



(10) **DE 10 2011 053 865 A1** 2013.03.28

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 053 865.8**

(22) Anmeldetag: **22.09.2011**

(43) Offenlegungstag: **28.03.2013**

(51) Int Cl.: **C07F 7/08 (2011.01)**

C08G 77/20 (2011.01)

C08G 77/26 (2011.01)

(71) Anmelder:

**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80686, München,
DE**

(74) Vertreter:

**Olgemöller, Luitgard, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
81545, München, DE**

(72) Erfinder:

**Wolter, Herbert, 97941, Tauberbischofsheim, DE;
Somchith, Nique, 97249, Eisingen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	10 2005 018 351	B4
DE	10 2008 059 129	A1
DE	11 2008 001 404	T5
US	4 652 610	A
US	4 429 082	A
US	4 687 709	A
EP	0 450 624	B1
EP	0 451 709	B1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Hydrolysierbare und polymerisierbare Silane mit einstellbarer räumlicher Verteilung der funktionellen Gruppen sowie deren Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kettenverlängerung von über Kohlenstoff an Silicium gebundenen Resten in Silanen oder Siloxanen unter Aufrechterhaltung oder Vergrößerung der Anzahl an funktionellen Gruppen an den jeweiligen Si-C-gebundenen Resten, dadurch gekennzeichnet, dass ein Silan oder Siloxan mit einem über ein Kohlenstoff an ein Siliciumatom gebundenen Rest, der mindestens zwei funktionelle Gruppen trägt, wobei eine erste der funktionellen Gruppen eine ungesättigte, organisch polymerisierbare Gruppe ist und eine zweite der funktionellen Gruppen ausgewählt ist unter

(a) weiteren ungesättigten, organisch polymerisierbaren Gruppen,

(b) COOR^8 oder $-(\text{O})_b\text{P}(\text{O})(\text{R}^5)_2$ und (c) $-\text{OH}$, mit R^8 gleich R^4 oder $\text{M}^{x+}_{1/x}$ wobei M^{x+} Wasserstoff oder ein x-fach positiv geladenes Metallkation ist, und $b = 0$ oder 1 , in einer ersten Reaktion umgesetzt wird mit einer Verbindung der Formel (I)

X-W-(Z)_a

(I)

worin

X SH , NH_2 oder NHR^4 ist, Z OH , der Carbonsäurerest $-\text{COOH}$ oder ein Salz oder ein Ester dieses Restes oder ein Silylrest ist, W ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest ist, dessen Kette unterbrochen sein

kann durch $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}^4-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{NHC}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{S})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{S})\text{NH}-$, $-\text{NHC}(\text{S})-$, $-\text{NHC}(\text{S})\text{O}-$, und a 1, 2, 3, 4 oder eine größere ganze Zahl bedeutet, wobei R^4 ein unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoffrest ist, R^5 ein unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoffrest oder OR^6 ist,

R^6 Wasserstoff oder ein unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoffrest ist.

Die Erfindung betrifft weiterhin mehrere Verfahren, die aufbauend auf der vorgenannten ersten Reaktion weitere Verfahrensschritte umfassen und entweder zu Verbindungen/Kieselsäurepolykondensaten mit reaktiven Gruppen Q , worin Q OH , NR^7_2 , $\text{NR}^7_3^+$, CO_2H , SO_3H , $\text{PO}(\text{OH})_2$, $\text{PO}(\text{OR}^4)_2$ oder ein Salz der vorgenannten Säuren ist, wobei R^4 die oben für Formel (I) angegebene Bedeutung hat und R^7 entweder dieselbe Bedeutung wie R^4 hat oder zwei Reste R^7 zusammen eine ggf. substituierte, ggf. ungesättigte Alkylengruppe bedeuten können, oder zu Verbindungen/Kieselsäurepolysiloxanen führen, in denen ungesättigte, organisch polymerisierbare Gruppen weiter außen liegen, wobei die Si-C-gebundenen Reste gegebenenfalls eine dendrimerartige Struktur aufweisen können. Produkte der erfindungsgemäßen Verfahren sowie daraus erzeugte organische Polymere sind ebenfalls von der Erfindung umfasst.

Erfindung auf die Struktur des Rückgrats dieses Restes nicht ankommt, kann der Fachmann diesbezüglich eine beliebige Auswahl treffen.

[0007] Der gesamte, über ein Kohlenstoffatom an das Siliciumatom gebundene Rest ist in Formel (1) mit R^3 bezeichnet. Dieser kann zusätzliche, ggf. dem Grunde nach ebenfalls reaktive Substituenten tragen, die dann aber für die vorliegende Erfindung keine Rollen spielen. R^1 bezeichnet einen ungesättigten, organisch polymerisierbaren Rest. Unter dem Attribut "polymerisierbar" bzw. dem entsprechenden Substantiv "Polymerisation" soll dabei eine Polyreaktion verstanden werden, bei der reaktionsfähige Doppelbindungen unter dem Einfluss von Wärme, Licht, ionisierender Strahlung oder redoxinduziert (z. B. mit einem Initiator (Peroxid oder dgl.) und einem Aktivator (Amin oder dgl.)) in Polymere übergehen (engl.: addition polymerization oder chain-growth polymerization). Dabei treten weder Abspaltungen von molekularen Bestandteilen auf, noch Wanderungen oder Umlagerungen. Beispiele für R^1 sind daher Reste mit einer oder mehreren nichtaromatischen C=C-Doppelbindungen, vorzugsweise einer Michaeladdition zugänglichen Doppelbindungen wie Styryle oder (Meth)Acrylsäure-Derivate. Der Rest R^1 enthält in der Regel mindestens zwei und vorzugsweise bis zu ca. 50, ggf. aber auch noch mehr Kohlenstoffatome. Die organisch polymerisierbare Gruppe kann dabei direkt oder über eine Kupplungsgruppe an das Kohlenstoffskelett des kohlenwasserstoffhaltigen Restes gebunden sein. Bevorzugt besitzt der organisch polymerisierbare Rest mindestens eine C=C-Doppelbindung, und stärker bevorzugt ist er einer Michael-Addition zugänglich. In spezifischen Ausführungsformen ist er oder weist er mindestens eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe auf.

[0008] Der Ausdruck "(Meth)Acryl ..." soll vorliegend bedeuten, dass es sich jeweils um die entsprechende Acryl- oder die entsprechende Methacryl-Verbindung oder ein Gemisch von beiden handeln kann. Die vorliegenden (Meth)Acrylsäure-Derivate umfassen die Säuren selbst, ggf. in aktivierter Form, Ester, Amide, Thioester und dgl.

[0009] Der Rest R^2 kann dieselbe Bedeutung wie R^1 besitzen. Alternativ kann R^2 eine Hydroxygruppe, ein phosphorhaltiger Rest, beispielsweise eine Phosphonsäure, eine freie Carbonsäure oder ein Ester oder ein Salz dieser Säuren sein.

[0010] Die drei nicht näher gekennzeichneten Bindungen des Si-Atom stehen dann, wenn die Struktur (1) ein Silan darstellt, für weitere am Siliciumatom gebundene Reste. Stattdessen können sie Sauerstoffbrücken zu weiteren Siliciumatomen bzw. anderen Metallatomen symbolisieren, wenn die Struktur (1) Bestandteil eines Kieselsäure(hetero)polykondensats ist. (Der Ausdruck "(Hetero)polykondensat" soll bedeuten, dass das Kondensat neben Silicium andere Metallatome cokondensierter Verbindungen aufweisen kann, beispielsweise B, Al, Ti, Zn und/oder weitere Übergangsmetallatome.) Da die erfindungsgemäßen Reaktionen sowohl an monomeren Silanen als auch an bereits anorganisch vernetzten Kieselsäurepolykondensaten erfolgen können, kommt es auf die Natur dieser Bindung nicht an. Im Falle monomerer Silane können diese Reste beispielsweise unter Hydrolysebedingungen hydrolysierbare Gruppen sein, wie der Fachmann sie kennt, beispielsweise Halogenide oder Alkoxide. Stattdessen können eine oder mehrere dieser Gruppen OH bedeuten. In anderen Ausführungsformen symbolisiert mindestens ein Rest der Bindung mindestens einen weiteren über Kohlenstoff an das Siliciumatom gebundenen Rest, der beliebige Eigenschaften aufweisen kann. Diese können von denen des Restes R^3 abweichen; alternativ kann einer oder können sogar zwei solche Reste die Bedeutung von R^3 haben.

[0011] Die Indices m und n stehen unabhängig voneinander für 1 oder 2, gegebenenfalls aber auch 3, 4 oder noch größer. Häufig sind m und n jeweils 1, wobei aber in manchen Fällen auch n 2, 3 oder sogar 4 bedeuten kann. Eine Beschränkung nach oben ist theoretisch nicht gegeben.

[0012] Der Index o ist stark variabel und muss im Falle von Kieselsäurekondensaten keine ganze Zahl bedeuten. Er sollte vorzugsweise mindestens 0,2 betragen und liegt häufig zwischen 0,5 und 1,0. Er kann aber auch größer 1 sein, z. B. 1,5 oder 2,0 oder sogar darüber. Wenn der Index o keine ganze Zahl ist, also nicht jeder Rest R^3 im Polykondensat einen (oder mehrere) Reste R^1 aufweist, weisen diejenigen Reste R^3 , die frei von R^1 sind oder nicht die maximale Anzahl davon besitzen, in der Regel statt dessen denjenigen Substituenten auf, aus dem R^1 zuvor gebildet wurde. Dieser kann ebenfalls reaktiv sein, spielt dann aber im Rahmen der Erfindung keine weitere Rolle (siehe z. B. das weiter unten gezeigte 2. Beispiel der 1. Reaktion).

[0013] Die in Formel (1) dargestellte Verzweigung des kohlenwasserstoffhaltigen Rückgrats, gezeigt anhand der abzweigenden Zickzacklinie, ist optional. In spezifischen Ausführungsformen kann der Rest R^1 nämlich ein Substituent sein, der direkt an ein Atom des Rückgrats von R^3 gebunden ist. Ein Beispiel ist der Fall, in dem R^1 die Gruppe $\text{CHR}'=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$ bedeutet, die in Form eines (Meth)Acrylsäureamids ($\text{CHR}'=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}=\text{}$) direkt an

ein Stickstoffatom aus dem Rückgrat des Si-C-gebundenen Restes (symbolisiert durch die beiden nach rechts weisenden Bindungen am Stickstoff) gebunden ist. In diesem Fall kann R' z. B. Wasserstoff oder CH₃ bedeuten.

[0014] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Strukturen (1) sind:

Silane der allgemeinen Formel (A):



worin die Reste folgende Bedeutung haben:

X: Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder -NR''₂;

R: Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R': Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen;

R'': Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

A: O, S, PR'', POR'' oder NHC(O)O;

B: geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung mit mindestens drei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet;

a: 1, 2 oder 3;

b: 0, 1 oder 2;

c: 0 oder 1;

x: ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B minus 1 entspricht, sowie davon abgeleitete Kieselsäurepolykondensate, entstanden durch hydrolytische Kondensation der Silane der Formel (A). Solche Silane und Polykondensate sind in DE 40 11 044 A1 offenbart. Sie fallen unter die vorliegende Strukturformel (1) mit R¹ und R² gleich organisch polymerisierbarem Rest.

[0015] Silane der allgemeinen Formel (B):



worin die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

A = O, S, NH oder C(O)O;

B = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen;

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R' = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;

R¹ = Stickstoff, Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;

R² = OH oder COOH;

X = Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder -NR''₂;

R'' = Alkyl oder Aryl;

Z = CO oder CHR, mit R gleich H, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl;

a = 1, 2 oder 3;

b = 0, 1 oder 2;

sowie davon abgeleitete Kieselsäurepolykondensate, entstanden durch hydrolytische Kondensation der Silane mit der Formel (B). Solche Silane und Kieselsäurepolykondensate sind in DE 44 16 857 C1 offenbart. Sie repräsentieren Strukturen der Formel (1), worin R² eine Hydroxygruppe oder eine Carbonsäuregruppe ist.

Silane der allgemeinen Formel (C)



worin die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

B = organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung;

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R⁰ und R' jeweils = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylenarylen oder Arylenalkylen;

X = Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder $\text{-NR}''_2$ mit R'' gleich Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

a = 1, 2 oder 3

b = 1, 2 oder 3, mit a + b = 2, 3 oder 4;

c = 1;

d = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10;

e = 2 oder 3 oder 4;

sowie davon abgeleitete Kieselsäurepolykondensate, entstanden durch hydrolytische Kondensation von Silanen mit der Formel (C). Die Silane der Formel (C) sowie die daraus ableitbaren Kieselsäurepolykondensate sind in DE 199 10 895 A1 offenbart. Sie fallen unter Strukturen der Formel (1), worin R² ein organisch polymerisierbarer Rest ist. Für den Fall, dass b in der Formel (C) 2 oder 3 bedeutet, haben auch einer oder zwei der weiteren Bindungen des Siliciumatoms die Bedeutung von R³ in Formel (1).

