

# 3-Chlorpropyltrialkoxysilane – Schlüsselbausteine für die industrielle Herstellung organofunktionalisierter Silane und Polysiloxane sowie moderner Verbundmaterialien

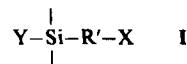
Von Ulrich Deschler\*, Peter Kleinschmit und Peter Panster

Dr. Konrad Henkel zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Elemente Silicium und Kohlenstoff können als Repräsentanten von Materie und Leben auf dieser Erde betrachtet werden: Silicium spielt die Schlüsselrolle bei der „Petrifikation“ unbelebter Materie, während Kohlenstoff die Grundlage für die „Inkarnation“ lebender Organismen bildet. Die Titelverbindungen und ihre Derivate sind Wanderer zwischen beiden (chemischen) Welten: Infolge ihrer Difunktionalität sind sie imstande, sich sowohl mit anorganischen (insbesondere silicatischen) Oberflächen als auch mit organischen Polymeren chemisch zu verbinden. Ob es sich nun um die Verstärkung von Polyesterharzen mit Glasfasern für den Bau von Bootskörpern handelt, oder um den Einsatz von Kieselsäure als Füllstoff in Kautschukmischungen zur Herstellung besonders abriebfester Reifen, oder aber um die Immobilisierung von Enzymen auf Glaskugeln zur Vereinfachung der Reaktionsführung in Enzymreaktoren – in allen Fällen gewährleisten organofunktionalisierte Silane den sicheren und dauerhaften Verbund zwischen zwei sonst miteinander „unverträglichen“ Stoffsystmen.

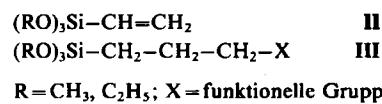
## 1. Einleitung

Hydrolysierbare organofunktionalisierte Silane, wie sie sich durch Formel I repräsentieren lassen, haben zwei reaktive Zentren:



Die funktionelle Gruppe X ist in I mit einem organischen Zwischenstück R' verbunden, das über eine Kohlenstoff-Silicium-Bindung an ein vierbindiges Siliciumatom geknüpft ist. Dieses Siliciumatom trägt zusätzlich mindestens eine durch Wasser abspaltbare Gruppe Y (z. B. Y = Hal, OR, NR<sub>2</sub>).

Hinsichtlich ihrer industriellen Anwendung sind die difunktionellen Silane der allgemeinen Zusammensetzung II und III am wichtigsten:



Wir beschränken uns hier auf Silane vom Typ III, die neben einer hydrolysierbaren Trimethoxy- oder Triethoxysilylgruppe eine über eine Trimethylengruppe an das Siliciumatom gebundene funktionelle Gruppe X aufweisen.

Organofunktionalisierte Silane sind eine relativ junge Verbindungsklasse. Erstmals hergestellt wurden sie Anfang der vierziger Jahre nach Entdeckung der Müller-Rochow-Synthese<sup>[1]</sup> und der Hydrosilylierungsreaktion<sup>[2]</sup>.

Erste industrielle Anwendungen für diese Substanzklasse entwickelten sich ab 1949: Silanisierte Glasfasern

zeigten einen verbesserten Verstärkungseffekt in Kunststoffen<sup>[3]</sup>. Bis 1962 waren über hundert organofunktionalisierte Silane – viele von ihnen Derivate der 3-Chlorpropyltrialkoxysilane – in Glasfaser-verstärkten Polyester- und Epoxylaminaten untersucht worden, und der Begriff *Haftvermittler*, der ihre Funktion in diesen Verbundwerkstoffen kennzeichnet, hatte sich eingebürgert<sup>[4]</sup>. Später wurde der Einsatz von Silanhaftvermittlern auf *Teilchen-verstärkte Kunststoffsysteme* ausgeweitet, zumal die Gruppe X in III in vielen Fällen für ein bestimmtes Kunststoffsystem maßgeschneidert werden konnte<sup>[5]</sup>.

Ein weiterer Durchbruch gelang Anfang der siebziger Jahre mit dem erfolgreichen Einsatz von Schwefelderivaten der Titelverbindungen als Haftvermittler in *Kieselsäure-gefüllten Gummiautikeln*, insbesondere in *Reifen*<sup>[6]</sup>. In der Zwischenzeit sind als weitere Anwendungsgebiete für die Silane III die *Modifizierung Hydroxy-funktionalisierter Oberflächen*, die *Substratimmobilisierung* sowie die *Silanpolykondensation* bekannt geworden.

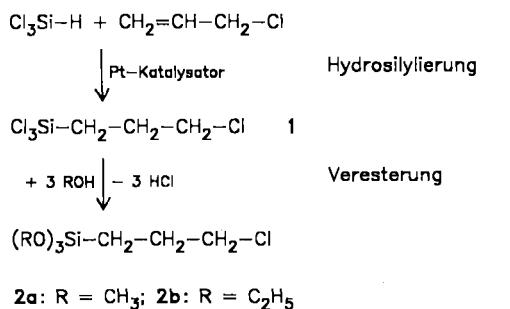
Als Folge dieser Entwicklung werden organofunktionalisierte Silane heute als vierte Gruppe von Organosiliciumverbindungen großtechnisch hergestellt; die drei anderen Gruppen sind *Silicone*<sup>[7]</sup>, *Alkylsilicate*<sup>[8]</sup> und *Silylierungsagentien*<sup>[9]</sup>.

## 2. Synthesen

### 2.1. Synthese der 3-Chlorpropyltrialkoxysilane

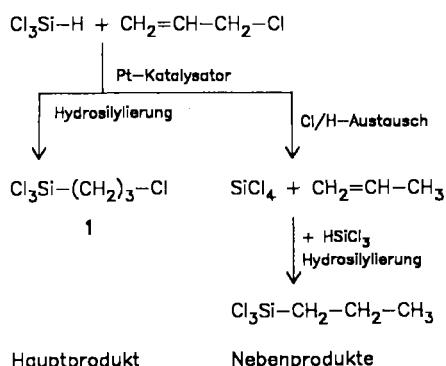
Die Titelverbindungen 2 werden technisch nach einem Zweistufenprozeß gemäß Schema 1 hergestellt. Trichlorsilan wird zunächst katalytisch an Allylchlorid addiert (Zusammenfassung siehe<sup>[2a]</sup>). Als am geeignetsten erwiesen sich Platinkatalysatoren, mit denen ein fast vollständiger Umsatz an Allylchlorid erreicht wird, wenngleich als Nebenreaktion ein partieller Chlor-Wasserstoff-Austausch

[\*] Dr. U. Deschler, Dr. P. Kleinschmit, Dr. P. Panster  
Degussa, Forschung Chemie Anorganisch  
Postfach 1345, D-6450 Hanau 1



Schema 1. Technische Synthese der Titelverbindungen **2** über Trichlor-3-chlorpropylsilan **1**,  $K_p = 182^\circ\text{C}/750 \text{ Torr}$  [10]. **2a**:  $K_p = 195^\circ\text{C}/750 \text{ Torr}$  [10]; **2b**:  $K_p = 124^\circ\text{C}/30 \text{ Torr}$  [10].

nicht zu verhindern ist (Schema 2). Durch diese Nebenreaktion werden Propen, Siliciumtetrachlorid und Trichlor(propyl)silan gebildet. Unter günstigen Bedingungen liegen die Ausbeuten für 1 zwischen 66 und 83%<sup>[10,11]</sup>. 1 ist eine farblose Flüssigkeit und kann durch Destillation gereinigt werden.

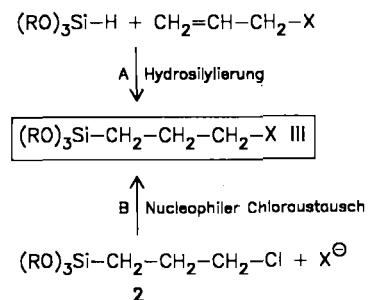


Schem. 2. Produkte der Trichlorsilanaddition an Allylchlorid.

Die Trichlorsilylgruppe in 1 reagiert leicht mit Alkoholen zu einer Trialkoxysilylfunktion. Für die technische Synthese haben hier nur Methanol und Ethanol Bedeutung erlangt (vgl. den zweiten Schritt in Schema 1). Unerwünschte Nebenprodukte bei dieser Veresterung sind eine Folge des gleichzeitig gebildeten HCl-Gases, für dessen schnelle Entfernung aus dem Reaktionsgemisch mehrere Methoden veröffentlicht wurden<sup>[12]</sup>. Die Titelverbindungen 2 werden so in hohen Ausbeuten als farblose Flüssigkeiten erhalten.

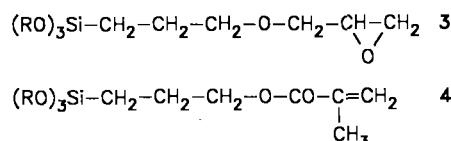
## **2.2. Synthese organofunktionalisierter Derivate von 3-Chlorpropyltrialkoxilsilanen**

Zur Herstellung der Silane vom Typ III eignen sich grundsätzlich die beiden Synthesewege in Schema 3. Die *Hydrosilylierung 3-funktionalisierter 1-Propene* mit Trialkoxysilanen (Weg A) erfordert einen vergleichsweise hohen sicherheitstechnischen Aufwand wegen der gefährlichen Eigenschaften und der Toxizität der Trialkoxysilane<sup>[13]</sup>. Technisch von Bedeutung ist deshalb nur die Hydrosilylierung von Allylglycidylether<sup>[14]</sup> und von Allylmethacrylat<sup>[15]</sup> zur Herstellung der Epoxy-funktionalisierten Silane 3 bzw. der Methacryl-funktionalisierten Silane 4.



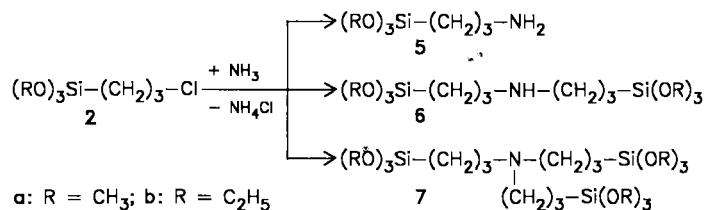
**Schema 3.** Synthesemethoden für die organofunktionalisierten Silane vom Typ III. A, B siehe Text.

Der zweite Syntheseweg in Schema 3 (Weg B), mit dem wir uns im folgenden ausschließlich befassen, basiert auf dem *nucleophilen Chlor austausch* in 2. Nur die Verfahren werden ausführlicher besprochen, die auch im technischen Maßstab realisiert sind.



### 2.2.1. Ammoniak als Nucleophil

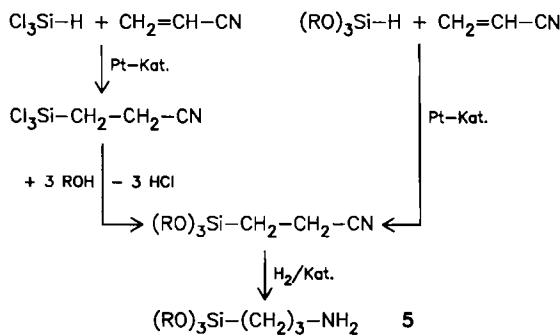
Zahlreiche Veröffentlichungen<sup>[16, 17]</sup> beziehen sich auf die Reaktion von wasserfreiem Ammoniak mit 2 nach Schema 4. Zur vollständigen Umsetzung der Ausgangssilane 2, die von den primären Aminen 5 durch Destillation



**Schemta 4.** Amino-funktionalisierte Silane durch Umsetzung von 2 mit Ammoniak. **5a:**  $K_p = 104^\circ\text{C}/30 \text{ Torr}$  [16]; **5b:**  $K_p = 115^\circ\text{C}/19 \text{ Torr}$  [16]; **6a:**  $K_p = 115^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$  (Destillation im Fallfilmverdampfer); **6b:**  $K_p = 145^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$  [17a]; **7a:**  $K_p = 155^\circ\text{C}/0.05 \text{ Torr}$  (Destillation im Fallfilmverdampfer); **7b:**  $K_p = 200^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$  [17a].

nicht abtrennbar sind, muß diese Reaktion unter Druck bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Dabei ist auch bei Verwendung großer Ammoniaküberschüsse die teilweise Bildung der sekundären Amine **6** und sogar die der tertiären Amine **7** nicht zu verhindern. Da bisher nur **5a, b** (insbesondere **5b**) von kommerziellem Interesse sind, wurden mehrere Verfahren vorgeschlagen<sup>[17]</sup>, nach denen Ausbeuten an **5** bis zu 81% erreichbar erscheinen.

Schema 5 zeigt ein völlig anderes Synthesekonzept, das ausschließlich zu den primären Aminen **5** führt und ebenfalls zu technischer Reife entwickelt wurde. Die Hydrosilylierung von Acrylnitril mit Trichlorsilan<sup>[18]</sup> ergibt nach Veresterung der Trichlorsilylfunktion<sup>[19]</sup> 2-Cyanethyltrialkoxysilane, welche auch durch Addition von Trialkoxysilanen



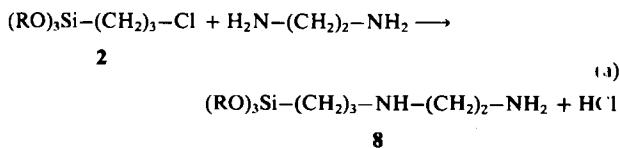
#### **Schema 5. Technisches Verfahren zur Nebenprodukt-freien Herstellung von S.**

an Acrylnitril erhältlich sind<sup>[20]</sup>. Die katalytische Reduktion der Nitrifunktion führt ausschließlich zu **5**<sup>[21]</sup>.

Die Hydrosilylierung von Allylamin mit Trialkoxsilanen ist als dritter präparativer Zugang zu 5 zwar beschrieben worden<sup>[22]</sup>, erscheint aber aus ökonomischer Sicht nicht wettbewerbsfähig.

### **2.2.2. Ethylenediamin als Nucleophil**

Auch das Ethylendiaminderivat von **2** hat für zahlreiche Anwendungen technische Bedeutung erlangt. Bei seiner Herstellung gemäß Gleichung (a) ist mindestens ein 2,5-facher Aminüberschuß erforderlich, um das entstehende HCl-Gas zu binden und die Bildung des doppelt silylpropylsubstituierten Ethylendiamins zurückzudrängen<sup>[16,23]</sup>.



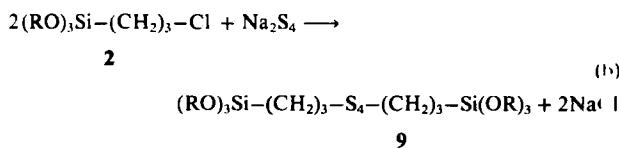
**8a**: R = CH<sub>3</sub>, K<sub>p</sub> = 146 °C/15 Torr<sup>[16]</sup>

Ohne Lösungsmittel erhält man bei dieser Umsetzung ein Zweiphasensystem, aus dessen spezifisch leichterem Anteil die gewünschten Produkte 8 destillativ in Ausbeuten bis zu 88% gewonnen werden können<sup>[23]</sup>.

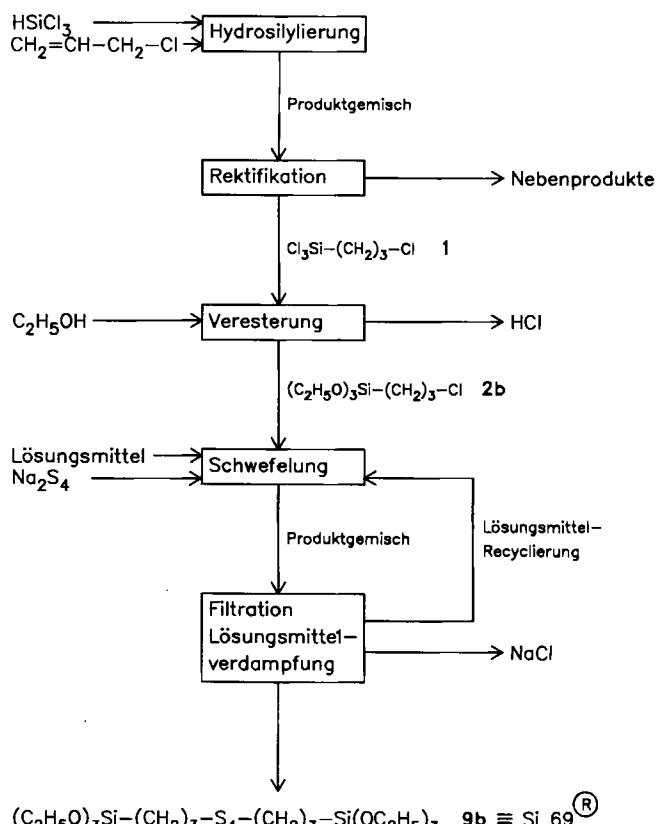
Die Hydrosilylierung von Allylethylen diamin<sup>[22b]</sup> mit Trialkoxysilanen ist wegen hoher Kosten für Einsatzstoffe und vergleichsweise geringer Ausbeuten keine Alternative zum Verfahren nach Gleichung (a).

