



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 281 608 A5

5(51) C 08 G 83/00
 C 08 G 77/50
 C 08 G 77/48
 C 08 F 130/08
 C 08 G 77/04

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 08 G / 317 319 0

(22) 29.06.88

(44) 15.08.90

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

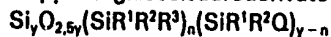
(72) Hoebbel, Dagobert, Dr. sc. nat.; Pitsch, Irene, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (71)

(54) Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus käfigartig aufgebauten Doppelringkieselsäurederivaten und polymerisationsfähigen Verbindungen

(55) Kieselsäurederivate, polymere; Doppelringkieselsäurepolymere; Käfigstruktur; Polymere, anorganisch-organische; Silylierung; Polysiloxane; Organosiloxane; Polyadditionsprodukte, kieselsäurehaltige; Polykondensationsprodukte, kieselsäurehaltige; Temperaturbeständigkeit; Grenzflächenaktivität; Festigkeit; Absorptionsmittel

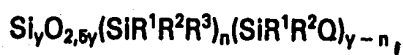
(57) Die Erfindung betrifft Herstellungsverfahren neuer Polymerisate aus käfigartig aufgebauten Doppelringkieselsäurederivaten und polymerisationsfähigen Verbindungen. Erfindungsgemäß werden Doppelringkieselsäurederivate mit käfigartigen Strukturen der allgemeinen Formel (I)



(I),
 worin y die ganze Zahl 6, 8 oder 10 bedeutet; n eine ganze Zahl von null bis $(y - 1)$ bedeutet; R^1 , R^2 , R^3 jeweils Phenyl oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatom darstellt, der gleich oder voneinander verschieden sein kann; und Q Wasserstoff, Hydroxy, Vinyl, Allyl oder Epoxy ist, mit einer monomeren reaktiven Verbindung mit olefinischen Doppelbindungen oder mit einer Verbindung der Formel (I), worin Q Epoxy ist, oder worin Q Hydroxy ist oder worin Q Vinyl oder Allyl ist oder mit einer monomeren mehrfach ungesättigten Verbindung mit olefinischen Doppelbindungen polymerisiert. Man erhält Polymerisate mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere Festigkeit, Absorptionsfähigkeit, Ätzbeständigkeit.

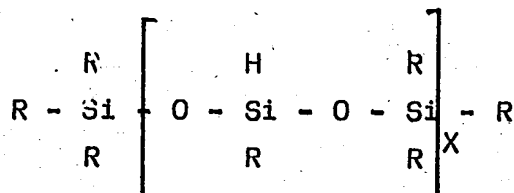
Patentanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus käfigartig aufgebauten Doppelringkieselsäurederivaten und polymerisationsfähigen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man organophile Doppelringkieselsäurederivate mit käfigartigen Strukturen der allgemeinen Formel



worin

- y die ganze Zahl 6, 8 oder 10 bedeutet;
 n eine ganze Zahl von Null bis (y - 1) bedeutet;
 R¹, R², R³ die gleich oder voneinander verschieden sein können, jeweils Phenyl oder ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatom darstellen und
 Q Wasserstoff, Hydroxy, Vinyl, Allyl oder Epoxy ist;
 a) wenn Q Vinyl oder Allyl bedeutet, mit einer monomeren reaktiven Verbindung mit olefinischen Doppelbindungen polymerisiert; oder
 b) wenn Q ein Epoxyrest ist, mit einem Polyglykol polyaddiert; oder
 c) wenn Q Hydroxy ist, mit einem Siloxandiol, einer Verbindung der Formel I, worin y, n, R¹, R², R³ die genannte Bedeutung haben, und Q Hydroxy oder H ist, oder einem Organo-H-siloxan polykondensiert; oder
 d) wenn Q Wasserstoff ist, mit einer monomeren, mehrfach ungesättigten Verbindung mit olefinischen Doppelbindungen oder mit einer Verbindung der Formel I, worin y, n, R¹, R², R³ die genannte Bedeutung haben und Q Vinyl oder Allyl ist, polyaddiert; oder
 e) wenn Q Wasserstoff ist, mit SiOH-Gruppen enthaltenden Polysiloxanen polykondensiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1 a), dadurch gekennzeichnet, daß die monomere Verbindung eine Verbindung der Formel I ist, worin y, n, R¹, R², R³ die genannte Bedeutung haben und Q Vinyl oder Allyl ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 a), dadurch gekennzeichnet, daß die monomere Verbindung Styren oder Methacrylsäure ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 b), dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxyrest ein Glycidoxypropylrest ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 b), dadurch gekennzeichnet, daß das Polyglykol ein Polyethylenglykol, bestehend aus 5-40 wiederkehrenden Struktureinheiten, oder ein Polypropylenglykol, bestehend aus 5-50 wiederkehrenden Struktureinheiten, ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1 c), dadurch gekennzeichnet, daß das Siloxandiol ein Polydimethylsiloxan-alpha-omega-diol ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1 c), dadurch gekennzeichnet, daß das Organo-H-siloxan ein Siloxan der allgemeinen Formel



