator, der Reaktionstemperatur, etc. Im allgemeinen erfolgt die Polykondensation bei Normaldruck, sie kann jedoch auch bei erhöhtem oder bei verringertem Druck durchgeführt werden.

Das so erhaltene Poly(hetero)kondensat kann entweder als solches oder nach teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels weiterverarbeitet werden. In einigen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, in dem nach der Polykondensation erhaltenen Produkt das überschüssige Wasser und das gebildete und gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte Lösungsmittel durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen, um das Poly(hetero)kondensat zu stabilisieren. Zu diesem Zweck kann die Reaktionsmischung z.B. im Vakuum bei leicht erhöhter Temperatur so weit eingedickt werden, daß sie noch problemlos mit einem anderen Lösungsmittel aufgenommen werden kann.

Sollen diese Poly(hetero)kondensate als Lacke für die Beschichtung (z.B. von Kunststoffen wie etwa PVC, PC, PMMA, PE, PS etc., von Glas, Papier, Holz, Keramik, Metall usw.) eingesetzt werden, so können diesen spätestens vor der Verwendung gegebenenfalls noch übliche Lackadditive zugegeben werden, wie z.B. Farbstoffe (Pigmente oder Farbstoffe), Füllstoffe, Oxidationsinhibitoren, Flammenschutzmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Stabilisatoren oder dergleichen. Auch Zusätze zur Erhöhung der Leitfähigkeit (z.B. Graphit-Pulver, Silber-Pulver etc.) verdienen in diesem Zusammenhang Erwähnung. Im Falle der Verwendung als Formmasse

kommt insbesondere die Zugabe von anorganischen und/oder organischen Füllstoffen in Frage, wie z.B. organische und anorganische Partikel, Mineralien, (Glas-)Fasern, etc.

- 5 Die endgültige Härtung der Poly(hetero)kondensate erfolgt durch Polyaddition (z.B. Thiol-En-Addition) und/oder nach Zugabe geeigneter Initiatoren thermisch, redox-induziert oder photochemisch, wobei auch mehrere Härtungsmechanismen parallel und/oder nacheinander ablaufen können. Dabei werden im Zuge einer ringöffnenden Polymerisation oder einer Polyaddition die C=C-Doppelbindungen
- 10 verknüpft und es wird das organische Netzwerk aufgebaut. Aufgrund der relativ hohen Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Silane bzw. durch spezielle Reaktionsmechanismen bei der Härtung, nämlich der Thiol-En-Polyaddition, erfahren diese bei der Härtung nur eine sehr geringe Volumenschrumpfung.

- 15 Es ist auch möglich, dem Poly(hetero)kondensat vor der endgültigen Härtung, also vor der Polymerisation bzw. Polyaddition weitere ionisch und/oder radikalisch polymerisierbare Komponenten zuzusetzen. Radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, sind z.B. solche mit C=C-Doppelbindungen, wie etwa Acrylate oder Methacrylate, wobei die Polymerisation über die
- 20 C=C-Doppelbindungen verläuft. Ionisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, enthalten z.B. Ringsysteme, die ionisch, ring-öffnend polymerisierbar sind, wie etwa Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide. Es können aber auch Verbindungen zugesetzt werden, die sowohl ionisch als auch radikalisch polymerisierbar sind, wie
- 25 z.B. Methacryloyl-Spiroorthoester. Diese sind radikalisch über die C=C-Doppelbindung und ionisch unter Ringöffnung polymerisierbar. Diese Systeme sind z.B. im Journal f. prakt. Chemie, Band 330, Heft2, 1988, S. 316-318, oder im Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters, Vol. 26, S. 517-520 (1988) beschrieben.

- 30 Erfolgt die Härtung des Poly(hetero)kondensates photochemisch, so werden diesem Photoinitiatoren zugesetzt, bei thermischer Härtung thermische Initiatoren und bei redox-induzierter Härtung Starter-Aktivator-Systeme. Der Initiator kann in üblichen Mengen zugegeben werden. So kann z.B. einer Mischung, die 30 bis 50 Gew.-% Feststoff (Polykondensat) enthält, Initiatoren in einer Menge von z.B. 0.5 bis
- 35 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Mischung zugesetzt, werden.

Werden zur Herstellung der Poly(hetero)kondensate neben den erfindungsgemä-
Ben Silanen weitere Komponenten eingesetzt, die reaktive Doppelbindungen
enthalten, wie z.B. Silane gemäß der allgemeinen Formel IX, so kann über diese
5 Doppelbindungen ebenfalls eine Polymerisation ablaufen, die thermisch und/
oder photochemisch und/oder redox initiiert sein kann.

Als Photoinitiatoren können z.B. die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Bei-
spiel hierfür sind Irgacure 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure 500 (1-
10 Hydroxycyclohexylphenylketon/Benzophenon), und andere von Ciba-Geigy er-
hältliche Photoinitiatoren vom Irgacure-Typ; Darocure 1173, 1116, 1398, 1174 und
1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-
Methylthioxanthon, 2-Iso-propylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin etc.
Erfolgt die Härtung mit sichtbarem Licht, so kann als Initiator z.B. Campherchionon
15 eingesetzt werden.

Als thermische Initiatoren kommen insbesondere organische Peroxide in Form von
Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketa-
len, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete und bevorzugte
20 Beispiele für thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, t-Butylperbenzoat und
Azobisisobutyronitril.

Als Starter/Aktivator-Systeme können hierfür übliche eingesetzt werden, wie z.B.
aromatische Amine (z.B. N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-toluidin) als Aktivatoren oder
25 als Starter z.B. Dibenzoylperoxid, wobei über deren Konzentration bzw. deren Kon-
zentrationenverhältnis die Härtungszeit entsprechend dem jeweiligen Anwendungs-
fall eingestellt werden kann. Weitere Amine sind z.B. der DE 4310733 zu entneh-
men.

30 Bei kovalent-nucleophiler Härtung werden als Initiatoren z.B. Verbindungen mit
mindestens einer Amino-Gruppe zugesetzt. Geeignete Amine sind z.B. der DE
4405261 zu entnehmen.

Ein mit einem Initiator versehener Lack (Poly(hetero)kondensat) auf der Basis der
35 erfindungsgemäßen Silane kann dann für Beschichtungen von Substraten einge-
setzt werden. Für diese Beschichtung können übliche Beschichtungsverfahren an-

gewendet werden, z.B. Tauchen, Fluten, Gießen, Schleudern, Walzen, Spritzen, Aufstreichen, elektrostatisches Spritzen und Elektrotauchlackierung. Erwähnt werden soll hier noch, daß der Lack nicht notwendigerweise lösungsmittelhaltig sein muß. Insbesondere bei Verwendung von Ausgangssubstanzen (Silanen) mit zwei
5 Alkoxy-Gruppen am Si-Atom kann auch ohne Zusatz von Lösungsmitteln gearbeitet werden.