### **2.2.3. Dinatriumtetrasulfid als Nucleophil**

Der Chlor austausch in 2 gemäß Gleichung (b) durch Dinatriumtetrasulfid, das entweder isoliert dargestellt<sup>[24]</sup> oder in situ erzeugt werden kann<sup>[25]</sup>, ist ebenfalls von kommerzieller Bedeutung.



a: R = CH<sub>3</sub>; b: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



**Schema 6. Vereinfachtes Verfahrensfließbild der technischen Synthese von  
9b**

In siedenden Alkoholen als Lösungsmittel (Methanol für die Umsetzung von **2a**, Ethanol für die von **2b**) werden die gelben Tetrasulfane **9** praktisch quantitativ erhalten<sup>[25]</sup>.

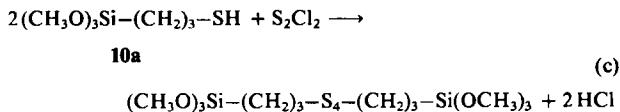
Das Ethylderivat **9b** (Handelsbezeichnung „Verstärkungsadditiv Si 69™, Degussa) ist eines der wichtigsten organofunktionalisierten Silane. Es wird von Degussa seit 1976 großtechnisch im Werk Antwerpen nach dem in Schema 6 vereinfacht wiedergegebenen Verfahrensfließbild hergestellt. Charakteristische Stoffeigenschaften des technischen Produktes sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Tetrasulfane **9** können in einer Gleichgewichtsreaktion disproportionieren und dabei ein Gemisch aus Polysulfanen unterschiedlicher Schwefelkettenlängen bilden, wie dies auch für andere Dialkyltetrasulfane bekannt ist<sup>[26]</sup>. Der Anteil einzelner Polysulfane in solchen Mischungen hängt unter anderem vom pH-Wert und der Temperatur<sup>[27]</sup> ab und kann durch HPLC-Untersuchungen<sup>[28]</sup> oder <sup>1</sup>H-

Tabelle 1. Typische Stoffeigenschaften von 9b.

<b>Farbe und Aussehen:</b>	Gelbliche Flüssigkeit
<b>Siedepunkt bei 1013 mbar:</b>	Zersetzung ab 250°C
<b>Erstarrungspunkt:</b>	ca. - 80°C
<b>Flammpunkt nach DIN 51758:</b>	> 100°C
<b>Dichte bei 20°C:</b>	1.095 g/cm <sup>3</sup>
<b>Viskosität bei 20°C:</b>	ca. 11.4 cP
<b>Schwefelgehalt, gesamt (Richtwert):</b>	> 22.0%
<b>Schwefelgehalt, polysulfidisch (Richtwert):</b>	> 9.5%
<b>Toxikologie:</b>	Nicht-toxisch laut Prüfung auf akute Toxizität, lokale (Schleim-)Hautverträglichkeit, Bioakkumulation und Sensibilisierung

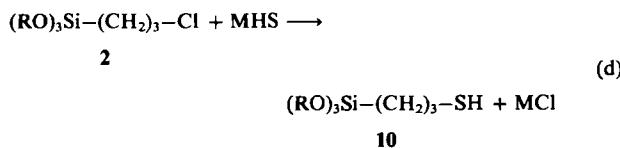
NMR-Spektroskopie<sup>[29]</sup> quantitativ bestimmt werden. Die kurzkettigen Glieder aus der Reihe der Bis(silylpropyl)polysulfane lassen sich durch spezielle Syntheseverfahren bis zum Tetrasulfan einschließlich gezielt einzeln herstellen<sup>[29a, 30]</sup>; Gleichung (c) deutet dies für **9a** an.



Darüber hinaus sind weitere Verfahren zur Synthese der Silane **9** vorgeschlagen worden<sup>[31]</sup>.

#### 2.2.4. Hydrogensulfid als Nucleophil

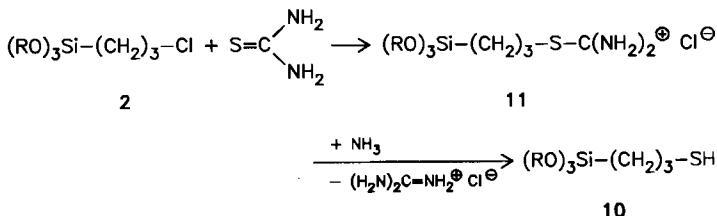
Mercaptofunktionalisierte Silane **10** lassen sich aus **2** und wasserfreien Lösungen von Alkalimetall- oder Ammoniumhydrogen sulfiden gemäß Gleichung (d) erhalten<sup>[32]</sup>.



**10a**: R = CH<sub>3</sub>, K<sub>p</sub> = 53°C/0.8 Torr<sup>[32a]</sup>  
**10b**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, K<sub>p</sub> = 112°C/14 Torr<sup>[32a]</sup>

Alkalimetallhydrogen sulfide sind hier wegen langer Reaktionszeiten und mäßiger Ausbeuten<sup>[32a]</sup> weniger nützlich als entsprechende Amin/H<sub>2</sub>S-Kombinationen (z. B. NH<sub>3</sub><sup>[32b]</sup>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>[32b]</sup>, H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>[32c]</sup>); auch hier sind zur Erzielung hoher Ausbeuten (> 95%) lange Reaktionszeiten (ca. 20 h) bei erhöhter Temperatur (100°C) erforderlich.

Ein anderer Syntheseweg zu **10** durch Umsetzung von **2** mit Thioharnstoff und anschließende alkalische Spaltung der dabei gebildeten Isothiuroniumsalze **11** (z. B. durch

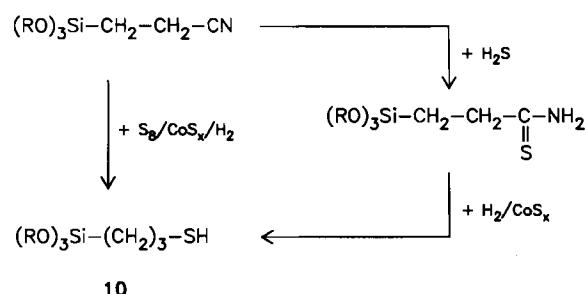


a: R = CH<sub>3</sub>; b: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Schema 7. Herstellung von **10** über die Isothiuroniumsalze **11**.

Ammoniak) ist in Schema 7 zusammengefaßt<sup>[33]</sup>. Diese Synthese kann auch als Eintopfverfahren durchgeführt werden<sup>[33]</sup>. Besonders günstig hinsichtlich Ausbeute, Produktreinheit und Reaktionsbedingungen ist dabei laut Patentliteratur die Anwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel<sup>[33c]</sup>.

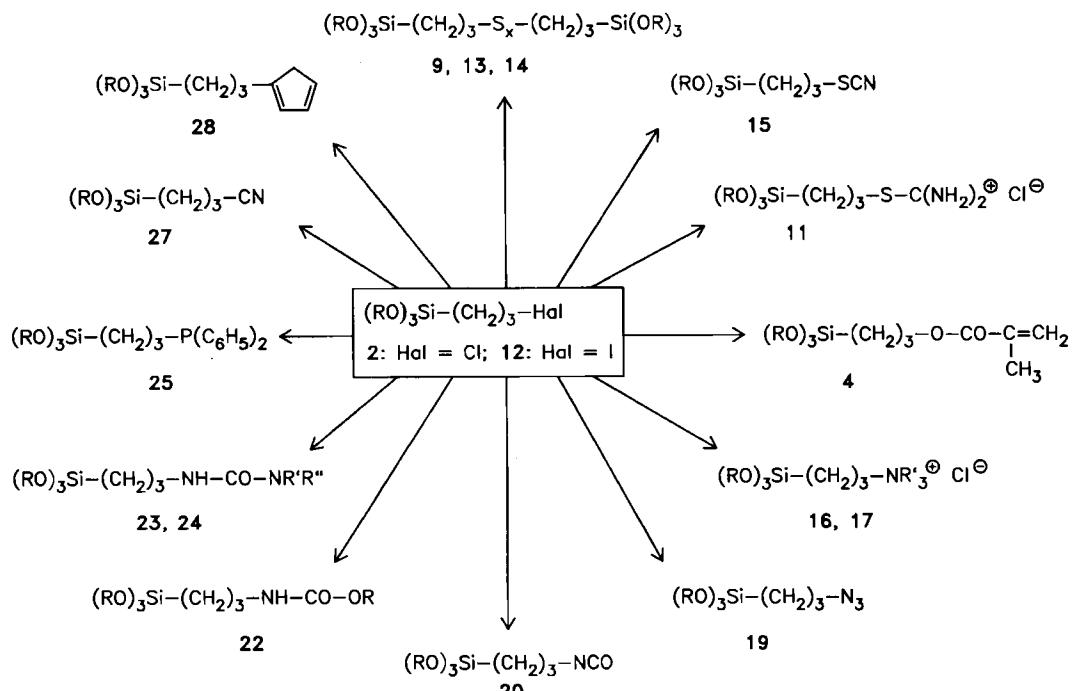
Eine weitere Methode zur Herstellung der Silane **10** basiert auf der katalytischen H<sub>2</sub>S-Anlagerung an 2-Cyanethyltrialkoxysilane<sup>[34]</sup>, wie dies in Schema 8 verdeutlicht wird.



Schema 8. Herstellung von **10** aus Cyanethyltrialkoxysilanen.

#### 2.2.5. Andere Nucleophile

Es sind zahlreiche andere organofunktionalisierte Silane bekannt, die sich von **2** durch nucleophilen Chlor austausch ableiten. Mit Ausnahme der Methacrylfunktionali-



Schema 9. Durch nucleophilen Halogen austausch aus **2** und **12** herstellbare difunktionelle Silane.

Tabelle 2. Organofunktionalisierte Silane  $(RO)_3Si-(CH_2)_3-X$ , die aus **2** durch nucleophile Substitution erhalten werden. **a**: R = CH<sub>3</sub>; **b**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Nucleophil	X		K <sub>p</sub> [°C/Torr]	Lit. [a]
Iodid	I	<b>12a</b> <b>12b</b>	79/2 100/5	[35]
Monosulfid	S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OR) <sub>3</sub>	<b>13a</b> <b>13b</b>	180/8 193/8	[25e] ([29a, 36])
Disulfid	S <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OR) <sub>3</sub>	<b>14a</b> <b>14b</b>	139/0.04 154/0.04	[25c,e] ([37])
Thiocyanat	SCN	<b>15a</b> <b>15b</b>	118/0.8 97/0.1	[38]
Thioharnstoff	S-C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sup>⊖</sup>	<b>11</b>	hochviskose Flüssigkeit	[39]
Methacrylat	O-CO-C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	<b>4a</b> <b>4b</b>	105/5 112/5	[40] ([15, 22a])
Trimethylamin	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>⊖</sup>	<b>16</b>	Feststoff	[41]
Triethylamin	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>⊖</sup>	<b>17</b>	Feststoff	[41, 42]
<i>N,N</i> -Dimethyloctadecylamin	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Cl <sup>⊖</sup>	<b>18</b>	hochviskose Flüssigkeit	[41a, 43]
Azid	N <sub>3</sub>	<b>19a</b> <b>19b</b>	49/0.8 76/0.7	[44]
Isocyanat	NCO	<b>20a</b> <b>20b</b>	84/1 76/0.05	[45] ([46])
Isocyanat	1/3(NC=O) <sub>3</sub> (Isocyanurat)	<b>21a</b> <b>21b</b>	236/0.2 255/0.2 [b]	[45]
Isocyanat/Alkohol	NH-CO-OR	<b>22a</b> <b>22b</b>	116/0.1 110/0.1	[45, 47]
Isocyanat/Diallylamin	NH-CO-N(CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	<b>23</b>	hochviskose Flüssigkeit	[48]
Isocyanat/Caprolactam	NH-CO-N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CO	<b>24</b>	[c]	[49]
Diphenylphosphid	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<b>25a</b> <b>25b</b>	157/0.5 180/0.7	[50]
Phenylphosphid	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OR) <sub>3</sub>	<b>26a</b> <b>26b</b>	140/10 <sup>-3</sup> [d] 180/5 × 10 <sup>-3</sup> [d]	[e]
Cyanid	CN	<b>27a</b> <b>27b</b>	67/0.4 79/0.6	[51] ([32c, 52])
Cyclopentadienid	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	<b>28a</b> <b>28b</b>	85/0.5 88/0.05	[53]

[a] Hinweise auf Alternativverfahren zum gleichen Produkt ohne Einsatz von **2** sind eingeklammert. [b] Zersetzung. [c] Ab 140°C/12 Torr Freisetzung von **20**. [d] Destillation im Fallfilmverdampfer. [e] P. Panster, unveröffentlicht.

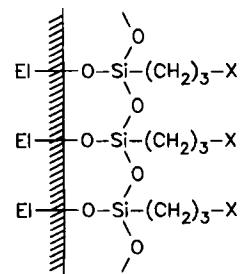
sierten Silane **4**, die technisch jedoch nicht aus **2** gewonnen werden (vgl. Schema 3), spielen diese Silane zumindest mengenmäßig noch eine untergeordnete Rolle, so daß hier auf eine Besprechung der Herstellungsbedingungen verzichtet wird. Vielmehr soll durch Schema 9 und Tabelle 2 die Vielfalt der über **2** und das Iodid **12** zugänglichen Silane angedeutet werden.

### 3. Industrielle Anwendungen difunktioneller Silane

Die Anwendbarkeit eines speziellen organofunktionalisierten Silans wird durch die *Reaktivität seiner beiden funktionellen Gruppen* bestimmt.

Alle hier besprochenen Silane enthalten mindestens eine *Trialkoxysilylgruppe*, so daß sie alle gegenüber Hydroxyfunktionalisierten Oberflächen ein qualitativ vergleichbares chemisches Verhalten zeigen: Als Folge dieser Reakti-

vität kommt es zu einer bindenden Wechselwirkung zwischen Substratoberfläche und Silanmolekülen. Die wiederholt in der Literatur zu findende monomolekulare Schicht (Schema 10), in der die Siliciumatome kovalent über Sau-



Schema 10. Monomolekulare Silanschicht als idealisiertes Konzept einer bindenden Wechselwirkung zwischen Trialkoxysilanen und Hydroxy-funktionalisierten Oberflächen. EI = Si, Al, Ti, Fe, Zn, Cr, C, etc. [54].

erstoffbrücken miteinander und mit der Feststoffoberfläche verbunden sind, liegt sicher nur in Einzelfällen<sup>[55]</sup> nach einer Silanisierung vor.

Im Normalfall entstehen in Abhängigkeit von der gewählten Silanisierungsmethode auch wesentlich „dickere“ Silanschichten an der Phasengrenzfläche<sup>[56]</sup>, deren genauer Aufbau unterschiedlich interpretiert wurde<sup>[57]</sup>. Eine Schlüsselrolle dürfte jedenfalls dem in katalytischen Mengen an der Phasengrenzfläche vorhandenen Wasser zukommen, das über Wasserstoffbrückenbindungen eine reversible Öffnung und Neubildung der Sauerstoffbrücken ermöglicht<sup>[58]</sup>: Spannungen an der Phasengrenzfläche können auf diese Weise ausgeglichen werden, ohne daß es zum irreversiblen Bindungsbruch kommt.

Neben dieser Reaktivität der Trialkoxysilylgruppe wird der Anwendungsbereich eines bestimmten Silans durch die Natur der *funktionellen Gruppe X* festgelegt. X kann vielfältig variiert werden (siehe Schema 9 und Tabelle 2), und es ist ein breites Anwendungsspektrum für diese Silane bekannt geworden<sup>[5, 59]</sup>.

In Abschnitt 3 werden solche Anwendungen besprochen, für die der weltweite Silanverbrauch nach unserer Einschätzung oberhalb von etwa 100 t/a liegt. Dies bedeutet allerdings nicht, daß einige der in Abschnitt 4 behandelten Anwendungen nicht auch von kommerziellem Interesse sind.

### 3.1. Glasfaser-verstärkte Kunststoffe (Duroplaste, Thermoplaste)

Nicht nur aus historischen Gründen<sup>[3]</sup> wird auf dieses Silanwendungsbereich hier zuerst eingegangen: Das Aufbringen eines silanhaltigen Filmes auf Glasfasern und Glasfaserschichten vor deren Weiterverarbeitung zu Kunststofflaminaten führt zu einem weltweit sehr hohen Silanumsatz, auch wenn die jeweils eingesetzten Silanmengen nur 0.1–0.5% des Glasgewichtes betragen<sup>[60]</sup>.

Dabei muß die funktionelle Gruppe X dem chemischen Aufbau des zu verstärkenden Kunststoffs angepaßt werden: Amino-, Epoxy-, Methacryl- und Chlor-funktionalisierte Silane wie 5, 3, 4 bzw. 2 spielen eine besonders wichtige Rolle<sup>[60]</sup>.

Die bedeutendsten Kunststoffsysteme für diese Anwendung sind ungesättigte Polyesterharze sowie Epoxy- und Phenolharze<sup>[5]</sup> zur Herstellung von Karosserieteilen und Bootskörpern. Über geeignete Kunststoff/Silan-Kombinationen wurde bereits mehrfach zusammenfassend berichtet<sup>[4, 60, 61]</sup>.