ist, worin R Methyl und/oder Phenyl und X eine ganze Zahl von 1-50 ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1 d), dadurch gekennzeichnet, daß das mehrfach ungesättigte Monomere aus der aus Butadien, Isopren und Chloropren bestehenden Gruppe ausgewählt ist, insbesondere Butadien ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1 e), dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan ein Polydimethylsiloxan-alpha-omega-diol ist.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß R^1, R^2 und R^3 Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und/oder Phenyl darstellen, vorzugsweise Methyl, Ethyl und/oder Phenyl.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1, R^2 und R^3 Alkyl sind, insbesondere Methyl.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 Alkyl sind, vorzugsweise Methyl, und R^3 Phenyl ist.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß y die Zahl 8 ist.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß $n = 0$ bis 4 ist, wenn $y = 6$; $n = 0$ bis 6 ist, wenn $y = 8$; und $n = 0$ bis 8, wenn $y = 10$.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Herstellungsverfahren neuer Polymerisate aus reaktionsfähigen käfigartig aufgebauten Doppelringkieselsäurederivaten und polymerisationsfähigen Verbindungen. Die neuen Polymerisate zeichnen sich gegenüber vergleichbaren durch bessere Festigkeiten, erhöhte Temperatur- und Ätzbeständigkeit und verbesserte grenzflächenaktive Eigenschaften aus.

Bekannter Stand der Technik

Polymerbildungen mit Silicium enthaltenden organischen Substanzen sind von den Reaktionen funktioneller Silane und Siloxane her bekannt und in W. NOLL; Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim (1968) beschrieben. Die Polymerbildung kann durch Homopolymerisation ungesättigter Gruppen enthaltender Silane bzw. Siloxane untereinander oder durch Kopolymerisation mit ungesättigten organischen Verbindungen erfolgen. Auch Polymerbildung durch Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen organischer Silicium-Verbindungen sind bekannt (siehe oben). Die Silicium enthaltenden Baugruppen der genannten Polymerisate bestehen vorwiegend aus D- und T-Einheiten (entsprechend der in der Siliconchemie verwendeten Nomenklatur). Q-Baugruppen, wie sie in Kieselsäurederivaten vorliegen, werden in die Polymerisate in Form der als Vernetzer wirkenden Tetraalkoxy- oder Tetraacyloxysilane vorwiegend in monomerer Form eingebracht oder in Form funktionalisierter polymerer Kieselsäurederivate mit Vinyl- oder H-Gruppen. Diese polymeren Kieselsäurederivate werden gewöhnlich aus Wassergaslösungen hergestellt und weisen eine breite Molekulargewichtsverteilung auf. (Lit.: Y. CHUJO et al. Polym. J. 16 [1984] 495; JP 58-152022; JP 59-8C434), das heißt, man erhält keinen definierten Molekülaufbau.

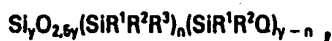
Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, den Stand der Technik durch neue kieselsäurehaltige siliciumorganische Polymere zu bereichern und dabei die Anwendungsgebiete solcher Verbindungen zu erweitern.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue siliciumorganische Polymere und deren Herstellungsverfahren bereitzustellen, wobei durch Einführung bestimmter Kieselsäurebaueinheiten (Q-Baugruppen) ein definierter Molekülaufbau erreicht werden soll. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch das Einbringen käfigartig aufgebauter Doppelringkieselsäurederivate mit funktionellen Gruppen.