Silane der allgemeinen Formel (D):



worin die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

R ist eine Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylen-Gruppe, die durch eine oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Carboxyl- oder Aminogruppen unterbrochen sein oder solche Atome/Gruppen an ihrem dem Siliciumatom abgewandten Ende tragen kann;

R' ist eine mit Z' substituierte Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylen-Gruppe, die durch eine oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Carboxyl- oder Aminogruppen unterbrochen sein oder solche Atome/Gruppen an einem ihrer Enden tragen kann;

R' ist eine Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe;

B und B' können gleich oder verschieden sein, beide Reste haben die Bedeutung einer geradkettigen oder verzweigten organischen Gruppe mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und mindestens zwei Kohlenstoffatomen;

X ist eine Gruppe, die unter Ausbildung von Si-O-Si-Brücken eine hydrolytische Kondensationsreaktion eingehen kann, mit Ausnahme von Wasserstoff und Halogen;

Z' hat die Bedeutung -NH-C(O)O- , -NH-C(O)- oder -CO(O)- , wobei die beiden erstgenannten Reste über die NH-Gruppe am Rest B' gebunden sind, während die Carboxylatgruppe in beiden Richtungen weisen kann;

a bedeutet 1 oder 2 und

b ist 0 oder 1;

sowie daraus abgeleitete Kieselsäurepolykondensate, die durch hydrolytische Kondensation der Silane (D) erhalten werden können. Solche Silane und Polykondensate sind in DE 103 49 766 A1 offenbart; sie lassen sich unter die Struktur (1) subsumieren, worin R² ein organisch polymerisierbarer Rest ist.

Silane der allgemeinen Formel (E):



worin die Gruppen, Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

B ist eine mindestens zweibindige, geradkettige oder verzweigte Gruppe mit mindestens einem organisch polymerisierbaren Rest und mindestens 3 Kohlenstoffatomen,

X ist ein vom Siliciumatom abhydrolysierbarer Rest oder OH, mit Ausnahme von Wasserstoff und Halogen,

R und R' sind unabhängig voneinander ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

Y ist OH oder OR',

a ist 0, 1, 2 oder 3,

b ist 0, 1 oder 2, wobei a + b zusammen 1, 2 oder 3 sind,

c ist 0, 1 oder 2,

d ist 0, 1 oder 2,

c + d sind zusammen 2,

m ist mindestens 1, mit der Maßgabe, dass m nicht mehr als 1 ist, wenn a + b 1 oder 2 bedeutet,

n ist mindestens 1,

o ist 0 oder 1, und

p ist 0 oder 1,

sowie daraus abgeleitete Kieselsäurepolykondensate, die durch hydrolytische Kondensation der Silane mit der Formel (E) erhalten werden. Silane der Formel (E) und daraus abgeleitete Kieselsäurepolykondensate sind in

DE 101 32 654 A1 offenbart. Sie fallen unter die Struktur (A), worin R² ein phosphorhaltiger Rest, beispielsweise eine Phosphonsäure ist.

Silane der allgemeinen Formel (F):



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

R ist Wasserstoff, R²-R¹-R⁴-SiX_xR³_{3-x}, Carboxyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R¹ und R² sind unabhängig voneinander Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen,

R³ ist Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R⁴ ist -(CHR⁶-CHR⁶)_n- mit n = 0 oder 1, CHR⁶-CHR⁶-S-R⁵-, -C(O)-S-R⁵-, CHR⁶-CHR⁶-NR⁶-R⁵-, -Y-C(S)-NH-R⁵-, -S-R⁵-, -Y-C(O)-NH-R⁵-, -C(O)-O-R⁵-, -Y-CO-C₂H₃(COOH)-R⁵-, -Y-CO-C₂H₃(OH)-R⁵- oder -C(O)-NR⁶-R⁵,

R⁵ ist Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen,

R⁶ ist Wasserstoff, Alkyl oder Aryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

R⁹ ist Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

X ist Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl;

Y ist -O-, -S- oder NR⁶,

Z ist -O- oder -(CHR⁶)_m mit m gleich 1 oder 2;

a ist 1, 2 oder 3, mit b = 1 für a = 2 oder 3

b ist 1, 2 oder 3, mit a = 1 für b = 2 oder 3

c ist eine ganze Zahl von 1 bis 6,

x ist 1, 2 oder 3 und

a + x sind 2, 3 oder 4.

mit der Bedingung, dass dann, wenn c = 1 ist, R⁴-Y-CO-C₂H₃(COOH)-R⁵- oder -Y-CO-C₂H₃(OH)-R⁵- sein muss.

[0016] Zum Zwecke der Kettenverlängerung wird das Silan bzw. das Kieselsäurepolykondensat der Formel (1) (zunächst) umgesetzt mit einer Verbindung der Formel (I)



worin

X = SH, NH₂ oder NHR⁴ ist,

W ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest, beispielsweise ein Alkylen-, ein Arylen-, ein Arylalkylen oder ein Alkylarylenrest oder ein Alkenylenrest ist, dessen Kohlenstoffkette durch beliebige Heteroatome oder Kupplungsgruppen wie -S-, -O-, -NH-, -NR⁴-, worin R⁴ die untenstehenden Bedeutung besitzt, -C(O)O-, -NHC(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)O-, -C(O)NHC(O)-, -NHC(O)NH-, -S(O)-, -C(S)O-, -C(S)NH-, -NHC(S)-, -NHC(S)O- unterbrochen sein kann, und

Z = OH, Silyl (d. h. SiX^{*}₃, worin die Reste X^{*} unabhängig voneinander einen Kohlenwasserstoffrest oder einen hydrolysierbaren Rest, meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen), den Carbonsäurerest (-COOH) oder einen Ester oder ein Salz dieser Säure bedeutet,

wobei R⁴ ein unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoffrest, häufig Alkyl, Aryl, Arylalkyl oder Alkylaryl bedeutet und vorzugsweise ein Alkylrest mit stärker bevorzugt ein bis sechs Kohlenstoffatomen ist.

[0017] Der Index a ist in vielen Ausführungsformen 1; in speziellen, unten näher erläuterten Ausführungsformen bedeutet er 2 oder 3 oder 4 oder größer 4, wobei 2 und 3 bevorzugt sind. Bei dieser Umsetzung greift der Rest X der Verbindung (I) an der Doppelbindung der ungesättigten, organisch polymerisierbaren Gruppe R¹ an und verlängert damit die Struktur (1) über die Kupplungsgruppe A = -S-, -NH- oder -NR⁴ um den Bestandteil W:



(1)

(2)

[0019] Bei dieser – wie auch allen nachfolgend beschriebenen – Reaktion ist es allerdings günstig, wenn die Verbindung mit der Formel (I) im molaren Unterschuss eingesetzt wird, bezogen auf den Rest R¹, definiert als 1 – α Mol der Verbindung (I) in Relation pro Mol der ungesättigten, organisch polymerisierbaren Gruppe R¹. Dabei ist α vorzugsweise mindestens 0,05, vorzugsweise mindestens 0,10, in anderen Fällen mindestens 0,30, manchmal auch mindestens 0,40 und in Einzelfällen > 0,50, wobei α dann auch Werte von z. B. 0,90 annehmen kann.

[0020] Dieser technischen Lehre liegt die Erkenntnis zugrunde, dass beim Einsatz der Verbindung (I) im Unterschuss diese Verbindung vollständig verbraucht wird, sodass in den Materialien, zu denen das Produkt dieser Reaktion verarbeitet wird, keine ggf. aus toxikologischer oder allergologischer Sicht problematischen Monomere mehr vorhanden sind. Darüber hinaus hat es sich als irrelevant herausgestellt, dass der mir R¹ bezeichnete Rest vollständig umgesetzt werden müsste, denn ein mehr oder weniger großer Anteil an nicht-verlängerten Si-C-gebundenen Resten im Gemisch wirkt sich nicht nachteilig auf die Eigenschaften des letzteren aus. Und schließlich ergibt sich ein entscheidender Vorteil für weitere mögliche Umsetzungen: das Produkt der Reaktion muss weder gereinigt noch auf eine sonstige Weise aufgearbeitet werden und kann daher sofort und unaufwändig einer nachfolgenden Reaktion unterzogen werden, wie es für die vorliegende Erfindung bevorzugt ist.

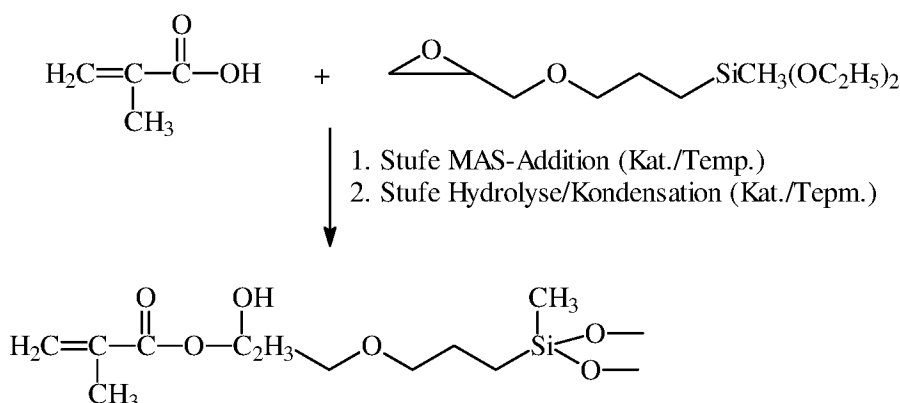
[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform dieser ersten Reaktion hat X in der Verbindung der Formel (I) die Bedeutung SH. In dieser Variante wird der Rest -W-Z der Verbindung der Formel (I) über eine Thiol-en-Addition an die ungesättigte, organisch polymerisierbare Gruppe des am Siliciumatom gebundenen Restes angebunden. Alternativ dazu kann X auch NH₂ oder, in einer weiteren Alternative, NHR⁴ sein, wobei R⁴ die obige Bedeutung besitzt. Auch diese Reste greifen an der ungesättigten C=C-Doppelbindung der organisch polymerisierbaren Gruppe an, so dass der Rest -W-Z über eine NH-, oder NR⁴-Brücke an den an das Siliciumatom gebundenen Rest angebunden wird.

[0022] In einer davon unabhängigen, bevorzugten Ausführungsform, die mit jeder der voranstehend genannten Ausführungsformen kombinierbar ist, besitzt der Rest Z in der Verbindung mit der Formel (I) die Bedeutung OH oder COOH. Die Bedeutung Z = OH ist besonders bevorzugt, auch und insbesondere in Kombination mit a = 2 oder 3, vorzugsweise a = 2. Wenn a größer 1 ist, können in einer nachstehend näher erläuterten Folge-reaktion mehrere Gruppen OH (bzw. COOH) weiter umgesetzt werden, was letztendlich zu einer dendrimer-artigen Struktur führen kann.

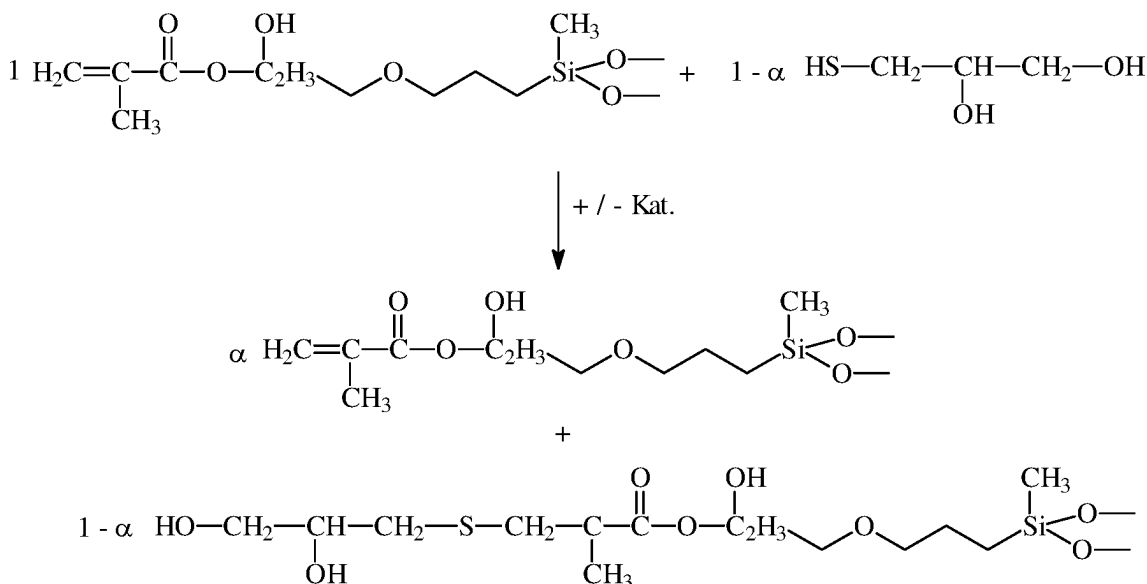
[0023] In einer davon unabhängigen, bevorzugten Ausführungsform, die mit jeder der voranstehend genannten Ausführungsformen kombinierbar ist, ist die zweite funktionelle Gruppe R² des am Silicium gebundenen Restes eine Hydroxy- oder eine weitere ungesättigte organisch polymerisierbare Gruppe. Im letzteren Falle kann diese identisch mit der (ersten) ungesättigten organisch polymerisierbaren Gruppe sein; sie kann sich aber auch von dieser unterscheiden. Beispielsweise kann die eine der beiden Gruppen eine Methacrylatgruppe sein, während die andere Gruppe eine Acrylatgruppe ist. Diese beiden Gruppen haben eine unterschiedliche Reaktivität gegenüber dem Rest X aus der Verbindung der Formel (I), sodass in solchen Fällen eine selektive Reaktionsführung erfolgt, während im anderen Fall ein unspezifisches Gemisch entsteht. Letzteres ist weniger bevorzugt.

[0024] Die Umsetzung des Silans oder Kieselsäurepolykondensats mit der Struktur (1) mit der Verbindung der Formel (I) wird im Rahmen der vorliegenden Verbindung als "erste Reaktion" bezeichnet. Diese soll nachstehen anhand einer Reihe von Beispielen näher erläutert werden.