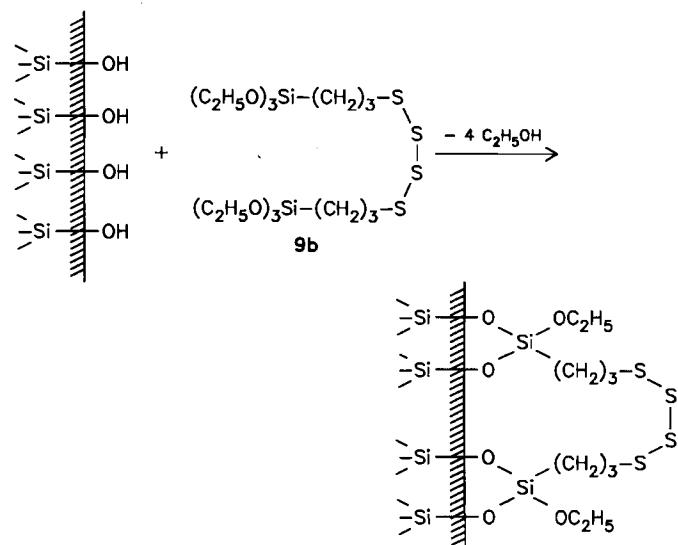
### 3.2. Füllstoff-verstärkte Kautschuke (Elastomere)

Hochdisperser Ruß ist der klassische Verstärkerfüllstoff für die meisten natürlichen und synthetischen Kautschuke<sup>[62]</sup>. Obwohl gefällte Kieselsäuren mit ähnlichen Teilchengrößen und vergleichbaren spezifischen Oberflächen schon seit etwa 40 Jahren bekannt sind und auch im technischen Maßstab produziert werden<sup>[63]</sup>, war ihre Anwendung als Verstärkerfüllstoff in der Kautschuk-verarbeitenden Industrie bis vor kurzem auf einige wenige Spezialanwendungen (Schuhsohlen, spezielle technische Gummiatektilen<sup>[63b]</sup>) beschränkt. Die Gründe hierfür lagen einerseits

in der erschwerten Verarbeitbarkeit Kieselsäure-gefüllter Kautschukmischungen infolge erhöhter Mischviskositäten und verkürzter Anvulkanisationszeit<sup>[63b, 64]</sup> sowie andererseits in einer verringerten Verstärkerwirkung wegen zu geringer Vernetzungsdichte<sup>[6, 63b, 64c]</sup>.

Diese technischen Probleme sind offensichtlich durch eine gewisse chemische „Unverträglichkeit“ der beiden Phasen bedingt: Zwischen den Kieselsäureteilchen mit ihrer hydrophilen Oberfläche<sup>[65]</sup> und der hydrophoben Kautschukmatrix findet offenbar nur eine sehr schwache Wechselwirkung statt. Wie dieser Mangel mit geeigneten difunktionellen Silanen behoben werden könnte<sup>[66, 67]</sup>, soll im folgenden am Beispiel des Tetrasulfans 9b näher erläutert werden, zumal dieses Silan heute zum erfolgreichsten und meistverwendeten *Silanhaftvermittler in Kieselsäure-verstärkten Kautschuken* (insbesondere Naturkautschuk und Styrol-Butadien-Kautschuk) geworden ist<sup>[6, 63b, 64c, 67, 68]</sup>.

Während der Verarbeitung tritt 9b in *doppelte Wechselwirkung* mit Kieselsäure-verstärktem Kautschuk (wobei Ruß als Füllstoff neben der Kieselsäure vorhanden sein kann). Im ersten Schritt während des Mischvorgangs bei Temperaturen unterhalb der Vulkanisationstemperatur werden die Triethoxysilylgruppen von 9b an die Füllstoffoberfläche gebunden. Dabei entstehen Siloxanbindungen unter Abspaltung von Ethanol (Schema 11).

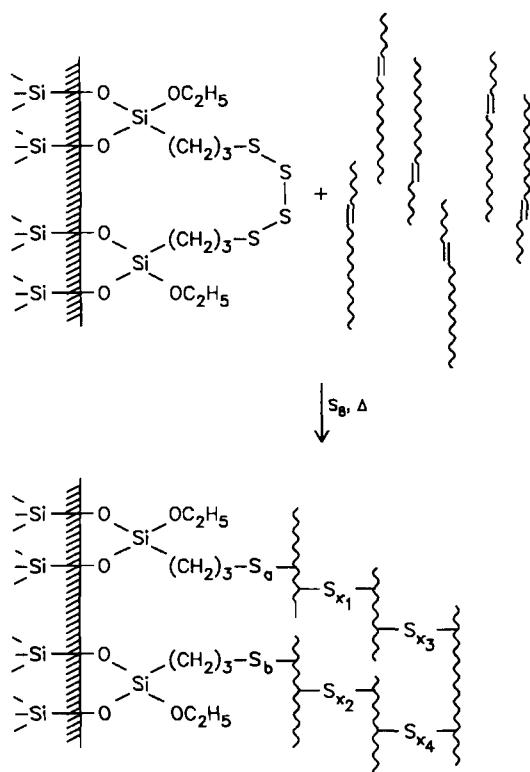


Schema 11. Füllstoffhydrophobierung mit 9b.

Als Folge dieser *Kieselsäurehydrophobierung* sinkt die Mischviskosität auf Werte, wie sie sonst nur für Ruß-gefüllte Systeme üblich sind. Dazu genügen in der Praxis schon wesentlich geringere Silananteile (etwa 5% bezogen auf den Füllstoff) als zur Totalhydrophobierung, d. h. zur Absättigung aller Silanolgruppen auf der Füllstoffoberfläche (ca. 13 Gew.-% Silan bezogen auf den Füllstoff bei Zugrundelegung einer BET-Oberfläche von 175 m<sup>2</sup>/g, einer Silanolgruppendichte von 5–6 pro nm<sup>2</sup> und unter der Voraussetzung, daß aus sterischen Gründen nur vier der sechs Ethoxygruppen in 9b reagieren<sup>[67a]</sup>).

Im zweiten Schritt (vgl. Schema 12) bei Vulkanisationstemperaturen (150–170 °C) in Anwesenheit von Beschleunigern mit oder ohne Schwefelzusatz wird die Tetrasulfan-

kette in **9b** unter S-S-Bindungsspaltung an die CC-Doppelbindungen des Kautschuks addiert. Über die so gebildeten *kovalenten C-S-Bindungen* sind die Füllstoffteilchen dann fest mit dem Gumminetzwerk verbunden<sup>[6, 63b, 67a-c]</sup>.



Schema 12. Verknüpfung des mit **9b** hydrophobierten Füllstoffs mit Elastomeren während der Schefelvulkanisation, idealisiert ( $a+b=4$ ,  $1 \leq x_i \leq 8$ ).

Der kombinierte Silan/Kieselsäure-Einsatz in Elastomeren, insbesondere in Natur- und Styrol-Butadien-Kautschuk (zur Verwendung von **9b** in Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk vgl. [69]) führt zu Werkstoffen, deren mechanische Belastbarkeit mindestens vergleichbar mit der Ruß-gefüllter Gummitypen ist<sup>[67a, e]</sup>.

Somit ist es seit etwa zehn Jahren prinzipiell möglich, Ruß als Verstärkerfüllstoff in den Laufflächen und Karrenkassen von Fahrzeugreifen teilweise oder auch ganz zu ersetzen, ohne daß Nachteile bei der Kautschukverarbeitung oder eine verringerte mechanische Stabilität des fertigen Reifens in Kauf genommen werden müssen<sup>[64c]</sup>. Unter ökonomischen Gesichtspunkten ist der kombinierte Einsatz von **9b** und Kieselsäure bei den derzeitigen Randbedingungen zumindest in PKW-Reifen noch nicht wettbewerbsfähig gegenüber Ruß als Verstärkerfüllstoff.

Daß mehrere **9b**/Kieselsäure-Formulierungen trotzdem in zunehmendem Maße in der Kautschuk-verarbeitenden Industrie angewendet werden, liegt in der technischen Überlegenheit vor allem hochbeanspruchter Spezialreifen begründet, die damit hergestellt werden können: Das Silan **9b** kann neben seiner Rolle als Haftvermittler auch die Rolle eines *neuartigen, reversionsfreien Vernetzers* spielen, und zwar unabhängig von der Natur des eingesetzten Füllstoffs. Ein „normaler“ Schefelvulkanisationsprozeß verläuft hinsichtlich der S-C-Vernetzungsdichte in zwei Phasen (vgl. Abb. 1). Zu Beginn ( $t < t_e$ ) ist der Anteil der pro-

Zeiteinheit bei steigender Temperatur gebildeten S-C-Bindungen weitaus größer als der der thermisch wieder geöffneten, so daß die Zahl der S-C-Vernetzungsstellen insgesamt zunimmt. Reversion tritt dann ein ( $t > t_e$ ), wenn die Zerstörung von S-C-Bindungen gegenüber der Neubildung überwiegt; dabei nimmt die Gesamtzahl an S-C-Vernetzungsstellen ab, und die mechanischen Eigenschaften des Vulkanisats verschlechtern sich. Reversion ist vor allem bei der Herstellung von dickwandigen technischen Gummiartikeln und schweren Spezialreifen (z. B. für geländegängige Baumaschinen) ein Problem, das man bisher durch Anwendung einer möglichst niedrigen Vulkanisationstemperatur zu lösen versuchte<sup>[67d]</sup>. Die dadurch erforderliche verlängerte Vulkanisationszeit hat jedoch eine schlechtere Anlagenauslastung zur Folge. Ein neues Konzept zur Zurückdrängung der Reversion auch bei hohen Vulkanisationstemperaturen basiert auf dem kombinierten Einsatz von **9b** mit Schwefel und bestimmten Sulfenamidbeschleunigern als „*equilibrium cure*“-System; es ermöglicht eine Verkürzung der Vulkanisationszeit für dickwandige Gummiartikel<sup>[67d, 68e]</sup>.

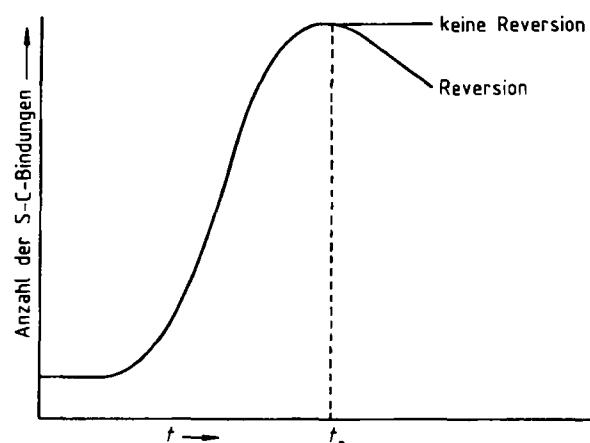


Abb. 1. Idealisierte Vulkanisationskurven für normale und reversionsfreie Schefelvernetzung.

Auch andere Silanderivate von **2** spielen bei der Herstellung Füllstoff-verstärkter Gummiartikel (z. B. im Fahrzeugbau für Reifen, Stoßfänger, Schläuche und Dichtungen<sup>[70]</sup>) noch eine gewisse Rolle, insbesondere in Verbindung mit natürlich vorkommenden silicatischen Füllstoffen („clays“). Aus der Patentliteratur bekannte Beispiele für Silan/Kautschuk/Füllstoffkombinationen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

### 3.3. Dichtungsmassen

Dichtungsmassen bestehen im wesentlichen aus hochviskosen Präpolymeren und anorganischen Füllstoffen neben Weichmachern, Vernetzern und unter Umständen Lösungsmitteln. Die Dichtungsmassen härten nach dem Aufbringen auf zumeist oxidische oder metallische Oberflächen zu einer halbelastischen Masse aus. Zur Verbesserung der Haftung auf diesen anorganischen Substraten enthalten Dichtungsmassen Haftvermittler, insbesondere difunktionelle Silane<sup>[77]</sup>. So werden Silane wie **3**, **5**, **8** und **10** in

Tabelle 3. Einsatz difunktioneller Silane in Füllstoff-verstärktem Kautschuk.

Silan	Kautschuktyp [a]	Füllstoff [b]	Lit.
2	Halogenkautschuk NR, SBR	SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , clay	[71, 72] [66d]
5	NR, SBR EPDM	SiO <sub>2</sub> , clay clay	[66] [73e]
8	EPDM	clay	[73b, c]
9b	NR, SBR	clay	[74]
10	NR, SBR EPDM	SiO <sub>2</sub> , clay clay	[66, 75] [73, 75]
11	Halogenkautschuk NR, SBR	SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , clay	[76] [66d]
15	NR, SBR	SiO <sub>2</sub>	[38]
28	EPDM	SiO <sub>2</sub> , clay	[53]

[a] NR = Naturkautschuk, SBR = Styrol-Butadien-Kautschuk, EPDM = Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk. [b] clay: Sammelbegriff für natürlich vorkommende Füllstoffe, die im wesentlichen aus Aluminiumsilicaten (Kaolinen) mit eingebauten Fremdkationen (Fe, Mg, etc.) bestehen.

großem Umfange in Dichtungsmassen auf Basis Polysulfid, Polyurethan, Polyvinylchlorid und Silicone eingesetzt<sup>[77, 78]</sup>. Die Verwendung silanhaltiger Voranstriche („primer“<sup>[79]</sup>) verliert wegen des zusätzlichen Arbeitsgangs gegenüber Dichtungsmassen, die schon Silan enthalten (als „integral blend additive“), zunehmend an Bedeutung.

### 3.4. Formsandmischungen

Für die Herstellung von Gießformen für die Metallgußfertigung stehen zahlreiche Verfahren zur Verfügung. Als feuerfeste körnige Grundsubstanz verwendet man zumeist Quarzsand, der mit Bindern zu Formen verfestigt wird. Als organische Binder kommen z.B. Kunstharze wie Phenol- oder Furanharze zur Anwendung, die allerdings bei den Temperaturen des Metallgusses gasförmige Zersetzungprodukte freisetzen und dadurch die Qualität des Metallgusses verschlechtern. Jede Methode, die eine Verringerung der Kunstharzmenge ermöglicht, ist deshalb hochwillkommen. Durch Mitverwendung von ca. 0.1% Aminosilan **5b** lässt sich der Anteil an Kunstharzbinder von 3% auf 1.5% herabsetzen, ohne daß die Stabilität der Formen nachteilig verändert würde<sup>[80]</sup>. Andere für diesen Zweck laut Patentliteratur nützliche Silane sind **3**, **4**, **8** und **10**<sup>[81]</sup> neben Harnstoffderivaten von **5**<sup>[82]</sup>.

## 4. Andere Anwendungen difunktioneller Silane

Neben den genannten Anwendungsgebieten mit hohem Silanumsatz gibt es noch viele weitere Einsatzmöglichkeiten für difunktionelle Silane, wie dies in tausenden von Patentschriften dokumentiert ist. Hier sollen nur solche Anwendungsbereiche herausgegriffen werden, die schon heute eine gewisse kommerzielle Bedeutung erlangt haben (siehe z. B. Abschnitt 4.1.1, 4.1.2, 4.2.5 und 4.2.10), auch wenn die dabei umgesetzte Silanmenge vergleichsweise ge-

ring ist, oder solche, die sich nach unserer Einschätzung vielversprechend entwickeln dürften.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden diese Anwendungen im folgenden grob unterteilt in die Bereiche *Haftverbesserung*, *Oberflächenmodifizierung* und *Silanpolykondensation*.

### 4.1. Haftverbesserung

Difunktionelle Silane sind prinzipiell imstande, eine bindende Phasengrenzschicht zwischen organischen und anorganischen Polymeren herzustellen, wie dies am Beispiel Kieselsäure-gefüllter Kautschuke in Abschnitt 3 erläutert wurde. Wann immer Silane eine Haftverbesserung zwischen zwei Phasen bewirken sollen, ist es Voraussetzung, daß sich das Silan in der Phasengrenzschicht anreichert.

Dies setzt bei der Zugabe eines Silans zu einer Präpolymer/Füllstoff-Mischung (als „integral blend additive“) eine ausreichende Beweglichkeit der Silanmoleküle insbesondere in der organischen Phase voraus. Bei mangelnder Mobilität empfiehlt sich die *Vorbehandlung der anorganischen Oberfläche* durch das reine („dry-blending“) oder das mit wäßrigen oder organischen Lösungsmitteln verdünnte Silan(-Hydrolysat) entweder durch Tauchen, Aufstreichen oder Aufsprühen<sup>[59]</sup>. Da die letztgenannten Methoden einen zusätzlichen Arbeitsgang bedingen, wird die erste Methode zumeist bevorzugt, auch wenn die Erzielung des gewünschten Hafteffektes möglicherweise größere Silananteile erfordert, da nicht alle Silanmoleküle die Phasengrenzschicht erreichen. Die Eigenschaften der Phasengrenzfläche können jedoch durch Silanvorbehandlung besser beeinflußt werden, so daß man besonders bei Anwendungen zur Haftverbesserung auf massiven Oberflächen (Dichtungsmassen, Beschichtungen, Klebstoffe) die Silane vorteilhaft als *Voranstrich* appliziert<sup>[83]</sup>.