Erfindungsgemäß werden Polymerisate aus käfigartig aufgebauten Doppelringkieselsäurederivaten und polymerisationsfähigen Verbindungen nach einer ersten Variante hergestellt, indem man organophile Doppelringkieselsäurederivate mit käfigartigen Strukturen der allgemeinen Formel 1

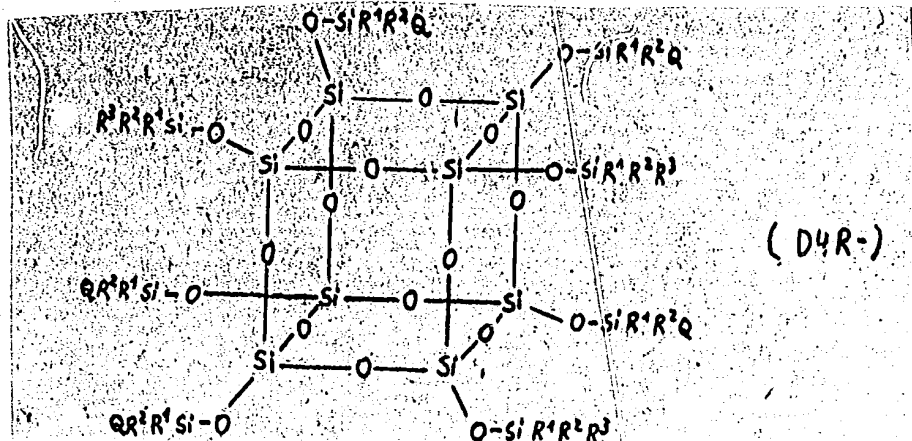


worin

- y die ganze Zahl 6, 8 oder 10 bedeutet;
- n eine ganze Zahl von Null bis $(y - 1)$ bedeutet;
- R^1, R^2, R^3 die gleich oder voneinander verschieden sein können jeweils ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatom oder Phenyl darstellen und
- Q Vinyl oder Allyl bedeutet, mit einer monomeren reaktiven Verbindung mit olefinischen Doppelbindungen polymerisiert.

Die Doppelringkieselsäurederivate der Formel I existieren als Doppeldreiring ($y = 6$)-, Doppelvierring ($y = 8$)- oder Doppelfünfring ($y = 10$)-Verbindungen, wobei die Doppelvierringverbindungen besonders bevorzugt sind. Diese Verbindungen können bis zu 6 bzw. 8 bzw. 10 reaktionsfähige Vinyl- oder Allylgruppen pro Doppelring tragen, wobei es möglich ist, daß ein Teil dieser Gruppen durch relativ wenig reaktionsfähige Gruppen des Typs $(SiR^1R^2R^3)_n$ ersetzt sein kann. Vorzugsweise ist $n = 0$ bis 4, wenn $y = 6$; $n = 0$ bis 6, wenn $y = 8$; und $n = 0$ bis 8, wenn $y = 10$, wobei der jeweilige Wert für n stets als statistischer Mittelwert aufzufassen ist.

Als Beispiel für die Struktur der Ausgangsverbindungen wird eine Doppelvierringverbindung (D4R-) dargestellt.

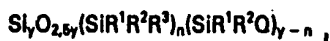


In dieser D4R-Verbindung bedeutet Q Vinyl oder Allyl, kann aber auch gemäß anderen Verfahrensvarianten, Wasserstoff, Hydroxy oder Epoxy sein; R ist Alkyl oder Phenyl.

Bei der erfindungsgemäßen Polymerisationsreaktion können als monomere reaktionsfähige Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen solche Monomere wie Ethen, Proben, But-1-en, Vinylchlorid, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Styren eingesetzt werden, aber auch monomere Verbindungen der Formel I, worin y, n, R^1, R^2, R^3 die genannte Bedeutung haben und Q Vinyl oder Allyl ist. Bei der letztgenannten Polymerisation können beispielsweise Verbindungen der Formel I mit Q = Vinyl mit Verbindungen der Formel I mit Q = Allyl polymerisiert werden oder solche mit unterschiedlichen n -Werten. Aber auch die reine Homopolymerisation ist möglich. Dabei ist jedoch zu beachten, daß aus sterischen Gründen nicht alle möglichen Polymerisationsstellen der Doppelringe reagieren.