Vor der Härtung läßt man vorzugsweise den aufgetragenen Lack abtrocknen. Danach kann er, abhängig von der Art des Initiators, redox-induziert, thermisch
10 oder photochemisch in an sich bekannter Weise gehärtet werden. Selbstverständlich sind auch Kombinationen von Aushärtungsmethoden möglich.

Erfolgt die Härtung des aufgetragenen Lackes durch Bestrahlen kann es sich von Vorteil erweisen, nach der Strahlungshärtung eine thermische Härtung durchzu-
15 führen, insbesondere um noch vorhandenes Lösungsmittel zu entfernen oder um noch weitere reaktive Gruppen in die Härtung miteinzubeziehen.

Obwohl in den Poly(hetero)kondensaten auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane bereits polymerisierbare Gruppen vorhanden sind, kann es sich in bestimm-
20 ten Fällen als vorteilhaft erweisen, diesen Kondensaten vor oder bei ihrer Weiterverarbeitung (Härtung) noch weitere Verbindungen (vorzugsweise rein organischer Natur) mit z.B. ungesättigten Gruppen zuzugeben. Bevorzugte Beispiele für derartige Verbindungen sind Acrylsäure und Methacrylsäure sowie davon abgeleitete Verbindungen, insbesondere Ester von vorzugsweise einwertigen Alkoholen
25 (z.B. C₁₋₄-Alkanolen), (Meth)Acrylnitril, Styrol und Mischungen derselben. Im Fall der Verwendung der Poly-(hetero)kondensate zur Herstellung von Beschichtungslacken können derartige Verbindungen gleichzeitig als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel wirken.

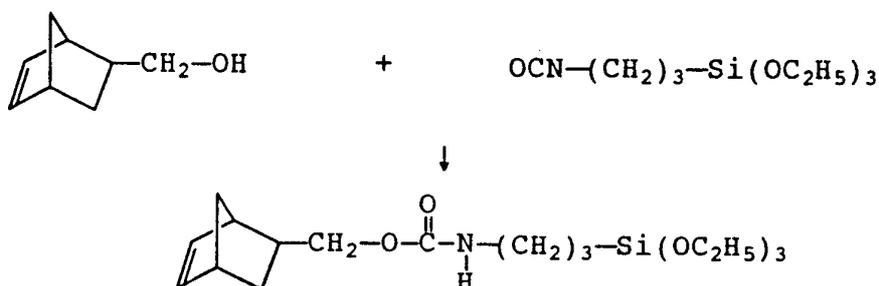
30 Die Herstellung von Formkörpern bzw. Formmassen aus Poly(hetero)kondensaten auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane kann mit jeder auf diesem Gebiet gebräuchlichen Methode erfolgen, z.B. durch Pressen, Spritzguß, Formgießen, Extrusion etc. Auch zur Herstellung von Kompositmaterialien (z.B. mit Glasfaserverstärkung) sind die Poly(hetero)kondensate auf der Basis der erfindungsgemäßen
35 Silane geeignet.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit finden die erfindungsgemäßen Silane bei der Herstellung von hydrolytisch kondensierbaren makromolekularen Massen. Dazu werden die erfindungsgemäßen Silane alleine oder zusammen mit anderen radikalisch und/oder ionisch polymerisierbaren Komponenten polymerisiert und/oder einer Polyaddition unterworfen, wobei die endgültige Härtung dann durch hydrolytische Kondensation über die hydrolysierbaren Gruppen der erfindungsgemäßen Silane und eventuell weiterer, hydrolysierbarer Komponenten erfolgt. In diesem Fall wird zuerst durch Polymerisation bzw. Polyaddition das organische Netzwerk aufgebaut und dann durch hydrolytische Kondensation das anorganische.

An Hand von Ausführungsbeispielen wird die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Silane näher erläutert.

15

Beispiel 1:



20

Zur Vorlage von 6.2 g (50 mmol) 2-(Hydroxymethyl)-5-norbornen werden unter trockener Atmosphäre 30 mg DBTL als Katalysator und 12,4g (50 mmol) 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan zugetropft. Die Umsetzung kann über die Abnahme der Isocyanatbande im IR-Spektrum bei 2272 cm^{-1} und über die Entstehung und Zunahme der Urethanbande bei $1701/1723\text{ cm}^{-1}$ verfolgt werden. Nach ca. 1-stündigem Rühren bei RT wird das gewünschte flüssige Produkt erhalten und kann ohne Reinigung für weitere Umsetzungen verwendet werden.

IR Daten: $\nu(\text{NH} \leftrightarrow \text{Urethan}) = 3342\text{ cm}^{-1}$
 $\nu(\text{C}=\text{O} \leftrightarrow \text{Urethan}) = 1701/1723\text{ cm}^{-1}$
 $\nu(\text{CH} \leftrightarrow \text{Olefin}) = 3059\text{ cm}^{-1}$

30

Beispiel 2 : (Hydrolyse/Kondensation des Produktes von Beispiel 1)

Das Produkt aus Beispiel 1 (50 mmol) wird in 50 ml Essigester zur Hydrolyse und Kondensation der Ethoxygruppen mit 2.2 g Wasser (+ Kat.) versetzt und gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Nachweis über H₂O-Titration) kann die Lösung nach
5 Zusatz einer äquimolaren Menge (bzgl. SH-Gruppen) einer Thiolkomponente z.B. zur Beschichtung (mit anschließender Aushärtung = Thiol-En-Polyaddition) von beliebigen Substraten verwendet werden.

Beispiel 3 : (Hydrolyse/Kondensation des Produktes von Beispiel 1 nach Zusatz
10 eines weiteren Silans)

Das Produkt aus Beispiel 1 (100 mmol) wird nach Zusatz von 16.0 g (100 mmol) Vinylmethyldiethoxysilan in 50ml Essigester zur Hydrolyse und Kondensation der Ethoxygruppen mit 2.2 g Wasser (+Kat.) versetzt und gerührt. Nach vollständigen Umsatz (Nachweis über H₂O-Titration) kann die Lösung nach Zu-satz einer äquimo-
15 laren Menge (bzgl. SH-Gruppen) einer Thiol-komponente z.B. zur Beschichtung (mit anschließender Aushärtung = Thiol-En-Polyaddition) von beliebigen Substraten verwendet werden. Weiterhin wird nach Aufarbeitung und Lösungsmittelabzug ein flüssiges Harz erhalten (Lösungsmittelfreie Applikation somit möglich) und nach entsprechenden Zusatz einer Thiolkomponente und Härtung z.B. zur Form-
20 körperherstellung verwendet werden.