[0025] Als Ausgangsmaterial wird im ersten dieser Beispiele als Struktur (1) ein Kieselsäurepolykondensat verwendet, das durch Hydrolyse und Kondensation eines Silans der allgemeinen Formel (B) (vorzugsweise im "Sol-Gel"-Verfahren) hergestellt wurde:



[0026] Diese Struktur, die nachstehend auch als "Basisharz I" bezeichnet wird, wird sodann mit einer Verbindung der Formel (I) umgesetzt, worin X eine Mercaptogruppe ist, Z eine Hydroxygruppe ist, W eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit drei Kohlenstoffatomen ist und a = 2 bedeutet:



[0027] Das Produkt dieser Umsetzung (Ausführungsbeispiele 1a und 1b) enthält einen um ein Schwefelatom und drei Kohlenstoffatome verlängerten Rest R³, in dem die ursprüngliche funktionelle Gruppe (die organisch polymerisierbare Gruppe) durch eine Hydroxygruppe ersetzt ist. Außerdem enthält das Produkt eine zusätzliche Hydroxygruppe. Als Verknüpfungsgruppe A enthält es eine Thioethergruppe.

[0028] Anstelle einer Verbindung mit der Formel (I), in der X eine Mercaptogruppe ist, könnte diese Reaktion auch mit einer Verbindung der Formel (I) durchgeführt werden, in der X eine primäre oder, weniger bevorzugt, eine sekundäre Aminogruppe ist. Hinsichtlich der im Fokus der Erfindung stehenden Kettenverlängerung spielt die Wahl des Restes X keine Rolle, da sie nur für die Struktur der Verknüpfungsgruppe A zwischen dem neu angeordneten Rest -W-Z und dem Restmolekül verantwortlich ist, die – mit einer Ausnahme – keine technische Funktion oder Wirkung besitzt. Bei dieser Ausnahme handelt es sich um die Mercaptogruppe, deren Einsatz als Rest X einen spezifischen Vorteil bietet: der Einbau des Schwefelatoms als Verknüpfungsgruppe A in das Gerüst des Si-C-gebundenen Restes bewirkt eine Erhöhung der Brechzahl n_D des gebildeten Kieselsäurepolykondensats im Vergleich zu einer sekundären bzw. tertiären Aminogruppe.

[0029] Anstelle des im Beispiel für die Verbindung der Formel (I) eingesetzten Diols können selbstverständlich auch Monoalkohole verwendet werden; in diesem Fall entfällt die zusätzliche Einführung von Hydroxygruppen. Alternativ können aber auch Verbindungen mit mehr als zwei Hydroxygruppen als Verbindung der Formel (I) eingesetzt werden.

[0030] In einer anderen Variante der Erfindung wird für die erste Reaktion eine Verbindung der Formel (I) eingesetzt, in der der Rest Z eine Silylgruppe oder den Carbonsäurerest (CO_2H) bzw. einen Ester oder ein Metallsalz des Carbonsäurerestes darstellt. Auch gemischte Verbindungen sind möglich, das heißt solche Verbindungen, die sowohl eine Hydroxy- als auch eine Säurefunktion aufweisen.

[0031] Konkrete Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind:

OH-funktionalisierte Thiole mit nur einer Hydroxygruppe wie:

- 6-Mercapto-1-hexanol,
- 4-(Mercaptohexyloxy)-benzylalkohol,
- 2- bzw. 3- bzw. 4-Mercaptophenol,
- 11-Mercapto-1-undecanol,
- 1-Mercapto-11-yl)-tetraethylenglykol.

CO_2H -funktionalisierte Thiole:

- 11-Mercapto-11-yl)-undecansäure
- 3-Mercapto-3-yl)-propionsäure
- 3- bzw. 4-Mercapto-3-yl)-phenyllessigsäure
- 16-Mercapto-16-yl)-hexadecansäure
- 6-Mercapto-6-yl)-nicotinsäure
- 8-Mercapto-8-yl)-octansäure
- 15-Mercapto-15-yl)-pentadecansäure
- 4-Mercapto-4-yl)-phenyllessigsäure
- Mercapto-1-yl)-bernsteinsäure

Mit einer anderen Säure funktionalisierte Thiole:

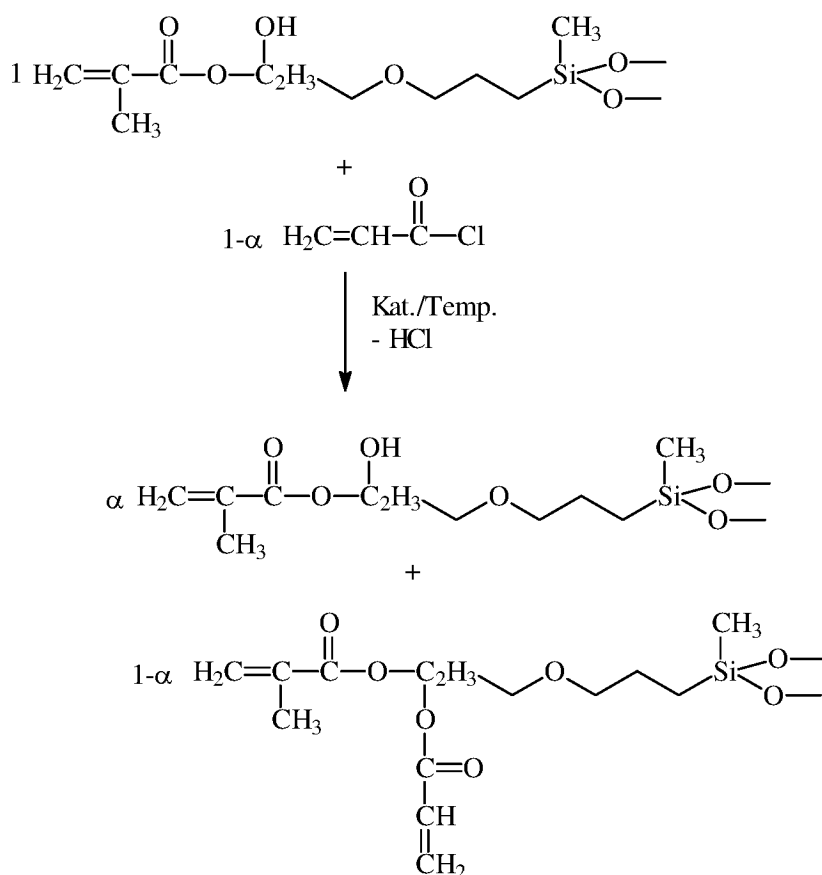
- 3- bzw. 4-Mercapto-3-yl)-phenylboronsäure
- 3-Mercapto-3-yl)-propansulfonsäure
- 2-Mercapto-2-yl)-ethansulfonsäure

Mit einem Silylrest funktionalisierte Thiole:

- 3-Mercapto-3-yl)-propyl-trimethoxysilan,
- 3-Mercapto-3-yl)-propyl-triethoxysilan,
- 3-Mercapto-3-yl)-propyl-methyldimethoxysilan.

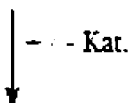
[0032] Wenn Z in der Verbindung (I) ein Silylrest ist, werden Gruppen eingeführt, die eine zusätzliche anorganische Hydrolyse und Kondensation zulassen.

[0033] Als Ausgangsmaterial dient in einem zweiten Beispiel der ersten Reaktion ein Kieselsäurepolykondensat, das durch hydrolytische Kondensation eines Silans der allgemeinen Formel (D) hergestellt wurde:



[0034] Diese Struktur wird nachstehend auch als "Basisharz II" bezeichnet. Anzumerken ist hier, dass dieses Polykondensat nicht nur Strukturen der Formel (1) enthält, sondern auch solche, in denen der Rest R¹ fehlt, da die zugrundeliegende Umsetzung mit einem Unterschuss an Acrylsäurechlorid durchgeführt wurde (mit anderen Worten: Der Index α in der Struktur mit der Formel (1) ist hier < 1). Unvollständig umgesetzte Ausgangsmaterialien dieser Art können vorliegend in allen Varianten je nach Bedarf eingesetzt werden. Dabei wird bevorzugt ein Verhältnis von 0,6 bis 0,95 Mol des den Rest R¹ einführenden Reagens' eingesetzt, hier also bevorzugt 0,6 bis 0,95 Mol Acrylsäurechlorid pro Mol Hydroxygruppe verwendet; statt dessen kann aber natürlich auch – je nach Bedarf – die Acrylsäureverbindung bis zur Moläquivalenz oder in manchen Fällen sogar darüber eingesetzt werden. Letzteres ist allerdings in Hinblick auf die gewünschte Vermeidung des Vorhandenseins von Monomer-Resten im Harz häufig nicht günstig.

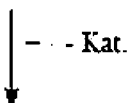
[0035] Auch in diesem zweiten Beispiel wird die Struktur mit der Formel (D) sodann mit einer Verbindung der Formel (I) umgesetzt, worin X eine Mercaptogruppe ist, Z eine Hydroxygruppe ist, W eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit drei Kohlenstoffatomen ist und $a = 2$ bedeutet:



[0036] In diesem Beispiel sind zwar sowohl R¹ als auch R² jeweils ungesättigte organisch polymerisierbare Gruppen; sie unterscheiden sich jedoch voneinander. Die Umsetzung mit der Verbindung (I) ist dabei so gewählt, dass die SH-Addition bevorzugt an der Acrylatgruppe und nicht an der Methacrylatgruppe erfolgt. Daher ist die Umsetzung stereospezifisch: es erfolgt eine Verlängerung des Acrylatrestes. Man beobachtet infolge der Thioladdition eine drastische Zunahme der Polarität/Hydrophilie aufgrund der Steigerung des OH-Gehaltes und – völlig überraschend – nach der Härtung eine extrem hohe Durchbiegung bis zum Bruch, während die Bruchfestigkeit und der E-Modul verringert sind. (siehe auch Beispiel 5a).

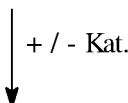
[0037] Hinsichtlich der möglichen Abwandlung dieser beispielhaften Reaktion durch Verwendung anderer Verbindungen der Formel (I) anstelle des 3-Mercaptopropan-1,2-diols sei in vollem Umfang auf die Erläuterungen zum ersten Beispiel verwiesen: Selbstverständlich lassen sich alle genannten Verbindungstypen bzw. konkreten Beispiele für die Verbindung (I), die im Zusammenhang mit der Erläuterung zum ersten Beispiel für die erste Reaktion genannt waren, auch in Kombination mit dem zweiten Beispiel für diese Reaktion einsetzen.

[0038] Als Beispiel für eine Verbindung (I), in der X eine Aminogruppe ist, sei die Umsetzung der Struktur mit der Formel (D), wie sie voranstehend für das zweite Beispiel gezeigt war, mit einem hydroxysubstituierten, sekundären Amin dargestellt:



[0039] Der Unterschied zum voranstehenden Beispiel liegt nur in der Art der Kopplungsgruppe (hier einem tertiären Amin anstelle einer Thioether-Brücke), was, wie oben erläutert, funktionell ohne Bedeutung ist (allerdings lässt sich der Brechungsindex durch das Vorsehen bzw. Weglassen der Thioether-Gruppe variieren), der Verwendung eines um eine CH₂-Gruppe kürzeren Moleküls und im Vorhandensein von nur einer Hydroxygruppe (a = 1) (siehe auch Ausführungsbeispiel 7a).

[0040] Auch bei dieser Reaktion kann a nicht nur 1, sondern statt dessen 2 (oder gegebenenfalls 3 oder 4 oder darüber) bedeuten, wie das nachfolgende Beispiel zeigt:



[0042] Die erste Reaktion muss nicht notwendigerweise an bereits hydrolytisch kondensierten Silanen erfolgen, wie voranstehend dargestellt. Statt dessen kann sie selbstverständlich an monomeren Silanen durchgeführt werden.

(1) Die Einführung einer oder mehrerer Säuregruppen führt zu einer Verbesserung der Haftungs- und/oder der Ätzeigenschaften des erhaltenen Kieselsäurepolykondensats bzw. des entsprechenden Polymers oder Komposits.

(3) Es lassen sich darüber weitere Verbindungen an den Si-C-gebundenen Rest anknüpfen. Damit kann einerseits eine entsprechende funktionelle Gruppe nochmals weiter nach Außen geschoben werden; zum anderen kann über eine solche Reaktion die ursprünglich vorhandene ungesättigte organisch polymerisierbare Gruppe wiederhergestellt werden, die sich dann ebenfalls an einer weiter außenliegenden Position befindet. Zum Dritten lässt sich die derart nach außen geschobene Gruppe wiederum beliebig umsetzen, z. B. im Falle einer Hydroxygruppe mit Phosphorpentoxid oder Phosphoroxychlorid unter Ausbildung eines Phosphorsäureesters. Damit erhält man eine weit außen liegende neue Haftgruppe.