Die Polymerisationsreaktion erfolgt unter den für diese Reaktionen üblichen Verfahrensbedingungen. Bei der radikalischen Polymerisation von z. B. Ethen oder Vinylchlorid mit den Verbindungen der Formel I wird die Startreaktion durch radikal- oder ionenbildende Katalysatoren ausgelöst. Dafür können übliche Peroxyverbindungen wie Benzoylperoxid und tert. Butylcumylperoxid oder Azobisisobutyronitril eingesetzt werden. Es sind auch Metallalkylverbindungen, wie Aluminiumtriethyl oder Lithiummethyl in Gegenwart apolarer Lösungsmittel, z. B. n-Heptan als Polymerisationskatalysatoren, geeignet.

Erfindungsgemäß werden Kopolymerisate aus käfigartig aufgebauten Doppelringkieselsäurederivaten und polymerisationsfähigen Verbindungen auch hergestellt, indem man organophile Doppelringkieselsäurederivate mit käfigartigen Strukturen der allgemeinen Formel I



worin

y die ganze Zahl 6, 8 oder 10 bedeutet;

n eine ganze Zahl von Null bis $(y - 1)$ bedeutet;

R^1, R^2, R^3 die gleich oder voneinander verschieden sein können oder Phenyl ist, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatom oder Phenyl darstellen und

Q ein Epoxyrest ist, mit einem Polyglykol polyaddiert.

Die Doppelringkieselsäurederivate der Formel I existieren als Doppeldreiring ($y = 6$)-, Doppelvierring ($y = 8$)- oder Doppelfünfring ($y = 10$)-Verbindungen, wobei die Doppelvierringverbindungen besonders bevorzugt sind. Diese Verbindungen können bis zu 6 bzw. 8 bzw. 10 reaktionsfähige Epoxygruppen pro Doppelring tragen, wobei es möglich ist, daß ein Teil dieser Gruppen durch relativ wenig reaktionsfähige Gruppen des Typs $(SiR^1R^2R^3)_n$ ersetzt sein kann. Vorzugsweise ist $n = 0$ bis 4, wenn $y = 6$; n ist 0 bis 6, wenn $y = 8$ und n ist 0 bis 8, wenn $y = 10$, wobei der jeweilige Wert für n stets als statistischer Mittelwert aufzufassen ist.

Ein bevorzugter Epoxyrest ist z. B. der Glycidoxypropylrest

$-(CH_2)_3-O-CH-CH-CH_2$. Bevorzugte Polyglykole sind z. B. Polyethylenglykol, bestehend aus 5-40 Baueinheiten oder ein Polypropylenglykol, bestehend aus 10-50 Baueinheiten.

Erfindungsgemäß werden Kopolymerisate aus käfigartig aufgebauten Doppelringkieselsäurederivaten und polymerisationsfähigen Verbindungen, auch hergestellt, indem man organophile Doppelringkieselsäurederivate mit käfigartigen Strukturen der allgemeinen Formel I



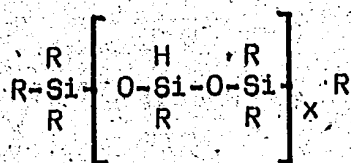
worin

- y die ganze Zahl 6, 8 und 10 bedeutet;
 n eine ganze Zahl von Null bis (y - 1) bedeutet;
 R^1, R^2, R^3 die gleich oder voneinander verschieden sein können, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatom oder Phenyl darstellen; und
 Q Hydroxyl ist,
 mit einem Siloxandiol, mit Organo-H-Siloxanen oder einer Verbindung der Formel I, worin y, n, R^1, R^2, R^3 die genannte Bedeutung haben, und Q Hydroxy oder H ist, polykondensiert.

Die Doppelringkieselsäurederivate der Formel I existieren als Doppeldreiring (y = 6)-, Doppelvierring (y = 8)- oder Doppelfünfring (y = 10)-verbindungen, wobei die Doppelvierringverbindungen besonders bevorzugt sind. Diese Verbindungen können bis zu 6 bzw. 8 bzw. 10 reaktionsfähige Hydroxygruppen pro Doppelring tragen, wobei es möglich ist, daß ein Teil dieser Gruppen durch relativ wenig reaktionsfähige Gruppen des Typs $-(SiR^1R^2R^3)_n$ ersetzt sein kann. Vorzugsweise ist n = 0 bis 4, wenn y = 6, n ist 0 bis 6, wenn y = 8 und n ist 0 bis 8, wenn y = 10, wobei der jeweilige Wert für n stets als statistischer Mittelwert aufzufassen ist.