Beispiel 4 : (Hydrolyse/Kondensation des Produktes von Beispiel 1 nach Zusatz
eines Vinylsilans und eines Reaktivlösungsmittels)

Das Produkt aus Beispiel 1 (100 mmol) wird nach Zusatz von 16.0 g (100 mmol)
25 Vinylmethyldiethoxysilan in 50 ml Essigester zur Hydrolyse und Kondensation der Ethoxygruppen mit 2.2 g Wasser (+Kat.) versetzt und gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Nachweis über H₂O-Titration werden 20 mmol 1.12-Dodecandioldimethacrylat als Reaktivverdünner zugesetzt. Die resultierende Lösung kann nach Zusatz einer äquimolaren Menge (bzgl. SH-Gruppen) einer Thiolkomponente z.B. zur Be-
30 schichtung (mit anschließender Aushärtung = Thiol-En-Polyaddition) von beliebigen Substraten verwendet werden. Weiterhin wird nach Aufarbeitung und Lösungsmittelabzug ein flüssiges Harz erhalten (lösungsmittelfreie Applikation somit möglich). Nach Zusatz einer Thiolkomponente und Härtung kann dieses z.B. zur Formkörperherstellung verwendet werden. Wegen des Vorhandenseins von
35 Methacrylatgruppen ist eine Härtung (Polymerisation der Methacrylatgruppen) auch ohne Thiolzusatz möglich.

Beispiel 5 : (Thiol-En-Polyaddition unter Verwendung des Harzes aus Beispiel 4)

In 4.2 g des Harzes als En-Komponente aus Beispiel 4 werden 2.3 g (12 mmol, äquimolares Verhältnis zwischen SH- und C=C-Gruppen) 1.9-Nonandithiol als Thiol-Komponente und 1 % Irgacure 184 (UV-Initiator der Fa. Ciba Geigy) gelöst und die Mischung wird in eine Härtingsform gegeben. Die Doppelbindungen und die SH-Gruppen reagieren im Rahmen einer UV-induzierten, radikalischen Polyaddition, wodurch das Harz gehärtet wird. Dazu wird mit einem UV-Punktstrahler der Fa. Höhle bestrahlt. Es werden transparente, sehr flexible Formkörper erhalten.

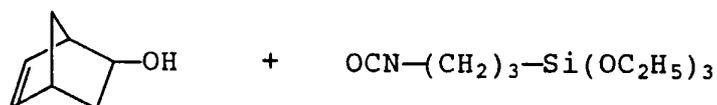
10

Beispiel 6 : (Thiol-En-Polyaddition unter Verwendung des Harzes aus Beispiel 4)

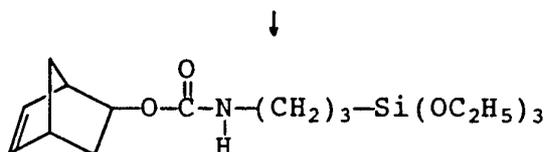
In 4.2 g des Harzes als En-Komponente aus Beispiel 4 werden 12 mmol (äquimolares Verhältnis zwischen SH- und C=C-Gruppen) Pentaerythritoltetrakis-(3-mercaptopropionat) als Thiol-Komponente und 1 % Irgacure 184 (UV-Initiator der Fa. Ciba Geigy) gelöst und die Mischung in eine Härtingsform gegeben. Die Doppelbindungen und SH-Gruppen reagieren im Rahmen einer UV-induzierten, radikalischen Polyaddition, wodurch das Harz gehärtet wird. Dazu wird mit einem UV-Punktstrahler der Fa. Höhle bestrahlt. Es werden transparente, in der Flexibilität deutlich reduzierte, also härtere Formkörper erhalten als wie in Beispiel 5. Durch eine Thiolkomponente mit 4 SH-Gruppen erfolgt eine stärkere Vernetzung als mit 1.9-Nonandithiol aus Beispiel 5.

15

20

Beispiel 7 :

25



30

Zur Vorlage von 11.0 g (100 mmol) 5-Norbornen-2-ol werden unter trockener Atmosphäre 63 mg DBTL als Katalysator und 24.7 g (100 mmol) 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan zugetropft. Die Umsetzung kann über die Abnahme der Isocyanatbande im IR-Spektrum bei 2272cm^{-1} und über die Entstehung und Zunahme der Urethanbande bei $1700/1722\text{cm}^{-1}$ verfolgt werden. Nach ca. 2-stündigem Rühren

bei RT wird das gewünschte Produkt erhalten und kann ohne Reinigung für weitere Umsetzungen verwendet werden.

IR-Daten:

$\nu(\text{NH} \leftrightarrow \text{Urethan})$	= 3340 cm^{-1}
$\nu(\text{C=O} \leftrightarrow \text{Urethan})$	= 1700/1722 cm^{-1}
$\nu(\text{CH} \leftrightarrow \text{Olefin})$	= 3064 cm^{-1}
$\delta(\text{C=C})$	= 724 cm^{-1}

Beispiel 8: (Hydrolyse und Kondensation des Produktes von Beispiel 7)

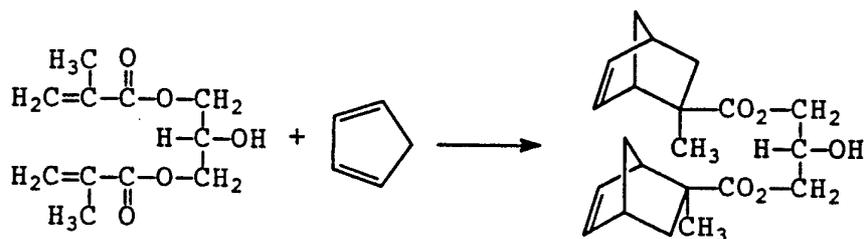
Das Produkt aus Beispiel 7 (100 mmol) wird in 100 ml Essigester zur Hydrolyse und Kondensation der Ethoxygruppen mit 4.3 g Wasser (+ Kat.) versetzt und gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Nachweis über H_2O -Titration) kann die Lösung nach Zusatz einer äquimolaren Menge (bzgl. SH-Gruppen) einer Thiolkomponente z.B. zur Beschichtung (mit anschließender Aus-härtung = Thiol-En-Polyaddition) von beliebigen Substraten verwendet werden.

15

Beispiel 9: (Hydrolyse und Kondensation des Produktes von Beispiel 7 unter Zusatz eines Reaktivlösungsmittels)

Das Produkt aus Beispiel 7 (100 mmol) wird in 100 ml Essigester zur Hydrolyse und Kondensation der Ethoxygruppen mit 4.3 g Wasser (+ Kat.) versetzt und gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Nachweis über H_2O -Titration) werden 40 mmol Rapi-Cure DVE-3 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$) als Reaktivverdünner zugegeben. Die resultierende Lösung kann nach Zusatz einer äquimolaren Menge (bzgl. SH-Gruppen) einer Thiolkomponente z.B. zur Beschichtung (mit anschließender Aushärtung = Thiol-En-Polyaddition) von beliebigen Substraten verwendet werden. Weiterhin wird nach Aufarbeitung und Lösungsmittelabzug ein flüssiges Harz erhalten (Lösungsmittelfreie Applikation somit möglich), das nach entsprechendem Zusatz einer Thiolkomponente und Härtung z.B. zur Formkörperherstellung verwendet werden kann.

30 Beispiel 10:

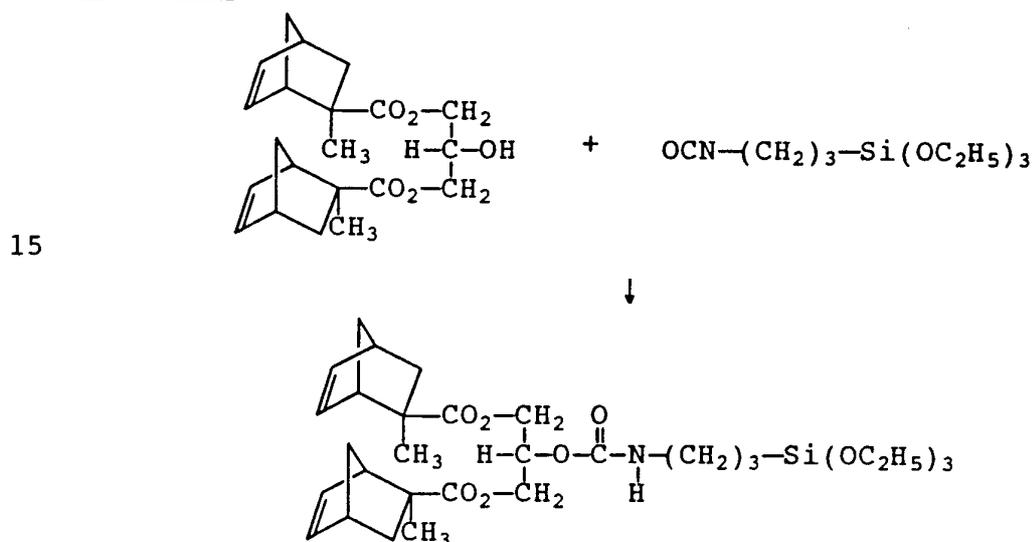


In eine auf 80°C geheizte Vorlage von 68.5 g (0.3 mol) Glycerindimethacrylat werden ca. 53 g (0.8 mol) Cyclopentadien (durch Spaltung von Dicyclopentadien frisch hergestellt) zudestilliert. Die Umsetzung im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion kann mittels IR-Spektroskopie verfolgt werden. Flüchtige Bestandteile (z.B. nicht-umgesetztes Cyclopentadien) werden nach vollständigem Umsatz des Methacrylates abgezogen, um das gewünschte, flüssige Produkt zu erhalten. Dies kann ohne Reinigung für weitere Umsetzungen verwendet werden.

10

IR-Daten:

$\nu(\text{OH})$	= 3496 cm^{-1} (breit)
$\nu(\text{CH} \leftrightarrow \text{Olefin})$	= 3062 cm^{-1}
$\nu(\text{C=O} \leftrightarrow \text{Ester})$	= 1730 cm^{-1}
$\nu(\text{C=C})$	= 1572 cm^{-1}
$\delta(\text{C=C})$	= 725 cm^{-1}

Beispiel 11:

Zur Vorlage von 28.8 g (80 mmol) der Dinorbornenverbindung aus Beispiel 10 werden unter trockener Atmosphäre in THF als Lösungsmittel und DBTL als Katalysator 19.8 g (80 mmol) 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan zugetropft. Die Umsetzung kann über die Abnahme der Isocyanatbande im IR-Spektrum bei 2272 cm^{-1} und über die Entstehung und Zunahme der Urethandbande bei 1733 cm^{-1} verfolgt werden. Nach ca. 2-stündigem Rühren bei RT kann das gewünschte Produkt in Form der Lösung ohne Reinigung für weitere Umsetzungen verwendet bzw. nach Abzug des Lösungsmittels isoliert werden.

IR Daten:

$\nu(\text{NH} \leftrightarrow \text{Urethan})$	= 3380 cm^{-1} (breit)
$\nu(\text{C=O} \leftrightarrow \text{Urethan, Ester})$	ca. 1733 cm^{-1}

- 50 -

$$\begin{aligned} \nu(\text{CH} \leftrightarrow \text{Olefin}) &= 3062 \text{ cm}^{-1} \\ \nu(\text{C}=\text{C}) &= 1572 \text{ cm}^{-1} \\ \delta(\text{C}=\text{C}) &= 725 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

- 5 Beispiel 12: (Hydrolyse und Kondensation des Produktes von Beispiel 11)
Die Produktlösung aus Beispiel 11 (80 mmol) wird in 50 ml Es-sigester zur Hydrolyse und Kondensation der Ethoxygruppen mit 3.5 g Wasser (+ Kat.) versetzt und gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Nachweis über H₂O-Titration) kann die nach Aufarbeitung klare Lösung nach Zusatz einer äquimolaren Menge (bzgl. SH-Gruppen) einer Thiolkomponente z.B. zur Beschichtung (mit anschließender Aushärtung = Thiol-En-Polyaddition) von beliebigen Substraten verwendet werden.

Beispiel 13: (Hydrolyse und Kondensation des Produktes von Beispiel 11 und Zusatz eines Reaktivlösungsmittels)

- 15 Das Produkt aus Beispiel 11 (80 mmol) wird in 50 ml Es-sigester zur Hydrolyse und Kondensation der Ethoxygruppen mit 3.5 g Wasser (+Kat.) versetzt und gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Nachweis über H₂O-Titration) werden 16 mmol 1.12-Dodecandioldimethacrylat als Reaktivverdünner zugegeben. Die resultierende Lösung kann nach Zusatz einer äquimolaren Menge (bzgl. SH-Gruppen) einer
20 Thiolkomponente z.B. zur Beschichtung (mit anschließender Aushärtung = Thiol-En-Polyaddition) von beliebigen Substraten verwendet werden. Weiterhin wird nach Aufarbeitung und Lösungsmittelabzug ein flüssiges Harz erhalten (lösungsmittelfreie Applikation somit möglich), das nach entsprechendem Zusatz einer Thiolkomponente und Härtung z.B. zur Formkörperherstellung verwendet
25 werden kann.

Beispiel 14: (Thiol-En-Polyaddition unter Verwendung des Harzes aus Beispiel 13

Herstellung von Prüfkörpern zur Bestimmung mechanischer Kenndaten)

- In 5.64 g des Harzes als En-Komponente aus Beispiel 13 werden 6 mmol
30 (äquimolares Verhältnis zwischen SH- und C=C-Gruppen) Pentaerythritoltetrakis-(3-mercaptopropionat) als Thiol-Komponente und 1 % Irgacure 184 (UV-Initiator der Fa. Ciba Geigy) gelöst und in eine Stäbchenform (2x2x25mm) gegeben. Die Doppelbindungen und SH-Gruppen reagieren im Rahmen einer UV-induzierten, radikalischen Polyaddition, womit das Harz gehärtet wird. Dazu wird mit einem
35 UV-Punktstrahler der Fa. Hönle bestrahlt. Mittels 3-Punktbiegeversuch wird das E-Modul sowie die Bruchfestigkeit des resultierenden, transparenten Stäbchens be-

stimmt. Aufgrund der 2 Norbornengruppen pro Silaneinheit in der anorganischen Polymerstruktur, in Kombination mit den 4 SH-Gruppen der Thiolkomponente, resultiert eine sehr engmaschige Gesamtpolymerstruktur und damit ein vergleichsweise hohes E-Modul. E-Modul und damit die Flexibilität sind in weiten Bereichen über die Anzahl der OR-Gruppen und der Norbornengruppen im Silan und über die Anzahl der SH-Gruppen in der Thiolkomponente einstellbar .

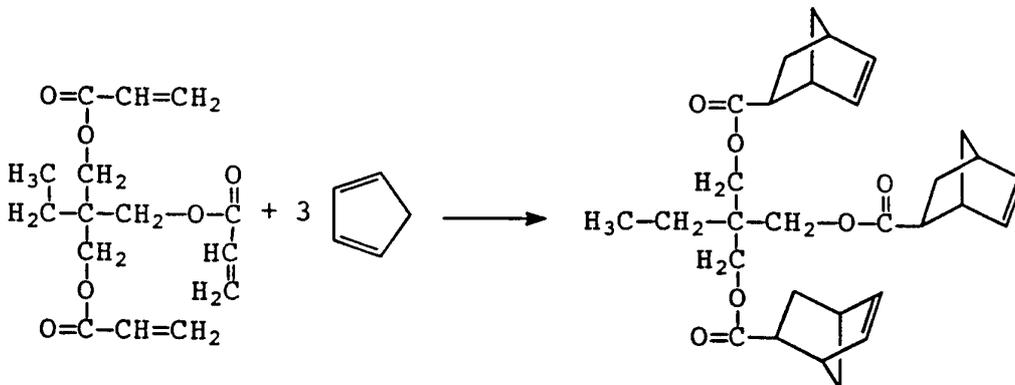
E-Modul = 2000 MPa (± 100)

Festigkeit = 90 MPa (± 4)

- 10 Beispiel 15: (Hydrolyse und Kondensation des Produktes von Beispiel 11 und Zusatz der Di-Norbornenverbindung aus Beispiel 10 als Reaktivlösungsmittel

Die Produktlösung aus Beispiel 11 (50 mmol) wird zusammen mit 10 mmol der Dinorbornenverbindung aus Beispiel 10 in 50 ml Essigester zur Hydrolyse und Kondensation der Ethoxygruppen gelöst, mit 3.5 g Wasser (+ Kat.) versetzt und bei RT gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Nachweis über H₂O-Titration) und Aufarbeitung kann die resultierende klare Lösung nach Zusatz einer äquimolaren Menge (bzgl. SH-Gruppen) einer Thiolkomponente z.B. zur Beschichtung (mit anschließender Aushärtung = Thiol-En-Polyaddition) von beliebigen Substraten verwendet werden. Weiterhin wird nach Lösungsmittelabzug ein flüssiges Harz erhalten (lösungsmittelfreie Applikation somit möglich), das nach entsprechendem Zusatz einer Thiolkomponente und Härtung z.B. zur Formkörperherstellung verwendet werden kann.

- 25 Beispiel 16 :



In eine Vorlage von 59,3 g (0.2 mol) Trimethylolpropantriacrylat werden ca. 42.3 g (0.64 mol) Cyclopentadien (durch Spaltung von Dicyclopentadien frisch herge-

stellt) zudestilliert. Die Umsetzung im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion kann mittels IR-Spektroskopie verfolgt werden. Flüchtige Bestand-teile (z.B. nicht-umgesetztes Cyclopentadien) werden nach vollständigem Umsatz des Acrylates abgezogen, um das gewünschte flüssige Produkt zu erhalten. Dies kann ohne Reinigung für

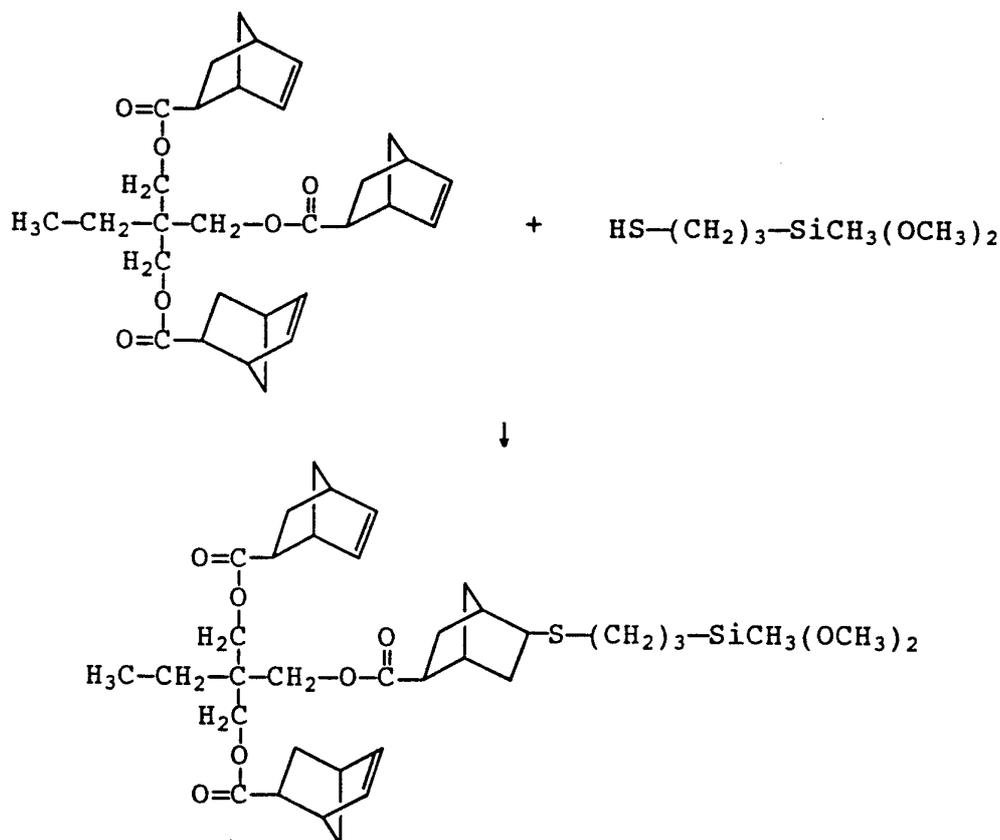
5 weitere Umsetzungen verwendet werden.

IR-Daten:

$\nu(\text{CH} \leftrightarrow \text{Olefin})$	= 3061 cm^{-1}
$\nu(\text{C=O} \leftrightarrow \text{Ester})$	= 1736 cm^{-1}
$\nu(\text{C=C})$	= 1570 cm^{-1}
$\delta(\text{C=C})$	= 712 cm^{-1}

10

Beispiel 17:



15 Zur Vorlage von 24.1 g (50 mmol) Tri-Norbornenverbindung aus Beispiel 16 in 50 ml Essigester werden 9.0 g (50 mmol) Mercaptopropylmethyldimethoxysilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion (Thioladdition) kann das gewünschte Produkt durch Abziehen des Lösungsmittels isoliert und so oder in Form der Lösung direkt für weitere Um-setzungen verwendet werden.

20 IR-Daten:

$\nu(\text{CH} \leftrightarrow \text{Olefin})$	= 3061 cm^{-1}
$\nu(\text{CH} \leftrightarrow \text{Methoxy})$	= 2835 cm^{-1}

$$\nu_{(\text{C}=\text{O} \leftrightarrow \text{Ester})} = 1737 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{(\text{C}=\text{C})} = 1570 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_{(\text{C}=\text{C})} = 712 \text{ cm}^{-1}$$

5 Beispiel 18: (Hydrolyse / Kondensation des Produktes von Beispiel 17)

Die Produktlösung aus Beispiel 17 (50 mmol) wird zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxygruppen mit 1.4 g Wasser (+ Kat.) versetzt und gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Nachweis über H₂O-Titration) kann die nach Aufarbeitung klare Lösung nach Zusatz einer äquimolaren Menge (bzgl. SH-Gruppen) einer

10 Thiolkomponente z.B. zur Beschichtung (mit anschließender Aushärtung = Thiol-En-Polyaddition) von beliebigen Substraten verwendet werden. Weiterhin wird nach Lösungsmittelabzug ein flüssiges Harz erhalten (lösungsmittelfreie Applikation somit möglich), das nach entsprechendem Zusatz einer Thiolkomponenten und Härtung z.B. zur Formkörperherstellung verwendet werden kann.

15

Beispiel 19: (Hydrolyse / Kondensation des Produktes von Beispiel 17 und Zusatz eines Reaktivlösungsmittel)

Die Produktlösung aus Beispiel 18 (50 mmol) wird mit 10 mmol 1.12-Dodecandiol-dimethacrylat versetzt, so daß die resultierende, klare Lösung nach Zusatz einer

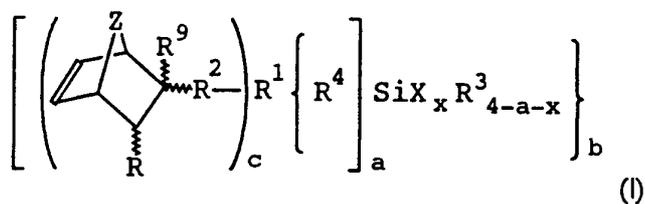
20 äquimolaren Menge (bzgl. SH-Gruppen) einer Thiolkomponente z.B. zur Beschichtung (mit anschließender Aushärtung = Thiol-En-Polyaddition) von beliebigen Substraten verwendet werden kann. Weiterhin wird nach Lösungsmittelabzug ein flüssiges Harz erhalten (lösungsmittelfreie Applikation somit möglich), das nach entsprechendem Zusatz einer Thiolkomponente und Härtung z.B. zur Formkörper-

25

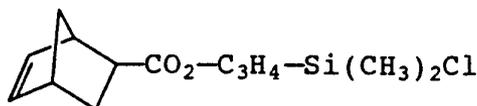
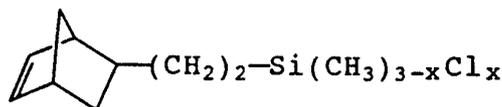
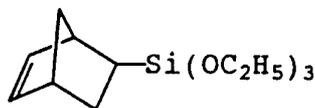
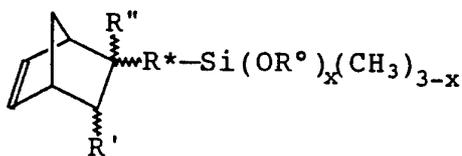
herstellung verwendet werden kann.

Patentansprüche

1. Hydrolysierbare und polyaddierbare bzw. polymerisierbare Silane der allgemeinen Formel I,



in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben, wobei folgende Silane ausgenommen sind:



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 Sauerstoff- oder Schwefelatome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

R¹ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefelatome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

R² = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefelatome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

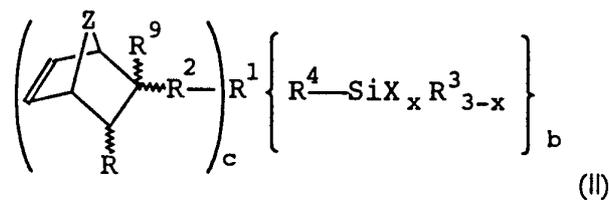
R³ = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefelatome, Ester-, Car-

- 55 -

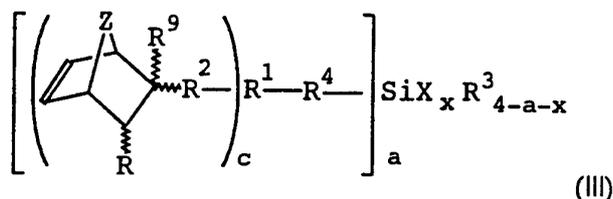
bonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

- R^4 = $-(CHR^6-CHR^6)_n-$, mit $n = 0$ oder 1 , $-CHR^6-CHR^6-S-R^5-$, $-CO-S-R^5-$,
 $-CHR^6-CHR^6-NR^6-R^5-$, $-Y-CS-NH-R^5-$, $-S-R^5$, $-Y-CO-NH-R^5-$, $-CO-O-R^5-$,
 $-Y-CO-C_2H_3(COOH)-R^5-$, $-Y-CO-C_2H_3(OH)-R^5-$ oder $-CO-NR^6-R^5-$;
- R^5 = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefelatome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;
- R^6 = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen
- R^9 = Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefelatome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;
- R^1 = Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;
- R'' = Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;
- R^* = organischer Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen;
- R° = Alkyl oder Acyl mit 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen;
- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder NR''_2 ,
mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;
- Y = $-O-$, $-S-$ oder $-NR^6-$;
- Z = $-O-$ oder $-(CHR^6)_m-$, 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.

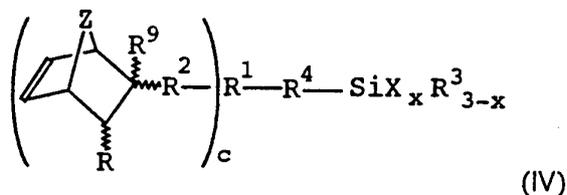
2. Silane nach Anspruch 1 und der allgemeinen Formel II, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Index a in der allgemeinen Formel I gleich 1 ist und die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.



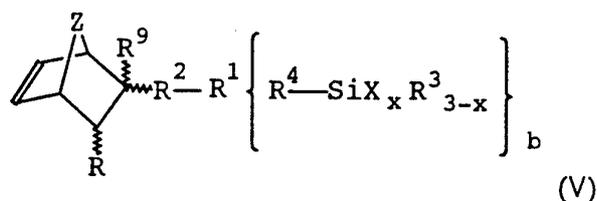
3. Silane nach Anspruch 1 und der allgemeinen Formel III, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Index b in der allgemeinen Formel I gleich 1 ist und die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.



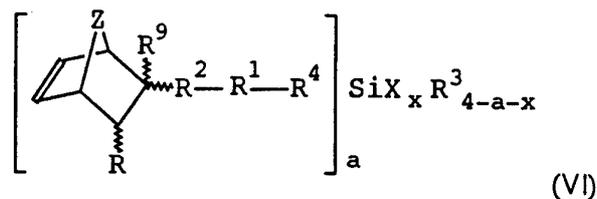
4. Silane nach Anspruch 1 und der allgemeinen Formel IV, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Indices a und b in der allgemeinen Formel I gleich 1 sind und die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.



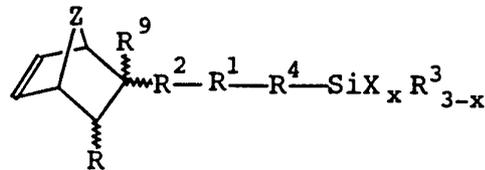
5. Silane nach Anspruch 1 und der allgemeinen Formel V, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Indices a und c in der allgemeinen Formel I gleich 1 sind und die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.



6. Silane nach Anspruch 1 und der allgemeinen Formel VI, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Indices b und c in der allgemeinen Formel I gleich 1 sind und die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

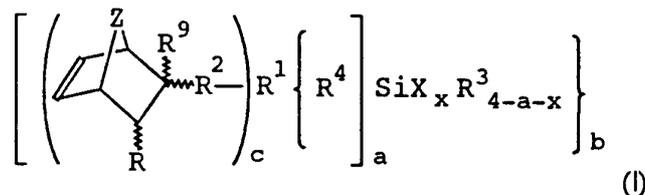


7. Silane nach Anspruch 1 und der allgemeinen Formel VII, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Indices a, b und c in der allgemeinen Formel I gleich 1 sind, wobei die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.



(VII)

8. Verwendung der Silane nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 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.

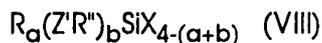


(I)

9. Verwendung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen polyaddierbare und/oder radikalisch und/oder ionisch und/oder kovalent-nucleophil polymerisierbare Verbindungen einsetzt, gegebenenfalls in vorkondensierter Form.

10. Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII) einsetzt, gegebenenfalls in vorkondensierter Form,

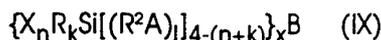
- 58 -



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

- R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,
 R'' = Alkylen oder Alkenylen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können,
 X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'₂,
 mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
 Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe,
 a = 0, 1, 2, oder 3,
 b = 0, 1, 2, oder 3, mit a+b = 1,2 oder 3.

11. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (IX) einsetzt, gegebenenfalls in vorkondensierter Form,



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

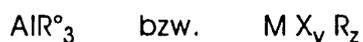
- A = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR',
 mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
 B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für l = 1 und A = NHC(O)O oder NHC(O)NR') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet,
 mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
 R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,
 R² = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,
 X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'₂,
 mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

- 59 -

- n = 1, 2 oder 3,
 k = 0, 1 oder 2,
 l = 0 oder 1,
 x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn l = 1 und A für NHC(O)O oder NHC(O)NR' steht.

12. Verwendung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel (IX) einsetzt, in der sich der Rest B von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung B' mit zwei oder mehreren Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen ableitet.

13. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Komponente eine oder mehrere, im Reaktionsmedium lösliche Aluminium, Titan- oder Zirkoniumverbindungen, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, der Formel

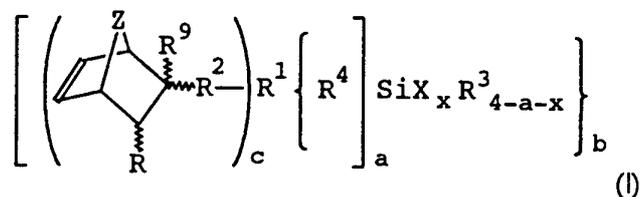


einsetzt, in der M Titan oder Zirkonium bedeutet, die Reste R, R[°] und X gleich oder verschieden sind, R[°] Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Acyloxy darstellt, y eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, insbesondere 2 bis 4, z für 0, 1, 2 oder 3 steht, vorzugsweise für 0, 1 oder 2, und X und R wie im Falle der allgemeinen Formel (I) definiert sind.

14. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß man dem Polykondensat gegebenenfalls eine oder mehrere radikalisch und/oder ionisch und/oder kovalent-nucleophil polymerisierbare Komponenten und/oder polyaddierbare Komponenten zusetzt, und daß man das Polykondensat durch Polymerisation oder Polyaddition härtet.

15. Verwendung der Silane nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von makromolekularen Massen durch ringöffnende Polymerisation einer oder mehrerer C=C-Doppelbindungen aufweisender, cyclischer Verbindungen und/oder durch Polyaddition von Thiolen an eine oder mehrere C=C-Doppelbindungen aufweisende, cyclische Verbindungen, und gegebenenfalls durch

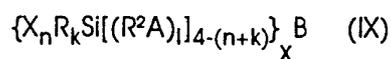
radikalische und/oder ionische und/oder kovalent-nucleophile Polymerisation weiterer radikalisch und/oder ionisch und/oder kovalent-nucleophil polymerisierbarer Verbindungen, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Oligomeren, gegebenenfalls durch Einwirken von Wärme und/oder elektromagnetischer Strahlung und/oder redox-induziert, und gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrerer Initiatoren und/oder eines Lösungsmittels, **dadurch gekennzeichnet**, daß 5 bis 100 Molprozent der cyclischen, C=C-Doppelbindungen aufweisenden Verbindungen, auf der Basis monomerer Verbindungen, aus Silanen der Formel (I) ausgewählt werden,



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

16. Verwendung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als kationisch polymerisierbare Verbindungen einen oder mehrere Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Methacryloyl-Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide einsetzt.

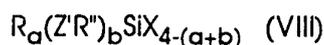
17. Verwendung nach Anspruch 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als radikalisch polymerisierbare Verbindungen eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel IX einsetzt,



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 11 definiert sind.

18. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Polymerisat bzw. das Produkt der Polyaddition, gegebenenfalls in Anwesenheit weiterer, 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, durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, hydrolytisch kondensiert.

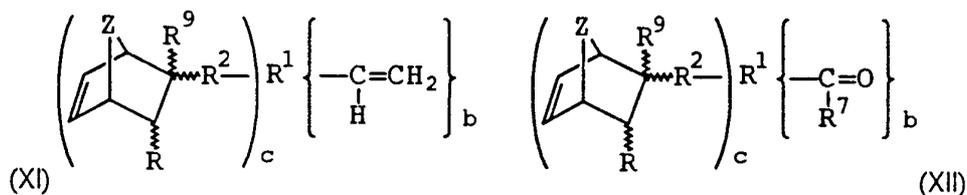
19. Verwendung nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als weitere kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII), gegebenenfalls in vorkondensierter Form, einsetzt,



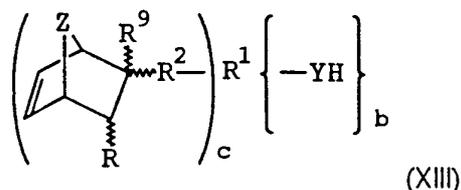
in der die Reste und Indices wie in Anspruch 10 definiert sind.

20. Verwendung der Silane nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Bulkmaterialien, Kompositen, Klebstoffen, Verguß- und Dichtungsmassen, Beschichtungsmaterialien, Schleifmitteln, Beschichtungen, Haftvermittlern, Füllstoffen, Fasern, Folien, Contact(Linsen) und Bindemitteln für Partikel.

21. Verfahren zur Herstellung von Silanen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man 1 bis b Mole eines Silans der Formel $(HY-R^5)_aSiXR^3_{4-a-x}$ oder $H_aSiXR^3_{4-a-x}$ mit a Molen einer Verbindung der Formel XI oder XII umsetzt, wobei R^7 OH, OR, Cl oder H darstellt, und die übrigen Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

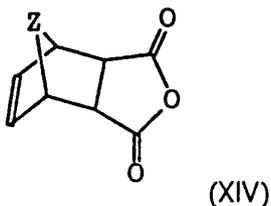


22. Verfahren zur Herstellung von Silanen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man 1 bis b Mole eines Silans der Formel $(R^8-R^5)_aSiXR^3_{4-a-x}$ mit a Molen einer Verbindung der allgemeinen Formel XIII umsetzt, wobei R^8 eine Thioisocyanat-, Isocyanat-, Epoxid- oder eine cyclische Anhydridgruppe darstellt und die übrigen Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.



- 62 -

23. Verfahren zur Herstellung von Silanen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Silan der allgemeinen Formel $(\text{HY-R}^5)_a\text{SiXR}^3_{4-a-x}$ mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XIV umsetzt, wobei die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.



24. Verfahren zur Herstellung von Silanen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Furan-, Cyclopentadien- oder Cyclohexadien-Derivat einer Diels-Alder-Reaktion mit einem Silan der allgemeinen Formel $[(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_c\text{R}^1]_a\text{SiX}_x\text{R}_{4-a-x}$ unterzieht, wobei die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PL./DE 96/01216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07F/18 C08G77/58 C08G79/00 C08G77/20

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.
X	DE,A,44 16 857 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 29 June 1995 see the whole document ---	1-24
X	EP,A,0 439 650 (HERCULES INCORPORATED) 7 August 1991 cited in the application see the whole document ---	1
X	EP,A,0 388 028 (LOCTITE CORPORATION) 19 September 1990 cited in the application see the whole document ---	1
X	US,A,3 803 196 (HOLUB, F.F. ET AL.) 9 April 1974 see the whole document ---	1
	-/--	

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
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 1996

Date of mailing of the international search report

19.09.96

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

International Application No

Pt . /DE 96/01216

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 922 436 (BELL, R.H. ET AL.) 25 November 1975 see the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 96/01216

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4416857	29-06-95	EP-A- 0682033	15-11-95
EP-A-439650	07-08-91	NONE	
EP-A-388028	19-09-90	US-A- 5034490	23-07-91
		AT-T- 136573	15-04-96
		AU-B- 627835	03-09-92
		AU-A- 4920390	30-08-90
		CA-A- 2010870	24-08-90
		DE-D- 69026413	15-05-96
		EP-A- 0665269	02-08-95
		ES-T- 2085889	16-06-96
		JP-A- 2248464	04-10-90
		KR-B- 9508209	26-07-95
		KR-B- 9508210	26-07-95
		US-A- 5171816	15-12-92
US-A-3803196	09-04-74	US-A- 3770768	06-11-73
US-A-3922436	25-11-75	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC./DE 96/01216

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07F/18 C08G77/58 C08G79/00 C08G77/20		
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.
X	DE,A,44 16 857 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 29.Juni 1995 siehe das ganze Dokument ---	1-24
X	EP,A,0 439 650 (HERCULES INCORPORATED) 7.August 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
X	EP,A,0 388 028 (LOCTITE CORPORATION) 19.September 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
X	US,A,3 803 196 (HOLUB, F.F. ET AL.) 9.April 1974 siehe das ganze Dokument ---	1
-/--		
<input checked="" 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. September 1996		19. 09. 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

Internationales Aktenzeichen

P.L./DE 96/01216

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,3 922 436 (BELL, R.H. ET AL.) 25.November 1975 siehe das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/01216

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4416857	29-06-95	EP-A- 0682033	15-11-95
EP-A-439650	07-08-91	KEINE	
EP-A-388028	19-09-90	US-A- 5034490	23-07-91
		AT-T- 136573	15-04-96
		AU-B- 627835	03-09-92
		AU-A- 4920390	30-08-90
		CA-A- 2010870	24-08-90
		DE-D- 69026413	15-05-96
		EP-A- 0665269	02-08-95
		ES-T- 2085889	16-06-96
		JP-A- 2248464	04-10-90
		KR-B- 9508209	26-07-95
		KR-B- 9508210	26-07-95
		US-A- 5171816	15-12-92
US-A-3803196	09-04-74	US-A- 3770768	06-11-73
US-A-3922436	25-11-75	KEINE	