[0045] Sofern für die erste Reaktion jedoch eine Verbindung der Formel (I) eingesetzt wurde, worin Z eine Hydroxy- oder eine Carbonsäuregruppe bedeutet, oder sofern für die erste Reaktion ein Si-C-gebundener Rest

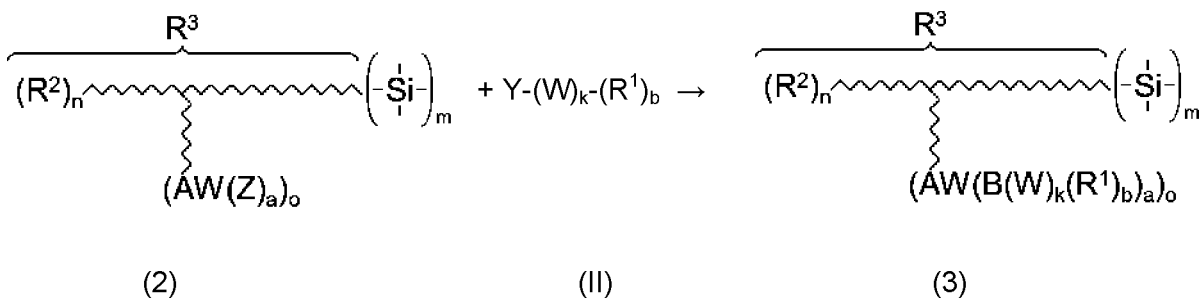
R³ eingesetzt wird, in dem R² eine OH-Gruppe bedeutet, lassen sich die Produkte (2) der ersten Reaktion erfindungsgemäß in einer zweiten Reaktion weiter umsetzen. Diese zweite Reaktion kann gemäß zwei unterschiedlichen Varianten erfolgen. Dies soll nachstehend näher erläutert werden:

Erste Variante der zweiten Reaktion:

[0046] In der ersten Variante wird das Silan oder das Kieselsäurepolykondensat mit der Struktur (2), worin Z = OH oder COOH bedeutet, mit einer Verbindung der Formel (II) umgesetzt:



worin Y NCO, Epoxy oder – nur für den Fall, dass Z eine Hydroxygruppe ist – COA' ist, wobei W wie in Verbindung (I) definiert ist, R¹ eine ungesättigte organisch polymerisierbare Gruppe wie in Zusammenhang mit der Formel (1) definiert ist, A' Hydroxy, ein Halogenid oder -OC(O)R⁴ mit R⁴ gleich unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoff, z. B. Alkyl oder Alkylen, bedeutet, k = 0 oder 1 ist, wobei k = 0 nur für den Fall möglich ist, dass Y COA' bedeutet, und b = 1 oder größer 1, beispielsweise 2, 3 oder 4 ist. Mit anderen Worten: Die Verbindung oder das Kondensat mit der Struktur (2) wird mit einem Isocyanat, einer epoxygruppenhaltigen Verbindung oder einer (aktivierten) Carbonsäure umgesetzt. Dadurch wird über eine Kopplungsgruppe B, die je nachdem ob Y an einer Hydroxy- oder einer Carboxylgruppe angreift, eine Ester-, Ether-, Säureamid- oder Urethangruppe ist, ein weiterer Rest -W-(R¹)_b an den Si-C-gebundenen Rest des Silans oder Kieselsäurepolykondensats angebunden:

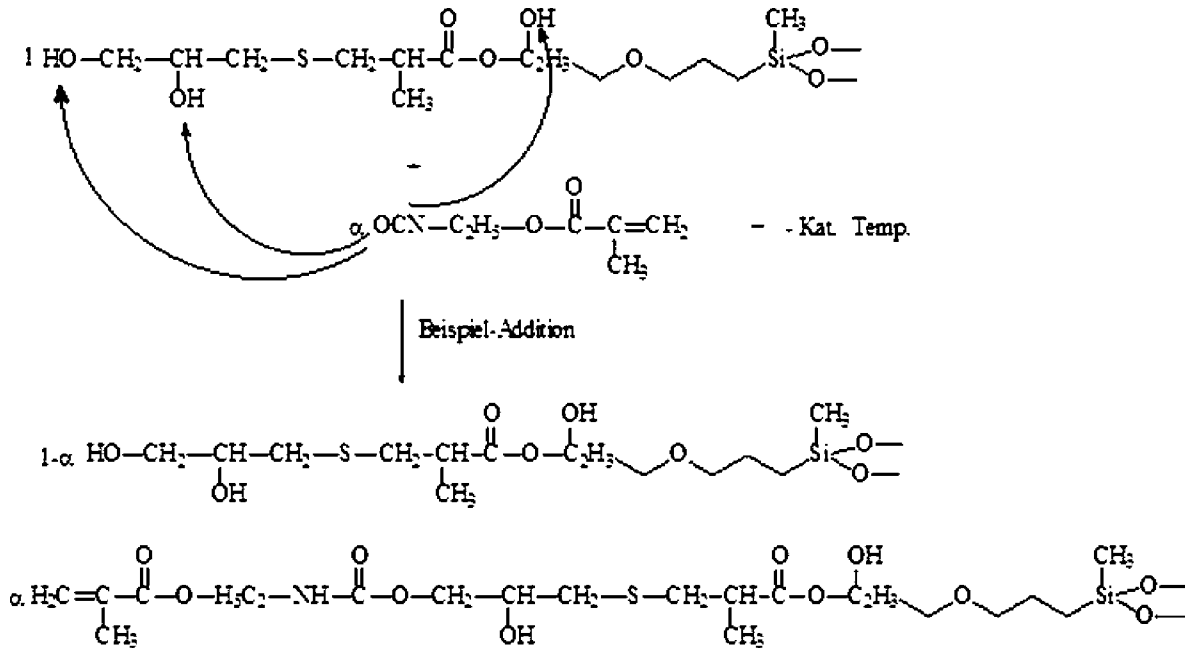


[0047] Dabei kann die die Verbindung (II) mehrere Reste R^1 tragen (d. h. b kann 1, 2 oder noch größer sein), so dass die Anzahl der Doppelbindungen pro Si-C-gebundenem Rest vergrößert werden kann. In Kombination mit einer ersten Reaktion, bei der die Verbindung (I) 2 oder sogar mehr Reste Z trägt, kann so eine dendrimerartige Struktur angelegt werden.

[0048] Das Produkt der ersten Variante der zweiten Reaktion ist also wiederum eine Verbindung oder eine Kondensat mit mindestens einem Rest R^1 und mindestens einem Rest R^2 an dem Si-C-gebundenen Rest R^3 , wobei der Rest R^1 gegenüber dem Rest R^1 im Ausgangsmaterial jedoch einen Abstand zum Siliciumatom aufweist, der durch die beiden Reaktionen um A-W-B-W- verlängert ist und gegenüber der ursprünglichen Anzahl o im Ausgangsmaterial b mal a-fach vorliegt. Das Vorhandensein einer größeren Zahl von über längere Ketten relativ gut beweglichen Doppelbindungen, die sich im Wesentlichen im Außenbereich des Silanmoleküls bzw. des Siloxans befinden, kann zu einer Verringerung der Schrumpfung beim späteren Vernetzen führen, was insbesondere im Dentalbereich von großem Vorteil sein kann. Außerdem kann Rest der R^3 ggf. zusätzliche Funktionalitäten aufweisen, z. B. durch die Verwendung einer Verbindung der Formel (I), die mindestens zwei Hydroxygruppen aufweist, und/oder einer Verbindung der Formel (II), die mehr als einen ungesättigten, organisch polymerisierbaren Rest aufweist.

[0049] Die zweite Reaktion soll nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert werden. Die ersten beiden dieser Beispiele gehen aus von dem Produkt des obigen ersten Beispiels für die erste Reaktion, das dritte Beispiel geht aus von dem Produkt des obigen zweiten Beispiels für die erste Reaktion:

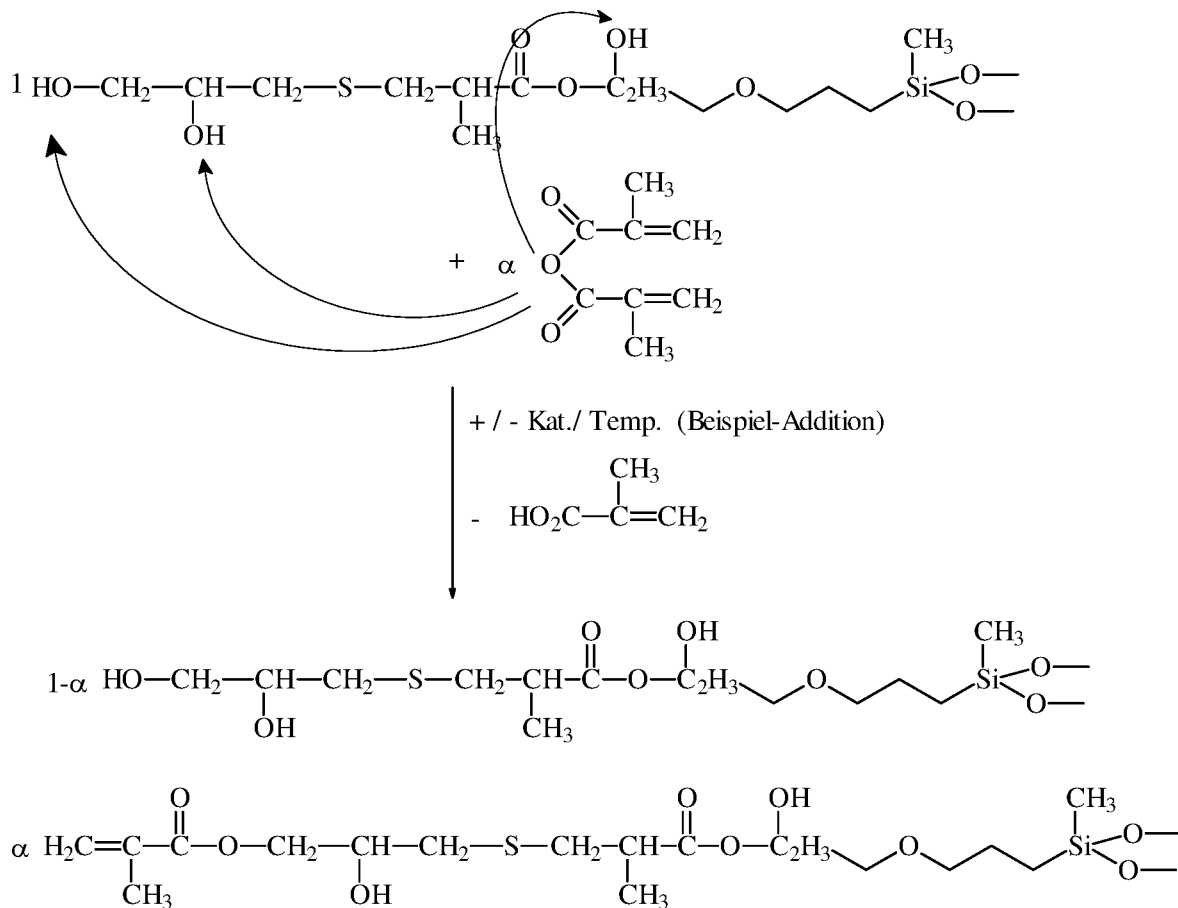
Erstes Beispiel für die zweite Reaktion (Variante 1)



[0050] Der bevorzugte, aber nicht ausschließliche Angriffspunkt des Isocyanat-Methacrylats als Verbindung (II) ist die primäre Hydroxygruppe am Si-C-gebundenen Rest. Es entsteht daher eine Mischung mit vorwiegend einer Silyl-Methacrylat-Struktur, in der die Methacrylatgruppe gegenüber derjenigen der Ausgangsverbindung (1) um die Gruppierung $\text{H}_5\text{C}_2\text{-NH-C(O)-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-S}$ nach außen verschoben wurde. Aufgrund der Tatsache, dass das Ausgangsmaterial für diese Reaktion nicht das reine Reaktionsprodukt der ersten Reaktion sein muss, sondern im Gemisch mit unumgesetztem Material der ersten Reaktion vorliegen kann, lässt sich ein fein abgestuftes Spektrum an Produkten mit stark, aber unterschiedlich verbesserten physikalischen Eigenschaften wie Bruchfestigkeit, E-Modul oder Durchbiegung erzeugen, während die Härtungsschrumpfung überraschend nicht weiter steigt (siehe Ausführungsbeispiele 2b bis 2e mit den entsprechenden Werten für diese Parameter).

[0051] In diesem Beispiel kann wiederum ein Unterschuss an Verbindung (II) eingesetzt werden, so dass ein Teil des Ausgangsmaterials unumgesetzt bleibt, wie voranstehend für die erste Reaktion beschrieben (siehe Beispiel 6a). In diesem Beispiel kann jedoch statt dessen auch mehr als ein Mol-Äquivalent (II) eingesetzt werden, da insgesamt drei Hydroxygruppen am Si-C-gebundenen Rest vorhanden sind, die gegebenenfalls ebenfalls mit dem Isocyanat (II) reagieren können, siehe Ausführungsbeispiel 6b. Je nach eingesetzter Menge Verbindung (II), die bis zu 3 Moläquivalente betragen kann, entsteht entweder ein Gemisch mit teilweise umgesetzten sekundären Hydroxygruppen oder ein Si-C-gebundener Rest mit drei Methacrylatgruppen.