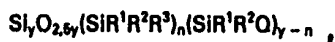
Die Polykondensation erfolgt unter Wasser- bzw. Wasserstoffabspaltung und bei den dafür üblichen Reaktionsbedingungen. Die Polykondensation erfolgt in Gegenwart basischer, bevorzugt jedoch mittels saurer Katalysatoren in Anwesenheit wasserbindender Substanzen, wie z. B. Acetylchlorid und Molekularsiebe.

Bevorzugte Siloxandiole sind z. B. die Polydimethylsiloxan-alpha, omega-diole, bestehend aus durchschnittlich 30 Ketteneinheiten. Bevorzugte Organo-H-siloxane sind Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R Methyl und/oder Phenyl und x eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist.

Erfindungsgemäß werden Kopolymerisate aus käfigartig aufgebauten Doppelringkieselsäurederivaten und polymerisationsfähigen Verbindungen, auch hergestellt, indem man organophile Doppelringkieselsäurederivate mit käfigartigen Strukturen der allgemeinen Formel I



worin

- y die ganze Zahl 6, 8 oder 10 bedeutet;
 n eine ganze Zahl von Null bis (y - 1) bedeutet;
 R^1, R^2, R^3 die gleich oder voneinander verschieden sein können, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatom oder Phenyl darstellen und
 Q Wasserstoff ist,

mit einer monomeren, mehrfach ungesättigten Verbindung mit olefinischen Doppelbindungen, mit einer Verbindung der Formel I, worin y, n, R^1, R^2, R^3 die genannte Bedeutung haben und Q Vinyl oder Allyl ist, polyaddiert oder mit SiOH-Gruppen enthaltenden Siloxanen oder Verbindungen der Formel I, worin Q = H ist, polykondensiert.

Die Doppelringkieselsäurederivate der Formel I existieren als Doppeldreiring (y = 6)-, Doppelvierring (y = 8)- oder Doppelfünfring (y = 10)-verbindungen, wobei die Doppelvierringverbindungen besonders bevorzugt sind. Diese Verbindungen können bis zu 6 bzw. 8 bzw. 10 reaktionsfähige Wasserstoffatome pro Doppelring tragen, wobei es möglich ist, daß ein Teil davon durch relativ wenig reaktionsfähige Gruppen des Typs $-(SiR^1R^2R^3)_n$ ersetzt sein kann. Vorzugsweise ist n = 0 bis 4, wenn y = 6, n ist 0 bis 6, wenn y = 8 und n ist 0 bis 8, wenn y = 10, wobei der jeweilige Wert für n stets als statistischer Mittelwert aufzufassen ist. Vorzugsweise ist das mehrfach ungesättigte Monomere aus der aus Butadien, Isopren und Chloropren bestehenden Gruppe ausgewählt, insbesondere ist es Butadien.

Eine bevorzugte Additionsreaktion ist die zwischen Verbindungen der Formel I mit Q = H und Verbindungen der Formel I und Q = Vinyl- oder Allyl. In Abhängigkeit vom molaren Vinyl- bzw. Allyl/H-Verhältnis, der eingesetzten Ausgangskomponenten und dem Wert n in Formel I werden Additionsprodukte unterschiedlichen Vernetzungsgrades und dementsprechend unterschiedlicher Löslichkeit erhalten.

Beträgt beispielsweise das molare Vinyl-H-Verhältnis 2:1 bei jeweils n = 0, so wird ein in organischen Lösungsmitteln lösliches Produkt mit einem relativ geringen Vernetzungsgrad erhalten. Bei einem molaren Vinyl-H-Verhältnis der Ausgangskomponenten von 1:1 (bei n = 0) wird ein hochvernetztes in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt erhalten, das jedoch gut organische Lösungsmittel, wie z. B. Toluol, absorbiert. Werden Ausgangskomponenten mit n > 1 im Molverhältnis Vinyl/H = 1:1 addiert, so ergibt sich mit zunehmendem n eine verbesserte Löslichkeit der Reaktionsprodukte in organischen Lösungsmitteln mit parallel dazu abnehmendem Vernetzungsgrad. Die Reaktion wird vorzugsweise unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Bevorzugt wird ein Katalysator eingesetzt, z. B. Hexachloroplatinsäure. Die analytische Untersuchung der Additionsprodukte mit Hilfe IR-, 1H -NMR- und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie zeigt, daß bei von 1 abweichenden molaren Vinyl/H-Verhältnissen der Reaktionspartner eine vollständige Addition der im Unterschluß vorhandenen Komponente erfolgt. Bei einem Molverhältnis von 1:1, das einem maximalen Vernetzungsgrad entspricht, setzt sich aufgrund der Raumbeanspruchung der Doppelringstrukturen ein kleinerer Teil der $=SiH$ -Gruppen nicht mit den Vinylgruppen der Doppelringkieselsäurederivate um.