#### 4.1.1. Teilchen-gefüllte Kunststoffe (Duroplaste, Thermoplaste)

Es sind zahlreiche anorganische Teilchenfüllstoffe bekannt geworden, die sich nach einer Silanbehandlung zur Kunststoffverstärkung eignen, insbesondere silicatische Füllstoffe (Sand, Quarzmehl, Glas, Talkum, Wollastonit), Aluminiumoxid, Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxide oder auch Aluminium- und Eisenpartikel<sup>[59]</sup>.

Durch die Silanvorbehandlung (entweder durch „dry blending“ oder aus Lösungen) werden die physikalischen Eigenschaften (verbesserte Benetzungsfähigkeit durch Kunstharze, verringerte Neigung zur Teilchenagglomeration) sowie die Verarbeitungsfähigkeit (verbesserte Dispergierbarkeit, verringerte Mischviskosität) des Füllstoffes positiv beeinflußt. Zudem ermöglicht die Gruppe X eine kovalente Verknüpfung mit geeigneten Kunststoffen, z. B. mit zahlreichen noch unvernetzten Präpolymeren (ungesättigten Polyester-/Epoxy-/Phenolharzen) oder auch mit bestimmten Thermoplasten mit reaktiven (End-)Gruppen (Polydiolen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polybutylenterephthalat)<sup>[3]</sup>. Doch auch bei solchen Thermoplasten, die praktisch keine reaktiven Zentren mehr aufweisen, wird ein verbesserter Verbund mit silanisierten Füllstoffen beobachtet; in

einigen Fällen (Aminosilane **5**, Polyester, Polyamide, Polycarbonate) kann dies durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden<sup>[5]</sup>, in anderen (Silane **4** mit Methacrylfunktion/Polyethylen) durch das Entstehen einander durchdringender Polymernetzwerke an der Phasengrenzfläche<sup>[84]</sup>. Über geeignete Füllstoff/Silan/Kunststoff-Kombinationen ist mehrfach zusammenfassend berichtet worden<sup>[5, 59, 85]</sup>.

Es sei hier lediglich noch auf einen vielversprechenden Ansatz, auch „unreaktive“ thermoplastische Kunststoffe kovalent mit silanisierten Füllstoffen zu verknüpfen, hingewiesen: Azid-funktionalisierte Silane, z. B. **19**, setzen unter den Verarbeitungstemperaturen beim Spritzgußverfahren reaktive Nitren<sup>[86]</sup> und Iminzwischenstufen<sup>[87]</sup> frei, die z. B. mit C–H-Bindungen von Polyolefinen reagieren können<sup>[5, 88]</sup>.

#### 4.1.2. Dental-Kunststoffe

Zahnfüllungsmaterialien für den Front- und Seitenzahnbereich auf der Basis Kieselsäure-verstärkter, Peroxid-vernetzbarer Acrylpolymeren, wie sie mehrfach beschrieben<sup>[89, 90]</sup> und inzwischen auch in der Praxis der konservierenden Zahnheilkunde in großer Zahl eingesetzt werden, enthalten Methacryl-funktionalisierte Silane **4**, die auch hier den dauerhaften Verbund zwischen dem organischen Polymer und dem Verstärkerfüllstoff sicherstellen.

#### 4.1.3. Asphaltmischungen

Die im Straßenbau verwendeten Asphaltmischungen weisen bis zu 95% mineralische Bestandteile silicatischer (z. B. Granit) oder kalkartiger Natur auf, die durch Bitumen als Bindemittel zu einem festen Belag zusammengefügt werden. Schon wenige Jahre nach der erstmaligen Herstellung von Organosilanen war zwar erkannt worden, daß diese auch zur Haftverbesserung in Asphaltmischungen mit Vorteil eingesetzt werden können, doch erwies sich die damals vorgeschlagene Zugabemethode (Behandlung der mineralischen Bestandteile durch Silandämpfe) als prohibitiv für eine großtechnische Realisierung<sup>[91]</sup>. Viele Jahre später wurde auch die Verwendung organofunktionalisierter Silane wie **4**, **5**, **8**, **10** und insbesondere **9** im Zusammenhang mit einem besonders einfachen Zugabeverfahren veröffentlicht<sup>[92]</sup>: Das Silan wird zuerst mit Ruß oder Kieselsäure versetzt und kann dann quasi pulverförmig den übrigen festen Mineralbestandteilen zugemischt werden<sup>[92b]</sup>.

#### 4.1.4. Beschichtungen für silicatische und metallische Oberflächen

Die Haftung organischer Beschichtungen (Farb- und Schutzanstriche) auf anorganischen Oberflächen (Keramik, Glas, Stahl, Aluminium) kann dadurch entscheidend verbessert werden, daß die unvernetzte Beschichtungsformulierung Silane wie **2**, **3**, **4**, **5**, **8** oder **10** enthält<sup>[93]</sup>. Zur Erzielung eines möglichst hohen Haftwertes ist es erforderlich, daß sich das Silanadditiv vor dem Aushärtprozeß an der Phasengrenzfläche anreichert, wie dies bei Latexdi-

spersionen besonders leicht möglich ist<sup>[83a]</sup>. In anderen Fällen kann aber auch ein Voranstrich mit einem silanhaltigen „Primer“ den gleichen Nutzeffekt erbringen<sup>[83, 93]</sup>.

#### 4.1.5. Beschichtungen für organische „Gläser“

Transparente organische Polymere wie Polycarbonate oder Polyacrylate weisen gegenüber Silicatglas den Vorteil der leichteren Verarbeitbarkeit und Handhabung auf, können aber hinsichtlich Abrieb- und Kratzfestigkeit nicht mit anorganischen Gläsern konkurrieren<sup>[94]</sup>. Dieser Nachteil kann dadurch wettgemacht werden, daß man eine dünne Schutzschicht silicatischer Natur festhaftend auf die Polymeroberfläche aufbringt. Auch hier können difunktionelle Silane wie **3** und **4** den Verbund zwischen anorganischer Beschichtung und organischem Substrat entscheidend verbessern<sup>[95]</sup>.

#### 4.1.6. Klebstoffe

Den in den Abschnitten 3.3 und 4.1.4 behandelten Anwendungen nahe verwandt ist der Silaneinsatz als Additiv oder in Primern für organisch aufgebaute Klebstoffe zur Verklebung von Keramik-, Glas- oder Metallteilen<sup>[96]</sup>. Die Klebfestigkeit bestimmter Klebstoffe auf Basis von Duroplasten oder Thermoplasten kann schon durch sehr geringe Anteile an Silanen (ca. 1%) erheblich verbessert werden<sup>[96a]</sup>. Dabei hängt die Wahl des jeweils geeigneten Silans eng mit dem chemischen Härtungsmechanismus des Klebstoffes zusammen: Die Silane **3**, **4**, **5** und **10** sind für gängige Klebstoffsysteme von besonderem Wert<sup>[96]</sup>.

### 4.2. Fixierung von funktionellen Gruppen und Wirkstoffen auf anorganischen Trägern

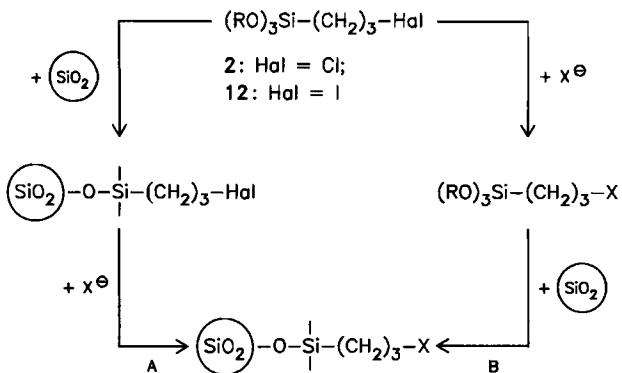
Die Trägerfixierung funktioneller Gruppen oder ganzer (Makro-)Moleküle, die in homogener Phase eine bestimmte Reaktivität zeigen, hat in den letzten beiden Jahrzehnten in zunehmendem Maße wissenschaftliches und wirtschaftliches Interesse erweckt – insbesondere auf den Gebieten der Übergangsmetall-<sup>[97]</sup> und Enzymkatalyse<sup>[98]</sup>, der Organischen Synthese<sup>[99]</sup>, der Chromatographie<sup>[100]</sup> und des Ionenaustausches<sup>[101]</sup>.

Die Vorteile immobilisierter Systeme liegen vor allem in der einfachen Abtrennung und kostengünstigen Wiederverwertung des Gesamtsystems sowie in der hohen Stabilität und der langen Lebensdauer des Trägers<sup>[97, 98]</sup>.

Organische Polymere waren die ersten, kommerziell genutzten Trägersysteme<sup>[99d]</sup>. Gegenüber diesen erwiesen sich anorganische Träger wie Kieselsäure, Kieselgel, Aluminiumoxid und andere mineralische Oxide als überlegen hinsichtlich struktureller und thermischer Stabilität, Quell- und Alterungsverhalten, Zugänglichkeit der reaktiven Zentren und Unlöslichkeit in organischen Medien<sup>[97d]</sup>.

Ein Konzept zur Trägerfixierung reaktiver Molekül(teile)<sup>[97e]</sup> basiert auf der Anwendung difunktioneller Silane wie **2** und dessen Derivaten als chemische „Brücken“ zwischen anorganischem Träger und organischen Reaktions- oder Wirkstoffzentren<sup>[97e, 98e]</sup>.

Zur Präparation funktionalisierter Oberflächen mit den Titelverbindungen eignen sich grundsätzlich die beiden



Schema 13. Herstellung silanierter Kieselsäure mit den Silanen 2 und 12.  $\text{SiO}_2$  im Kreis symbolisiert den Kieselsäureträger (ohne Oberflächengruppen). A, B siehe Text.

Möglichkeiten in Schema 13<sup>[102]</sup>. Nach Weg A werden die Silane 2 oder 12 zuerst auf den Träger aufgebracht; der silanierte Träger wird dann durch nucleophile Substitution mit der funktionellen Gruppe X modifiziert. Das umgekehrte Verfahren nach Weg B ist nur dann möglich, wenn das Nucleophil X nicht auch mit der Trialkoxysilylgruppe reagiert (d. h. Weg B ist z. B. für  $X=OR$  nicht geeignet<sup>[103]</sup>).

#### 4.2.1. Textilfaserbehandlung

Die Silanisierung von Textilfasern (Baumwolle, synthetischen Fasern) war eine der ersten Anwendungen für hydrolysierbare Alkylsilane; durch dieses Verfahren wird eine wasserabstoßende Textilfaserausrüstung ermöglicht<sup>[104]</sup>. Silicone sind heute jedoch die einzigen kommerziell bedeutenden Organosiliciumverbindungen für diesen Zweck<sup>[105]</sup>.

Anfang der siebziger Jahre wurde erkannt, daß Ammonium-funktionalisierte Silane, insbesondere **18**, auch nach Fixierung auf Glas, Kieselsäure<sup>[106]</sup> und Textilfasern<sup>[107]</sup> algizide und bakterizide Wirkungen entfalten, so daß der Einsatz dieser Silane zur Herstellung steriler Gewebe vorgeschlagen wurde<sup>[107b]</sup>.

#### 4.2.2. Flüssigkristalle

Bestimmte difunktionelle Silane, z. B. das langkettige Ammoniopropylsilan **18**, geben nach Fixierung auf Glas sterische Vorzugsrichtungen für organische Substrate vor, da sich alle Alkylketten in **18** parallel zueinander ausrichten<sup>[108]</sup>. Es wurde vorgeschlagen, diesen Effekt zur Herstellung von Flüssigkristallen zu nutzen<sup>[108]</sup>. Aus dem Isocyanat **20** ließ sich eine Silylgruppen-haltige flüssigkristalline Phase erzeugen<sup>[109]</sup>.

#### 4.2.3. Metall(oxid)elektroden

Elemente wie Si<sup>[55a]</sup> oder Ag<sup>[110]</sup> und Metalloxide wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[110]</sup>,  $\text{SnO}_2$ <sup>[111]</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>[112]</sup> oder  $\text{PbO}$ <sup>[55b]</sup> wurden mit monomolekularen Schichten der Silane **2**<sup>[111a]</sup>, **4**<sup>[55b]</sup>, **5**<sup>[55a, 111a, c]</sup>, **8**<sup>[111a, e]</sup>, **10**<sup>[110, 111b]</sup> und **27**<sup>[111d]</sup> belegt. Durch chemische Reaktion lassen sich redoxaktive Moleküle auf diesen silanisierten Oberflächen fixieren. So modifizierte

Metall(oxid)oberflächen zeigen beim Einsatz als Elektroden ein verändertes Elektronenübertragungsverhalten und ermöglichen es, elektrochemische Verfahren zu vereinfachen<sup>[111, 112]</sup>. Die kovalente Verknüpfung Licht-absorbierender Farbstoffmoleküle mit silanisierten Elektroden wurde als Konzept zur Herstellung photoelektrochemischer Vorrichtungen vorgeschlagen<sup>[113]</sup>.

#### 4.2.4. Entwickler für die Elektrostatographie (Toner)

Zahlreiche Bürophotokopiergeräte basieren auf dem elektrostatischen Prozeß: Eine Vorlage bildet sich unter Lichteinwirkung als latentes, negativ geladenes Bild auf einer Rezeptorfäche ab. Im indirekten Entwicklungsprozeß wird dieses latente Bild durch ein Tonerpulver umgekehrter Polarität sichtbar gemacht und auf einfaches Papier übertragen. Toner bestehen in der Hauptsache aus einem organischen Harz und einem Farbpigment. Ihre Eigenschaften im Entwicklungsprozeß sind um so günstiger, je gleichmäßiger die positiven Ladungsträger im Pulver verteilt sind. Diese gleichmäßige Verteilung kann durch geringe Anteile pyrogener Kieselsäureteilchen erreicht werden, die vorher mit Aminosilanen wie **5**, **6** oder **8** silanisiert wurden<sup>[114]</sup>.

#### 4.2.5. Chromatographie

Hydrolysierbare Silane sind zu wichtigen Hilfsreagentien zur Herstellung modifizierter Kieselgele geworden<sup>[100a]</sup>, die als stationäre Phasen in der Gas-<sup>[115]</sup> und Flüssigkeitschromatographie<sup>[115c, 116]</sup> (insbesondere in der Hochdruckflüssigkeitschromatographie<sup>[117]</sup>) sowie in der Dünnschichtchromatographie<sup>[118]</sup> verwendet werden. Langkettige Alkylsilane spielen eine dominierende Rolle bei der Herstellung von Säulenmaterialien für die Umkehrphasenchromatographie („reversed-phase chromatography“)<sup>[119]</sup>, auf die hier jedoch nicht weiter eingegangen wird. Durch Modifizierung mit organofunktionalisierten Silanen kann Kieselgel neben der Hydrophobie andere physikalische und chemische Eigenschaften erhalten, die sich bei chromatographischen Trennungen nutzen lassen.

Tabelle 4 zeigt eine Auswahl silanierter Phasen für die Flüssigkeitschromatographie.

#### 4.2.6. Metall(ionen)extraktion

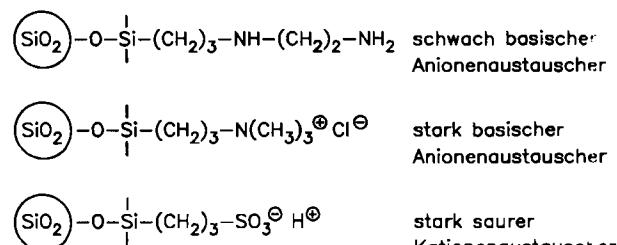
Silane, deren funktionelle Gruppe X wegen ihres Elektronendonatorcharakters (z. B. **5**, **10**, **13**) oder ihrer chelatisierenden Wirkung (z. B. **8**) komplexierend auf Metallzentren wirken, eignen sich nach Fixierung auf anorganischen Trägermaterialien als Metall(ionen)adsorber<sup>[128]</sup>. Ein anderer Zugang zu solchen metallextrahierenden Feststoffen besteht in der Silanisierung anorganischer Substrate mit den Silanen **2**, **5** oder **12** und anschließender Einführung der komplexierenden Gruppe nach Weg B in Schema 13<sup>[129]</sup>. In der Praxis können solche silanisierten Feststoffe zur Metallionenentfernung aus wässriger (z. B. Uranyl-Ionen<sup>[128a, 129b]</sup>) oder organischer Phase (z. B. aus Kerosin<sup>[129b]</sup>) sowie insbesondere für analytische Zwecke<sup>[130]</sup> angewendet werden.

Tabelle 4. Herstellung von speziellen Säulenmaterialien für die Flüssigkeitschromatographie durch Silanisierung.