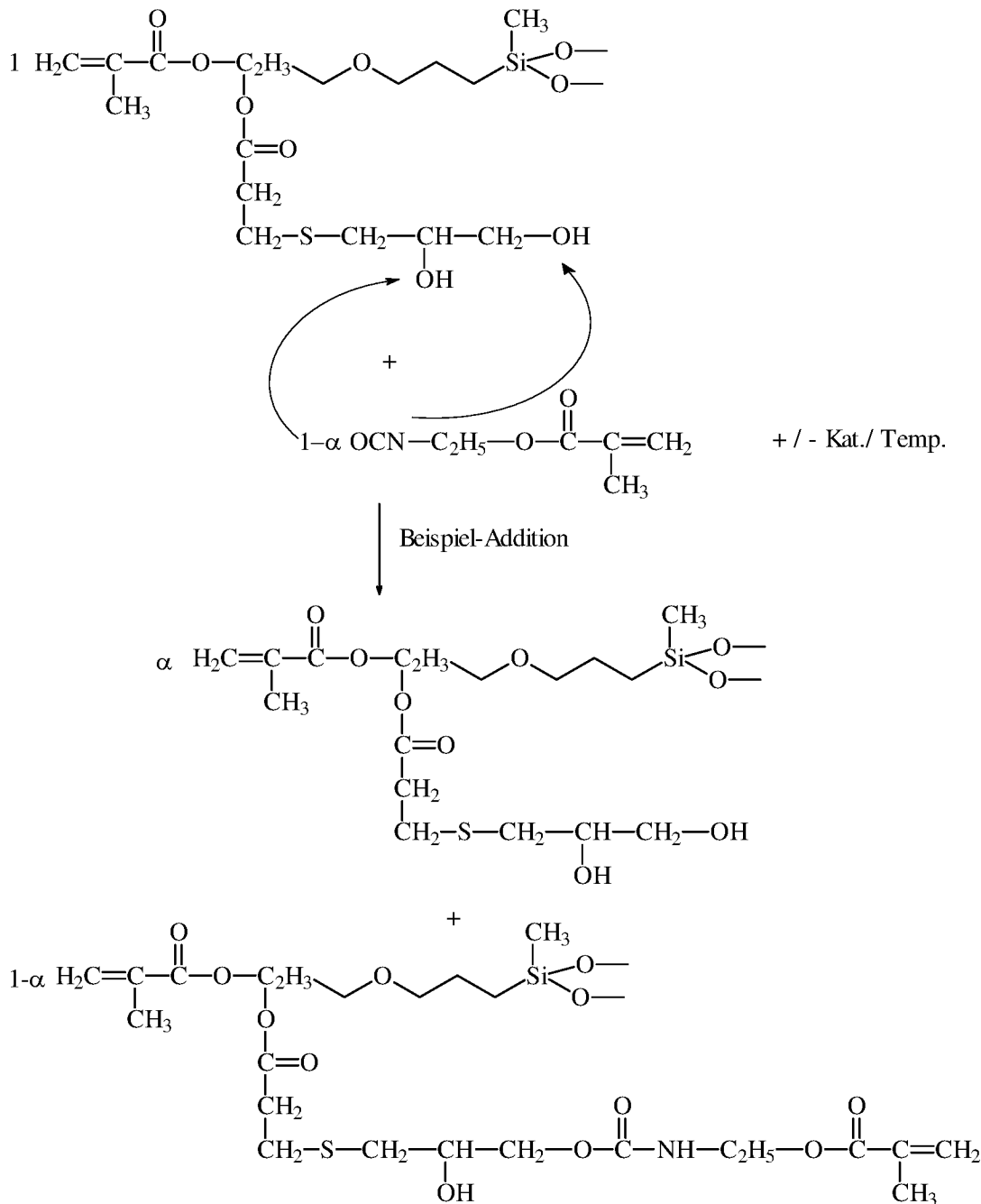
Zweites Beispiel für die zweite Reaktion (Variante 1):



[0052] Dieses Beispiel unterscheidet sich vom vorhergehenden dadurch, dass anstelle eines Isocyanats ein Anhydrid (hier das Anhydrid der Methacrylsäure) verwendet wird; das Produkt ist um eine Ethylurethaneinheit kürzer als dasjenige des ersten Beispiels für diese Reaktion. Dasselbe Produkt ließe sich mit einer anderen aktivierten Methacrylsäure erhalten, z. B. mit Methacrylsäurechlorid. Auch hier lässt sich eine extreme Steigerung der Festigkeit und des E-Moduls im Vergleich zum Ausgangsmaterial beobachten (siehe auch Ausführungsbeispiele 3a und 4a).

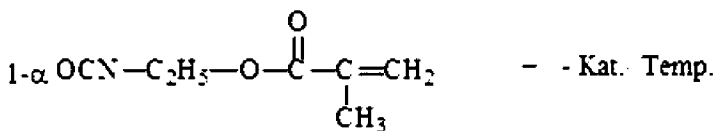
[0053] Hinsichtlich der molaren Verhältnisse gilt jeweils dasselbe wie für das voranstehende Beispiel beschrieben.

Drittes Beispiel für die zweite Reaktion (Variante 1):

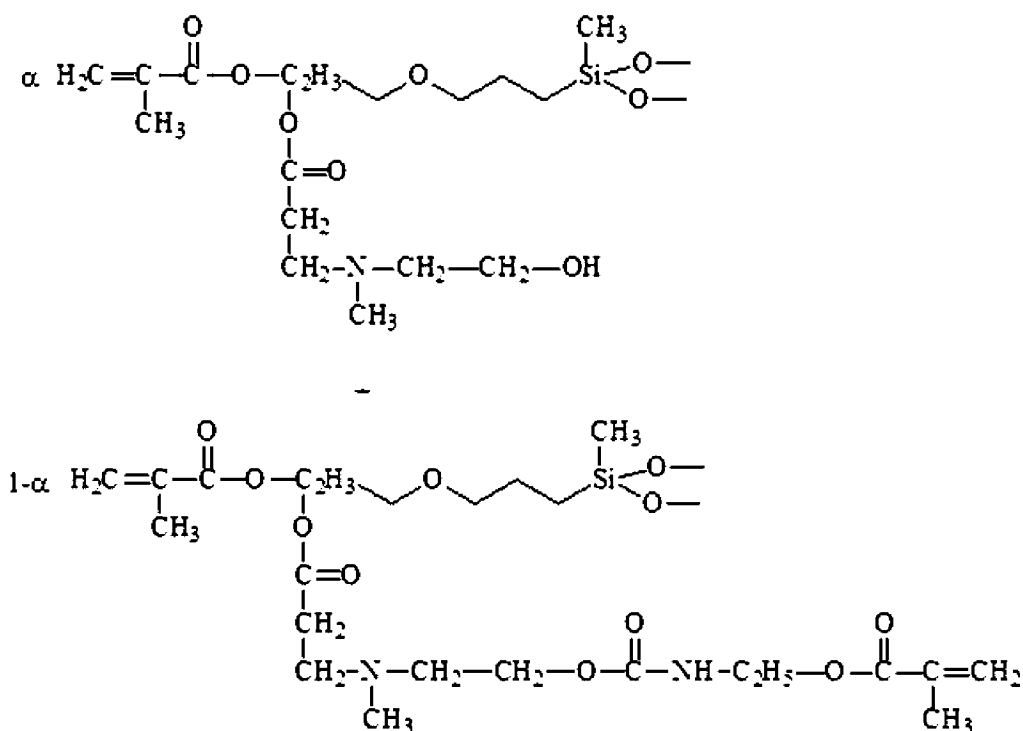


[0054] Auch hier können wiederum entweder (knapp) ein Mol Isocyanat der Formel (II) oder aber bis zu zwei Mol Isocyanat eingesetzt werden; man erhält dementsprechend ein Produkt, bei dem die Methacrylatgruppe im Vergleich zum Ausgangsmaterial deutlich nach außen verschoben ist und das entweder eine zweite Methacrylatgruppe oder aber eine zusätzliche Hydroxygruppe trägt. Hinsichtlich der letzteren Variante sei auch auf die Ausführungsbeispiele 6a und 6b verwiesen: Die Addition des Isocyanatmethacrylats führt zu einer extremen Steigerung der Bruchfestigkeit, des E-Moduls bei hoher Durchbiegung.

[0055] Anstelle eines Produkts der ersten Reaktion, das durch Umsetzung mit einer Mercapto-Verbindung erhalten wurde, kann z. B. ein mit einem Amin erhaltenes Produkt als Ausgangsmaterial eingesetzt werden, z. B. das oben gezeigte Produkt der Umsetzung einer Struktur mit der Formel (D) mit einem Hydroxyamin, das hier mit Isocyanat-Methacrylat umgesetzt wird:

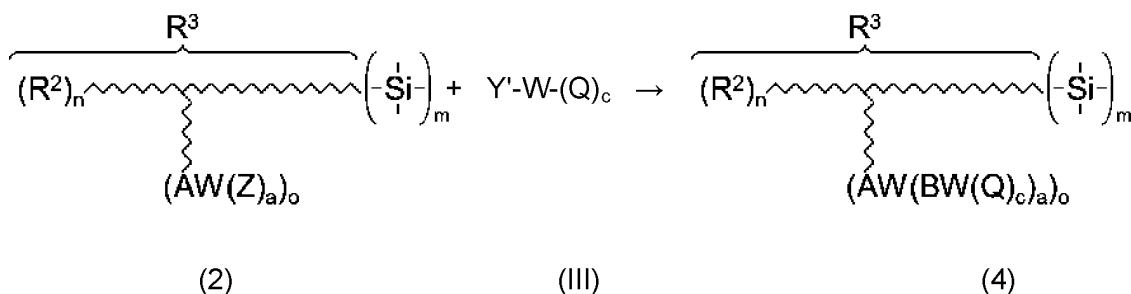


Beispiel-Addition



[0057] Die Produkte (3) der ersten Variante der zweiten Reaktion enthalten doppelbindungshaltige, organisch polymerisierbare Gruppen, die im Vergleich zum Ausgangsmaterial in einem größeren Abstand zum Si-Atom auf den Si-C-gebundenen Resten angeordnet sind. Dies ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung. In dieser Form können sie weiterverwendet werden. In einer Weiterbildung der Erfindung können sie jedoch wiederum als Ausgangsmaterial für einen weiteren Zyklus aus erster und ggf. zweiter Reaktion dienen. Dadurch lassen sie u. a. die ungesättigten, organisch polymerisierbaren Gruppen noch weiter nach außen verschieben; stattdessen können Produkte mit zusätzlichen reaktiven Gruppen wie oben beschrieben erhalten werden. Wenn dabei weitere funktionelle Gruppen eingeführt werden, die bei den oben beschriebenen Umsetzungen ebenfalls angegriffen werden können, kann man dendrimerartige Strukturen erhalten. Bevor dies näher ausgeführt wird, sei jedoch die zweite Variante der zweiten Reaktion dargestellt:

In der zweiten Variante der zweiten Reaktion wird das Silan oder das Kieselsäurepolykondensat mit der Struktur (2), worin Z = OH oder COOH bzw. ein Carbonsäuresalz bedeutet, mit einer Verbindung der Formel (III) umgesetzt:



worin Y' entweder wie Y für die Verbindung (II) definiert ist oder, im Falle von Z gleich COOH, ein Ester oder ein Salz davon, statt dessen die Bedeutung NHR^4 , NH_2 , oder OH, mit R^4 gleich unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoff, insbesondere Alkyl oder Aryl, haben kann und im Falle von Z gleich OH die Bedeutung COOH, ein Ester oder ein Salz davon haben kann, W wie für die Verbindung (II) definiert ist und Q OH, NR^7_2 , $\text{NR}^7_3^+$, CO_2H , SO_3H , $\text{PO}(\text{OH})_2$ $\text{PO}(\text{OR}^4)_2$ oder ein Salz der vorgenannten Säuren ist. c bedeutet 1, 2, 3 oder 4 oder eine höhere ganze Zahl. R^7 kann dieselbe Bedeutung wie R^4 haben. Zwei Reste R^7 können zusätzlich zu dieser Bedeutung zusammen auch eine zweibindige, gegebenenfalls beliebig substituierte, gegebenenfalls ungesättigte (auch aromatische) Kohlenwasserstoffgruppe bedeuten; demnach können NR^7_2 und $\text{NR}^7_3^+$ z. B. auch ein Pyridin-Rest oder der Rest einer cyclischen Ammoniumverbindung oder eines Pyridinium-Derivats oder dgl. sein. Reste Q mit der Bedeutung NR^7_2 oder $\text{NR}^7_3^+$ können wichtige zusätzliche Funktionen in einem erfindungsgemäß hergestellten Harz haben. So entsteht im Falle Z gleich von NR^7_2 ein Aktivatormolekül, das für eine Redox-Härtung wie oben angesprochen genutzt werden kann. Verbindungen bzw. Harze mit $\text{NR}^7_3^+$ -Resten zeigen eine antimikrobielle Wirkung.

[0058] Umsetzungen von Aminosulfonsäuren wie z. B. 2-Aminoethansulfonsäure sind im Prinzip bekannt und z. B. in der (noch nicht veröffentlichten) Anmeldung DE 10 2011 050 672.1 beschrieben.

[0059] Sofern es sich bei dem Rest R² um einen ungesättigten, organisch polymerisierbaren Rest oder COOH handelt und Y' NHR⁴ oder NH₂ ist, kann natürlich je nach Reaktionsbedingungen in manchen Fällen nicht ausgeschlossen werden, dass auch R² von der Aminogruppe der Verbindung (III) angegriffen wird. In solchen Fällen erhält man Gemische, die ebenfalls von der Erfindung umfasst sind.

[0060] Das Produkt (4) der zweiten Variante der zweiten Reaktion kann das Endprodukt dieser Ausführungsform der Erfindung sein; gegenüber der Anzahl der Reste R¹ im Ausgangsmaterial findet sich darin die mit c multiplizierte a-fache Anzahl an reaktiven Gruppen Q in einem Abstand zum Siliciumatom, der gegenüber dem ursprünglichen Rest R¹ um A-W-B-W- nach außen geschoben ist. Die Eigenschaften, die durch die Anbindung dieser funktionellen Reste entstehen, wurden teilweise bereits voranstehend erläutert. Weitere Vorteile liegen darin, dass im Produkt (4) die funktionellen Gruppen relativ zum Silicium weit außen im Molekül liegen und aufgrund der langen Ketten gut beweglich sind. Dies ist wichtig für mögliche zusätzliche Wirkungen wie den oben erläuterten antibakteriellen Effekt oder die Komplexbildungs- oder Haftungseigenschaften von z. B. Carbonsäure-, Phosphonsäure- oder Phosphorsäuregruppen, die wegen des außenliegenden Sitzes der entsprechenden Gruppen extrem verbessert sind (z. B. viele effektive "Greifstellen" bilden).