Der Vernetzungsgrad im Reaktionsprodukt ist jedoch so hoch, daß es ein in organischen Lösungsmitteln unlösliches Gel bildet. Die ^{29}Si -NMR-Festkörperuntersuchungen weisen darauf hin, daß es sich bei dem Reaktionsprodukt des Vinyl- bzw. Allyl/H = 1:1-Ansatzes (n = 0) um ein hochvernetztes Organokieselgel mit einer ungewöhnlichen Struktur aus wenigstens zwei unterschiedlichen Hohlraumtypen – den Doppelringkäfigen und den Hohlräumen zwischen den Käfigen – handelt. Die

Reaktionsbedingungen der Addition sind z. B. folgende:

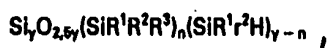
Die Ausgangsverbindungen entsprechend Formel I ($Q = H$ bzw. Vinyl oder Allyl) werden in 10%iger Konzentration in Toluol gelöst, dazu wird ein Katalysator, vorzugsweise ein Pt-Katalysator, gegeben, der beispielsweise in Toluol in einer Konzentration von 10^{-4} bis 10^{-5} Mol Pt pro Mol Vinyl- bzw. Allylgruppe vorliegt. Das Reaktionsgemisch wird 0,7–15 Stunden auf eine Temperatur zwischen 80 und 120°C, vorzugsweise 100 bis 110°C erwärmt. Bei einem Molverhältnis Vinyl bzw. Allyl-H von 1:1 beginnt nach etwa 10 min die Gelbildung. Nach Abschluß der Reaktion wird das Gel isoliert und mit Toluol gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird das Reaktionsprodukt als ein weißes Pulver erhalten.

Die Reaktionsprodukte aus Ansätzen mit Vinyl- bzw. Allyl/H-Verhältnissen ungleich 1 fallen meist in ölig Konsistenz an und sind in organischen Lösungsmitteln größtenteils löslich.

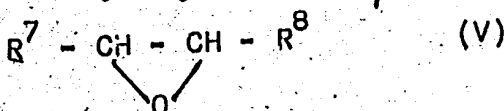
Eine bevorzugte Kondensationsreaktion ist die Reaktion zwischen Verbindungen der Formel I mit $Q = H$ und Siloxandiolen, insbesondere mit Polydimethylsiloxandiolen, bei der unter Freisetzung von Wasserstoff polymere Verbindungen über Si-O-Si-Verknüpfungen gebildet werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere sind allgemein als Beschichtungsmaterial einsetzbar, beispielsweise als Korrosionsschutzmittel, sie können aber auch als Vermittler zwischen Glas und Plastikmaterialien eingesetzt werden. Bei einem Oberflächenschutz lassen sich durch die mögliche Anwesenheit reaktiver Gruppen am vorhandenen Polymer kleinere Moleküle gegebenenfalls nachträglich einpolymerisieren. Die neuen Polymere können aber auch als Absorptionsmittel eingesetzt werden, z. B. für chromatografische Zwecke (Trennphase) infolge ihrer definierten Hohlraumstrukturen.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I erfolgt nach Verfahren, die in gleichzeitig eingereichten Patentanmeldungen beschrieben sind. So kann man z. B. Verbindungen, in denen Q Wasserstoff, Vinyl oder Allyl ist, herstellen, indem man ein käfigartiges Doppelringsilicat oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, die jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend dazu 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthalten, mit einem Silan der Formel $R^1R^2R^3R^4Si$ und/oder einem Disiloxan der Formel $(R^1R^2R^3Si)_2O$ umsetzt, worin R^1 und R^2 Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R^3 Wasserstoff, Vinyl oder Allyl und R^4 Halogen, Alkoxy oder Hydroxy bedeutet. Weitere Herstellungsverfahren der Verbindungen der Formel I sind in den gleichzeitig eingereichten Patentanmeldungen (Hoebbel, D. u. a., Hinterlegungsdatum 29.06.88, Int. Nr. 2530/8814 und 2530/8816) beschrieben, auf die hier ausdrücklich bezug genommen wird. So können z. B. Verbindungen mit $Q = Vinyl$ oder Allyl auch aus der entsprechenden H-Verbindung hergestellt werden, indem man eine Verbindung der allgemeinen Formel II