Silan	Nachbehandlung	Eigenschaft	Chromatographieart	Lit.
3	Öffnung des Epoxidrings	polare „Diol“-Phase	Adsorptions- und Verteilungschromatographie	[120]
5	keine	polare „Amin“-Phase		[120a, d, 121]
27	keine	polare „Nitril“-Phase		[120a, 121a, 122]
10, 11 16, 17	Oxidation zur Sulfonatgruppe keine	kationenaustauschende Phase anionenaustauschende Phase	Ionenaustauschchromatographie	[39a, 123] [120a, 124]
5	Umsetzung mit Tetra-nitrofluoren	Wechselwirkung mit π-Elektronensystemen	Charge-Transfer-Chromatographie	[125]
8	Beladung mit Metallionen	Wechselwirkung mit Komplexbildlern	Ligandenaustauschchromatographie	[126]
5	Anknüpfung von Biomolekülen (Aminosäuren, Proteinen, Enzymen)	Wechselwirkung mit Bio-Substraten	Bioaffinitätschromatographie	[98b,e, 127]

#### 4.2.7. Ionenaustauscher

Nach Silanisierung mit **8**<sup>[124c]</sup>, **16**<sup>[124d]</sup> oder einem von **10**<sup>[123a]</sup> oder **11**<sup>[39a]</sup> abgeleiteten Sulfonat-funktionalisierten Silan zeigen silicatische Trägermaterialien ionenaustauschende Eigenschaften (Schema 14). Ein anderer Weg zu diesen Ionenaustauschern führt über die Trägersilanisierung mit **2** oder **12** und anschließenden nucleophilen Austausch der Halogenfunktion durch tertiäre Amine<sup>[131]</sup> oder durch das Sulfit-Ion<sup>[123b]</sup>.



Schema 14. Silanierte silicatische Materialien als Ionenaustauscher.

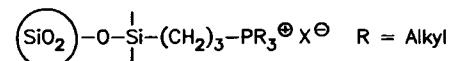
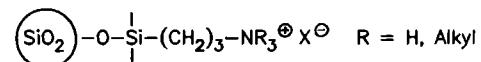
Ein prinzipieller Nachteil dieser Ionenaustauscher auf der Basis silanierter Träger ist, daß sie eine geringere Kapazität als konventionelle organische Austauscher haben<sup>[101a, 124d]</sup>. Neuartige anorganische Ionenaustauscher, die sich durch Polykondensation entsprechender difunktioneller Silane erhalten lassen, weisen eine höhere Kapazität auf (vgl. Abschnitt 4.3).

#### 4.2.8. Phasentransferkatalysatoren

Phasentransferkatalysatoren für die Heterogenkatalyse werden schon heute, nur zehn Jahre nach ihrer erstmaligen Erwähnung in der Literatur, industriell genutzt<sup>[132]</sup>. Eine Gruppe solcher Katalysatoren<sup>[133]</sup> (vgl. Schema 15) ist durch Modifizierung von Kieselsäure<sup>[133a,b]</sup> oder Aluminiumoxid<sup>[133c]</sup> mit Ammonium-<sup>[133a,c]</sup> und Phosphoniumzentren<sup>[133b,c]</sup> zugänglich, wobei wiederum beide Synthesewege aus Schema 13 beschritten werden können<sup>[133a]</sup>.

Der Einfluß von Alkylsubstituenten am Oniumzentrum auf Aktivität und Selektivität dieser Katalysatoren wurde ebenso untersucht<sup>[133a]</sup> wie der Einfluß unterschiedlich lan-

ger Brücken (3–27 Atome) zwischen der Silyl- und der Oniumfunktion<sup>[133b,c]</sup>.



Schema 15. Beispiele für Phasentransferkatalysatoren für die Heterogenkatalyse.

#### 4.2.9. Übergangsmetallkomplexe

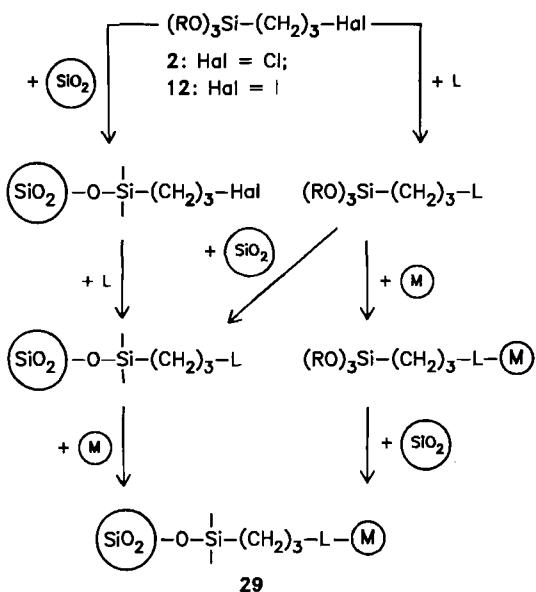
Die Immobilisierung katalytisch aktiver Übergangsmetallzentren an oxidischen Trägern ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ <sup>[134]</sup>) ist auch mit bestimmten Silanen möglich<sup>[97e]</sup>; dadurch sollen die Vorteile der Homogenkatalyse (wohldefinierte aktive Zentren, Zugänglichkeit aller Metallzentren, sterische und elektronische „Flexibilität“ und damit höhere Selektivität) mit denen der Heterogenkatalyse (leichte Rückgewinnung und Wiederverwendung des Gesamtsystems) gewinnbringend verbunden werden<sup>[97b]</sup>.

Für die Herstellung solcher Komplexe stehen in Erweiterung der in Schema 13 angedeuteten Möglichkeiten drei Verfahrensweisen zur Verfügung. Sie unterscheiden sich durch die Reihenfolge der Silanisierung, der Einführung der metallbindenden Funktion und der Komplexierung des Metallzentrums (Schema 16)<sup>[102, 135]</sup>. Beispiele katalytisch aktiver, mit Derivaten von **2** silanierter Kieselsäureträger sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

#### 4.2.10. Enzyme und Polypeptide

Nach Immobilisierung an festen Trägermaterialien können Enzyme in technischen Prozessen besonders einfach gehandhabt und wiederverwendet werden. Auch hier zeichnen sich anorganische Träger wie Glaskugeln oder Kieselgel gegenüber organischen Polymeren durch bessere Strukturstabilität sowie durch höhere Resistenz gegen bakteriellen Abbau aus<sup>[98]</sup>.

Es gibt mehrere Kupplungsmethoden unter Verwendung von difunktionellen Silanen<sup>[5, 142, 143]</sup>. Beispiele für die Bin-



Schema 16. Herstellung immobilisierter Übergangsmetallkomplexe **29** aus **2** oder **12** (siehe auch Tabelle 5).

Tabelle 5. Mit difunktionellen Silanen hergestellte Übergangsmetallkomplexe vom Typ **29** (Liganden siehe z. B. Tabelle 6) als Heterogenkatalysatoren.

Silan	Metall	katalysierte Reaktion	Lit.
<b>5</b> Pd	Rh Pd	Hydroformylierung Hydrierung	[136a] [136b-d]
<b>8</b>	Rh	Hydrierung	[137, 138]
<b>10</b>	Rh	Hydrierung Hydrosilylierung	[139a] [139b]
<b>13</b>	Rh	Hydrierung Hydroformylierung	[135b] [135b]
<b>25</b> Rh Rh Rh	Rh Rh Rh	Hydrierung Hydroformylierung Hydrosilylierung	[50c, 138, 140a-c] [136a] [140d, e]
<b>27</b> Pd Pt	Pd Pt	Hydrierung Hydrosilylierung	[136d] [141]

dung von Enzymen, wie sie bei Verwendung der Silane **5**<sup>[142]</sup>, **10**<sup>[142a]</sup> und **12**<sup>[143]</sup> erhalten werden, sind in Schema 17 wiedergegeben.

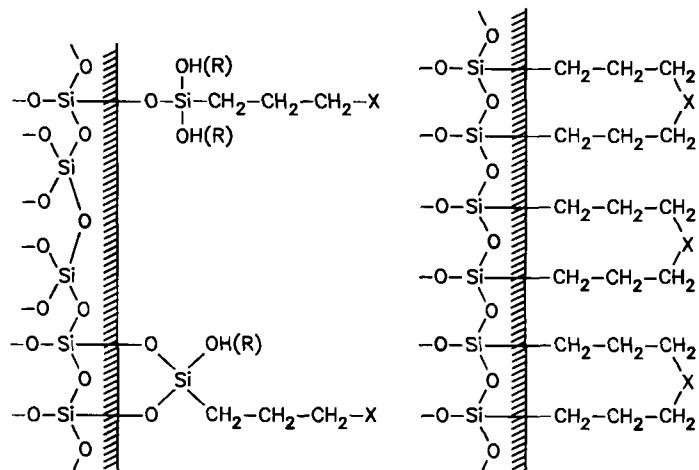
Poröse Glaskugeln, die mit **5b** modifiziert sind<sup>[144]</sup>, werden kommerziell zur Enzym-Immobilisierung vertrieben

und bereits industriell in Festbettreaktoren zum Hefeabbau und zur Isomerisierung von Fructose eingesetzt<sup>[98c, e]</sup>.

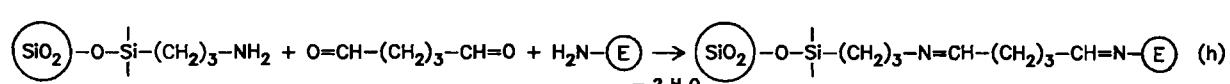
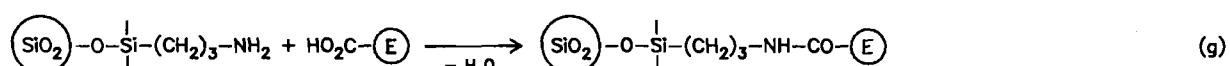
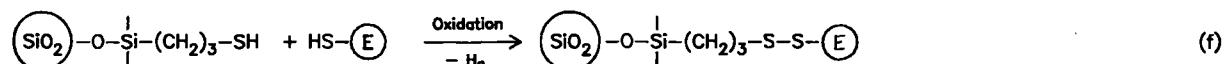
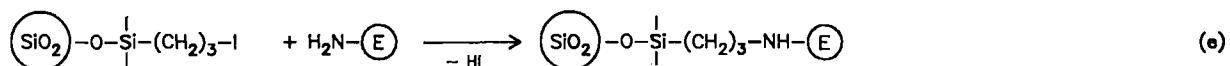
Aus der Vielzahl der *analytischen Anwendungen* für immobilisierte Enzyme<sup>[145]</sup> seien hier nur die erwähnt, bei denen silanierte Träger zum Einsatz kommen; die *Bioaffinitätschromatographie* (vgl. Tabelle 4) und die enzymatische Analyse in durchströmten Säulen („enzyme flow analysis“)<sup>[98c, 146]</sup>. Auch für die Sequenzanalyse von Peptiden und Proteinen durch *Edman-Abbau* wurde die Verwendung silanierter Glaskugeln zur Substratimmobilisierung vorgeschlagen<sup>[147]</sup>.

#### 4.3. Eine neue Klasse funktionalisierter Organopolysiloxane durch Polykondensation von 6, 7, 13, 14 und 26

Auch wenn silanierte anorganische Materialien gegenüber organischen Polymermatrices Vorteile aufweisen, so erscheinen ihre Eigenschaften als Träger für immobilisierte funktionelle Gruppen und Wirkstoffe noch verbessерungsbedürftig. Wegen der relativ geringen Oberflächenkonzentration an Hydroxygruppen werden durchschnittlich nur 1-1.5 von drei möglichen Bindungen zwischen einem organofunktionalisierten Silan und der Oberfläche gebildet. Die Folge ist eine vergleichsweise niedrige Anfangskonzentration an funktionellen Gruppen nach der Silanisierung und deren allmäßliche Abnahme durch Hydrolyse insbesondere in alkalisch-wässrigen Systemen.



Schema 18. Silanisierte silicatische Oberfläche (links), erhalten aus einem Monomer  $(RO)_3Si-(CH_2)_3-X$ , und polykondensiertes Silan (rechts), erhalten aus einem Monomer  $(RO)_3Si-(CH_2)_3-X-(CH_2)_3-Si(OR)_3$ .



Schema 17. Ausgewählte Reaktionen zur Kupplung von Enzymen (E) an mit **12**, **10** und **5** silanierte silicatische Träger. (f): Cystein-Kupplung; (g): Carbodiimid-Kupplung; (h): Schiff-Basen-Kupplung.

Angesichts dieser Situation bietet ein neues Konzept eine vielversprechende Alternative: Die Polykondensation geeigneter difunktioneller Silanmonomere führt zu Feststoffen mit *silicatischem Grundgerüst* und einer *hohen Konzentration an funktionellen Gruppen*, die noch dazu über mehrere hydrolysebeständige Kohlenstoff-Silicium-Bindungen an die Matrix gebunden sind. Schema 18 zeigt den qualitativen Unterschied zwischen Kieselsäure, die mit difunktionellen Silanen behandelt wurde, und polykondensierten Silanen.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der festen Silanpolykondensate können während oder nach der Polykondensation für bestimmte Anwendungen maßgeschneidert werden; Beispiele sind *Metallkomplexe als Heterogenkatalysatoren* und *Ionenaustauscher*.

#### 4.3.1. Metallkomplexe auf Organopolysiloxan-Basis als Heterogenkatalysatoren

Zur Realisierung dieses Synthesekonzeptes haben wir z. B. ausgehend vom Sulfid-funktionalisierten Silanvorläufer **13b** Rhodiumkomplexe als Heterogenkatalysatoren hergestellt<sup>[135]</sup>. Zwei Synthesewege führen zum Ziel (Schema 19): Entweder wird **13b** zunächst mit einer Rhodiumverbindung, z. B. Tris(acetonitril)trichlororhodium, zum Monomerkomplex umgesetzt<sup>[135]</sup>, den man anschließend polykondensiert (Weg A), oder **13b** wird zuerst polykondensiert und dann in den Rhodiumkomplex umgewandelt (Weg B)<sup>[148]</sup>. In beiden Fällen führt die spontan ablauf-

fende Polykondensation zu einem unlöslichen Feststoff. Dabei braucht der polymere Rhodiumkomplex nicht stöchiometrisch mit einem Ligand/Metall-Verhältnis von 3 : 1 aufgebaut zu sein. Falls es für die katalytische Anwendung erwünscht ist, können auch überschüssige Sulfidgruppen in die Polymermatrix eingebaut werden. Die Konzentration der funktionellen Gruppen selbst kann durch Zugabe entsprechender Anteile an Vernetzern oder Cokatalysatoren, z. B. Tetraalkylsilicaten und Tetraalkyltitanaten, während der Polykondensation gesteuert und dadurch bestimmten katalytischen Erfordernissen angepaßt werden.

Rhodiumkomplexe aus anderen Silanvorstufen erscheinen als Heterogenkatalysatoren noch günstiger: So werden aus dem Phosphan-funktionalisierten Silan **26b** nach den Verfahren von Schema 19 polymere Phosphanrhodiumkomplexe mit silicatischem Grundgerüst erhalten, bei denen wiederum das Phosphan/Metall-Verhältnis innerhalb weiter Grenzen variiert werden kann<sup>[149]</sup>. Schließlich sind aus **6b** oder **7b** auch Aminorhodiumkomplexe dieser Art zugänglich<sup>[150]</sup>.

Natürlich ist Rhodium als katalytisches Zentrum nur ein typisches Beispiel; Analoga können auch mit anderen Übergangsmetallen hergestellt werden<sup>[149a, 150b, 151]</sup>.

Tabelle 6. Typische Einsatzgebiete für einige Übergangsmetallkomplexe auf Organopolysiloxan-Basis als Heterogenkatalysatoren.

Katalysatorzusammensetzung [a]	katalysierte Reaktion
$\text{„RhH}(\text{CO})[\text{Si}[(\text{CH}_2)_3-\text{SiO}_{3/2}]_3“}$	Hydrierung
$\text{RhCl}_3[\text{N}((\text{CH}_2)_3-\text{SiO}_{3/2})_3 \cdot 2\text{PPh}_3]$	Hydrierung
$\text{RhCl}_3[\text{S}((\text{CH}_2)_3-\text{SiO}_{3/2})_3]$	Hydroformylierung
$\text{RhCl}_3[\text{N}((\text{CH}_2)_3-\text{SiO}_{3/2})_3]$	Hydroformylierung
$\text{RhCl}_3[\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}((\text{CH}_2)_3-\text{SiO}_{3/2})_3]$	Carbonylierung
$\text{IrCl}_3[\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}((\text{CH}_2)_3-\text{SiO}_{3/2})_3]$	Carbonylierung
$[\text{H}_3\text{C}-\text{N}((\text{CH}_2)_3-\text{SiO}_{3/2})_3]^2+[\text{PtCl}_4]^{2-}$	Hydrosilylierung
$\text{PtCl}_2[\text{N}((\text{CH}_2)_3-\text{SiO}_{3/2})_3]$	Hydrosilylierung

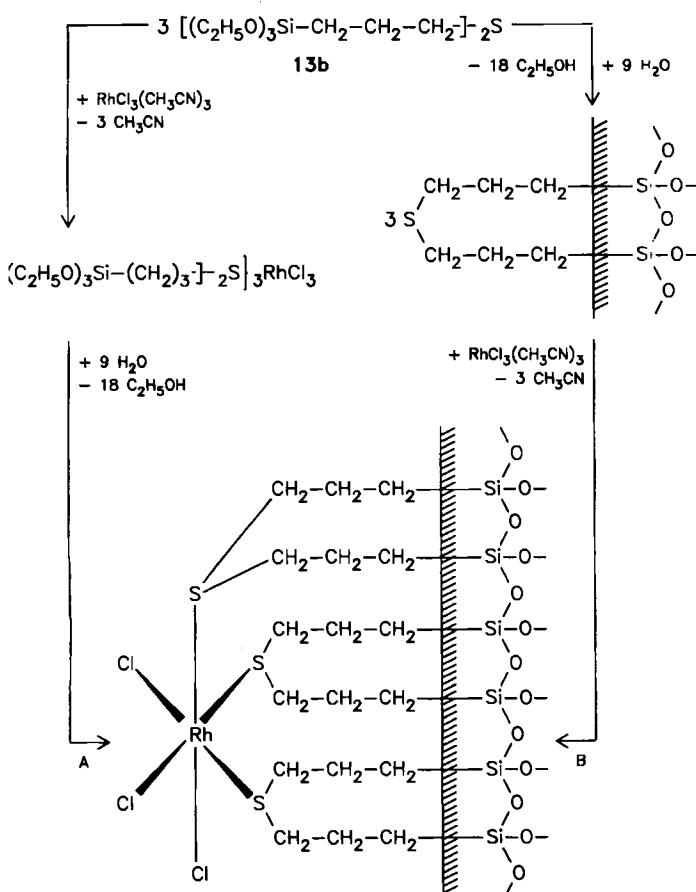
[a] Die Notation  $\text{X}[(\text{CH}_2)_3-\text{SiO}_{3/2}]_n$  besagt, daß es sich um ein vollständiges Polykondensat eines Trialkoxysilanvorläufers der Zusammensetzung  $\text{X}[(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OR})_3]_n$  mit  $n = 2, 3$  handelt.

Die katalytischen Eigenschaften einiger ausgewählter Beispiele in Tabelle 6 sind vielversprechend; vor einem industriellen Einsatz müssen die Systeme jedoch noch optimiert werden.

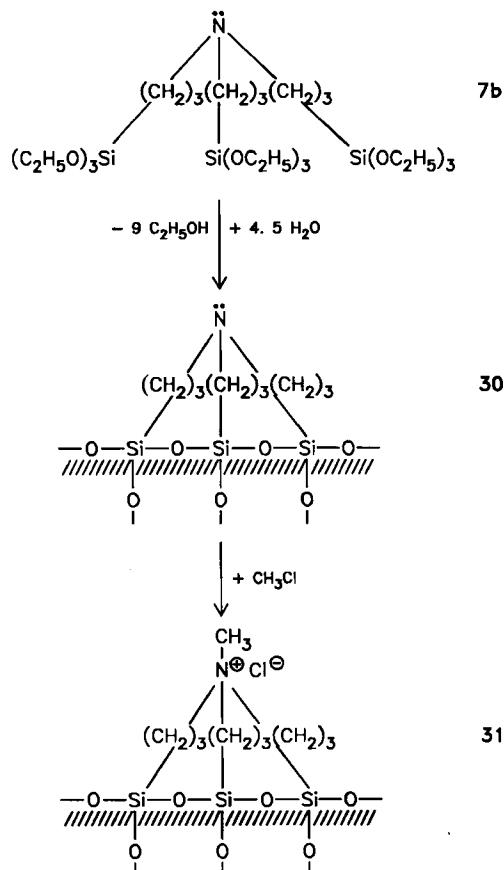
#### 4.3.2. Ionenaustauscher auf Organopolysiloxan-Basis

Vor der Herstellung von Anionenaustauschern auf der Grundlage polykondensierter Amino-funktionalisierter Silanvorstufen<sup>[150a, 152]</sup> mußte die Reaktion der Titelverbindungen mit Ammoniak in eine neue Richtung hin optimiert werden: Bei Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen und Stöchiometrien führt die bereits in Schema 4 vorgestellte Umsetzung praktisch quantitativ zum tertiären Amin **7b**<sup>[150a]</sup>, das bei Wasserzusatz leicht zu einem Amino-funktionalisierten Feststoff **30** mit Polysiloxangerüst kondensiert (Schema 20). Dieses Material, das selbst schon ein schwach basischer Anionenaustauscher ist, kann mit Alkylhalogeniden quaternisiert werden, z. B. mit Methylchlorid zu **31**, das als stark basischer Anionenaustauscher fungieren kann.

Beide Austauschertypen fallen nach einem gewöhnlichen Kondensationsprozeß als unsymmetrische Teilchen



Schema 19. Synthese von Thiorhodiumkomplexen auf Organopolysiloxan-Basis als Heterogenkatalysatoren. A, B siehe Text.



### **Schema 20. Herstellung schwach und stark basischer Anionenaustauscher 30 bzw. 31 auf Organopolysiloxan-Basis.**

an, die gemahlen und nach Korngrößen fraktioniert werden können. In Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen hat die spezifische Oberfläche dieser Austauscher Werte zwischen etwa 0 und 700 m<sup>2</sup>/g. Nach einem kürzlich von uns entwickelten Verfahren können diese Polykondensate jedoch auch als *kugelförmige Teilchen* mit Teilchendurchmessern von 0.1-1.5 mm und spezifischen Oberflächen von einigen wenigen bis zu 700 m<sup>2</sup>/g erhalten werden (Abb. 2). Die Austauschkapazitäten, die unter anderem über den Einbau zusätzlicher Anteile an Vernetzern (z. B. Tetraalkylsilicaten) in die Polysiloxanmatrix gesteuert werden können, betragen beim stark basischen Typ 31 zum Teil mehr als 1.6 meq Cl<sup>-</sup>/mL und erreichen so die oberen

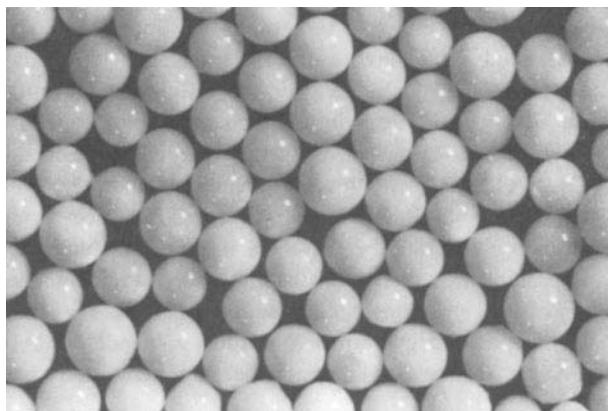
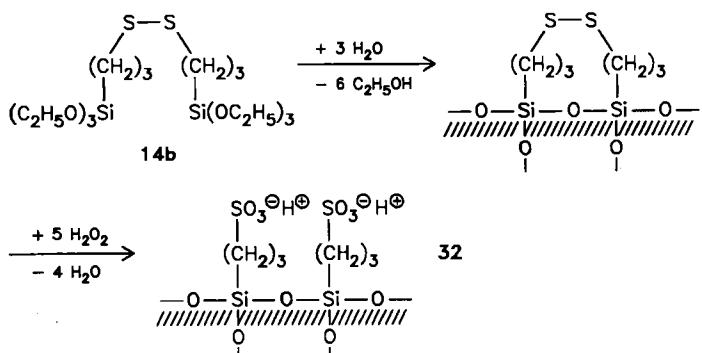


Abb. 2. Anionenaustauscher vom Typ 31 auf Organopolysiloxan-Basis in Kugelform (ca. elfach vergrößert).

Werte konventioneller organischer Austauschersysteme<sup>[10]</sup>. Der Hauptvorteil der neuen Materialien liegt in ihrer hohen Temperaturstabilität bis fast 200°C. Dies ist vor allem auf die dreifache Anbindung der ionenaustauschenden Gruppen an die Matrix zurückzuführen.

Auch Kationenaustauscher lassen sich nach diesem Konzept erhalten<sup>[153]</sup> (Schema 21). Ihre Synthese geht vom



**Schema 21. Herstellung stark saurer Kationenaustauscher **32** auf Organopolysiloxan-Basis.**

Silan 14b aus, das in üblicher Weise polykondensiert wird<sup>[153a]</sup>. Im resultierenden Feststoff werden die Kationen-austauschenden Sulfonatgruppen anschließend durch oxidative Spaltung der Disulfidbrücken, z. B. mit Wasserstoffperoxid, erzeugt, wobei Austauschkapazitäten von 1-2 meq/g erreicht werden können<sup>[153b]</sup>. Wegen ihrer hohen Stabilität selbst bei 250-300°C sollen Materialien vom Typ 32 vor allem als feste Säuren in Säure-katalysierten Reaktionen bei erhöhten Temperaturen eingesetzt werden.

## **5. Zusammenfassung**

3-Chlorpropyltrialkoxysilane und einige daraus durch nucleophilen Chloraustausch erhältliche Derivate werden seit etwa zwanzig Jahren im industriellen Maßstab synthetisiert. Sie werden seither als *Haftvermittler* vor allem in *Glasfaser-verstärkten Kunststoffen*, aber auch in Füllstoffhaltigen organischen *Dichtungsmassen* und in *Metallguß-Formen* aus Formsand und Kunstharz in größerem Umfange eingesetzt. Vor etwa zehn Jahren ist die Verwendungsmöglichkeit bestimmter Schwefelerivate der Titelverbindungen in der Kautschuk-verarbeitenden Industrie bekannt geworden, so daß insbesondere ein Bis(silylpropyl)tetrasulfan heute als Haftvermittler in *Kieselsäure-verstärkten Gummiartikeln* (z. B. *Spezialreifen*) und als wesentlicher Bestandteil *reversionsfreier Schweiß-Vulkanisationssysteme* eine wichtige Rolle spielt. Weniger bedeutend hinsichtlich der Silanmenge sind Anwendungen zur Haftverbesserung in Teilchen-verstärkten Kunststoffen, Dental-Kunststoffen, Asphaltmischungen, Beschichtungen und Klebstoffen, doch lassen hier absehbare Entwicklungen höhere Silanumsätze in der Zukunft erwarten.

Ein zweites Silan-Anwendungsgebiet, an das sich hohe Erwartungen knüpfen, ist die *Modifizierung Hydroxy-funktionalisierter Oberflächen* ganz allgemein: Vielversprechende Beispiele sind bisher die Silanisierung von Glas (etwa zur Herstellung von Flüssigkristallanzeigen), von Kieselsäure (z. B. in Tonerpulvern), von Textilfasern und

von Metall(oxid)elektroden. Die Fixierung funktioneller Gruppen und Wirkstoffe auf anorganischen Trägern als Spezialfall der Oberflächenmodifizierung durch difunktionelle Silane war bisher in der Chromatographie, der Metall(ionen)extraktion und der Katalyse von Nutzen und wird industriell in Enzymreaktoren angewendet.

Schließlich lassen sich aus einigen Derivaten der Titelverbindungen nach vollständiger Polykondensation Feststoffe mit hydrolyse- und temperaturstabilen Anknüpfung der funktionellen Gruppen an ein Polysiloxangerüst erhalten. Bisherige praktische Anwendungsbeispiele für diese neuartigen Materialien schließen Übergangsmetallkomplexe als Heterogenkatalysatoren sowie Ionenaustauscher ein.

Um zukünftigen Anforderungen auf allen genannten Anwendungsgebieten gerecht zu werden, wird weniger die Synthese völlig neuer Silane im Vordergrund stehen als vielmehr die Verbesserung der Einsatzbedingungen (z. B. Optimierung der Phasengrenzschicht) für die bereits heute industriell hergestellten Silane. Neue oder erweiterte Silanabsatzmärkte sind parallel zur Entwicklung neuer oder zur Produktionsmengensteigerung bekannter Verbundwerkstoffe zu erwarten.

Eingegangen am 16. Juli 1985 [A 567]

- [1] a) Übersicht: V. Bazant, J. Joklik, J. Rathousky, *Angew. Chem.* 80 (1968) 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 112; b) D. T. Hurd, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 1813.
- [2] a) Übersicht: E. Lukevics, Z. V. Belyakova, M. G. Pomerantseva, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem. Libr.* 5 (1977) 1; b) E. W. Pietrusza, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 484.
- [3] a) J. Bjorksten, L. L. Yaeger, J. E. Henning, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1632; b) D. J. Vaughan, *Tech. Pap. Soc. Plast. Eng.* 23 (1977) 330.
- [4] E. P. Pluedemann, H. A. Clark, L. E. Nelson, K. R. Hoffman, *Mod. Plast.* 1962 (8) 135.
- [5] B. Arkles, *CHEMTECH* 1977, 766.
- [6] F. Thurn, S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 28 (1975) 733.
- [7] W. Noll: *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie, Weinheim 1968, 2. Aufl.
- [8] B. Arkles in *Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 20, Wiley, New York 1982, 3. Aufl., S. 912.
- [9] a) C. A. Roth, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 11 (1972) 134; b) B. E. Cooper, *Process Biochem.* 1980, 9; c) L. Birkhofer, A. Ritter, *Angew. Chem.* 77 (1965) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 417.
- [10] J. W. Ryan, G. K. Menzie, J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 3601.
- [11] a) C.-D. Seiler, H.-J. Vahlensieck, DBP 2815316 (8. Apr. 1978), Dynamit Nobel; b) T. Lindner, N. Zeller, V. Frey, G. Engelsberger, P. John, R. Riedle, DBP 2851456 (28. Nov. 1976), Wacker.
- [12] a) S. Nitzsche, I. Bauer, W. Graf, N. Zeller, DBP 2061189 (11. Dez. 1970), Wacker; b) H.-J. Kötzsch, C.-D. Seiler, H.-J. Vahlensieck, DBP 2800017 (2. Jan. 1978), Dynamit Nobel; c) P. Fischer, R. Groh, H.-J. Vahlensieck, DOS 3236628 (4. Okt. 1982), Dynamit Nobel.
- [13] M. G. Voronkov, G. I. Zelchan, E. Lukevitsch: *Silizium und Leben*, Akademie-Verlag, Berlin 1975, S. 228.
- [14] E. P. Pluedemann, G. Fanger, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 2632.
- [15] a) E. P. Pluedemann, H. A. Clark, US-Pat. 3258477 (19. Juli 1963), Dow Corning; b) T. Lindner, N. Zeller, G. Engelsberger, R. Riedle, DAS 3000768 (10. Jan. 1980), Wacker.
- [16] J. L. Speier, C. A. Roth, J. W. Ryan, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3120.
- [17] a) V. B. Jex, D. L. Bailay, US-Pat. 2832754 (21. Jan. 1955), Union Carbide; b) R. Kleinstueck, DOS 2521399 (14. Mai 1975), Bayer; f. R. Kappler, C.-D. Seiler, H.-J. Vahlensieck, DBP 2749316 (4. Nov. 1977), Dynamit Nobel.
- [18] a) J. C. Saam, US-Pat. 2860153 (25. Apr. 1957), Dow Corning; b) V. B. Jex, US-Pat. 3257440 (23. Dez. 1955), Union Carbide.
- [19] C. F. Schubert, US-Pat. 3008975 (24. Juni 1958), Union Carbide.
- [20] I. Ojima, M. Kumagai, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* 111 (1976) 43; Jap. Pat. 7632528 (6. Sept. 1974); *Chem. Abstr.* 85 (1976) 1928721.
- [21] V. B. Jex, D. L. Bailey, US-Pat. 2930809 (12. Okt. 1956), Union Carbide.
- [22] a) H. Knorre, W. Rothe, DAS 1271712 (16. Dez. 1966), Degussa; b) P. Gerhardt, C.-D. Seiler, H.-J. Vahlensieck, DBP 2161716 (13. Dez. 1971), Dynamit Nobel; c) N. Holtschmidt, K. Friederich, M. Leupold, DOS 2408480 (22. Febr. 1974), Bayer; d) J. Schlapa, P. Loetsch, B. Fischer, S. Dathe, W. Pieschnik, DDR-Pat. 151944 (4. Sept. 1980); e) N. S. Chu, B. Kanner, C. L. Schilling, US-Pat. 4481364 (26. Sept. 1983), Union Carbide.
- [23] a) J. L. Speier, US-Pat. 2971864 (26. März 1958), Dow Corning; b) R. J. Lisanke, R. A. Pike, DAS 1152695 (18. Aug. 1961), Union Carbide; c) Jap. Pat. 81104891 (28. Jan. 1980), Toray; *Chem. Abstr.* 96 (1982) 52495 s.
- [24] a) F. Fehér, H. J. Berthold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 273 (1953) 144; b) F. Bittner, W. Hinrichs, H. Hovestadt, L. Lange, E. Splett, DOS 3436698 (6. Okt. 1984), Degussa.
- [25] a) E. Meyer-Simon, F. Thurn, R. Michel, DBP 2141159 (17. Aug. 1971), Degussa; b) F. Thurn, E. Meyer-Simon, R. Michel, DBP 2212239 (14. März 1972), Degussa; c) H.-D. Pletka, R. Michel, DBP 2542534 (24. Sept. 1975), Degussa; d) W. Buder, H.-D. Pletka, R. Michel, R. Schwarz, G. Düsing, DBP 2712866 (24. März 1977), Degussa; e) P. Panster, R. Michel, P. Kleinschmit, U. Deschler, DOS 3311340 (29. März 1983), Degussa.
- [26] a) T. L. Pickering, K. J. Saunders, A. V. Tobolsky in A. V. Tobolsky (Hrsg.): *The Chemistry of Sulfides*, Wiley, New York 1968, S. 61; *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2364; b) M. B. Berenbaum in A. V. Tobolsky (Hrsg.): *The Chemistry of Sulfides*, Wiley, New York 1968, S. 221.
- [27] a) M. Schmidt, G. Talsky, *Chem. Ber.* 90 (1957) 1673; b) G. Schwarzenbach, A. Fischer, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1365; c) A. Teder, *Ark. Kemi* 30 (1968) 379; 31 (1969) 173; *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 1722.
- [28] K. O. Hiller, B. Masloch, H. J. Möckel, *Z. Anal. Chem.* 280 (1976) 293.
- [29] a) W. Buder, *Z. Naturforsch.* B 34 (1979) 790; b) D. Grant, J. R. van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3012.
- [30] E. Meyer-Simon, W. Schwarze, F. Thurn, R. Michel, DBP 2141160 (17. Aug. 1971), Degussa.
- [31] a) P. Janßen, K.-D. Steffen, DOS 2360471 (5. Dez. 1973), Dynamit Nobel; b) J. E. Bittell, J. L. Speier, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1687.
- [32] a) A. N. Pines, J. G. Marsden, S. Sternmann, Brit. Pat. 1102251 (3. Febr. 1965), Union Carbide; b) J. L. Speier, US-Pat. 4082790 (10. März 1975), Dow Corning; c) G. M. Ometanski, H. E. Petty, US-Pat. 3849471 (14. Dez. 1972), Union Carbide.
- [33] a) G. Koerner, G. Rossmy, DBP 1163818 (5. Mai 1962), Goldschmidt; b) J. A. Rakus, J. G. Sharpe, US-Pat. 3590065 (18. Juli 1969), Dow Corning; c) T. G. Selin, US-Pat. 4401826 (10. Sept. 1982), General Electric.
- [34] a) Einstufige Synthese: J. Y. Pui Mui, US-Pat. 4012403 (18. März 1976), Union Carbide; b) zweistufige Synthese: H. E. Petty, Eur. Pat. 18094 (21. März 1980), Union Carbide.
- [35] a) M. G. Voronkov, V. M. Dyakov, Y. A. Lukina, G. A. Samsonova, N. M. Kudyakov, *Zh. Obshch. Khim.* 45 (1975) 2010; b) F. G. Young, L. R. Pennington, US-Pat. 3780127 (2. Okt. 1972), Union Carbide; c) P. Panster, A. Karl, W. Buder, P. Kleinschmit, DBP 3047995 (19. Dez. 1980), Degussa.
- [36] M. G. Voronkov, F. P. Kletsko, N. N. Vlasova, L. N. Gont, V. I. Kagerodova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1977, 1849.
- [37] P. Janßen, K.-D. Steffen, DOS 2360470 (5. Dez. 1973), Dynamit Nobel.
- [38] G. Rockäschel, F. Thurn, H. Fleischhauer, W. Schwarze, H. Westlinning, US-Pat. 3798196 (16. Juli 1971), Degussa.
- [39] a) J. W. Ryan, US-Pat. 3215718 (24. Nov. 1961), Dow Corning; b) A. Karl, W. Buder, P. Kleinschmit, DOS 3220712 (2. Juni 1982), Degussa.
- [40] a) K. Ariga, M. Takamizawa, T. Mayuzumi, S. Imai, Jap. Pat. 6723332 (23. Aug. 1965), Shin-Etsu; *Chem. Abstr.* 68 (1968) 95935 z; b) H. Sakurai, K. Ogi, Jap. Pat. 7773826 (15. Dez. 1975), Mitsubishi Metal; *Chem. Abstr.* 87 (1977) 168191 h; c) Jap. Pat. 81104890 (28. Jan. 1980), Toray; *Chem. Abstr.* 96 (1982) 52496 t.
- [41] a) A. Karl, W. Buder, P. Kleinschmit, DOS 3047994 (19. Dez. 1980), Degussa; b) Jap. Pat. 82114594 (5. Jan. 1981), Mitsubishi Metal; *Chem. Abstr.* 98 (1983) 107537 f.
- [42] R. H. Krahne, L. F. Stebleton, DBP 1621849 (17. Febr. 1967), Dow Corning.
- [43] C. A. Roth, US-Pat. 3560385 (1. Nov. 1968), Dow Corning.
- [44] a) A. W. Borel, Eur. Pat.-Anm. 18503 (27. März 1980), Phillips Petroleum; b) A. Karl, W. Buder, DOS 3040382 (25. Okt. 1980), Degussa.
- [45] A. Berger, US-Pat. 3494951 (20. Sept. 1967), General Electric.
- [46] a) Hydrosilylierung  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NCO} + \text{HSi}(\text{OR})_3$ : J. Iyoda, A. Nagata, Jap. Pat. 7765225 (25. Nov. 1975); *Chem. Abstr.* 87 (1977) 135906 s; b) aus Silylcarbamaten: E. Hedaya, T. Spyros, US-Pat. 4130576 (19. Dez. 1977), Union Carbide; c) Gasphasenreaktion  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{(CH}_2)_3-\text{NCO} + 3\text{ROH}$ : E. W. Bennett, US-Pat. 3651117 (8. Sept. 1970), Union Carbide; d) Übersicht: V. P. Kozyukov, V. D. Shelejukov, V. F. Mironov, *Russ. Chem. Rev.* 42 (1973) 662.
- [47] B. B. Hardman, W. T. Madigan, US-Pat. 4036813 (26. Nov. 1975), General Electric.
- [48] a) E. J. Pepe, J. G. Marsden, US-Pat. 4046794 (18. Juni 1973), Union Carbide; b) U. Deschler, W. Buder, P. Kleinschmit, R. Michel, DAS 3424534 (4. Juli 1984), Degussa.

- [49] U. Deschler, P. Kleinschmit, R. Michel, DOS 3524215 (6. Juli 1985), Degussa.
- [50] a) F. G. Young, US-Pat. 3 987 009 (12. Dez. 1974), Union Carbide; b) M. Capka, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 7 (1977) 347; c) T. Okano, T. Kobayashi, H. Konishi, J. Kiji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 2675.
- [51] V. B. Jex, R. Y. Mixer, US-Pat. 3 177 236 (30. Apr. 1962), Union Carbide.
- [52] a) Hydrosilylierung von Allylnitril mit  $\text{HSiCl}_3$  und anschließende Alkoholyse: V. B. Jex, US-Pat. 3 168 544 (23. Aug. 1961), Union Carbide; b) Hydrosilylierung von Allylnitril mit  $\text{HSi(OR)}_3$ : V. Bazant, M. Capka, I. Dietzmann, H. Fuhrmann, J. Hetflejs, H. Pracejus, DDR-Pat. 103 902 (15. Sept. 1972); c) Addition von HCN an Allylsilane: E. S. Brown, E. A. Rick, F. D. Mendicino, US-Pat. 3 595 897 (12. Nov. 1968), Union Carbide.
- [53] U. Deschler, P. Panster, P. Kleinschmit, S. Wolff, E. H. Tan, DOS 3 427 922 (28. Juli 1984), Degussa.
- [54] a) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 77 (1965) 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 201; b) F. Schindler, H. Schmidbaur, *ibid.* 79 (1967) 697 bzw. 6 (1967) 683.
- [55] a) I. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8050; b) J. D. Miller, H. Ishida, *Surf. Sci.* 148 (1984) 601.
- [56] a) W. A. Zisman, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 8 (1969) 98; b) K. W. Allen, M. G. Stevens, *J. Adhes.* 14 (1982) 137.
- [57] a) M. R. Rosen, *J. Coat. Technol.* 50 (1978) 70; b) H. Ishida, *Polym. Compos.* 5 (1984) 101; *Polym. Sci. Technol.* 27 (1985) 25; c) S. R. Culler, H. Ishida, J. L. Koenig, *J. Colloid Interface Sci.* 106 (1985) 334.
- [58] E. P. Plueddemann, *Mod. Plast.* 1970 (3), 92.
- [59] E. P. Plueddemann: *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York 1982.
- [60] E. P. Plueddemann in *Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 20, Wiley, New York 1982, 3. Aufl., S. 967.
- [61] a) R. C. Hartlein, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 10 (1971) 92; b) P. E. Cassidy, B. J. Yager, *J. Macromol. Sci. Rev. Polym. Technol.* D1 (1971) 1; c) A. Harnier, *Plastverarbeiter* 26 (1975) 299.
- [62] a) H. Westlinning, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 15 (1962) WT 475; b) S. Wolff, *ibid.* 27 (1974) 511.
- [63] a) E. Heitz, *Gummi Asbest Kunstst.* 28 (1975) 286; b) S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 32 (1979) 312; c) E. M. Dannenberg, *Elastomerics* 1981 (12) 30; d) M. P. Wagner: *Additives for Plastics*, Vol. 1, Academic Press, New York 1978, S. 9.
- [64] a) E. M. Dannenberg, *Rubber Age* 85 (1959) 431; b) J. Shah, E. F. Seeger, *Gummi Asbest Kunstst.* 27 (1974) 592; c) S. Wolff, K. Burmester, E. H. Tan, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 29 (1976) 691, 766.
- [65] H. P. Boehm, *Chem.-Ing.-Tech.* 46 (1974) 716.
- [66] a) L. P. Ziemienski, C. A. Pagano, M. W. Ranney, *Rubber World* 1970 (10) 53; b) M. P. Wagner, *ibid.* 1971 (8) 46; c) M. W. Ranney, G. M. Cameron, B. W. Lipinski, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 26 (1973) 409; d) E. P. Plueddemann, *Dev. Rubber Technol.* 1979, 183.
- [67] a) S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 34 (1981) 280; b) *Rubber Chem. Technol.* 55 (1982) 967; c) *Kautsch. Gummi Kunstst.* 30 (1977) 516; d) *ibid.* 32 (1979) 760; e) *ibid.* 36 (1983) 969.
- [68] a) F. Thurn, K. Burmester, J. Pochert, S. Wolff, DBP 2255 577 (13. Nov. 1972), Degussa; b) S. Wolff, J. Pochert, F. Thurn, K. Burmester, DBP 2401 056 (10. Jan. 1974), Degussa; c) K. Burmester, S. Wolff, E. Klötzer, F. Thurn, DBP 2447 614 (5. Okt. 1974), Degussa; d) S. Wolff, E. H. Tan, DBP 2536 674 (18. Aug. 1975), Degussa; e) S. Wolff, E. H. Tan, DBP 2848 559 (9. Nov. 1978), Degussa.
- [69] a) P. K. Pal, S. K. De, *Rubber Chem. Technol.* 56 (1983) 737; b) P. K. Pal, S. N. Chakravarty, S. K. De, *J. Appl. Polym. Sci.* 28 (1983) 659.
- [70] M. W. Ranney, K. J. Sollman, G. M. Cameron, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 28 (1975) 597.
- [71] S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 33 (1980) 1000.
- [72] a) S. Wolff, E. H. Tan, DOS 2819 638 (5. Mai 1978); DBP 2933 345 (17. Aug. 1979), beide Degussa; b) S. Wolff, L. Rothbühr, H. Grewatta, DBP 2933 346 (17. Aug. 1979), Degussa.
- [73] a) D. M. Schwaber, F. Rodriguez, *Rubber Plast. Age* 1967 (10) 1081; b) G. W. MacDonald, *Rubber Age* 1970 (4) 66; c) T. A. Grillo, *ibid.* 1971 (8) 37; d) A. L. Barbour, *ibid.* 1972 (11) 44; e) M. W. Ranney, C. A. Pagano, *Rubber Chem. Technol.* 44 (1971) 1080.
- [74] D. Kerner, P. Kleinschmit, A. Parkhouse, S. Wolff, DOS 3314 742 (23. Apr. 1983), Degussa.
- [75] a) G. M. Cameron, M. W. Ranney, K. J. Sollman, *Eur. Rubber J.* 1974 (3) 37; b) M. W. Ranney, G. M. Cameron, B. W. Lipinski, *Gummi Asbest Kunstst.* 27 (1974) 600; c) C. Hepburn, *Plast. Rubber Int.* 9 (1984) (3) 12.
- [76] S. Wolff, W. Buder, H. Grewatta, DBP 3 319 251 (27. Mai 1983), Degussa.
- [77] H. Lucke in *Ullmann: Encyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 14, Verlag Chemie, Weinheim 1977, 4. Aufl., S. 260.
- [78] a) E. G. Millen, US-Pat. 3 476 826 (23. Mai 1966), Thiokol; b) J. L. Speier, J. W. Keil, W. G. Gowdy, US-Pat. 3 440 302 (22. März 1965), Dow Corning; c) D. J. Smith, E. H. Sorg, E. V. O'Grady, F. Walters, US-Pat. 3 659 896 (17. März 1970), Thiokol; d) M. W. Ranney, R. J. Pickwell, US-Pat. 4 000 347 (27. März 1975), Union Carbide; e) R. M. Myers, E. F. Kutch, M. M. Sitter, Fr. Pat. 2 321 582 (18. Aug. 1975), Novogard; *Chem. Abstr.* 88 (1978) 8672h.
- [79] H. Lucke, *Adhäsion* 1971 (11) 376.
- [80] G. Horn, *Plaste Kautsch.* 26 (1979) 634.
- [81] a) R. H. Cooper, US-Pat. 3 234 159 (15. Mai 1961), Dow Chemical; b) J. Robins, R. J. Schafer, US-Pat. 3 403 721 (13. Juni 1966), Ashland Oil; c) D. Epstein, J. Bugg, DOS 2 236 192 (24. Juli 1972); d) H. C. Anderson, R. B. Lembke, US-Pat. 4 108 826 (20. Juni 1977); e) R. J. Schafer, R. H. Toeniskoetter, US-Pat. 4 124 556 (16. März 1977), Ashland Oil.
- [82] a) J. G. Marsden, E. J. Pepe, Eur. Pat.-Anm. 77036 (7. Okt. 1982), Union Carbide; b) J. G. Marsden, H. E. Petty, A. C. Vecere, P. Morabito, Eur. Pat.-Anm. 114 400 (27. Dez. 1983), Union Carbide.
- [83] a) E. P. Plueddemann, *Prog. Org. Coat.* 11 (1983) 297; b) F. Liang, P. Dreyfuss, *J. Appl. Polym. Sci.* 29 (1984) 3147.
- [84] J. Gähde, *Plaste Kautsch.* 22 (1975) 626.
- [85] a) S. Sterman, J. G. Marsden, *Ind. Eng. Chem.* 58 (1966) 33; b) S. Reichel, *Plaste Kautsch.* 15 (1968) 501; c) B. W. Lipinski, *Seifen Öle Fette Wachse* 98 (1972) 230; d) J. G. Marsden, L. P. Ziemienski, *Br. Polym. J.* 1979 (12) 199; e) V. Chvalovsky in V. Chvalovsky, J. M. Ballama (Hrsg.): *Carbon-Functional Organosilicon Compounds*, Plenum Press, New York 1984, S. 1.
- [86] a) L. Horner, A. Christmann, *Angew. Chem.* 75 (1963) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 599; b) R. A. Abramovitch, B. A. Davis, *Chem. Rev.* 64 (1964) 149; c) W. Pritzkow, D. Timm, *J. Prakt. Chem.* 32 (1966) 178.
- [87] R. W. Layer, *Chem. Rev.* 63 (1963) 489.
- [88] a) P. J. Orenski, J. G. Marsden, *Tech. Pap. Soc. Plast. Eng.* 22 (1976) 68; b) G. A. McFarren, T. F. Sanderson, F. G. Schappell, *Polym. Eng. Sci.* 17 (1977) 46.
- [89] a) A. Breustedt, K. Felgentreff, *Dtsch. Stomatol.* 22 (1972) 676; b) A. Breustedt, K. Felgentreff, D. Wandelt, *ibid.* 22 (1972) 825; c) A. Groß, *Chem. Unserer Zeit* 13 (1979) 142; d) K.-J. M. Söderholm, *J. Dent. Res.* 63 (1984) 1321.
- [90] a) J. A. Orlowski, D. V. Butler, Eur. Pat.-Anm. 60 911 (24. März 1981), Blendax; b) T. Fusayama, J. Yamauchi, Eur. Pat.-Anm. 89 187 (10. März 1983), Kuraray; c) W. Podszun, F. Bley, M. Walkowiak, DOS 3 316 851 (7. Mai 1983), Bayer.
- [91] a) L. Havestadt, H. Arens, DBP 800 685 (30. März 1949), Goldschmidt; b) J. C. Roediger, US-Pat. 2 609 305 (24. Juli 1947), Standard Oil.
- [92] a) R. J. Schmidt, P. E. Graf, US-Pat. 4 036 661 (12. Febr. 1973); US-Pat. 4 038 096 (12. Febr. 1973), beide Chevron; b) K.-H. Müller, W. Barthel, DOS 3 028 365 (26. Juli 1980); DOS 3 236 381 (1. Okt. 1982), beide Degussa.
- [93] a) E. P. Plueddemann, *J. Paint Technol.* 40 (1968) 1; 42 (1970) 600; b) P. Walker, *J. Coat. Technol.* 52 (1980) 49; *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 65 (1982) 415, 436; 66 (1983) 188; 67 (1984) 108, 126.
- [94] J. Hennig, *Kunststoffe* 71 (1981) 103.
- [95] a) S. Taniyama, G. Shimaoka, DBP 3 003 651 (1. Febr. 1980), Mitsubishi Gas Chemical; b) R. H. Baney, J. R. January, DBP 3 014 411 (15. Apr. 1980), Dow Corning; c) K.-P. Jaecel, DOS 3 115 198 (15. Apr. 1981), BASF; d) R. Osterloh, K.-P. Jaecel, DOS 3 140 522 (13. Okt. 1981), BASF; e) K. L. Benjamin, US-Pat. 4 486 565 (18. Febr. 1983), Dow Corning.
- [96] a) C. Kirchner, *Adhäsion* 1969, 257; b) D. Gerbet, *Plaste Kautsch.* 17 (1970) 813; c) P. E. Cassidy, J. M. Johnson, G. C. Rolls, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 11 (1972) 170; d) F. D. Swanson, S. J. Price, *Adhes. Age* 1972 (3) 26; 1973 (6) 23; e) K. Kornett, *ZIS Mitt.* 26 (1984) 1067.
- [97] a) C. U. Pittmann, G. O. Evans, *CHEMTECH* 1973, 560; b) Z. M. Michalska, D. E. Webster, *ibid.* 1975, 117; c) R. H. Grubbs, *ibid.* 1977, 512; d) D. D. Whitehurst, *ibid.* 1980, 44; e) D. C. Bailey, S. H. Langer, *Chem. Rev.* 81 (1981) 110.
- [98] a) H. Lang, N. Henrich, H. D. Orth, W. Brümmer, M. Klockow, *Chem.-Ztg.* 96 (1972) 595; b) G. P. Royer, *CHEMTECH* 1974, 694; c) K. J. Skinner, *Chem. Eng. News* 1975 (Aug. 18), 22; d) R. Keller, E. Fischer, M. Schlingmann, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* 34 (1982) 524; e) J. F. Kennedy, J. M. S. Cabral in W. H. Scouten (Hrsg.): *Solid Phase Biochemistry*, Wiley, New York 1983, S. 254.
- [99] a) R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2149; b) K. Hermann, *Chem. Unserer Zeit* 11 (1977) 54; c) D. C. Neckers, *J. Chem. Ed.* 52 (1975) 695; *CHEMTECH* 1978, 108; d) A. Akelah, D. C. Sherrington, *Chem. Rev.* 81 (1981) 557.
- [100] a) K. Unger, *Kontakte (Darmstadt)* 1979 (2), 32; b) G. Schwedt, *Umschau* 79 (1979) 183.
- [101] a) K. Unger, K. Berg, D. Nyamah, T. Lothe, *Colloid Polym. Sci.* 252 (1974) 317; b) F. Martinola, *Chem.-Ing.-Tech.* 51 (1979) 728.
- [102] K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, S. McKenzie, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, *J. Organomet. Chem.* 87 (1975) 203.
- [103] S. P. Hopper, M. J. Tremelling, E. W. Goldman, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 363.
- [104] a) J. R. Elliot, R. H. Krieble, US-Pat. 2 507 200 (10. Febr. 1945), General Electric; b) H. Arens, DBP 958 465 (20. Jan. 1951), Goldschmidt.
- [105] P. Hardt, *Textilveredlung* 19 (1984) 143.

- [106] a) P. A. Walters, E. A. Abbott, A. J. Isquith, *Appl. Microbiol.* 24 (1972) 859; 25 (1973) 253; US-Pat. 3 817 739 (12. Nov. 1971); US-Pat. 3 865 728 (12. Nov. 1971); US-Pat. 3 730 701 (14. Mai 1971), alle Dow Corning. b) C. A. Roth, DBP 2 408 192 (20. Febr. 1974), Dow Corning.
- [107] a) W. W. Eudy, US-Pat. 4 282 366 (6. Nov. 1979); US-Pat. 4 406 892 (2. Apr. 1981), beide International Paper Company; b) A. F. Baldwin, US-Pat. 4 408 996 (9. Okt. 1981); US-Pat. 4 395 454 (20. Juli 1982); US-Pat. 4 411 928 (24. Febr. 1982); US-Pat. 4 414 268 (9. Okt. 1981); US-Pat. 4 425 372 (20. Juli 1982); US-Pat. 4 467 013 (20. Juli 1982), alle Burlington Industries; c) P. M. Burril, S. Westall, US-Pat. 4 421 796 (24. Sept. 1982), Dow Corning.
- [108] a) F. J. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 386; b) F. J. Kahn, G. N. Taylor, H. Schonhorn, *Proc. IEEE* 61 (1973) 823; c) J. A. Castellano, *Liq. Cryst. Ordered Fluids* 1984, 763; d) M. Kaufmann, H. Schad, US-Pat. 4 492 432 (14. Juli 1981), Brown Boveri.
- [109] G. E. Totten, T. C. Williams, US-Pat. 4 316 041 (19. Febr. 1980), Union Carbide.
- [110] P. N. T. van Velzen, *Surf. Sci.* 140 (1984) 437.
- [111] a) P. R. Moses, L. Wier, R. W. Murray, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1882. b) R. J. Burt, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 940; c) B. E. Firth, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8272; d) G. J. Leigh, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1797; e) A. Diaz, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5838.
- [112] P. R. Moses, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7435.
- [113] N. R. Armstrong, V. R. Shepard, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 115 (1980) 253; 131 (1982) 113.
- [114] a) A. K. Chatterji, M. Custozzo, D. K. Kiriazides, J. J. Russel, J. P. Serio, US-Pat. 3 720 617 (20. Mai 1970), Xerox; b) H. Oguchi, K. Saito, T. Kubo, Jap. Pat. 77 135 739 (10. Mai 1976), Toshiba; *Chem. Abstr.* 88 (1978) 161450d; c) N. Furuya, T. Morii, Jap. Pat. 82 299 350 (11. Juni 1982), Nippon Aerosil; d) M. Takenouchi, S. Urawa, DOS 3 330 380 (23. Aug. 1983), Canon.
- [115] a) A. H. Al-Taaiar, J. R. Lindsay Smith, D. J. Waddington, *Anal. Chem.* 42 (1970) 935; b) J. J. De Stefano, J. J. Kirkland, *J. Chromatogr. Sci.* 12 (1974) 337; c) I. Sebastian, I. Halasz, *Adv. Chromatogr.* 1976, 75; d) J. K. Haken, *J. Chromatogr.* 300 (1984) 1.
- [116] a) R. E. Leitch, J. J. De Stefano, *J. Chromatogr. Sci.* 11 (1973) 105. b) D. C. Locke, *ibid.* 11 (1973) 120; c) E. Grushka, E. J. Kikta, *Anal. Chem.* 49 (1977) 1004A; d) G. B. Cox, *J. Chromatogr. Sci.* 15 (1977) 385.
- [117] a) R. E. Majors, *J. Chromatogr. Sci.* 15 (1977) 334; 18 (1980) 488; b) R. E. Majors, H. G. Barth, C. H. Lochmueller, *Anal. Chem.* 54 (1982) 323R; 56 (1984) 300R.
- [118] a) U. A. T. Brinkman, G. De Vries, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 5 (1982) 476; b) T. Omori, M. Okamoto, F. Yamada, *Chromatographia* 1982, 152; *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 6 (1983) 47; c) H. E. Hauck, W. Jost, *GIT Suppl.* 3: *Chromatogr.* 1983, 3; *Anal. Biochem.* 135 (1983) 120; d) L. W. Doner, C. L. Fogel, L. M. Biller, *Carbohydr. Res.* 125 (1984) 1.
- [119] a) K. Karch, I. Sebastian, I. Halasz, *J. Chromatogr.* 122 (1976) 3; b) H. Colin, G. Guichon, *ibid.* 141 (1977) 289; c) P. Roumeliotis, K. K. Unger, *ibid.* 149 (1978) 211; d) N. H. C. Cooke, K. Olsen, *Am. Lab. (Fairfield, Conn.)* 11 (1979) 45; *J. Chromatogr. Sci.* 18 (1980) 512; e) W. R. Melander, C. Horvath, *ibid.* 15 (1977) 393; *High-Perform. Liq. Chromatogr.* 1980, 113.
- [120] a) A. Pryde, *J. Chromatogr. Sci.* 12 (1974) 486; b) K. K. Unger, N. Hekker, P. Roumeliotis, *J. Chromatogr.* 125 (1976) 115; c) P. Roumeliotis, K. K. Unger, *ibid.* 185 (1979) 445; d) N. Becker, K. Unger, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 304 (1980) 374.
- [121] a) R. E. Majors, M. J. Hopper, *J. Chromatogr. Sci.* 12 (1974) 767; b) S. A. Wise, S. N. Chesler, H. S. Hertz, L. R. Hilpert, W. E. May, *Anal. Chem.* 49 (1977) 2306.
- [122] a) R. K. Gilpin, W. R. Sisco, *Anal. Chem.* 50 (1978) 1337; b) E. L. Weisser, A. W. Salotto, S. M. Flach, L. R. Snyder, *J. Chromatogr.* 303 (1984) 1.
- [123] a) I. Sebastian, Brit. Pat. 1 506 226 (29. Mai 1975); b) R. D. Hancock, J. M. Kirk, Eur. Pat. 8902 (20. Aug. 1979), BP; c) N. Weigand, I. Sebastian, I. Halasz, *J. Chromatogr.* 102 (1979) 325; d) A. K. Roy, A. Burgeum, S. Roy, *J. Chromatogr. Sci.* 22 (1984) 84.
- [124] a) F. Meiller, DOS 2 433 409 (11. Juli 1974), Rhone-Progil; b) M. Caude, R. Rosset, *J. Chromatogr. Sci.* 15 (1977) 405; c) S. R. Abbott, US-Pat. 4 290 892 (2. März 1979); d) S. R. Abbott, US-Pat. 4 322 542 (17. Jan. 1980); US-Pat. 4 430 496 (16. März 1982), alle Varian.
- [125] a) C. H. Lochmüller, C. W. Amoss, *J. Chromatogr.* 108 (1975) 85; b) C. H. Lochmüller, R. R. Ryall, C. W. Amoss, *ibid.* 178 (1979) 298.
- [126] a) N. H. C. Cooke, R. L. Viavattene, R. Eksteen, W. S. Wong, G. Davies, B. L. Karger, *J. Chromatogr.* 149 (1978) 391; b) F. K. Chow, E. Grushka, *ibid.* 185 (1979) 361.
- [127] a) G. R. Gray, *Anal. Chem.* 52 (1980) 9 R; b) W. H. Scouten in W. H. Scouten (Hrsg.): *Solid Phase Biochemistry*, Wiley, New York 1983, S. 1.
- [128] a) R. D. Hancock, I. V. Howell, Brit. Pat. 1 503 315 (28. Mai 1974); US-Pat. 4 203 952 (8. Sept. 1977), beide BP; b) L. J. Crane, R. Ganapathy, Eur. Pat.-Anm. 106 327 (13. Okt. 1983), Baker Chemical; c) E. P. Pluedemann, US-Pat. 4 448 694 (4. Sept. 1981), Dow Corning.
- [129] a) G. D. Schucker, K. F. Sugarsvara, H. H. Weetall, US-Pat. 3 886 080 (4. Sept. 1973), Corning Glass; *Anal. Chem.* 46 (1974) 489; b) R. D. Hancock, I. V. Howell, Brit. Pat. 1 530 039 (9. Juli 1976); Brit. Pat. 1 532 295 (29. Juli 1976), beide BP; c) E. P. Pluedemann, US-Pat. 4 071 546 (30. Aug. 1976), Dow Corning; d) R. D. Hancock, J. M. Kirk, Eur. Pat.-Anm. 114 84 (14. Nov. 1979), BP.
- [130] a) D. E. Leyden, G. H. Luttrell, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1612; b) D. E. Leyden, G. H. Luttrell, W. K. Nonidez, D. B. Werho, *ibid.* 48 (1976) 67; c) F. K. Chow, E. Grushka, *ibid.* 50 (1978) 1346; *J. Chromatogr.* 199 (1980) 283; d) T. Seshadri, A. Kettrup, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 296 (1979) 247; e) D. E. Leyden, D. S. Kendall, L. W. Burggraf, F. J. Pern, M. De Bello, *Anal. Chem.* 54 (1982) 101.
- [131] a) G. B. Cox, C. R. Loscombe, M. J. Slucutt, K. Sugden, J. A. Upfield, *J. Chromatogr.* 117 (1976) 269; b) P. Tundo, P. Venturello, E. Angeletti, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6547.
- [132] W. T. Ford, *CHEMTECH* 1984, 436.
- [133] a) F. Rolla, W. Roth, L. Horner, *Naturwissenschaften* 64 (1977) 337; b) P. Tundo, P. Venturello, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6606; 103 (1981) 856; c) P. Tundo, P. Venturello, E. Angeletti, *ibid.* 104 (1982) 6551.
- [134] J. Evans, B. P. Gracey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 852.
- [135] a) P. Panster, W. Buden, P. Kleinschmit, DBP 2 834 691 (8. Aug. 1978), Degussa; b) P. Panster, W. Buden, P. Kleinschmit, DBP 2 858 038 (8. Aug. 1978), Degussa.
- [136] a) K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, *J. Catal.* 43 (1976) 322; b) L. Horner, H. Ziegler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 628; c) L. Horner, F. Schumacher, *ibid.* 1976, 633; d) Y-Z. Zhou, Y-Y. Jiang, *J. Organomet. Chem.* 251 (1983) 31.
- [137] T. O. Mitchell, D. D. Whitehurst, US-Pat. 3 980 583 (19. Febr. 1974); US-Pat. 4 400 561 (10. Dez. 1981), beide Mobil Oil.
- [138] a) H. Knözinger, E. Rumpf, *Inorg. Chim. Acta* 30 (1978) 51; b) E. W. Thornton, H. Knözinger, B. Tesche, J. J. Rafalko, B. C. Gates, *J. Catal.* 62 (1980) 117.
- [139] a) H. Schumann, G. Cielusek, S. Jurgis, E. Hahn, J. Pickardt, J. Blum, Y. Sisson, A. Zoran, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2825; b) R. E. Williams, US-Pat. 4 503 160 (29. Aug. 1983), General Electric.
- [140] a) I. V. Howell, P. J. Robinson, Brit. Pat. 1 418 786 (4. Apr. 1973); b) Z. Kozak, M. Capka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 44 (1979) 2624; c) M. Czakova, M. Capka, *J. Mol. Catal.* 11 (1981) 313; d) Z. M. Michalska, M. Capka, J. Stoch, *ibid.* 11 (1981) 323; e) B. Marciniec, W. Urbaniak, P. Pawlik, *ibid.* 14 (1982) 323.
- [141] M. Capka, J. Hetflejs, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 39 (1974) 154.
- [142] a) H. W. Weetall, *Methods Enzymol.* 44 (1966) 134; *Res. Dev.* 1971 (12) 18; b) J. J. Hansen, J. C. Thygesen, M. Winther-Nielsen, Eur. Pat.-Anm. 131 251 (4. Juli 1984).
- [143] H. Mazarguil, F. Meiller, P. Monsan, US-Pat. 4 034 139 (16. Apr. 1975), Rhone Poulenec.
- [144] W. Haller in W. H. Scouten (Hrsg.): *Solid Phase Biochemistry*, Wiley, New York 1983, S. 535.
- [145] a) H. H. Weetall, *Anal. Chem.* 46 (1974) 602A; b) L. D. Bowers, P. W. Carr, *ibid.* 48 (1976) 544A; c) H. Nishikawa in W. H. Scouten (Hrsg.): *Solid Phase Biochemistry*, Wiley, New York 1983, S. 17.
- [146] a) J. F. Rusling, G. H. Luttrell, L. F. Cullen, G. J. Papariello, *Anal. Chem.* 48 (1976) 1211; b) R. S. Schifreen, D. A. Hanna, L. D. Bowers, P. W. Carr, *ibid.* 49 (1977) 1929.
- [147] a) E. Wachter, H. Hofner, W. Machleidt, *Solid-Phase Methods Protein Sequence Anal.*, *Proc. Int. Conf.*, 1st 1975, 31; b) W. Machleidt, E. Wachter, *Methods Enzymol.* 47 (1977) 263.
- [148] P. Panster, W. Buden, P. Kleinschmit, DBP 2 858 037 (8. Aug. 1978), Degussa.
- [149] a) P. Panster, P. Kleinschmit, DOS 3 029 599 (5. Aug. 1980), Degussa; b) P. Panster, P. Kleinschmit, DBP 3 050 815 (5. Aug. 1980), Degussa.
- [150] a) P. Panster, W. Buden, P. Kleinschmit, DBP 3 120 214 (21. Mai 1981), Degussa; b) P. Panster, P. Kleinschmit, DBP 3 131 954 (13. Aug. 1981), Degussa.
- [151] a) P. Panster, M. Englisch, P. Kleinschmit, DOS 3 404 702 (10. Febr. 1984), Degussa; b) P. Panster, R. Michel, W. Buden, P. Kleinschmit, DOS 3 404 703 (10. Febr. 1984), Degussa.
- [152] P. Panster, P. Kleinschmit, US-Pat. 4 410 669 (10. Mai 1982), Degussa.
- [153] a) P. Panster, W. Buden, R. Gradi, P. Kleinschmit, DOS 3 226 091 (13. Juli 1982), Degussa; b) P. Panster, H. Grethe, P. Kleinschmit, DOS 3 226 093 (13. Juli 1982), Degussa.