[0061] Wie bereits oben erläutert, kann das Produkt (3), das gemäß der ersten Variante der zweiten Reaktion gebildet wird, einer weiteren Umsetzung oder einem weiteren Zyklus von Umsetzungen unterworfen werden. Die nächste, nämlich die dritte Reaktion kann wiederum in zwei Varianten erfolgen:

In der ersten Variante wird das Produkt (3) analog zur ersten Reaktion mit einer Verbindung der Formel (I) umgesetzt, wobei die Reste und Indices die vorgenannten Bedeutungen haben:



[0062] Es entsteht ein Produkt, in dem der Rest Z in einer Anzahl am Si-C-gebundenen Rest vorhanden ist, der dem a^2b -fachen von o entspricht; mit anderen Worten, anstelle des oder jedes der ursprünglich vorhandenen Reste R¹ im Ausgangsmaterial (1) finden sich $a \cdot a \cdot b$ Reste Z in der Struktur (5). Wenn z. B. als Verbindung mit der Formel (I) eine Dihydroxyverbindung verwendet wurde, wie in den obigen Beispielen gezeigt, während als Verbindung (II) ein (Mono-)Methacrylat verwendet wurde, enthält das Produkt (5) vier organisch polymerisierbare doppelbindungshaltige Reste anstelle jedes ursprünglichen Restes R¹ an einem Si-C-gebundenen Rest (dessen Anzahl entspricht dem Index c). Enthält die Verbindung mit der Formel (I) nur eine Hydroxygruppe, ist es nur ein solcher Rest. Entsprechendes gilt für den Fall, dass der Index b in der Verbindung (II) größer 1 ist. Das Entstehen dendrimerartiger Strukturen ist ersichtlich. Die Reste Z sind darüber hinaus im Vergleich zum Ausgangsmaterial (1) um die Gruppierung A-W-B-W-A-W nach außen geschoben.

[0063] In der zweiten Variante der dritten Reaktion wird das Produkt (3) ähnlich der 2. Variante der zweiten Reaktion umgesetzt, und zwar mit einer Verbindung mit der Formel (IV), worin die Reste und Indices die für die Formeln (I) und (III) angegebenen Bedeutung besitzen:



[0064] Struktur (6) ist mit Struktur (4) vergleichbar, wobei jedoch die Zahl der Reste Q gegenüber (4) noch um den Faktor b (aufgrund der Reaktion mit der Verbindung (II)) vergrößert ist und diese Reste sich um eine Gruppierung A-W weiter vom Si-Atom entfernt angeordnet befinden. Die Wirkungen sind dementsprechend gegenüber den für (4) geschilderten nochmals verstärkt.

[0065] Das Produkt (5) der ersten Variante der dritten Reaktion kann seinerseits wiederum in zwei Varianten einer vierten Reaktion unterworfen werden, und zwar wiederum mit einer Verbindung mit der Formel (II) bzw. mit der Formel (III). Die Produkte lassen sich wie folgt darstellen, wobei die Reste und Indices die vorgenannten Bedeutungen besitzen:



[0066] Die dabei entstehenden Produkte sind jeweils mit den Produkten der beiden Varianten der dritten Reaktion vergleichbar, wobei die Anzahl der Reste R¹ jedoch b-fach, die Anzahl der Reste Q jedoch a-fach im Vergleich mit den Produkten (5) und (6) vorhanden sind, und zwar mit einem nochmals vergrößerten Abstand zum Si-Atom. Die Vorteile entsprechen demnach den zu den Produkten (3) und (4) beschriebenen, sind dabei jedoch nochmals verstärkt.

[0067] Das Prinzip der Reaktionsabfolge lässt sich dem Grunde nach weiter fortsetzen; da die Produkte zumindest in den Fällen, in denen X gleich SH ist oder Y gleich NCO ist, und dabei insbesondere dann, wenn die Verbindungen (I) bis (IV) im Unterschuss eingesetzt werden, bezogen auf die jeweils umsetzbaren Reste, nicht isoliert oder aufgereinigt werden müssen, lassen sich auf diesem Wege Strukturen mit einer beliebigen Anzahl von reaktiven Gruppen Q bzw. organisch polymerisierbaren Resten R¹ an jeweils einem Si-C-gebundenen Rest erzeugen, die dendrimerartig verzweigt sind.

[0068] Die erfindungsgemäßen Kiesel säurepolykondensate lassen sich auf verschiedene Weise härten. So können die vorhandenen C=C-Doppelbindungen durch eine Polyaddition mit Thiolen oder Aminen oder eine Polymerisationsreaktion unter Ausbildung propagierender Kohlenstoffketten einer Vernetzung zugeführt werden, was eine Härtung des Materials bewirkt. Die Kondensate können auch durch andere Vernetzungsreaktionen zur Härtung gebracht werden, beispielsweise durch Umsetzung mit Di-, Tri- oder Tetra-Isocyanaten, die an freien Carbonsäure- bzw. Hydroxygruppen angreifen, oder entsprechenden mehrfunktionellen Anhydriden zur Umsetzung von hydroxygruppenhaltigen Kondensaten, wodurch ebenfalls ein weiteres, rein organisches Netzwerk entsteht.

[0069] Die Harzsysteme (d. h. die Kieselsäurepolykondensate) der vorliegenden Erfindungen bzw. deren gehärtete Produkte lassen sich für eine Vielzahl von Anwendungen einsetzen, darunter insbesondere für dentale Zwecke, bevorzugt für direkte/indirekte Restaurationen, Prophylaxe (z. B. durch Fissurenversiegelung), Prothetik und Zahnersatz.

[0070] Nachstehend soll die Erfindung anhand von konkreten Reaktionsbeispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1 Synthese des Basisharzsystems I (Stand der Technik):

[0071] Zur Vorlage von 125,0 g (0,503 mol) 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan werden unter trockener Atmosphäre Triphenylphosphin als Kat., BHT als Stabilisator und anschließend 47,35 g (0,550 mol) Methacrylsäure zugetropft und bei 80°C gerührt (ca. 24 h). Die Umsetzung kann über die Abnahme der Carbonsäurekonzentration mittels Säuretitration sowie dem Epoxidumsatz mittels Ramanspektroskopie/Epoxidtitration verfolgt werden. Die für die Epoxidgruppe vom Epoxysilan charakteristische Bande erscheint im Ramanspektrum bei

1256 cm⁻¹. Der Epoxid- bzw. Carbonsäureumsatz liegt bei $\geq 99\%$ bzw. $\geq 89\%$ ($\rightarrow$ da 1:1,1 Carbonsäureüberschuß). Nach Zugabe von Essigester (1000 ml/mol Silan) und H₂O zur Hydrolyse mit HCl als Kat. wird bei 30°C gerührt. Der Verlauf der Hydrolyse wird jeweils durch Wassertitration verfolgt. Die Aufarbeitung erfolgt nach ca. mehrtägigem Rühren durch mehrmaliges Ausschütteln mit wäßriger NaOH und mit Wasser und Filtration über hydrophobierten Filter. Es wird zunächst abrotiert und anschließend mit Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein flüssiges Harz ohne Einsatz von Reaktivverdünneren (Monomeren) mit einer sehr geringen Viskosität von ca. 3–6 Pa·s bei 25°C (stark abhängig von den genauen Hydrolyse- und Aufarbeitungsbedingungen) und 0,00 mmol CO₂H/g (keine freien Carboxylgruppen) sowie einer Brechzahl n_D von ca. 1,480.

Beispiel 1a:

[0072] Zur Vorlage von 48,3 g (0,18 mol) von Basisharzsystem-1 und ggf. 0,10 g Triethylamin werden unter Rühren 5,50 g (0,051 mol) Thioglycerin (3-Mercaptopropan-1,2-diol) zugetropft. Die Umsetzung kann mittels NMR sowie über die Abnahme der HS-Bande mittels Raman-Spektroskopie verfolgt werden. Die für die HS-Gruppe charakteristische Bande erscheint im Raman-Spektrum bei 2566 cm⁻¹. Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 16–18 Pa·s bei 25°C (abhängig von den genauen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen der Vorstufen) und einer Brechzahl n_D von ca. 1,489. Eine weitere Aufarbeitung ist in der Regel nicht erforderlich.

Beispiel 1b:

[0073] Zur Vorlage von 37,2 g (0,14 mol) von Basisharzsystem-1 und ggf. 0,16 g Triethylamin werden unter Rühren 8,54 g (0,079 mol) Thioglycerin (3-Mercaptopropan-1,2-diol) zugetropft. Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 39 Pa·s bei 25°C und einer Brechzahl n_D von ca. 1,497. Eine weitere Aufarbeitung ist in der Regel nicht erforderlich (s. Anmerkung zu Beispiel 2a).

- Die Brechzahl dieses Produkts ist fein einstellbar über den Thiolanteil (s. leichter Anstieg gegenüber Basisharzsystem-1)
- Die Polarität/Hydrophilie ist einstellbar über den OH-Gehalt, der über die Thiolverbindung wie hier über das Thioglycerin eingeführt wird (d. h. starke, abgestufte Zunahme im Vergleich zum Basisharzsystem-1)

Beispiel 2a:

[0074] Zur Vorlage von 13,09 g einer Reaktionsmischung aus Basisharzsystem-1 und Beispiel 1b (molares Verhältnis = 1:0,56) und ggf. 0,028 g BHT werden unter trockener Atmosphäre bei 30°C unter Rühren 3,48 g (0,0224 mol) Methacrylsäureisocyanatoethylester zugetropft und bei 30°C weitergerührt. Die Umsetzung kann über die Abnahme der OCN-Bande mittels IR-Spektrum verfolgt werden. Die für die OCN-Gruppe charakteristische Bande erscheint im IR-Spektrum bei 2272 cm⁻¹. Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 85 Pa·s bei 25°C (stark abhängig von den genauen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen insbesondere auch der Vorstufen).

Beispiel 2b:

[0075] Zur Vorlage von 13,09 g einer Reaktionsmischung aus Basisharzsystem-1 und Beispiel 1b (molares Verhältnis = 1:0,56) und ggf. 0,035 g BHT werden unter trockener Atmosphäre bei 30°C unter Rühren 6,59 g (0,0448 mol) Methacrylsäureisocyanatoethylester zugetropft und bei 30°C weitergerührt. Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 207 Pa·s bei 25°C (s. Anmerkung zu 2a)

Beispiel 2c:

[0076] Zur Vorlage von 9,82 g einer Reaktionsmischung aus Basisharzsystem-1 und Beispiel 1b (molares Verhältnis = 1:0,56) und ggf. 0,030 g BHT werden unter trockener Atmosphäre bei 30°C unter Rühren 7,08 g (0,0456 mol) Methacrylsäureisocyanatoethylester zugetropft und bei 30°C weitergerührt. Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 207 Pa·s bei 25°C (s. Anmerkung zu 2a).

Beispiel 2d:

[0077] Zur Vorlage von 14,87 g einer Reaktionsmischung aus Basisharzsystem-1 und Beispiel 1b (molares Verhältnis = 1:0,282) und ggf. 0,030 g BHT werden unter trockener Atmosphäre bei 30°C unter Rühren 4,38 g (0,0282 mol) Methacrylsäureisocyanatoethylester zugetropft und bei 30°C weitergerührt. Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 43 Pa·s bei 25°C (s. Anmerkung zu 2a).

Beispiel 2e:

[0078] Zur Vorlage von 14,87 g einer Reaktionsmischung aus Basisharzsystem-1 und Beispiel 1b (molares Verhältnis = 1:0,282) und ggf. 0,040 g BHT werden unter trockener Atmosphäre bei 30°C unter Rühren 9,81 g (0,0632 mol) Methacrylsäureisocyanatoethylester zugetropft und bei 30°C weitergerührt. Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 167 Pa·s bei 25°C (s. Anmerkung zu 2a).

Beispiel 3:

[0079] Zur Vorlage von 20,81 g einer Reaktionsmischung aus Basisharzsystem-1 und Beispiel 1b (molares Verhältnis = 1:0,28) werden unter trockener Atmosphäre bei 65°C unter Rühren 16,83 g (0,109 mol) Methacrylsäureanhydrid zugetropft und bei 65°C weitergerührt. Die Umsetzung kann mittels NMR sowie über die Abnahme der Anhydrid-Bande mittels IR-Spektrum verfolgt werden. Die für die Anhydrid-Gruppe charakteristische Bande erscheint im IR-Spektrum bei 1785/1722 cm⁻¹. Nach üblicher Aufarbeitung zur Abtrennung der bei der Addition freigesetzten Methacrylsäure sowie abziehen der flüchtigen Bestandteile mit Ölpumpenvakuum resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 8 Pa·s bei 25°C (stark abhängig von den genauen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen insbesondere auch der Vorstufen).