worin R^1 , R^2 , R^3 , y und n die oben genannte Bedeutung haben, durch Addition mit einer aliphatischen geradkettigen oder verzweigten Alkylverbindung mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls substituiert sein kann, umgesetzt. Verbindungen, in denen Q Hydroxy ist, erhält man beispielsweise ebenfalls aus Verbindungen der Formel II durch Halogenierung mit einem Halogenierungsmittel, wie Chlor oder Brom in CCl_4 oder N-Bromsuccinimid und anschließender Hydrolyse. Zur Herstellung von Verbindungen, in denen Q ein Epoxyrest ist, der gegebenenfalls über eine Ethergruppe gebunden sein kann, wird eine Verbindung der allgemeinen Formel II, worin R^1 , R^2 , R^3 , y und n die oben genannte Bedeutung haben, durch Addition mit einer Verbindung der allgemeinen Formel V



worin R^7 ein geradkettiger oder verzweigter Alkenylrest mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls eine Etherbindung aufweist, und R^8 Wasserstoff oder C_1 – C_3 -Alkyl ist, umgesetzt. Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden, wobei dies jedoch keine Einschränkung des Schutzzumfangs darstellen soll.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Eine 10%ige Lösung eines Doppelringkieselsäurederivates der allgemeinen Formel I, worin $y = 8$ und $n = \text{Null}$, R^1 , R^2 , $R^3 = \text{Methyl}$ und $Q = \text{Vinyl}$ ist ($Q_8M_8^V$) in Toluol (6,88 mM = 8,4 g), wird mit einer 10%igen Lösung eines Doppelringkieselsäurederivates der Formel I, worin $y = 8$, $n = \text{Null}$, R^1 , R^2 , $R^3 = \text{Methyl}$ und $Q = \text{Wasserstoff}$ ist ($Q_8M_8^H$), in Toluol (6,88 mM = 7 g) gemischt. Zu dieser Lösung werden $7 \cdot 10^{-4}$ bis $7 \cdot 10^{-5}$ mM Hexachloroplatinsäure, gelöst in Toluol, als Katalysator dazugegeben. Die Mischung wird unter Rühren am Rückfluß unter Feuchtigkeitsausschluß bei Temperaturen zwischen 100°C und 110°C bis zur Gelbildung erhitzt und anschließend etwa 10 Stunden bei 110°C gehalten. Das isolierte Gel wird mehrmals mit Toluol gewaschen, um eventuell nicht umgesetzte Ausgangsstoffe zu entfernen. Anschließend wird abgesaugt, und das anhaftende Lösungsmittel im Vakuum (5 Torr/60°C) entfernt. Das erhaltene Reaktionsprodukt ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln nicht löslich.

Das Produkt kann z. B. als Absorptionsmittel eingesetzt werden.

Beispiel 2

Eine 10%ige Lösung von $Q_8M_8^V$ in Toluol (6,88 mM = 8,4 g) wird mit einer 10%igen Lösung von $Q_8M_8^H$ in Toluol (3,44 mM = 3,5 g) gemischt. Zu dieser Lösung werden $7 \cdot 10^{-4}$ bis $7 \cdot 10^{-5}$ mM Hexachloroplatinsäure, gelöst in Toluol, als Katalysator gegeben. Die Mischung wird unter Rühren am Rückfluß unter Feuchtigkeitsausschluß etwa 7 Stunden bei Temperaturen zwischen 100 und 110°C gehalten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (15 Torr/60°C) abdestilliert und das Reaktionsprodukt bei 5 Torr/60°C getrocknet. Die erhaltene Substanz ist in organischen Lösungsmitteln wie z. B. Toluol, Heptan und Aceton löslich.

Das Produkt kann z. B. als Beschichtungsmaterial eingesetzt werden.