Tabelle 1

Harzsystem	Bruchfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Durchbiegung [mm]	Schrumpfung (15 min/1 Tg) [Vol.-%]
Basisharzsystem-1 (Vergleich)	83	1,5	2,9	5,2/5,8
2b	120	2,60	3,20	
2c	127	2,82	2,60	
2d	107	2,30	3,26	
2e	136	2,85	2,92	4,8/5,8
2f	138	3,07	2,14	
3	103	2,32	2,35	

Beispiel 4:

[0080] Zur Vorlage von 20,81 g einer Reaktionsmischung aus Basisharzsystem-1 und Beispiel 1b (molares Verhältnis = 1:0,28) und 5,45 g Triethylamin (0,0501 mol) in 70 ml THF als Lösungsmittel werden unter trockener Atmosphäre und Kühlung mittels Eisbad unter Rühren 5,12 g (0,0455 mol) Methacrylsäurechlorid zugetropft und bei RT weitergerührt. Die Umsetzung kann mittels NMR sowie über die Abnahme der Säurechlorid-Bande mittels IR-Spektrum verfolgt werden. Nach üblicher Aufarbeitung zur Abtrennung des bei der Addition entstehenden Aminhydrochlorids sowie abziehen der flüchtigen Bestandteile mit Ölpumpenvakuum resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 6,9 Pa·s bei 25°C (stark abhängig von den genauen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen insbesondere auch der Vorstufen).

Beispiel 5: Synthese des Basisharzsystems II (Stand der Technik)

[0081] Zur Vorlage von 120,1 g (0,45 mol) Basisharzsystem-1 (Beispiel 1) und 35,1 g Triethylamin (0,347 mol) in 450 ml THF als Lösungsmittel werden unter trockener Atmosphäre und Kühlung mittels Eisbad unter Rühren 28,51 g (0,315 mol) Acrylsäurechlorid zugetropft und bei RT weitergerührt. Die Umsetzung kann mittels NMR sowie über die Abnahme der Säurechlorid-Bande mittels IR-Spektrum verfolgt werden. Nach üblicher Aufarbeitung zur Abtrennung des bei der Addition entstehenden Aminhydrochlorids sowie abziehen der flüchtigen Bestandteile mit Ölpumpenvakuum resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 1,5 Pa·s bei 25°C (stark abhängig von den genauen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen insbesondere auch der Vorstufen).

Beispiel 5a:

[0082] Zur Vorlage von 39,13 g von Basisharzsystem-2a und ggf. 0,17 g Triethylamin werden unter Rühren 9,00 g (0,0832 mol) Thioglycerin (3-Mercaptopropan-1,2-diol) zugetropft. Die Umsetzung kann mittels NMR sowie über die Abnahme der HS-Bande mittels Raman-Spektroskopie verfolgt werden. Die für die HS-Gruppe charakteristische Bande erscheint im Raman-Spektrum bei 2566 cm^{-1} . Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 23 Pa·s bei 25°C (abhängig von den genauen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen insbesondere der Vorstufen). Eine weitere Aufarbeitung ist in der Regel nicht erforderlich.

Beispiel 6a:

[0083] Zur Vorlage von 16,47 g einer Reaktionsmischung aus Basisharzsystem-2a und Beispiel 5a (molares Verhältnis = 1:0,6) und ggf. 0,021 g BHT werden unter trockener Atmosphäre bei 30°C unter Rühren 4,19 g (0,027 mol) Methacrylsäureisocyanatoethylester zugetropft und bei 30°C weitergerührt. Die Umsetzung kann über die Abnahme der OCN-Bande mittels IR-Spektrum verfolgt werden. Die für die OCN-Gruppe charakteristische Bande erscheint im IR-Spektrum bei 2272 cm^{-1} . Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 62 Pa·s bei 25°C (stark abhängig von den genauen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen insbesondere auch der Vorstufen). Eine weitere Aufarbeitung ist in der Regel nicht erforderlich.

Beispiel 6b:

[0084] Zur Vorlage von 16,47 g einer Reaktionsmischung aus Basisharzsystem-2a und Beispiel 5a (molares Verhältnis = 1:0,6) und ggf. 0,030 g BHT werden unter trockener Atmosphäre bei 30°C unter Rühren 8,38 g (0,054 mol) Methacrylsäureisocyanatoethylester zugetropft und bei 30°C weitergerührt. Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 164 Pa·s bei 25°C (s. Anmerkung zu 6a).

Tabelle 2

Harzsystem	Bruchfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Durchbiegung [mm]
Basisharzsystem-2 (Vergleich)	79	1,74	1,98
Nach Thioladdition → Drastische Steigerung des OH-Gehaltes			
5a	48	0,91	2,70
Nach Addition des Isocyanatmethacrylat			
6a	122	2,53	2,90
6b	132	2,95	2,40

Beispiel 7a:

[0085] Zur Vorlage von 36,04 g von Basisharzsystem-2a werden unter Rühren 5,41 g (0,072 mol) 2-Methylamino-ethanol langsam (exotherme Reaktion) zugetropft. Die Umsetzung kann mittels NMR verfolgt werden. Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 5 Pa·s bei 25°C (abhängig von den genauen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen insbesondere der Vorstufen). Eine weitere Aufarbeitung ist in der Regel nicht erforderlich.

Beispiel 8a:

[0086] Zur Vorlage von 12,44 g einer Reaktionsmischung aus Basisharzsystem-2a und Beispiel 7a (molares Verhältnis = 1:0,5) und ggf. 0,031 g BHT werden unter trockener Atmosphäre bei 30°C unter Rühren 2,79 g (0,018 mol) Methacrylsäureisocyanatoethylester zugetropft und bei 30°C weitergerührt. Die Umsetzung kann über die Abnahme der OCN-Bande mittels IR-Spektrum verfolgt werden. Die für die OCN-Gruppe charakteristische Bande erscheint im IR-Spektrum bei 2272 cm^{-1} . Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 15 Pa·s bei 25°C (stark abhängig von den genauen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen insbesondere auch der Vorstufen). Eine weitere Aufarbeitung ist in der Regel nicht erforderlich.

Beispiel 8b:

[0087] Zur Vorlage von 11,74 g einer Reaktionsmischung aus Basisharzsystem-2a und Beispiel 7a (molares Verhältnis = 1:0,7) und ggf. 0,031 g BHT werden unter trockener Atmosphäre bei 30°C unter Rühren 3,69 g (0,0238 mol) Methacrylsäureisocyanatoethylester zugetropft und bei 30°C weitergerührt. Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 20 Pa·s bei 25°C. Eine weitere Aufarbeitung ist in der Regel nicht erforderlich (s. Anmerkung zu 8a).

Beispiel 8c:

[0088] Zur Vorlage von 5,00 g einer Reaktionsmischung aus Basisharzsystem-2a und Beispiel 7a (molares Verhältnis = 1:0,9) und ggf. 0,014 g BHT werden unter trockener Atmosphäre bei 30°C unter Rühren 2,02 g (0,0130 mol) Methacrylsäureisocyanatoethylester zugetropft und bei 30°C weitergerührt. Es resultiert ein flüssiges Harz. Eine weitere Aufarbeitung ist in der Regel nicht erforderlich (s. Anmerkung zu 8a)

Beispiel 9a

[0089] Zur Vorlage von 60,1 g von Basisharzsystem-2a werden unter Rühren 10,5 g (0,10 mol) Diethanolamin langsam (exotherme Reaktion) zugetropft. Die Umsetzung kann mittels NMR verfolgt werden. Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 9–12 Pa·s bei 25°C (abhängig von den genauen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen insbesondere der Vorstufen). Eine weitere Aufarbeitung ist in der Regel nicht erforderlich. Mit 3,8/4,2 Vol.-% (15 min/1 Tg) zeigt das monomerfreie Harzsystem eine überraschend geringe Härtungsschrumpfung.

Beispiel 10a

[0090] Zur Vorlage von 10,56 g einer Reaktionsmischung aus Basisharzsystem-2a und Beispiel 9a (molares Verhältnis = 1:0,5) und ggf. 0,029 g BHT werden unter trockener Atmosphäre bei 30°C unter Rühren 3,72 g (0,024 mol) Methacrylsäureisocyanatoethylester zugetropft und bei 30°C weitergerührt. Die Umsetzung kann über die Abnahme der OCN-Bande mittels IR-Spektrum verfolgt werden. Die für die OCN-Gruppe charakteristische Bande erscheint im IR-Spektrum bei 2272 cm⁻¹. Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 39–45 Pa·s bei 25°C (stark abhängig von den genauen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen insbesondere auch der Vorstufen). Eine weitere Aufarbeitung ist in der Regel nicht erforderlich. Mit 4,0/4,8 Vol.-% (15 min/1 Tg) zeigt das monomerfreie Harzsystem eine sehr geringe Härtungsschrumpfung.

Bestimmung der mechanischen Daten sowie der Härtungsschrumpfung:

Polymerisation/Härtung verschiedener Harzsysteme im Vergleich zu den zugrunde liegenden Basisharzen:

[0091] Das jeweilige Harz aus den Beispielreihen bzw. der Basisharzsysteme 1/2 mit 1% Lucirin TPO wird in eine Stäbchenform (2 × 2 × 25 mm³) gegeben. Die (Meth)acrylatgruppen werden im Rahmen einer photoinduzierten radikalischen Polymerisation umgesetzt, wobei das Harz aushärtet. Mittels 3-Punktbiegeversuch wird nach 1,5 Tagen Lagerung bei 40°C der E-Modul, die Bruchfestigkeit sowie die Durchbiegung bis zum Bruch der resultierenden Stäbchen bestimmt.

[0092] Die Schrumpfungswerte werden mittels Auftriebsmethode im Rahmen der photoinduzierten radikalischen Polymerisation erhalten (15 min/1 Tg nach Belichtung).

[0093] Aus den Beispielen lässt sich also ersehen, dass auf einer einzigen Materialbasis ein allgemein sehr breites E-Modul-Spektrum einstellbar ist sowie deutlich verbesserte mechanische Daten (erhöhte Festigkeiten) im Vergleich zu den zugrunde liegenden Basisharzen (Stand der Technik) beobachtet werden. Die Systeme sind ohne den Einsatz von dentalen Monomeren realisierbar, was angesichts der zunehmenden Allergiediskussion im Dentalbereich wesentlich ist. Die Erfindung ermöglicht weiterhin eine zusätzliche Funktionalisierung über die Einführung weiterer OH-, oder sonstiger Gruppen. Die so erhaltenen Produkte besitzen überraschend geringe Schrumpfungswerte.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 4011044 A1 [[0003](#), [0014](#)]
- DE 4416857 C1 [[0003](#), [0015](#)]
- DE 19910895 A1 [[0003](#), [0015](#)]
- DE 10349766 A1 [[0003](#), [0015](#)]
- DE 10132654 A1 [[0003](#), [0015](#)]
- DE 102011050672 [[0058](#)]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Kettenverlängerung von mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisenden Si-C-gebundenen Resten von Silanen oder Siloxanen unter Aufrechterhaltung oder Vergrößerung der Anzahl an funktionellen Gruppen an den jeweiligen Si-C-gebundenen Resten

dadurch gekennzeichnet, dass

ein Silan oder Siloxan mit einem über ein Kohlenstoff an ein Siliciumatom gebundenen Rest, der mindestens zwei funktionelle Gruppen trägt,

wobei eine erste der funktionellen Gruppen eine ungesättigte, organisch polymerisierbare Gruppe ist und eine zweite der funktionellen Gruppen ausgewählt ist unter

(a) weiteren ungesättigten, organisch polymerisierbaren Gruppen,

(b) COOR^8 oder $-(\text{O})_b\text{P}(\text{O})(\text{R}^5)_2$ und

(c) $-\text{OH}$,

mit R^8 gleich R^4 oder $\text{M}_{1/x}^{x+}$ wobei M^{x+} Wasserstoff oder ein x-fach positiv geladenes Metallkation ist, und $b = 0$ oder 1 ,

in einer ersten Reaktion umgesetzt wird mit einer Verbindung der Formel (I)



worin X SH, NH_2 oder NHR^4 ist,

Z OH, der Carbonsäurerest $-\text{COOH}$ oder ein Salz oder ein Ester dieses Restes oder ein Silylrest ist,

W ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest ist, dessen Kette unterbrochen sein kann durch $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}^4-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{NHC}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{S})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{S})\text{NH}-$, $-\text{NHC}(\text{S})-$, $-\text{NHC}(\text{S})\text{O}-$, und

a 1, 2, 3, 4 oder eine größere ganze Zahl bedeutet,

wobei

R^4 ein unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoffrest ist,

R^5 ein unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoffrest oder OR^6 ist,

R^6 Wasserstoff oder ein unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoffrest ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das molare Verhältnis der oder aller ersten funktionellen Gruppe(n) an den Si-C-gebundenen Resten zu den Resten Z in der Verbindung mit der Formel (I) > 1 zu 1 ist, vorzugsweise bei mindestens 1,05 zu 1 und stärker bevorzugt im Bereich von 1,05 zu 1 bis 1,50 zu 1 liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin die oder eine zweite der funktionellen Gruppen des am Siliciumatom gebundenen Rests eine OH-Gruppe ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin die oder eine zweite der funktionellen Gruppen des am Siliciumatom gebundenen Rests eine ungesättigte, organisch-polymerisierbare Gruppe ist.

5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin in der Verbindung (I) Z $-\text{OH}$ bedeutet.

6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin der Index a in der Verbindung mit der Formel (I) 2, 3 oder 4 und insbesondere 2 bedeutet.

7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin in der Verbindung mit der Formel (I) X SH ist, Z OH ist und a 2 oder 3 bedeutet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3, 5, 6 oder 7, worin das Produkt der ersten Reaktion weiterhin in einer zweiten Reaktion mit einer Verbindung (II) umgesetzt wird



worin Y NCO, Epoxy oder – wenn der oder die Reste Z im Produkt der ersten Reaktion (eine) Hydroxygruppe (n) ist – COA' ist

W wie in Anspruch 1 für Verbindung (I) definiert ist,

R^1 eine ungesättigte organisch polymerisierbare Gruppe ist,

A' Hydroxy, ein Halogenid oder $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^4$ mit R^4 gleich unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoffrest ist

k = 0 oder 1 ist, wobei k = 0 nur für den Fall möglich ist, dass Y COA' bedeutet, und

$b = 1$ oder größer 1 ist,

wobei das molare Verhältnis des Produkts der ersten Reaktion zur Verbindung mit der Formel (II) vorzugsweise größer 1 ist und stärker bevorzugt bei mindestens 1,05 liegt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, insbesondere in Verbindung mit Anspruch 6, worin in der Verbindung mit der Formel (II) $Y\text{NCO}$ ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3, 5, 6 oder 7, worin das Produkt der ersten Reaktion weiterhin in einer zweiten Reaktion mit einer Verbindung (III) umgesetzt wird

$Y'-W-(Q)_c$ (III)

worin Y' entweder wie Y für die Verbindung (II) definiert ist oder, im Falle von Z gleich COOH oder ein Salz davon, statt dessen die Bedeutung NHR^4 , NH_2 , oder OH mit R^4 = unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoff haben kann und im Falle von Z gleich OH die Bedeutung COOH oder ein Salz davon haben kann, W wie für die Verbindung (II) definiert ist und

Q OH , NR^7_2 , NR^7_3 , CO_2H , SO_3H , $\text{PO}(\text{OH})_2$ $\text{PO}(\text{OR}^4)_2$ oder ein Salz der vorgenannten Säuren ist, wobei R^4 die oben für Formel (I) angegebene Bedeutung hat und R^7 entweder dieselbe Bedeutung wie R^4 hat oder zwei Reste R^7 zusammen eine ggf. substituierte, ggf. ungesättigte Alkylengruppe bedeuten können, und c 1, 2, 3, 4 oder eine größere Zahl ist, wobei das molare Verhältnis des Produkts der ersten Reaktion zur Verbindung mit der Formel (III) vorzugsweise größer 1 ist und stärker bevorzugt bei mindestens 1,05 liegt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 10, insbesondere in Verbindung mit Anspruch 6, worin in der Verbindung mit der Formel (II) bzw. (III) Y bzw. Y' COA' und insbesondere (Meth)Acrylsäurechlorid oder -anhydrid ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, worin die Umsetzung mit der Verbindung (II) bzw. (III) ohne Aufarbeitung des Produktes aus der ersten Reaktion erfolgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, worin das Produkt der zweiten Reaktion weiterhin in einer dritten Reaktion mit einer Verbindung (IV) umgesetzt wird

$X-W-(Q)_c$ (IV)

worin X und W definiert sind wie in Formel (I) gemäß Anspruch 1, und

Q und c die in Anspruch 10 für Formel (III) angegebene Bedeutungen haben,

wobei das molare Verhältnis des Produkts der zweiten Reaktion zur Verbindung mit der Formel (IV) vorzugsweise größer 1 ist und stärker bevorzugt bei mindestens 1,05 liegt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, worin die Umsetzung mit der Verbindung (IV) ohne Aufarbeitung des Produktes aus der zweiten Umsetzung erfolgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin X in der Verbindung (I) NHR^1 ist.

16. Verfahren nach einer Kombination der Ansprüche 8 und 15, worin Z in der Verbindung (I) OH ist, wobei das molare Verhältnis des Produktes der ersten Reaktion zur Verbindung mit der Formel (II) größer 1 ist und vorzugsweise bei mindestens 1,05 liegt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 oder 16, worin R^4 mit Hydroxy substituiertes Alkyl ist.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, worin das Produkt der zweiten Reaktion weiterhin in einer dritten Reaktion mit einer Verbindung der Formel (I) umgesetzt wird wie in Anspruch 1 definiert, wobei das molare Verhältnis des Produkts der zweiten Reaktion zur Verbindung mit der Formel (I) in der dritten Reaktion größer 1 ist und vorzugsweise bei mindestens 1,05 liegt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, worin das Produkt der dritten Reaktion weiterhin in einer vierten Reaktion mit einer Verbindung (III) umgesetzt wird

$Y-W-(Q)_c$ (III)

worin Y und W wie in Verbindung (II) gemäß Anspruch 8 definiert sind, Q OH, NR⁷₂, NR⁷₃⁺, CO₂H, SO₃H, PO(OH)₂, PO(OR⁴)₂ oder ein Salz der vorgenannten Säuren ist, wobei R⁴ die in Anspruch 1 für Formel (I) angegebene Bedeutung besitzt, R⁷ entweder dieselbe Bedeutung wie R⁴ hat oder zwei Reste R⁷ zusammen eine ggf. substituierte, ggf. ungesättigte Alkylengruppe bedeuten können, und c 1, 2, 3, 4 oder eine größere Zahl ist, wobei das molare Verhältnis des Produkts der ersten Reaktion zur Verbindung mit der Formel (II) vorzugsweise größer 1 ist und stärker bevorzugt bei mindestens 1,05 liegt.

20. Verfahren nach Anspruch 18, worin das Produkt der dritten Reaktion weiterhin in einer vierten Reaktion mit einer Verbindung mit der Formel (II) umgesetzt wird wie in Anspruch 8 definiert, wobei das molare Verhältnis des Produkts der dritten Reaktion zur Verbindung mit der Formel (II) vorzugsweise größer 1 ist und stärker bevorzugt bei mindestens 1,05 liegt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 2, 8 bis 12 oder 20, weiterhin umfassend

(a) das Umsetzen des jeweiligen Produkts mit einem ein- oder multifunktionellen Thiol oder

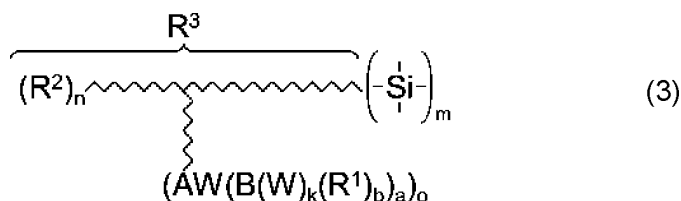
(b) das Polymerisieren des jeweiligen Produkts in einer Polyreaktion, bei der eine Teil oder alle der vorhandenen reaktionsfähige Doppelbindungen unter dem Einfluss von Wärme, Licht, ionisierender Strahlung oder redoxinduziert in eine propagierende Kohlenstoffkette eingebaut werden.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder 18, weiterhin umfassend

(a) das Vernetzen vorhandener Hydroxy- bzw. Carbonsäuregruppen mit einem di- oder polyfunktionellen Isocyanat oder

(b) das Vernetzen vorhandener Hydroxygruppen mit einer di- oder polyfunktionellen, ggf. aktivierten Carbonsäure.

23. Verbindung oder Kieselsäure(hetero)polykondensat der Formel (3)



worin

R¹ einen ungesättigten, organisch polymerisierbaren Rest bezeichnet,

R² dieselbe Bedeutung wie R¹ besitzt oder eine Hydroxygruppe, ein phosphorhaltiger Rest, eine freie Carbonsäure oder ein Ester oder ein Salz oder genannten Säuren ist,

R³ einen Rest mit einem kohlenwasserstoffhaltigen Rückgrat bezeichnet, der über Kohlenstoff am Silicium gebunden ist, wobei die Verzweigung der Zickzacklinie in der Formel (3) eine Verzweigung dieses Rückgrats an einer beliebigen Stelle symbolisiert, die drei nicht näher gekennzeichneten Bindungen des Si-Atom für weitere, am Siliciumatom gebundene Reste stehen, ausgewählt unter von Silicium abhydrolysierbaren Resten, Hydroxygruppen und über ein Kohlenstoffatom am Silicium gebundenen Resten, die dieselbe Bedeutung wie R³ oder eine davon abweichende andere Bedeutung haben können, oder Sauerstoffbrücken zu weiteren Siliciumatomen bzw. anderen Metallatomen darstellen, wenn die Struktur (3) Bestandteil eines Kieselsäure(hetero)polykondensats ist.

A eine Kupplungsgruppe bedeutet, die ausgewählt ist unter -S-, -NH- und NHR⁴, worin R⁴ einen kohlenwasserstoffhaltigen Rest darstellt.

B eine Kupplungsgruppe bedeutet, die ausgewählt ist unter Ester-, Ether-, Säureamid- und Urethangruppen, W ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest ist, dessen Kette unterbrochen sein kann durch -S-, -O-, -NH-, -NR⁴-, -C(O)O-, -NHC(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)O-, -C(O)NHC(O)-, -NHC(O)NH-, -S(O)-, -C(S)O-, -C(S)NH-, -NHC(S)-, -NHC(S)O-,

der Index k 0 oder 1 ist.

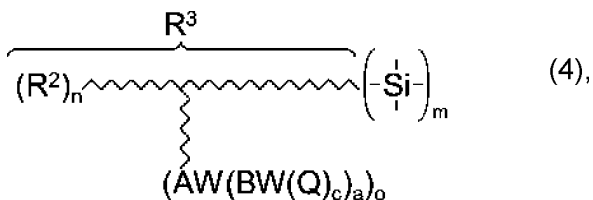
die Indices m und n unabhängig voneinander für 1, 2 oder eine ganze Zahl von mehr als 2 stehen,

der Index o mindestens 1 bedeutet, wenn die Formel (3) ein Silan darstellt, und mindestens 0,2 bedeutet, wenn die Formel ein Kieselsäure(hetero)polykondensat bedeutet

a 1, 2, 3, 4 oder eine größere ganze Zahl bedeutet und

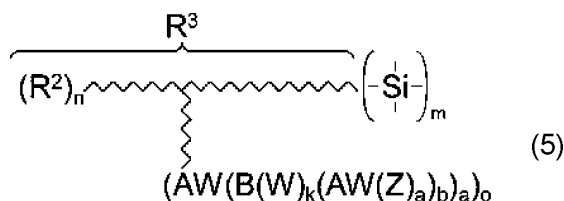
b 1, 2, 3, 4 oder eine größere ganze Zahl bedeutet.

24. Verbindung oder Kieselsäure(hetero)polykondensat der Formel (4)



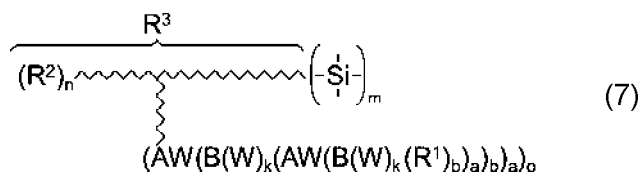
worin R^2 , R^3 , A, B, W, m, n, a und o die in Anspruch 23 angegebene Bedeutung besitzen, Q OH, NR^7_2 , NR^7_3+ , CO_2H , SO_3H , $PO(OH)_2$ $PO(OR^4)_2$ oder ein Salz der vorgenannten Säuren ist, wobei R^4 und R^7 definiert sind wie für Verbindung (III) in Anspruch 19 beschrieben, und c 1, 2, 3, 4 oder eine größere ganze Zahl bedeutet.

25. Verbindung oder Kieselsäure(hetero)polykondensat der Formel (5)



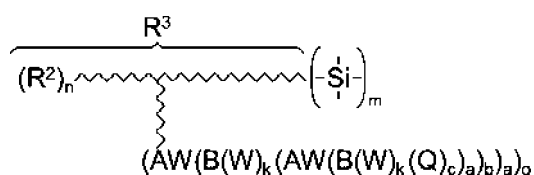
worin R^2 , R^3 , A, B, W, k, m, n, a, b und o die in Anspruch 23 angegebene Bedeutung besitzen und Z OH, ein Silylrest oder ein freier Säurerest oder ein Salz dieses Säurerestes ist, wobei die Säure ausgewählt ist unter Carbonsäure und einer ein Phosphoratom aufweisenden Säure und Borsäure.

26. Verbindung oder Kieselsäure(hetero)polykondensat nach Anspruch 23 mit der Formel (7)



worin die Reste und Indices wie für Formel (3) in Anspruch 23 definiert sind.

27. Verbindung oder Kieselsäure(hetero)polykondensat nach Anspruch 24 mit der Formel (8)



worin die Reste und Indices wie für Formel (4) in Anspruch 24 angegeben sind.

28. Organisches Polymer, erhalten aus einer Verbindung nach einem der Ansprüche 23 bis 27, die mindestens eine ungesättigte, organisch polymerisierbare Gruppen aufweist, oder erhalten aus einem Kieselsäure(hetero)polykondensat nach einem der Ansprüche 23 bis 27, das ungesättigte organisch polymerisierbare Gruppen aufweist, durch

(a) das Umsetzen der Verbindung bzw. des Kieselsäure(hetero)polykondensats mit einem zwei- oder mehrfunktionellen Thiol oder Amin oder

(b) das Polymerisieren der Verbindung bzw. des Kieselsäure(hetero)polykondensats in einer Polyreaktion, bei der ein Teil oder alle der vorhandenen reaktionsfähige Doppelbindungen unter dem Einfluss von Wärme, Licht, ionisierender Strahlung oder redoxinduziert in eine propagierende Kohlenstoffkette eingebaut werden.

29. Organisches Polymer, erhalten aus einer Verbindung nach einem der Ansprüche 23 bis 27, die mindestens eine freie Hydroxygruppe oder Carbonsäuregruppe aufweist, oder erhalten aus einem Kieselsäure (hetero)polykondensat nach einem der Ansprüche 23 bis 27, welches freie Hydroxygruppen oder Carbonsäuregruppen aufweist, durch

- (a) das Vernetzen vorhandener Hydroxy- bzw. Carbonsäuregruppen mit einem di- oder polyfunktionellen Isocyanat oder
- (b) das Vernetzen vorhandener Hydroxygruppen mit einer di- oder polyfunktionellen, ggf. aktivierten Carbonsäure.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen