



(10) **DE 10 2014 115 751 A1** 2016.05.04

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 115 751.6**

(22) Anmeldetag: **29.10.2014**

(43) Offenlegungstag: **04.05.2016**

(51) Int Cl.: **C08G 77/00 (2006.01)**
A61K 6/093 (2006.01)

(71) Anmelder:
**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

(72) Erfinder:
**Wolter, Herbert, Dr., 97941 Tauberbischofsheim,
DE; Nique, Somchith, Dr., 97249 Eisingen, DE**

(74) Vertreter:
**Olgemöller, Luitgard, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
81545 München, DE**

(56) Ermittelte Stand der Technik:
DE 199 32 629 A1
DE 10 2013 108 594 A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Mit aromatischen Resten und mit Hydroxygruppen substituierte Silane und Kieselsäure(hetero)polykondensate sowie Derivate davon, die sich als solche oder als Komposite für (Matrix-)Systeme mit hoher Transluzenz und guter Mechanik eignen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Silane der Formel (I)



sowie organisch modifizierte Kieselsäure(hetero)polykondensate, enthaltend über Kohlenstoff am Siliciumatom gebundene kohlenwasserstoffhaltige Reste R^1 , worin R^1 jeweils ein kohlenwasserstoffhaltiger, verzweigter oder unverzweigter Rest ist, der an mindestens einem seiner Kohlenstoffatome mit einer Gruppe der Formel (II)



substituiert ist, worin Ar einen aromatischen Rest bedeutet, der mindestens eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe trägt oder daraus besteht, W ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest ist, dessen Kette unterbrochen sein kann durch -S-, -O-, -NR⁴-, -C(O)O-, -NHC(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)O-, -C(O)NHC(O)-, -NHC(O)NH-, -S(O)-, -C(S)O-, -C(S)NH-, -NHC(S)-, -NHC(S)O-, A entweder zweibindig ist und dann die Bedeutung -O-, -C(O)O-, -S-, -NR⁴- oder -P(O)_e(R⁴)_c(Z)_d- mit Z = OR⁴, c = 0 oder 1, d = 0 oder

1, (c + d) = 1 und e = 0 oder 1 hat oder dreibindig ist und -N= oder -P(O)_e= bedeutet, R⁴ = ein beliebiger kohlenwasserstoffhaltiger Rest ist und im Rest -NR⁴ darüber hinaus außerdem Wasserstoff bedeuten kann, Y eine aus der Ringöffnung einer reaktiven cyclischen Ethergruppe Alkylengruppe darstellt, die neben dem in der Formel (II) angegebenen Rest R³ weitere Substituenten tragen kann, R³ entweder OH ist oder -D-{B} oder -D-(W)_a(Ar)_b bedeutet, wobei D ausgewählt ist unter einer über Kohlenstoff an {B} oder an W oder, im Falle von a = 0, an Ar gebundenen Carboxylgruppe (Estergruppe), Ethergruppe, Urethangruppe und mit Hydroxy substituierten Ethylenoxygruppe, und {B} ein organisch polymerisierbarer Rest ist, der mindestens eine organisch polymerisierbare C=C-Doppelbindung trägt, und W, Ar, a und b wie für Formel (II) definiert sind, wobei Ar an W gebunden sein muss, sofern a ≠ 0 ist, a 0 oder 1 ist und b 1 oder, im Falle a = 1 und/oder für den Fall, dass A dreibindig ist, eine ganze Zahl größer 1 sein kann, R² ein über Kohlenstoff an das Silicium gebundener kohlenwasserstoffhaltiger Rest ist, X eine unter hydrolytischen Bedingungen von Silicium abhydrolysierbare Gruppe oder OH ist, m 1, 2 oder 3 ist, und n 0 oder 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, dass m + n 1, 2 oder 3 sind.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft in ihrer ersten Ausgestaltung anorganisch-organische Materialien, nämlich Silane, Harze und Matrixsysteme (Kieselsäure(hetero)polykondensate) mit freien Hydroxygruppen, mit aromatischen Resten und fakultativ weiterhin mit reaktiven, cyclischen Ethergruppen. Aufgrund der Wahl des Herstellungsverfahrens kann dabei ausgehend von einem einzigen Silan- oder (Hetero)polysiloxan-Ausgangssystem trotz Anwendung nur eines Verfahrensschritts der (molare) Anteil der aromatischen Reste relativ zum (molaren) Anteil der Hydroxygruppen und zum (molaren) Anteil an cyclischen Ethergruppen völlig variabel eingestellt werden.

[0002] In einer zweiten Ausgestaltung der Erfindung können die Materialien anstelle von reaktiven cyclischen Ethergruppen oder sogar zusätzlich dazu polymerisationsfähige C=C-Doppelbindungen aufweisen, so dass sie organisch vernetzbar sind oder organisch vernetzt vorliegen. Diese Materialien lassen sich ausgehend von demselben Silan- oder (Hetero)polysiloxan-Ausgangssystem in maximal zwei, manchmal sogar nur in einem einzigen Verfahrensschritt erzeugen.

[0003] Überdies ist es möglich, die (molaren) Anteile der jeweiligen Gruppen relativ zur (molaren) Menge an Silicium stufenlos einzustellen, und zwar sowohl auf der Stufe der Silane selbst (indem durch den Einsatz von Reaktionspartnern im Unterschuss Gemische erzeugt werden) als auch auf der Stufe der Kieselsäure(hetero)polykondensate.

[0004] Das Vorhandensein der zwei, drei oder sogar vier verschiedenen genannten Gruppen in variablen Anteilen relativ zueinander und zum Silicium ermöglicht die Einstellung einer Vielzahl von mechanischen und weiteren physikalischen Parametern in den erfindungsgemäßen Materialien. Auf verschiedenen Gebieten lässt sich ein solches Material, das gegebenenfalls außerdem mit Füllstoffen befüllt werden kann, daher in besonders günstiger Weise einsetzen, Dazu gehört der Dentalbereich, bei dem mit der Einstellung der gewünschten Transluzenz eine speziell geforderte Ästhetik realisiert werden kann, während die Steuerungsmöglichkeit für die Strahlungsdurchlässigkeit einen Einsatz z. B. bei optischen Anwendungen ermöglicht, ohne dass die Erzielung der gewünschten jeweiligen mechanischen Eigenschaften, z. B. eines speziellen E-Moduls, dadurch nachteilig beeinträchtigt wäre. Ein besonderer Vorteil der Systeme liegt darin, dass sich Harze und Matrixsysteme erzeugen lassen, die sich nicht nur bezüglich der Brechzahl bzw. Transluzenz stufenlos bzw. sehr fein abgestuft einstellen lassen, sondern auch bezüglich der Bruchfestigkeit, des E-Moduls und der Biegebarkeit.

[0005] Im Bereich der dentalen Werkstoffe, aber nicht nur dort, ist es wichtig, eine Palette von Materialien bereitstellen zu können, die zwar dem Grunde nach für dieselben Zwecke verwendet werden können und dieselben physikalischen und mechanischen Eigenschaften besitzen, wobei diese Eigenschaften jedoch an spezifische, häufig sogar individuelle Anforderungen detailgenau angepasst werden müssen. Beispiele sind die Farbe bzw. Transluzenz von Überkronungen, die Bruchfestigkeit, der E-Modul, die Biegebarkeit beim Drei-Punkt-Biegeversuch, die Matrixhydrophilie/-hydrophobie, die Reaktivität gegenüber Substraten oder weiteren Matrix- oder Komposit-Bestandteilen wie Zahngewebe, Co-Reaktanten oder Reaktionspartnern in Ionomer-Kompositen. Hier haben minimale Veränderungen häufig eine große Wirkung. Kann der mit diesen Materialien arbeitende Spezialist, beispielsweise ein Zahnarzt oder ein Zahntechniker, auf eine abgestufte Palette der für seine Zwecke erforderlichen Materialien zurückgreifen, wird er in die Lage versetzt, für jede einzelne Applikation das genau dazu passende Material auszuwählen.

[0006] Die Herstellung eines hochästhetischen Zahnersatzes wurde bereits in DE 10 2011 054440 vorgeschlagen. Die dort offenbarten Materialien sind jedoch teilweise kommerziell nicht verfügbar oder aber relativ teuer in der Herstellung. Es besteht daher ein Bedarf, weitere Materialien bereitzustellen, die ohne die Verwendung der dort eingesetzten Substituenten und Füllstoffe auskommen und sich relativ einfach und kostengünstig in hoher Variabilität herstellen lassen.

[0007] In der DE 10 2011 054 444 A1 wird vorgeschlagen, zur Herstellung von ästhetisch annehmbarem Zahnersatz eine Brechzahlanpassung der Füllstoffe an die vorgegebenen Matrixsysteme vorzunehmen. Dieser Vorschlag kann an Grenzen stoßen, wenn entsprechende Füllstoffe kommerziell nicht verfügbar sind oder nur unter hohem Aufwand hergestellt werden können. Gerade Füllstoffe mit kleiner Brechzahl sind sehr teuer.

[0008] In der zum Zeitpunkt der vorliegenden Anmeldung noch unveröffentlichten Patentanmeldung DE 10 2013 108 594.6 werden arylsubstituierte Silane und Kieselsäure(hetero)polykondensate sowie daraus oder damit hergestellte Massen beschrieben. Die Einführung von Arylgruppen erhöht die Brechzahl des aus den Ausgangsmaterialien hergestellten, vernetzten Endmaterials. Die genannten Silane und Kieselsäure(he-

tero)polykondensate enthalten, soweit sie nicht weiteren Umsetzungen unterzogen werden, eine Gruppe R², ausgewählt unter einer Hydroxygruppe oder einem freien Carbonsäurerest oder einem davon abgeleiteten Salz, sowie eine Arylgruppe, wobei die Arylgruppe über die Reaktion einer Thioverbindung, einer Aminoverbindung oder einem Phosphonsäurederivat mit einer C=C-doppelbindunghaltigen Verbindung über eine Thiol-Addition bzw. verwandte Addition in das Molekül eingeführt wird, d. h. unter Vernichtung einer Gruppe, die ansonsten für weitere Umsetzungen zur Verfügung stehen würde. Da die an die Doppelbindung addierende Verbindung im Unterschuss eingesetzt werden kann, erhält man bereits in diesem ersten Schritt bei Bedarf eine abgestufte Produktpalette.

[0009] Die Erfinder haben es sich nun zur Aufgabe gemacht, die Möglichkeiten der Abstufung verschiedener physikalischer und mechanischer Parameter ausgehend von nur einem einzigen Ausgangssystem noch feiner zu gestalten, wobei diese Parameter völlig unabhängig voneinander eingestellt werden können, selbst wenn die erhältliche Produktpalette durch die Umsetzung eines einzigen Ausgangssystems mit nur einem oder zwei Reaktionspartnern und/oder in nur einer oder ggf. zwei (dann zeitlich abgestuften) Umsetzungen erfolgt. Dabei sind als wesentliche Parameter die folgenden zu nennen: (1) hohe bzw. angepasste Brechzahl, um beispielsweise die Transluzenz von Dentalmaterialien, die aus den erfindungsgemäßen Systemen zusammen mit Füllstoffen erzeugt werden sollen, einstellen und die für Dentalmaterialien geforderte Ästhetik realisieren zu können, oder um eine hohe Transparenz von für optische Anwendungen benötigte Materialien zu erzielen; (2) mechanische Parameter wie E-Modul, Bruchfestigkeit oder Biegebarkeit (Flexibilität) und (3) eine geringe Härtungsschrumpfung. Hinsichtlich der zunehmenden Allergiediskussion, speziell beim Einsatz im Medizinsektor, ist ein Verzicht auf (meth)acrylat-basierte Monomere als Rückstand im Material natürlich ebenfalls wünschenswert.

[0010] In Lösung der genannten Aufgabe werden erfindungsgemäß organisch modifizierte Silane, Kieselsäure(hetero)polykondensate sowie daraus hergestellte Komposite (mit Füllstoffen gefüllte solche Polykondensate) sowie Verfahren zu deren Herstellung bereitgestellt, die zu einem gewissen, steuerbaren Anteil eine aromatische Gruppe aufweisen, welche über Sauerstoff, eine Carboxylgruppe, Stickstoff, Schwefel oder Phosphor an einen über Kohlenstoff an Silicium gebundenen Kohlenwasserstoffrest gebunden ist. Die Reaktion für die Einführung dieser Gruppe ist so gestaltet, dass gleichzeitig eine freie Hydroxygruppe entsteht. Durch die Einführung der aromatischen Gruppe wird also nicht, wie in DE 10 2013 108 594.6, eine reaktive Gruppe verbraucht und damit "vernichtet", sondern es wird eine neue reaktive Gruppe erzeugt. Dies gelingt dadurch, dass zur Einführung der aromatischen Gruppe eine cyclische Ethergruppe am Silan/Kieselsäure(hetero)polykondensat genutzt wird. Wird dieses Prinzip mit dem in DE 10 2013 108 594.6 angewandten Prinzip kombiniert, die Reaktionspartner der Silane/Kieselsäure(hetero)polykondensate im Unterschuss anzuwenden, erhalten die Produkte weiterhin einen beliebig einstellbaren Anteil an unverbrauchten cyclischen Ethergruppen. Diese sind ihrerseits hochreaktiv und können für die Einführung weiterer gewünschter Substituenten/Gruppen genutzt werden, wobei sie ggf. mit der Hydroxygruppe in Konkurrenz treten können.

[0011] Durch geeignete Wahl der aromatischen Substituenten sowie der Menge, mit der sie in die Kieselsäure (hetero)polykondensate eingebaut sind, lässt sich die Brechzahl der ausgehärteten Harze bzw. der aus den Harzen durch organische Polymerisation erzeugten anorganisch-organischen Materialien genau steuern und damit eine Anpassung der Brechzahl des Materials an die Brechzahl von Füllstoffen erreichen, mit denen es ggf. gefüllt werden soll. Mit der Einstellung einer bestimmten Brechzahldifferenz lässt sich eine spezifische Transluzenz in gewünschter Weise erreichen, während eine identische oder fast identische Brechzahl des Matrixmaterials und des darin eingebetteten Füllstoffs in der Regel zu einer besonders hohen Transluzenz führt. Die freien Hydroxygruppen sowie auch möglicherweise vorhandene reaktive cyclische Ethergruppen ermöglichen die Anbindung weiterer funktionell wirksamer Gruppen an die Silane/Kieselsäure(hetero)polykondensate, beispielsweise von organisch polymerisierbaren Gruppen, durch die sich zusätzlich zum anorganischen Netzwerk des (Hetero)kondensats ein organisches Netzwerk aufbauen lässt und die gegebenenfalls ihrerseits wiederum unterschiedlichen Härtungsmechanismen unterliegen, so dass sich die mechanischen Eigenschaften des Produkts (z. B. der E-Modul, die Festigkeit und/oder die Härtungsschrumpfung) ebenfalls und unabhängig von der Brechzahl einstellen und steuern lassen. Wenn beide Reste nebeneinander vorhanden sind, können sie nebeneinander oder nacheinander gesteuert weiter umgesetzt werden, wodurch sich eine genaue Einstellung der jeweils gewünschten Parameter im Endprodukt erzielen lässt. Nicht weiter umgesetzte freie Hydroxygruppen sorgen für eine erhöhte Matrixhydrophilie; nicht weiter umgesetzte reaktive cyclische Ethergruppen können zu einem späteren Zeitpunkt polymerisiert werden oder lassen sich hydrolysieren, wobei zwei weitere Hydroxygruppen pro Ethergruppe entstehen, mit denen sich wiederum entweder die Matrixhydrophilie einstellen lässt oder die ihrerseits für die Ankopplung weiterer Gruppen zur Verfügung stehen.

[0012] Die organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensate der Erfindung können aus bereits entsprechend modifizierten Silanen durch gesteuerte hydrolytische Kondensation erzeugt werden, oder der oder die Schritte der Modifikation erfolgt an den bereits durch hydrolytische Kondensation erzeugten Kieselsäure (hetero)polykondensaten. Je nach eingeschlagenem Herstellungsweg können auch über diese unterschiedlichen Routen nochmals zusätzliche Abstufungen und Varianten erzeugt werden, was aus der nachstehenden, ausführlichen Beschreibung ersichtlich wird.

[0013] Wird demnach ein Silan mit einem Rest, der eine oder mehrere reaktive cyclische Ethergruppen enthält, oder wird ein Kieselsäure(hetero)polykondensat mit einer definierten molaren Menge an reaktiven cyclischen Ethergruppen als Ausgangssystem eingesetzt, erhält man bei der Umsetzung mit einer Verbindung, die mit der bzw. den cyclischen Ethergruppen reagiert und mit der die aromatische Gruppe eingeführt wird, ein Produkt, das die gleiche Anzahl an aromatischen Gruppen und an Hydroxygruppen enthält. Wird die Reaktion stöchiometrisch so geführt, dass nicht alle cyclischen Ethergruppen umgesetzt werden, erhält man ein Produkt, das zusätzlich solche Ethergruppen enthält. Diese Variabilität lässt sich in nur einem Reaktionsschritt und mit nur einem Reaktionspartner erreichen.

[0014] Nachstehend soll die Erfindung im Einzelnen näher erläutert werden.

[0015] Kernpunkte der Erfindung sind die Bereitstellung von Silanen der Formel (I)



worin

R¹ ein über Kohlenstoff am Siliciumatom gebundener kohlenwasserstoffhaltiger, verzweigter oder unverzweigter Rest ist, der an mindestens einem seiner Kohlenstoffatome mit einer Gruppe der Formel



sowie optional mit einem oder mehreren weiteren Substituenten substituiert ist, worin Ar einen aromatischen Rest bedeutet, der mindestens eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe trägt oder daraus besteht,

W ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest ist, dessen Kette unterbrochen sein kann durch -S-, -O-, -NR⁴-, -C(O)O-, -NHC(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)O-, -C(O)NHC(O)-, -NHC(O)NH-, -S(O)-, -C(S)O-, -C(S)NH-, -NHC(S)-, -NHC(S)O-, A entweder zweibindig ist und dann die Bedeutung -O-, -C(O)O-, -S-, -NR⁴- oder -P(O)_e(R⁴)_c(Z)_d- mit Z = OR⁴, c = 0 oder 1, d = 0 oder 1, (c + d) = 1 und e = 0 oder 1 hat oder dreibindig ist und -N= oder -P(O)_e= bedeutet, wobei die mit = bezeichneten Bindungen zwei Einzelbindungen darstellen, R⁴ ein beliebiger kohlenwasserstoffhaltiger Rest, vorzugsweise ein Alkylrest ist und im Rest -NR⁴- darüber hinaus außerdem Wasserstoff bedeuten kann,

Y eine aus der Ringöffnung einer reaktiven cyclischen Ethergruppe hervorgegangene Alkylengruppe, z. B. der Zusammensetzung C₂H₃ oder C₃H₅, darstellt, die neben dem in der Formel (II) angegebenen Rest R³ weitere Substituenten tragen kann, aber nicht muss,

R³ entweder OH ist oder -D-{B} oder -D-(W)_a(Ar)_b bedeutet, wobei D ausgewählt ist unter einer über Kohlenstoff an {B} oder an W oder, im Falle von a = 0, an Ar gebundenen Carboxylgruppe (Estergruppe), Ethergruppe, Urethangruppe und mit Hydroxy substituierten Ethylenoxygruppe und {B} ein organisch polymerisierbarer Rest ist, der mindestens eine organisch polymerisierbare C=C-Doppelbindung trägt,

wobei Ar jeweils an W gebunden sein muss, sofern a ≠ 0 ist,

a 0 oder 1 ist und dann, wenn A dreibindig ist, auch 2 sein kann, und

b 1 oder, im Falle a = 1 und/oder für den Fall, dass A dreibindig ist und a die Anzahl der an A gebundenen Gruppen W angibt, eine ganze Zahl größer 1 sein kann,

R² ein über Kohlenstoff an das Silicium gebundener kohlenwasserstoffhaltiger Rest ist,

X eine unter hydrolytischen Bedingungen von Silicium abhydrolysierbare Gruppe oder OH ist,

m 1, 2 oder 3 ist, und

n 0 oder 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, dass m + n 1, 2 oder 3 sind,

und die Bereitstellung von organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensaten, enthaltend über Kohlenstoff am Siliciumatom gebundene kohlenwasserstoffhaltige, verzweigte oder unverzweigte Reste R¹, die an mindestens einem Kohlenstoffatom mit einer Gruppe der Formel



sowie optional mit weiteren Substituenten substituiert sind,

worin Ar einen aromatischen Rest bedeutet, der mindestens eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe trägt oder daraus besteht,

W ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest ist, dessen Kette unterbrochen sein kann durch -S-, -O-, -NR⁴-, -C(O)O-, -NHC(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)O-, -C(O)NHC(O)-, -NHC(O)NH-, -S(O)-, -C(S)O-, -C(S)NH-, -NHC(S)-, -NHC(S)O-, A entweder zweibindig ist und dann die Bedeutung -O-, -C(O)O-, -S-, -NR⁴- oder -P(O)_e(R⁴)_c(Z)_d- mit Z = OR⁴, c = 0 oder 1, d = 0 oder 1, (c + d) = 1 und e = 0 oder 1 hat oder dreibindig ist und -N= oder -P(O)_e= bedeutet,

R⁴ ein beliebiger kohlenwasserstoffhaltiger Rest, vorzugsweise ein Alkylrest ist und im Rest -NR⁴ darüber hinaus außerdem Wasserstoff bedeuten kann,

Y eine aus der Ringöffnung einer reaktiven cyclischen Ethergruppe hervorgegangene Alkylengruppe, z. B. der Zusammensetzung C₂H₃ oder C₃H₅, darstellt, die neben dem in der Formel (I) angegebenen Rest R³ weitere Substituenten tragen kann, aber nicht muss,

R³ entweder OH ist oder -D-{B} oder -D-(W)_a(Ar)_b bedeutet, wobei D ausgewählt ist unter einer über Kohlenstoff an {B} gebundenen Carboxylgruppe (Estergruppe), Ethergruppe, Urethangruppe und mit Hydroxy substituierten Ethylenoxygruppe, und {B} ein organisch polymerisierbarer Rest ist, der mindestens eine organisch polymerisierbare C=C-Doppelbindung trägt,

wobei Ar jeweils an W gebunden sein muss, sofern a ≠ 0 ist,

a 0 oder 1 ist und dann, wenn A dreibindig ist, auch 2 sein kann, und

b 1 oder, im Falle a = 1 und/oder für den Fall, dass A dreibindig ist, eine ganze Zahl größer 1 sein kann.

[0016] Der Ausdruck "kohlenwasserstoffhaltiger Rest" umfasst Reste mit durchgehender und solche mit unterbrochener Kohlenwasserstoffkette, wobei die Unterbrechung z. B. durch mindestens eine Gruppe bewirkt sein kann, wie sie als unterbrechende Gruppe für den Rest W oben angegeben ist.

[0017] Die Kieselsäure(hetero)polykondensate können ungefüllt oder mit Füllstoff befüllt (als "Komposit") vorliegen.

[0018] Unter dem nachfolgend verwendeten Begriff "Systeme" sollen Silane, Kieselsäure(hetero)polykondensate und Komposite zu verstehen sein. Der Ausdruck "erfindungsgemäße Systeme" bezeichnet erfindungsgemäße Silane, Kieselsäure(hetero)polykondensate und/oder Komposite.

[0019] Bei den erfindungsgemäßen organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensaten kann es sich um ausschließlich aus Silanen aufgebauten Kieselsäurepolykondensaten oder um solche handeln, die neben Silicium andere Metallatome M cokondensierter Verbindungen aufweisen, beispielsweise M = B, Al, Ti, Zn und/oder weitere Übergangsmetallatome, wie dem Grunde nach aus dem Stand der Technik bekannt. Solche Kondensate werden üblicherweise – und auch vorliegend – als Kieselsäure(hetero)polykondensate bezeichnet, wobei der Einschub "hetero" für die Anwesenheit co-kondensierter Metallatome steht. Des Weiteren kann es sich um vollständig oder um nur teilweise vernetzte Kondensate von Silanen und ggf. Metallverbindungen, insbesondere Akoxid-Metallverbindungen, handeln. Wenn die Kondensate nur teilweise vernetzt sind, weisen sie noch an Silicium und/oder Metall gebundene, hydrolytisch kondensierbare Reste oder freie Hydroxygruppen auf, die eine (spätere) weitergehende anorganische Vernetzung unter Ausbildung zusätzlicher Si-O-Si- oder Si-O-M- oder M-O-M-Brücken zulassen. Wird der Ausdruck "Kieselsäurepolykondensat" verwendet, so umfasst dieser Ausdruck erfindungsgemäß sowohl Hetero- als auch Teil-Kondensate, sofern dies nicht aufgrund des Kontextes ausgeschlossen ist.

[0020] Bei den verzweigten oder unverzweigten Resten R¹ in den oben genannten Silanen und Kieselsäure(hetero)polykondensaten handelt es sich um Kohlenwasserstoffreste, beispielsweise Alkylreste, die beliebig durch Heteroatome oder Kupplungsgruppen oder andere, Heteroatome enthaltende Gruppen unterbrochen sein können. Beispiele sind Unterbrechungen durch -S-, -O-, -NH-, -C(O)O-, -NHCH(O)-, -C(O)NH- -NHC(O)O-, -C(O)NHC(O)-, -NHC(O)NH-, -S(O)-, -C(S)O-, -C(S)NH-, -NHC(S)-, -NHC(S)O- und dergleichen. Da es für die Zwecke der Erfindung auf die Struktur dieser Reste nicht ankommt, soweit nicht deren beschriebene Substituenten betroffen sind, kann der Fachmann diesbezüglich eine beliebige Auswahl treffen.

[0021] Die Position des Substituenten mit der Formel (II) am Kohlenwasserstoffrest R¹ ist frei wählbar.

[0022] Der bzw. die Reste R¹ im Silan bzw. im Kieselsäure(hetero)polykondensat sind vorzugsweise mit einer Gruppe der Formel (II), gelegentlich aber auch mit zwei oder noch mehr solchen Gruppen substituiert. In der Formel (II) bedeutet Ar einen aromatischen Rest, der mindestens eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe trägt oder daraus besteht. Die Aryl- und Heteroarylgruppen des aromatischen Restes von Ar können unsubstituiert sein; sie können statt dessen einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei die Substituenten vorzugsweise

ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Alkylmercapto, Alkoxyalkylen, Alkylthioalkylen, Alkylcarbonyl, Alkylketoalkylen (auch als Alkylcarbonylalkylen zu bezeichnen), Alkylcarboxyl, Alkylcarboxylalkylen, Nitril und Halogen (insbesondere Chlor, Brom, Iod). Eine Substitution mit Säuregruppen (z. B. Boronsäure-, Carbonsäure-, Phosphin- oder Phosphonsäure- oder Sulfonsäuregruppen) oder Hydroxygruppen ist dagegen wenig wünschenswert und sollte nach Möglichkeit vermieden werden. Enthält der aromatische Rest mehrere Arylgruppen, so können diese durch andere Gruppen, vorzugsweise ausgewählt unter $-R^x$ -, $-(R^x)_x-C(O)-(R^y)_y$ -, $-(R^x)_x-S-(R^y)_y$ -, $-(R^x)_x-S(O)-(R^y)_y$ -, $-(R)-S(O)_2-(R^y)_y$ -, $-(R)-O-(R^y)_y$ - und $-(R^x)_x-C(O)_2-(R^y)_y$ -, unterbrochen sein, worin R^x und R^y gleich oder verschieden sind und eine vorzugsweise kurzkettenige Alkylengruppe (z. B. mit C_1 - C_6 , darunter $-CH_2$ - und $-C(CH_3)_2$ -) bedeuten und die Indices x und y unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten. Dabei hat in vielen Fällen sowohl x als auch y die Bedeutung 0. Bisphenol-A-, Benzophenon-, Diphenylsulfon-, Diphenylsulfid- oder Diphenylether-Strukturen sind Beispiele hierfür. Alternativ können die vorhandenen Arylgruppen über eine Bindung miteinander verknüpft (wie z. B. im Biphenyl-, Terphenyl- oder Bipyridyl-Rest) oder kondensiert (wie z. B. im Naphthyl-, Anthracen-, Chrysen-Rest) vorliegen. Die voranstehenden Beispiele betrafen Aromaten ohne Heteroatome im Ring. Als Heteroarylgruppen seien beispielhaft die folgenden genannt: die Thiophen-, Furan-, Pyridin- und die Chinolin-Struktur.

[0023] Wenn der Rest A zweibindig ist, hat der Index a in der Gruppe mit der Formel (II) die Bedeutung 0 oder 1, wenn er dreibindig ist, kann a auch 2 sein. Das bedeutet, dass die Gruppe W einfach oder, im Falle eines dreibindigen Restes A, zweifach vorhanden sein oder aber auch fehlen kann. Im Falle des Fehlens der Gruppe W sind der oder die Reste Ar direkt an A angebunden. Dabei können je nachdem, ob A zweibindig oder dreibindig ist, ein oder zwei Reste Ar an A angebunden sein. Für $a = 0$ muss b daher 1 oder 2 sein. Bei Anwesenheit von W kann b ebenfalls 1 oder 2 sein, kann aber auch größer sein, beispielsweise 3, 4, 5 oder 6 oder sogar eine noch höhere Zahl bedeuten. Dabei muss mindestens ein Rest Ar an jeder Gruppe W gebunden sein; es können jedoch auch mehrere (zwei oder noch mehr) Reste pro Gruppe W sein.

[0024] Y stellt, wie oben angegeben, eine aus der Ringöffnung einer reaktiven cyclischen Ethergruppe hervorgegangene Alkylengruppe dar. Da es bei einem asymmetrischen cyclischen Ether notwendigerweise zwei Möglichkeiten der Ringöffnung gibt, kann diese Alkylengruppe in isomerer Form auftreten. Beispielsweise kann in dem einfachen Fall, wenn es sich bei der cyclischen Ethergruppe um ein nicht zusätzlich substituiertes Epoxid (Oxiran) handelt, die entstehende $C_2H_3R^3$ -Gruppe die Form eines mit R^3 substituierten Ethylens (mit beiden Kohlenstoffatomen in der Hauptkette) oder eines mit R^3-CH_2 substituierten Methylens (mit nur einem der beiden Kohlenstoffatome in der Hauptkette) haben, wie auch weiter unten anhand eines Beispiels erläutert wird. Wenn die cyclische Ethergruppe an einen Kohlenwasserstoffring gebunden war, bleibt dieser Ring erhalten. So kann Y eine mit R^3 substituierte Cycloalkylengruppe sein, z. B. eine Cyclohexylengruppe.

[0025] R^4 ist in allen vorstehenden Zusammenhängen ein substituierter oder unsubstituierter kohlenwasserstoffhaltiger Rest, häufig ein Kohlenwasserstoffrest, beispielsweise ein Aryl-, Alkylaryl oder Arylalkylrest und vorzugsweise ein substituierter oder – vorzugsweise – unsubstituierter Alkylrest mit stärker bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Außer in der Formel $-P(O)_e(R^4)_c(Z)_d$ kann R^4 darüber hinaus in allen diesen Zusammenhängen auch Wasserstoff bedeuten (die Ausnahme gilt auch für die Definition $Z' = OR^4$; auch hier darf R^4 nicht Wasserstoff bedeuten).

[0026] Der Rest {B} trägt, wie erwähnt, mindestens eine organisch polymerisierbare, d. h. in der Regel nicht-aromatische $C=C$ -Doppelbindung. Diese Doppelbindung(en) kann/können beispielsweise als ein Bestandteil von Styryl-, Vinyl- oder Allylgruppen oder von einer Michael-Addition zugänglichen Gruppen wie (Meth)Acryl- oder Norbornenylgruppen vorliegen. Häufig besitzt der organisch polymerisierbare Rest zwei, manchmal auch drei, vier oder noch mehr solcher $C=C$ -Doppelbindungen. In spezifischen Ausführungsformen ist er oder weist er mindestens eine (Meth-)Acrylgruppe auf. Die (Meth-)Acrylsäure-Derivate umfassen die Säuren selbst, ggf. in aktivierter Form, Ester, Amide, Thioester und dgl.. (Meth-)Acrylatgruppen sind darunter bevorzugt. Der Rest {B} enthält mindestens zwei und vorzugsweise bis zu ca. 50, ggf. aber auch noch mehr Kohlenstoffatome; er weist ein geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Kohlenwasserstoff-Skelett auf, das durchgängig oder durch Kupplungsgruppen, z. B. durch $-S$ -, $-O$ -, $-NH$ -, $-C(O)O$ -, $-NHCH(O)$ -, $-C(O)NH$ -, $-NHC(O)O$ -, $-C(O)NHC(O)$ -, $-NHC(O)NH$ -, $-S(O)$ -, $-C(S)O$ -, $-C(S)NH$ -, $-NHC(S)$ - oder $-NHC(S)O$ -, unterbrochen sein kann.

[0027] Der Ausdruck "(Meth-)Acryl..." soll vorliegend in allen Ausgestaltungen der Erfindung die Bedeutung haben, dass es sich jeweils um die entsprechende Acryl- oder die entsprechende Methacryl-Verbindung oder ein Gemisch von beiden handeln kann.

[0028] Unter "hydrolytisch kondensierbaren" Resten sind alle aus dem Stand der Technik bekannten Reste zu verstehen, die unter hydrolytischen Bedingungen zur Ausbildung von Si-O-Si-, Si-O-M- bzw. M-O-M-Brücken führen, z. B. Halogenide oder Alkoxide, wobei Alkoxide bevorzugt sind.

[0029] In den Silanen der Erfindung ist das Verhältnis der Summe der über Kohlenstoffatome an Silicium gebundenen Reste ($R^1 + R^2$) (d. h. die Summe aus m und n) zu den hydrolytisch kondensierbaren Resten X bzw. zu OH im Grunde nicht kritisch; der Fachmann weiß, dass im Falle von drei hydrolytisch kondensierbaren Resten bzw. OH-Gruppen ein sehr dichtes anorganisches Netzwerk entsteht, während im Falle von zwei solchen Resten bzw. OH-Gruppen vorwiegend Ketten und/oder Ringe gebildet werden. Beim ausschließlichen Vorhandensein von nur einem solchen Rest/einer OH-Gruppe können nur Dimere gebildet werden. Es werden daher je nach Anwendungszweck geeignete Varianten bzw. Kombination (z. B. aus Silanen mit zwei Resten X und Silanen mit drei Resten X) hierunter ausgewählt; in der Regel sind Ausgangssilane mit 2 hydrolytisch kondensierbaren Resten bzw. OH-Gruppen gut für die Erfindung geeignet.

[0030] In einer ersten Ausgestaltung handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Silanen der Formel (I) um solche, in denen R^3 OH bedeutet. Diese sind erhältlich durch Umsetzen eines Silans mit der Formel



worin R^2 , X, n und m wie für Formel (I) definiert sind und R^1 ein über Kohlenstoff am Siliciumatom gebundener kohlenwasserstoffhaltiger, verzweigter oder unverzweigter Rest ist, der an mindestens einem seiner Kohlenstoffatome eine reaktive, cyclische Ethergruppe sowie ggf. einen oder mehrere weitere Substituenten trägt, mit einer Verbindung der Formel (1)

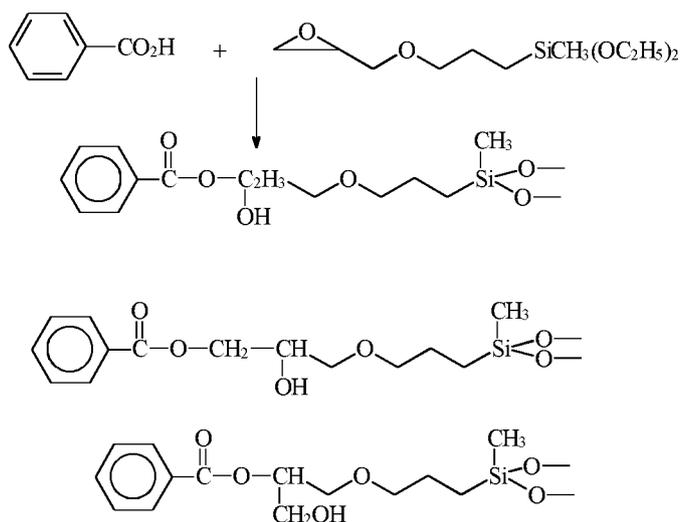


worin Ar, W, a und b wie oben für den Substituenten der Formel (II) definiert sind und Q ausgewählt ist unter -OH, -C(O)OH, -SH, -NHR⁴, -PH(O)_e(R⁴)_c(Z)_d mit Z = OR⁴, c = 0 oder 1, d = 0 oder 1 und (c + d) = 1, HN= oder HP(O)=, wobei Z und R⁴ wie oben für Formel (II) definiert sind, wobei in diesem Fall R⁴ bevorzugt Alkyl ist oder die Bedeutung Ar wie oben definiert hat und z. B. ein Arylrest ist. Ein spezielles Beispiel für eine Verbindung (1) mit a = 0 und b = 2 ist Diphenylphosphinoxid, wobei in diesem Beispiel Q HP(O)= bedeutet. Die Umsetzung mit der Verbindung der Formel (1) wird nachstehend als Reaktion 1 bezeichnet.

[0031] Unter dem Ausdruck "reaktive, cyclische Ethergruppe" soll erfindungsgemäß bevorzugt eine Glycidylgruppe (Epoxidgruppe) zu verstehen sein; er kann aber auch eine cyclische Ethergruppe mit vier Ringgliedern, also ein Oxetan bezeichnen. Die Glycidyl- bzw. Oxetangruppe kann unsubstituiert, mit einer, zwei oder, im Falle einer Oxetangruppe, drei Alkylgruppen, mit einer vicinal bindenden Alkylengruppe (z. B. einer Hexylengruppe) oder – wiederum nur im Falle einer Oxetangruppe – mit einer vicinal bindenden Alkylengruppe und einer Alkylgruppe substituiert sein. Silane mit über Kohlenstoff gebundenen Kohlenwasserstoffresten, die solche Gruppen tragen, sind in großer Zahl bekannt und teilweise auch käuflich, beispielsweise 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropylmethyldimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyldimethylethoxysilan, 3-Glycidyloxypropylmethyldiethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyldimethylmethoxysilan, 3-Glycidyloxypropylmethyl-diisoprenoxysilan, [2-(3,4-Epoxy-4-methylcyclohexyl)propyl]-methyldiethoxysilan oder Verbindungen der Formel IX aus DE 4416857 C1, darunter 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltriethoxysilan und 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan mit den Formeln:



[0032] Die Additionsreaktion einer Verbindung (1) an ein Silan (III) und die dabei möglicherweise entstehenden Isomere seien anhand der Umsetzung der Carbonsäure Benzoesäure an Glycidyloxypropylmethyldiethoxysilan erläutert:



[0033] Das Produkt besteht aus den beiden untenstehenden Isomeren, wobei das erste begünstigt ist. Die Gruppe "C₂H₃OH" soll diese beiden Varianten umfassen. Wird anstelle der Glycidyl- oder Propylglycidylgruppe die oben gezeigte 3,4-Epoxy-cyclohexylgruppe eingesetzt, entsteht ein Produkt, bei dem die beiden Kohlenstoffatome der ehemaligen Epoxygruppe Bestandteil einer Cycloalkenylgruppe (hier der Cyclohexylgruppe) sind. Die cyclische Gruppe kann dabei in verschiedenen Isomeren entweder über zwei oder nur über ein Kohlenstoffatom an die Hauptkette angebunden sein.

[0034] Durch die Reaktion von Q = COA' mit der reaktiven cyclischen Ethergruppe von R^{1'}, hier der Glycidylgruppe, entsteht die Gruppierung -A-Y(R³)- mit A = C(O)O, Y = C₂H₃ und R³ = OH.

[0035] Beispiele für Verbindungen mit der Formel (1) mit Q = COA' und A' = OH sind Benzoesäure, Biphenyl-2- bzw. 4-carbonsäure, 9-Anthracencarbonsäure, Naphthalin-1 bzw. 2-carbonsäure, 4-(1-Pyrenyl)butansäure, 1-Pyrenylcarbonsäure, Phenoxy-essigsäure, 2- bzw. 3- bzw. p-Phenoxy-benzoesäure, p-Terphenyl-4-carbonsäure, 2- bzw. 3-Phenoxy-propionsäure, 2 bzw. 4-(Methylphenoxy)essigsäure, 4-(4-Methylphenoxy)-benzoesäure und 2-Naphthylessigsäure sowie, als Beispiele für Heteroaromaten, 3-(2-Furyl)-propionsäure, Furan-3-carbonsäure, 2-Picolinsäure, 3- bzw. 6-Methylpicolinsäure, 2- bzw. 3-Thiophenessigsäure und 2- bzw. 3-Thiophencarbonsäure.

[0036] Wenn Q = OH ist, entsteht eine Struktur mit A = O.

[0037] Beispiele für Verbindungen der Formel (1) mit Q = OH sind Phenol, 1 bzw. 2-Phenylethanol, 3-Phenoxy-benzylalkohol, 3 bzw. 4-Phenoxy-Phenol, 1-Phenoxy-2-propanol, Biphenyl-2 bzw. 4-methanol, 9-Anthracenmethanol, Anthracen-1- bzw. 2-ol, 2-(1 bzw. 2-Naphthyl)-ethanol, 1,3-Diphenoxy-2-propanol und {[2-Hydroxy-3-(phenylsulfanyl)propyl]sulfanyl}benzen sowie, als Beispiele für Heteroaromaten, N-(2-Hydroxyethyl)carbazol, 2-Hydroxycarbazol, 3-(Hydroxymethyl)furan, 2-(Hydroxymethyl)furan, 2- bzw. 3-Thiophenmethanol, 2- bzw. 3-Thiophenethanol, 4-(3-Thienyl)-Phenol.

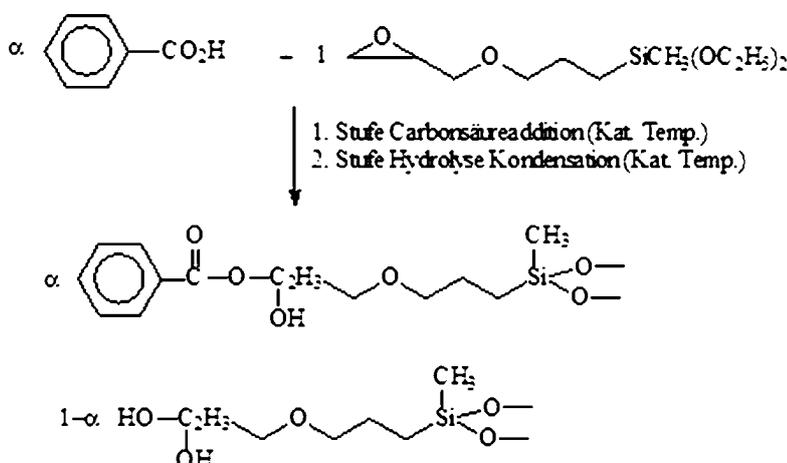
[0038] Beispiele für Verbindungen mit der Formel (1) mit anderen Resten Q sind Thiophenol, 1-Naphthalenthiole, 2-Naphthalenthiole, 4-Phenylthiophenol, 4-Terphenylthiole, 2-, 3- und 4-Thiokresole, N-Methyl-4-biphenylamin, N-Methyl-1-naphthylamin, N-Methyl-2-naphthylamin, Carbazol, 4-(3-Thienyl)-anilin, 2-Aminoanthracen, 2-Thiophenmethylamin, Anilin, 4-Phenylsulfanylanilin, 4-Benzylanilin, 1-Aminonaphthalin, 2-Aminonaphthalin, 6-Aminochrysen, 2-, 3- und 4-Aminobenzophenon, 3-, 5- und 6-Aminochinolin, Pyrrol, 3- bzw. 4-Aminoacetophenon, Phosphorsäurederivate wie Diphenylphosphit H-P(O)(OPh)₂ und Phosphinoxide wie Diphenylphosphinoxid H-P(O)(Ph)₂. Mit Q = SH entsteht eine Struktur mit A = S, mit Q = NHR⁴ entsteht eine Struktur mit A = N(R⁴), und mit Q = PH(O)_e(R⁴)_c(Z)_d entsteht eine Struktur mit A = P(O)_e(R⁴)_c(Z)_d.

[0039] Zur Herstellung der Kieselsäure(hetero)polykondensate mit Resten R¹ wie oben definiert und R³ = OH können entweder Silane der Formel (I), ggf. in Gegenwart weiterer Silane und/oder hydrolytisch kondensierbarer Metallverbindungen, einer hydrolytischen Kondensation unterworfen werden, oder es wird ein Kieselsäure(hetero)polykondensat, das Reste R^{1'} wie oben für Formel (III) definiert aufweist, mit einer Verbindung der Formel (1) wie oben definiert umgesetzt.

[0040] Dabei ist es nicht notwendig, dass jedes Siliciumatom des Kieselsäure(hetero)polykondensats einen oder mehrere Reste R'' aufweist, vielmehr genügt es, wenn ein Teil der Siliciumatome Reste R'' trägt. Solche Polykondensate sind auf verschiedene Weise erhältlich. So ist es möglich, das Polykondensat nicht ausschließlich aus Silanen zu erzeugen, die mindestens eine reaktive cyclische Ethergruppe aufweisen, sondern in Gegenwart weiterer Silane ohne solche Gruppen, die bei der Ausbildung des Kieselsäure(hetero)polykondensats co-kondensiert werden. Auch kann die cyclische Ethergruppe im Unterschuss, bezogen auf die Siliciumatome, in das Kieselsäure(hetero)polykondensat eingeführt werden.

[0041] Damit ergibt sich bereits für das zu wählende Ausgangsmaterial die Möglichkeit, das molare Verhältnis von reaktiver cyclischer Ethergruppe zu Siliciumatomen in weiten Bereichen einzustellen. Günstig sind mindestens 0,2 Mol cyclische Ethergruppe pro Mol Silicium. Eine brauchbare Obergrenze ist schwer anzugeben, da sie vom gewünschten Einsatzzweck abhängt; es ist aber durchaus möglich, Systeme einzusetzen, die bis zu drei, gegebenenfalls sogar noch mehr als drei Mol cyclische Ethergruppen pro Mol Silicium enthalten. Wird dieses Ausgangsmaterial mit einer Menge an Verbindung (1) umgesetzt, mit der alle vorhandenen cyclischen Ethergruppen zur Reaktion gebracht werden, entsteht ein erfindungsgemäßes System, das pro Mol Silicium die entsprechende molare Menge an OH-Gruppen sowie an Gruppen $(Ar)_b(W)_a$ enthält, also im Rahmen der obengenannten Mengenverhältnisse 0,2 bis 3 oder sogar mehr als 3 Mol OH pro Mol Silicium sowie 0,2 bis 3 oder sogar mehr als 3 Mol Ar, multipliziert mit dem Faktor b. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Faktor b 1, 2 oder größer 2 sein kann; er kann jedoch auch stufenlos eingestellt werden, indem nämlich eine Mischung von Verbindungen (1) eingesetzt wird, in denen b unterschiedliche Werte besitzt. Daraus wird ersichtlich, dass die in die erfindungsgemäßen Systeme eingeführten Gruppen Ar in ihrer molaren Menge, relativ zur Molmenge von Si, in einer großen Variation vorliegen können, während die Menge an freien Hydroxygruppen zu Silicium die Variationsbreite besitzt, die die Menge an cyclischen Ethergruppen im Ausgangsmaterial hatte, und gegenüber der Menge an Ar über den Faktor b in der Verbindung (1) gesteuert werden kann, so dass sie relativ zu Ar im molaren Verhältnis von 1:b vorliegt.

[0042] Das Silan der Formel (I) oder das entsprechende Kieselsäure(hetero)polykondensat muss jedoch nicht notwendigerweise mit einer solchen Menge an Verbindung (1) umgesetzt werden, dass alle reaktiven cyclischen Ethergruppen damit reagieren (Überschüsse an Verbindung (1) sollten keinesfalls angewendet werden, denn dann würde damit die bei der Ringöffnung entstehende, weniger reaktive OH-Gruppe angegriffen werden). Stattdessen kann mit einem Unterschuss an Verbindung (1) gearbeitet werden, bezogen auf die vorhandenen reaktiven cyclischen Ethergruppen. Wenn das molare Verhältnis von Verbindung (1) zu den vorhandenen reaktiven cyclischen Ethergruppen $\alpha < 1$ ist, wird nur ein Teil dieser Gruppen umgesetzt. Die restlichen cyclischen Ethergruppen bleiben erhalten; sie können aber auch, z. B. im Rahmen einer hydrolytischen Kondensationsreaktion des Produkts, wenn die Reaktion mit Verbindung (1) an einem Silan durchgeführt wurde, unter Ausbildung von zwei vicinalen OH-Gruppen geöffnet werden (es ist anzumerken, dass die hydrolytische Kondensation jedoch auch so geführt werden kann, dass die Ringe geschlossen bleiben, wie der Fachmann weiß). Eine derartige Umsetzung eines Silans der Formel (III) mit einem Unterschuss (einer molaren Menge α) an Verbindung (1) sei nachstehend anhand der Reaktion eines Mols 3-Glycidyoxypropylmethyldiethoxysilan mit einem Unterschuss von α Mol Benzoessäure gezeigt:



[0043] Es entsteht dann ein Silangemisch bzw. Kieselsäure(hetero)polykondensat, dessen Siliciumatome teilweise mit dem Substituenten R¹ (mit Ar = Phenyl, a = 0, A = C(O)O und Y = C₂H₃R³ mit R³ = OH) und teilweise mit einem Substituenten R^{1''} substituiert sind, der sich vom Substituenten R¹ dadurch unterscheidet, dass an die Stelle der reaktiven, cyclischen Ethergruppe, hier der Glycidylgruppe, eine C₂- oder C₃-Gruppe getreten ist,

die zweifach mit einer Hydroxygruppe substituiert ist. Da pro Mol umgesetzter Verbindung (1) ein Mol Hydroxygruppen entsteht und pro Mol nicht umgesetztem Ausgangssilan zwei Mol Hydroxygruppen gebildet werden, lässt sich über das Verhältnis von Verbindung (1) zu den Glycidylgruppen die Anzahl an vorhandenen OH-Gruppen (und damit ggf. die Matrixhydrophilie, vor allem aber die Anzahl der für weitere Reaktionen bereitstehenden Gruppen) auf zwischen 1 und 2 Mol pro Mol der ursprünglichen Glycidylgruppen einstellen.

[0044] Werden für diese Reaktion Silane oder Kieselsäure(hetero)polykondensate eingesetzt, die am Rest R^1 mehr als eine reaktive cyclische Ethergruppe tragen, entstehen Systeme mit Resten R^1 , die nicht nur mit mindestens einer Gruppe der Formel (II), d. h. mit $(Ar)_b(W)_a-A-Y(R^3)$ - (mit $R^3 = OH$) substituiert sind, sondern auch mit einer C_2 - oder C_3 -Gruppe, die zwei vicinal zueinander stehende Hydroxygruppen aufweist.

[0045] Wenn mit einem Unterschuss an Verbindung (1) gearbeitet wird, ist es bevorzugt, mindestens 20 Mol-% davon, bezogen auf die Anzahl der reaktiven cyclischen Ethergruppen, einzusetzen, um eine genügend hohe Anzahl an Substituenten Ar in die Silane/Kieselsäure(hetero)polykondensate einzufügen. Stärker bevorzugt beträgt die molare Menge mindestens 30%, und noch stärker bevorzugt mindestens 50%.

[0046] Alternativ kann, wie oben angemerkt, so gearbeitet werden, dass der Ring der nicht umgesetzten cyclischen Ether-Gruppen erhalten bleibt. Dies gilt für alle oben diskutierten Umsetzungen; es bedeutet, dass der Rest R^1 in den erfindungsgemäßen Systemen neben der Gruppe der Formel (II) als Substituenten auch mit einer (ggf. sogar mehreren) reaktiven cyclischen Ethergruppen substituiert sein kann. Diese Gruppen stehen für eine spätere, meist kationische Polymerisation (unter Ausbildung von Polyether-Strukturen, zumeist Polyoxyethylen- oder -propylenketten) zur Verfügung, was weiter unten näher erläutert wird. Alternativ können sie zu weiteren Umsetzungen genutzt werden, beispielsweise mit (insbesondere sekundären) Diaminen unter Ausbildung von jeweils zwei Aminogruppen enthaltenden Verbrückungen zwischen zwei Strukturen, die jeweils aus einer cyclischen Ethergruppe hervorgegangen sind.

[0047] Wird mit einem Unterschuss α an Verbindung (1) gearbeitet, lässt sich eine weitere Abstufung erreichen, ohne dass ein zweiter Reaktionsschritt durchgeführt werden muss, indem als Reaktionspartner des Silans bzw. des Kieselsäure(hetero)polykondensats neben der Verbindung mit der Formel (1) eine Verbindung mit der Formel (2)

{B}-Q' (2)

eingesetzt wird, worin Q' ausgewählt ist unter -OH und -C(O)OH und {B} ein organisch polymerisierbarer Rest ist, der mindestens eine nichtaromatische C=C-Doppelbindung trägt, wobei diese Doppelbindung(en) beispielsweise als ein Bestandteil von Styryl-, Vinyl- oder Allylgruppen oder von einer Michael-Addition zugänglichen Gruppen wie (Meth)Acryl- oder Norbornenylgruppen vorliegen kann/können. Häufig besitzt der organisch polymerisierbare Rest zwei, manchmal auch drei, vier oder noch mehr C=C-Doppelbindungen; er kann offenkettig sein oder mindestens einen Kohlenstoffcyclus oder Heterocyclus aufweisen. In spezifischen Ausführungsformen ist er oder weist er mindestens eine (Meth-)Acrylgruppe auf. Die (Meth-)Acrylsäure-Derivate umfassen die Säuren selbst, ggf. in aktivierter Form, Ester, Amide, Thioester und dgl.. (Meth-)Acrylatgruppen sind darunter bevorzugt. Der Rest {B} enthält mindestens zwei und vorzugsweise bis zu ca. 50, ggf. aber auch noch mehr Kohlenstoffatome; erweist ein geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Kohlenwasserstoff-Skelett auf, das durchgängig oder durch Kupplungsgruppen, z. B. durch -S-, -O-, -NH-, -C(O)O-, -NHCH(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)O-, -C(O)NHC(O)-, -NHC(O)NH-, -S(O)-, -C(S)O-, -C(S)NH-, -NHC(S)- oder -NHC(S)O-, unterbrochen sein kann. Die Umsetzung mit der Verbindung (2) wird nachstehend unabhängig davon, ob sie als Konkurrenzreaktion zur Umsetzung mit der Verbindung (1) oder, wie nachstehend näher erläutert wird, separat durchgeführt wird, als Reaktion 2 bezeichnet.

[0048] Die Verbindung mit der Formel (2) besitzt ähnlich wie die Verbindung mit der Formel (1) eine Gruppe (Q' anstelle von Q in (1)), die mit cyclischen Ethergruppen reagieren kann, so dass sie mit letzterer um die Reaktion mit den cyclischen Ethergruppen konkurriert. Jedoch wird durch die Verbindung (2) keine aromatische Gruppe eingeführt, sondern – über eine weitere Gruppe Y-A'' – der Rest {B}, dessen nichtaromatische, organisch polymerisierbare C=C-Doppelbindung(en) einer organischen Polymerisationsreaktion (Polyaddition) zugänglich ist/sind und/oder die Anbindung weiterer funktioneller Gruppen ermöglichen. Wird auf Silan-Ebene gearbeitet, entsteht eine Mischung von Silanen mit Resten R^1 , die eine Gruppe der Formel (II) mit $R^3 = OH$ tragen, mit Silanen der Formel (IV)

$R^1_m R^2_n SiX_{4-m-n}$ (IV)

worin R^1 ein über Kohlenstoff am Siliciumatom gebundener kohlenwasserstoffhaltiger, verzweigter oder unverzweigter Rest ist, der am mindestens einem seiner Kohlenstoffatome mit einer Gruppe $\{B\}-A''-V(OH)$ - substituiert ist, worin $\{B\}$ und Y wie für die Formel (II) in Anspruch 1 definiert sind und A'' ausgewählt ist unter $-C(O)O-$ und $-O-$.

[0049] Die Verbindung mit der Formel (2) wird ebenfalls im Unterschuss, bezogen auf die reaktiven cyclischen Ethergruppen, eingesetzt. Dieser Unterschuss β kann so gewählt sein, dass die molare Menge ($\alpha + \beta$) im Wesentlichen oder genau der molaren Menge an cyclischen Ethergruppen entspricht. Dann entsteht ein Gemisch an Silanen bzw. ein Kieselsäure(hetero)polykondensat, bei dem man die Relation der Gruppen Ar zu den Resten $\{B\}$ je nach Wunsch durch die Wahl des Verhältnisses der beiden Verbindungen zueinander genau steuern und einstellen kann. Die dabei hinzunehmende Verringerung der Menge an Gruppen Ar kann dabei ggf. durch entsprechende Wahl der Verbindung (1) (z. B. eine solche, in der $b = 2$ oder noch größer ist) oder durch eine hohe verfügbare Anzahl an cyclischen Ethergruppen kompensiert werden. Die Menge an Ar zu den über die Verbindung (2) eingeführten Doppelbindungen lässt sich über das Verhältnis von b in der Verbindung (1) zur Anzahl der organisch polymerisierbaren $C=C$ -Doppelbindungen in $\{B\}$ steuern.

[0050] Beispiele für die Verbindung (2) sind Säuren mit isolierten $C=C$ -Doppelbindungen wie Allylessigsäure, 5-Norbornen-2-carbonsäure, Ölsäure bzw. Elaidinsäure (cis- bzw. trans-Oktadecen-9-säure), Oktadecen-9,12-säure und Oktadecen-9,12,15-säure, Säuren mit aktivierten $C=C$ -Doppelbindungen wie Acrylsäure, Methacrylsäure, die Mono(meth)acryloyloxyethyl- oder -propylester der Maleinsäure, der Methylmaleinsäure, der Bernsteinsäure, der Glutarsäure, der Adipinsäure, der 1,2-Cyclohexandicarbonsäure und der 5-Norbornendicarbonsäure. Als Säuren mit mehreren $C=C$ -Doppelbindungen können beispielsweise Reaktionsprodukte (Ester) des zweifach mit (Meth-)Acrylsäure veresterten Glycerins mit einer Disäure oder einem entsprechenden Anhydrid fungieren, beispielsweise Maleinsäuredi(meth)acryloyloxypropylester, Methylmaleinsäuredi(meth)acryloyloxypropylester, Bernsteinsäuredi(meth)acryloyloxypropylester, Glutarsäuredi(meth)acryloyloxypropylester, Adipinsäuredi(meth)acryloyloxypropylester, 1,2-Cyclohexandicarbonsäuredi(meth)acryloyloxypropylester oder 5-Norbornendicarbonsäuredi(meth)acryloyloxypropylester.

[0051] Um den Brechungsindex n_D noch weiter anzuheben, können als Verbindung (2) auch solche Verbindungen eingesetzt werden, deren Rest $\{B\}$ zusätzlich mindestens eine aromatische Gruppe Ar trägt, die wie oben definiert ist. Beispiele sind Vinylbenzoesäure als Säure mit isolierter $C=C$ -Doppelbindung, die Mono(meth)acryloyloxyethyl- oder -propylester der Phthalsäure, der 1,8-Naphthalsäure, der 4-Methacryloyloxyethyltrimellitsäure sowie die Mono- und Disäurechloride und -anhydride der vorgenannte difunktionellen Säuren sowie die Mono-, Di- und trisäurechloride und -anhydride der 4-Methacryloyloxyethyltrimellitsäure sowie Gemische der vorgenannten Verbindungen, insbesondere Gemische der jeweiligen Acryl- und Methacryl-Verbindungen.

[0052] Weitere Beispiele für Verbindungen (2) sind Hydroxyverbindungen mit isolierten $C=C$ -Doppelbindungen wie Vinylalkohol, Allylalkohol, 1,5-Hexadien-3-ol, Diallylmethylcarbinol, 5-Norbornen-2-ol, Hydroxyverbindungen mit aktivierten $C=C$ -Doppelbindungen wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Glycerin-1,3-di(meth)acrylat, Oligoethylenglykolmono(meth)acrylate unterschiedlicher Kettenlänge, Pentaerythritoltri(meth)acrylat, N-(Hydroxymethyl)acrylamid, Gemische der vorgenannten Verbindungen, insbesondere Gemische der jeweiligen Acryl- und Methacryl-Verbindungen wie Glycerinacrylatmethacrylat.

[0053] Werden die Unterschüsse an Verbindungen (1) und (2) so gewählt, dass die Molmenge von ($\alpha + \beta$) unter der Molmenge der cyclischen Ethergruppen liegt, entsteht ein Gemisch aus drei verschiedenen Silanen bzw. ein Kieselsäurepolykondensat, in welchem Reste $(Ar)_b(W)_a-A-Y(R^3)$ - mit $R^3 = OH$ neben Resten $\{B\}-A''-Y(OH)$ - und entweder cyclische Ethergruppen (in Form des Ausgangssilans der Formel (III)) oder deren durch Ringöffnung entstandenes Reaktionsprodukt nebeneinander vorliegen. Dies soll nachstehend beispielhaft anhand der Umsetzung von 3-Glycidylpropylmethyldiethoxysilan mit α Mol Benzoesäure und β Mol Methacrylsäure gezeigt werden:

ist, sondern in denen (b) auch – durch entsprechende Wahl eines Unterschusses an Verbindung (1) – eine beliebig große Anzahl an zwei (meist vicinalen) Hydroxygruppen ausgebildet sein kann, während (c) weitere Hydroxygruppen durch die Umsetzung mit der Verbindung (1) ausgebildet werden, die stöchiometrisch im Verhältnis 1:1 zur Menge der Verbindung (1) entstehen, aber nicht notwendigerweise im Verhältnis 1:1, relativ zu den Substituenten Ar, vorhanden sein müssen. Letzteres liegt daran, dass die Substituenten Ar pro Molekül (1) b-fach vorhanden sind, während immer eine Hydroxygruppe pro Molekül Verbindung (1) entsteht. Wenn b 2 oder 3 bedeutet, entstehen nur 50 bzw. 33 Mol-% Hydroxygruppen pro Einführung von 100% an Substituent Ar auf diesem Wege. Daher kann die Relation von Hydroxygruppen zu Substituenten Ar von ca. 0,3:1 bis zu mehr als 3:1, gegebenenfalls (bei großem Unterschuss an Verbindung (1), relativ zu den reaktiven cyclischen Ethergruppen) 5:1 oder sogar bis zu 10:1 betragen. Es ist zu betonen, dass die Relation von Hydroxygruppen zu Substituenten Ar stufenlos und sehr fein einreguliert werden kann, wobei es eine einzige Reaktion ist, die diese Vielfalt ermöglicht.

[0058] Alle voranstehend beschriebenen Reaktionen führen zu Silanen oder Kieselsäure(hetero)polykondensaten mit Resten $(Ar)_b(W)_a-A-Y(R^3)-$, in denen $R^3 = \text{Hydroxy}$ ist. Mit einem weiteren Reaktionsschritt lassen sich diese Hydroxygruppen kontrolliert in Reste $D-\{B\}$ mit der in Formel (I) angegebenen Bedeutung überführen. In dieser weiteren Ausführungsform der Erfindung lässt sich diese Möglichkeit dazu nutzen, die Anzahl an organisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen (nichtaromatischen C=C-Doppelbindungen) der erfindungsgemäßen Silane bzw. Kieselsäure(hetero)polykondensate nachträglich weiter zu erhöhen (wenn bereits Substituenten $\{B\}-A''-Y(OH)-$ vorhanden sind), oder solche erstmals in die Systeme einzuführen, um eine organische Vernetzung der Systeme zu ermöglichen oder zu verbessern.

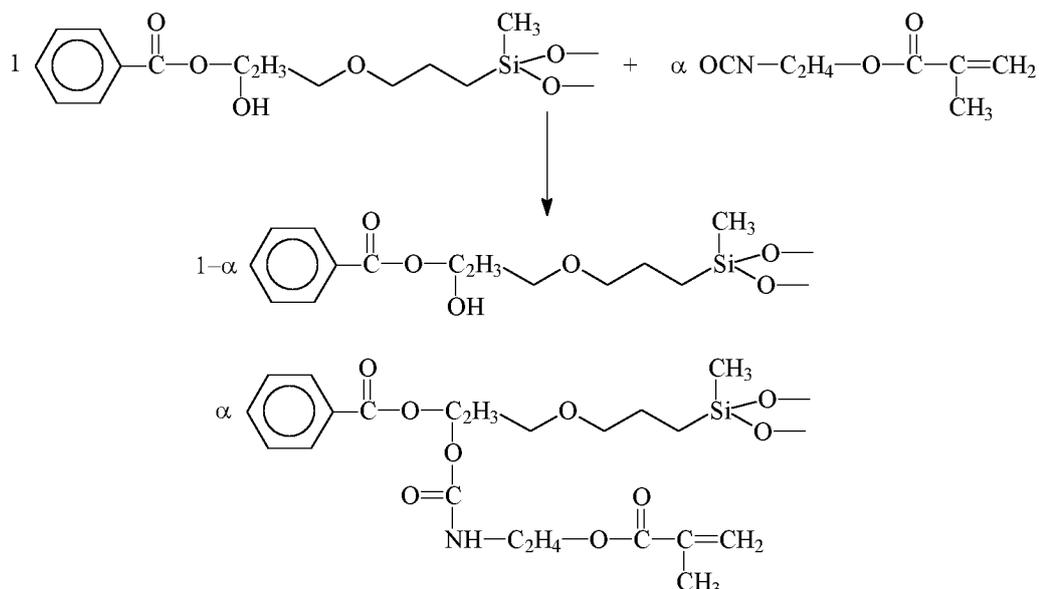
[0059] Erhältlich sind die Silane der Formel (I) bzw. die Kieselsäure(hetero)polykondensate, in denen Reste $(Ar)_b(W)_a-A-Y(R^3)-$ mit der Bedeutung $R^3 = D-\{B\}$ vorliegen, durch Umsetzung der oben dargestellten, entsprechenden Silane/Kieselsäure(hetero)polykondensate mit Gruppen der Formel



[0060] In denen $R^3 \text{ OH}$ ist, mit einer Verbindung mit der Formel (3)



worin V OH, NCO, eine gegebenenfalls alkyl- oder cycloalkylensubstituierte Epoxidgruppe oder COA' ist und A' Hydroxy, ein Halogenid oder $-OC(O)R^5$ mit R^5 gleich unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoff, z. B. Alkyl oder Alkylen bedeutet oder COA' ein cyclisches Anhydrid ist, das über zwei Kohlenstoffatome an {B} gebunden ist, und {B} die oben für Formel (II) angegebene Bedeutung besitzt. Dabei reagiert der Rest V mit den Gruppen $R^3 = \text{OH}$ unter Ausbildung der Kupplungsgruppe D, die dementsprechend ausgewählt sein kann unter einer Carboxylgruppe (Estergruppe), einer Ethergruppe, einer Urethangruppe und einer mit Hydroxy und ggf. (einem) weiteren Alkyl- oder Cycloalkylensubstituenten substituierten Ethylenoxygruppe. Die Umsetzung mit der Verbindung mit der Formel (3) wird als Reaktion 3 bezeichnet. Diese soll nachstehend anhand des Beispiels der Umsetzung eines Silans oder Kieselsäure(hetero)polykondensats mit einem Rest R^1 , in dem $R^3 \text{ OH}$ ist, mit einer Verbindung der Formel (3) gezeigt werden, worin V die Isocyanatgruppe OCN- bedeutet und der Rest {B} Methacrylsäureethylester ist, dessen Alkoholkomponente mit dem Isocyanatrest substituiert ist:

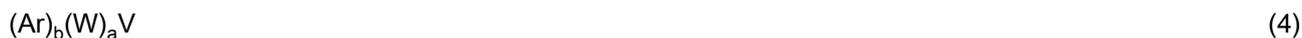


[0061] Wenn V unter Gruppen mit der Bedeutung COA' ausgewählt wird, greift der Rest V der Verbindung (3) gegebenenfalls außerdem verbliebene reaktive cyclische Ethergruppen oder daraus durch Ringöffnung entstandene Hydroxygruppen an und setzt auch diese um. Mit einer ausreichenden Mengen an Verbindung (3) erhält man ein erfindungsgemäßes System (Silan oder Kieselsäure(hetero)polykondensat), in dem alle zuvor vorhandenen Hydroxygruppen ersetzt sind durch D-{B}.

[0062] In einer Alternative zu dieser Reaktion kann die freie Hydroxygruppe R³ aber auch genutzt werden, um über eine Gruppierung -D-(W)_a(Ar)_b weitere Reste Ar in das System einzuführen, wobei D dieselbe Bedeutung wie zuvor für die Umsetzung mit der Verbindung (3) beschrieben besitzt. Dies gelingt, indem das erfindungsgemäße System mit Gruppen der Formel

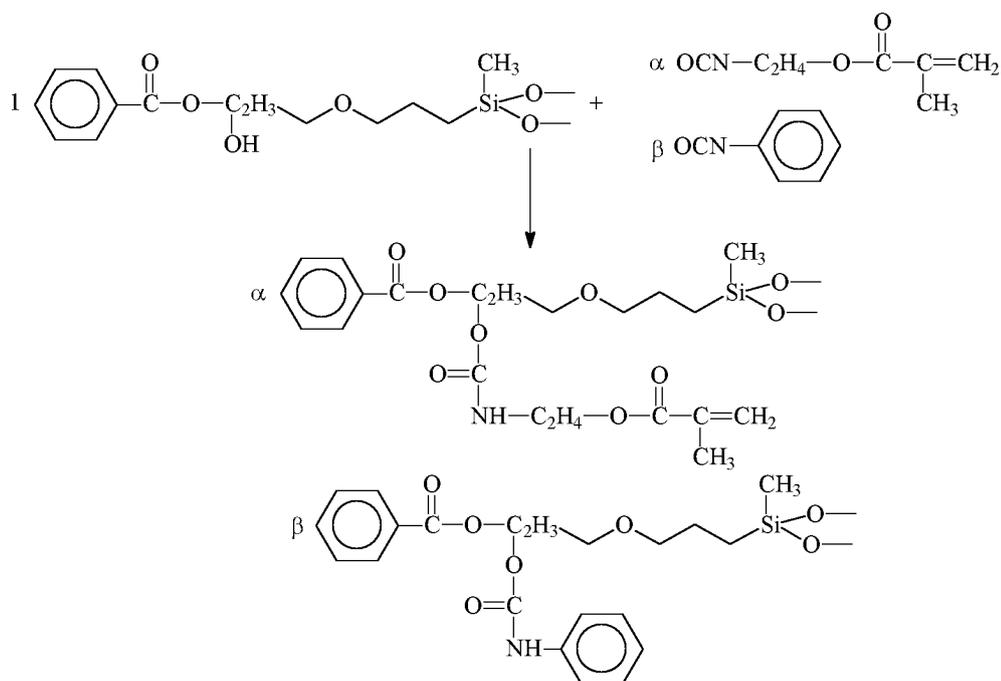


[0063] In denen R³ OH ist, mit einer Verbindung der Formel (4)



umgesetzt wird, worin Ar, W, a und b wie oben für Formel (1) definiert sind und V OH, NCO, eine gegebenenfalls alkylsubstituierte Epoxidgruppe oder COA' ist und A' Hydroxy, ein Halogenid oder -OC(O)R⁵ mit R⁵ gleich unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoff, z. B. Alkyl oder Alkylen bedeutet. Wenn a = 1 ist, kann V auch eine cyclische Anhydridgruppe sein, die über zwei Kohlenstoffatome an W gebunden ist. Wenn a = 0 ist und b = 2 ist, kann V ein Anhydrid sein, dessen Kohlenstoffatome jeweils an einen Rest Ar gebunden sind. Diese Reaktion wird als Reaktion 4 bezeichnet.

[0064] Wie oben für die Reaktionen 1 und 2 dargestellt, ist es auch möglich, die Reaktionen 3 und 4 mit jeweils einem Unterschuss an Verbindung der Formel (3) bzw. (4) ablaufen zu lassen, und zwar sequentiell oder gleichzeitig. Dabei konkurrieren die Verbindungen der Formeln (3) und (4) um die freien Hydroxygruppen der Systeme. Dies soll nachstehend anhand der Umsetzung eines Silans oder Kieselsäure(hetero)polykondensats mit einem Rest R¹, in dem R³ OH ist, mit einer Verbindung der Formel (3), worin V die Isocyanatgruppe OCN- bedeutet und der Rest {B} Methacrylsäureethylester ist, dessen Alkoholkomponente mit dem Isocyanatrest substituiert ist, in Kombination mit einer Verbindung der Formel (4) gezeigt werden, worin V ebenfalls die Isocyanatgruppe bedeutet, a = 0 ist und Ar Phenyl bedeutet:



[0065] Verbindungen (1) sollten nie im Überschuss eingesetzt werden, wenn Q ein schwefel-, stickstoff- oder phosphorhaltiger Rest ist. Wenn in anderen Reaktionen 1 und/oder in Reaktionen 2 Überschüsse an Verbindungen (1) und/oder (2) eingesetzt werden, werden die bei der Ringöffnung des cyclischen Ethers entstehenden vicinalen Hydroxygruppen weiter umgesetzt. Man erhält Strukturen mit weiteren Resten $(Ar)_b(W)_a-A$ bzw. $\{B\}-A''$ an der Stelle einer der vicinalen Hydroxygruppen (es entsteht dabei ein Gemisch). In der Regel ist die Umsetzung mit einer zweiten Verbindung (1) und/oder (2) an benachbarten OH-Gruppe dann aus sterischen Gründen erschwert.

[0066] In einer weiteren Variante der Erfindung werden als Ausgangsmaterial Silane oder Kieselsäure(hetero)polykondensate eingesetzt, die zwei oder noch mehr reaktive cyclische Ethergruppen an einem über Kohlenstoff am Silicium gebundenen Rest tragen. Werden diese mit einer molaren Menge an Verbindung (1) umgesetzt, die nur eine dieser cyclischen Ethergruppen in die Gruppe (II) mit $R^3 = OH$ umwandelt, steht im Durchschnitt eine weitere (oder sogar noch mehr) cyclische Ethergruppe zur Anbindung einer Verbindung (2) zur Verfügung. In dieser Variante entstehen Silane oder Kieselsäure(hetero)polykondensate, in denen ein Rest R^1 neben der Gruppe (II) mit einer Gruppe der Formel (V)



substituiert ist, worin $\{B\}$ und Y wie voranstehend definiert sind und A'' ausgewählt ist unter $-C(O)O-$ und $-O-$. Da die Verbindung (1) nicht stöchiometrisch genau jeweils an nur einer cyclischen Ethergruppe pro Rest R^1 angreift, entstehen (statistisch verteilte) Gemische.

[0067] Die erfindungsgemäßen Kieselsäure(hetero)polykondensate können entweder ausschließlich aus den oben beschriebenen Silanen aufgebaut sein; an ihrem Aufbau können aber auch andere, bekannte Silane beteiligt sein, die z. B. nichtaromatische $C=C$ -Doppelbindungen enthalten. Beispiele für derartige Silane lassen sich den folgenden Druckschriften entnehmen: DE 40 11 044 A1, EP 450 624, DE 44 16857 C1, DE 196 27198, DE 199 10 895 A1, DE 103 49 766 A1, DE 101 32 654 A1, DE 10 2005 018 059 A1, DE 10 2011 054 440 A1, DE 10 2011 053 865 A1 und DE 10 2012 109 685 A1. Neben Silanen mit einem geradkettigen oder verzweigten organischen Rest, der eine oder zwei $C=C$ -Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen trägt und über eine Gruppierung A mit $A = 0, S, PR'', POR''$ oder $NHC(O)O$ an den über Kohlenstoff an das Silicium gebundenen Rest verknüpft ist wie in DE 40 11 044 A1 offenbart oder worin die genannte Verknüpfung über eine Säureamid-Gruppe erfolgt wie in DE 199 10 895 A1 offenbart, können das beispielsweise Silane sein, die ähnlich aufgebaut sind wie die vorgenannten, jedoch zusätzlich eine Hydroxy- oder $COOH$ -Gruppe wie in DE 44 16 857 C1 offenbart oder eine Phosphor enthaltende Gruppe, beispielsweise eine Phosphonsäure aufweisen wie aus DE 101 32 654 A1 bekannt. Andere Beispiele sind in DE 103 49 766 genannt; diese Silane weisen mindestens zwei gleiche oder unterschiedliche $C=C$ -doppelbindungshaltige Reste auf, die in unterschiedlichen Abständen zum Siliciumatom am über Kohlenstoff gebundenen Kohlenwasserstoffrest angebonden sind, wobei mindestens eine der $C=C$ -doppelbindungshaltigen Reste über eine Kopplungsgruppe $-NH-C(O)O-$, $-NH-$

C(O)- oder -CO(O)- mit dem Kohlenwasserstoffrest verknüpft ist. Und schließlich sei auf Silane verwiesen, die mindestens eine Norbornenyl- oder verwandte Gruppierung enthalten, wie in DE 106 27 198 A1 erläutert.

[0068] Ein besonderer Vorzug der vorliegenden Erfindung liegt also darin, dass sich bei geeigneter Wahl eines Ausgangsmaterials, das ja aus dem Stand der Technik zur Verfügung steht, mit nur einer Umsetzung beliebige Abstufungen erzielen lassen, denn mit der Wahl des Ausgangsmaterials lässt sich bereits der Anteil an Gruppen R^1 pro Siliciumatom vorgeben. Mit der Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses von Verbindung (II) zu Rest R^3 sowie der Menge an Gruppen Ar pro Verbindung (II) lässt sich dann die Relation von Siliciumatomen zur Anzahl der Gruppen Ar, die Relation von Siliciumatomen zur Anzahl der verbliebenen Reste R^1 sowie die Relation der Anzahl der Gruppen Ar zur Anzahl der verbliebenen Reste R^1 völlig frei festlegen. Dabei hat die Umsetzung auf der Ebene der Kieselsäurepolykondensate den Vorteil, dass man ausgehend von einem einzigen Kondensat und mit nur jeweils einem Schritt pro hergestelltem Kondensat zu einer fein abgestuften Produktpalette gelangen kann.

[0069] Wie bereits weiter oben kurz erwähnt, kommt es bei der Umsetzung von (III) mit einem Unterschuss an (1) zu Struktur (1) unter Vermeidung hydrolytischer Bedingungen zur Entstehung eines Gemischs, das verbliebene, noch geschlossene cyclische Epoxidgruppen aufweist. Diese Epoxidgruppen können im Rahmen einer Epoxidpolymerisation zum alleinigen Aufbau einer organischen Polymerstruktur genutzt werden. Dies gilt auch für den Fall, dass (III) sowohl mit einer Verbindung der Formel (1) als auch mit einer Verbindung der Formel (2) umgesetzt wird, sofern die molare Summe beider Verbindungen immer noch einen Unterschuss relativ zu (III) ergibt. Im letzteren Fall besitzen die Strukturen (I) sowohl reaktive cyclische Epoxidgruppen als auch organisch polymerisierbare C=C-Doppelbindungen. Mit diesen Strukturen lassen sich zwei unterschiedliche, durch gleiche Initiierung (z. B. beide photoinitiert) bzw. unterschiedliche Initiierung (z. B. einmal photo- und einmal thermisch initiiert und damit ein Aufbau der beiden Netzwerke in unterschiedlicher Reihenfolge), erhaltene Netzwerkstrukturen in variablen Anteilen erzeugen.

[0070] Die Ringstrukturen wie die Epoxidgruppen können unter üblichen, allgemein bekannten Bedingungen kationisch ringöffnend polymerisiert werden (thermisch bzw. photoinitiert nach Zugabe geeigneter Initiatoren wie Lewis- bzw. Brønsted-Säuren (wie BF_3 , $BF_3 \cdot THF$, $BF_3 \cdot Et_2O$, $AlCl_3$, HPF_6 , HBF_4) bzw. Verbindungen die solche Säuren freisetzen). Bei der Homopolymerisation entstehen so Polyetherstrukturen. Beispielhafte Photoinitiatoren sind Rhodorsil®2074 (ein Diaryljodoniumborat) bzw. Degacure®KI85 (Bis[4-(diphenylsulfonio)phenyl]sulfid-bis-hexafluorophosphat). Weiterhin können die Ringstrukturen durch di-, tri- bzw. tetrafunktionelle Verbindungen wie z. B. Di-, Tri- bzw. Tetraamine, Di-, Tri- bzw. Tetrathiole, Di-, Tri- bzw. Tetraanhydride, Di-, Tri- bzw. Tetracarbonsäuren vernetzt und somit ausgehärtet werden. Die entsprechenden Synthesen entsprechen den voranstehend im Zusammenhang mit den Additionsreaktionen an die Epoxidgruppen der erfindungsgemäßen Systeme erläuterten Reaktionen. Da die multifunktionellen Verbindungen an mehreren Ringstrukturen angreifen können, entstehen rein organische Brücken zwischen den entsprechenden Gruppen.

[0071] Bei den nichtaromatischen C=C-Doppelbindungen des Restes {B} handelt es sich um Gruppierungen, die unter dem Einfluss von Wärme, Licht, ionisierender Strahlung oder redoxinduziert (z. B. mit einem Initiator (Peroxid oder dgl.) und einem Aktivator (Amin oder dgl.)) einer organischen Vernetzung unterworfen werden und dabei in Polymere übergehen (engl.: addition polymerization oder chain-growth polymerization) können. Unter dem Attribut "polymerisierbar" bzw. dem entsprechenden Substantiv "Polymerisation" ist daher vorliegend eine entsprechende Polyreaktion zu verstehen, bei der weder Abspaltungen von molekularen Bestandteilen auftreten, noch Wanderungen oder Umlagerungen. Beispiele für {B} sind einer Michaeladdition zugängliche Doppelbindungen wie Styryle oder (Meth)Acrylsäure-Derivate; es kann sich aber auch um Vinyl- oder Allylgruppen handeln. Alle Silane und Kieselsäure(hetero)polykondensate der vorliegenden Erfindung, die Gruppen {B} tragen, können auf diese Weise vernetzt werden, wobei eine Vernetzung von Silanen vorzugsweise erst nach deren Polykondensation erfolgt. Eine solche Polymerisationsreaktion macht eine z. B. lichtinduzierte nachträgliche Vernetzung des Kieselsäurepolykondensats möglich, mit der beispielsweise im Rahmen einer Dentalapplikation (z. B. bei Einsatz eines Zahn-Restaurationsmaterials) das eingesetzte Kieselsäure(hetero)polykondensat bzw. ein Komposit aus diesem Kondensat als Matrix und darin eingebetteten Füllpartikeln nach Abschluss der Formgebung im Mund des Patienten gehärtet werden kann. Es gibt jedoch auch noch andere Wege, um eine nachträgliche organische Vernetzung des erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensats zu ermöglichen, was nachstehend dargestellt wird.

[0072] Diese spezielle Form der Nachhärtung nutzt nicht (oder nicht nur) die Polymerisationsreaktion (Polyaddition) der C=C-Doppelbindungen als solcher wie oben erläutert. Möglich ist nämlich auch eine Umsetzung der diese Doppelbindungen enthaltenden Silane bzw. Kieselsäurepolykondensate mit Di- oder höheren Aminen oder Di- oder höheren Thiolen über eine Michael-Addition (Thiol-En-Umsetzung bzw. die analoge Umset-

zung mit Aminen). Möglich ist dies mit Di-, Tri-, Tetra- oder sogar noch höher funktionalisierten Aminen oder Mercaptanen, wobei die Reaktion mit Aminen (nur) dann gelingt, wenn die C=C-Doppelbindungen in aktivierter Form vorliegen, beispielsweise als Acryl- oder Methacrylgruppen (darunter (Meth)acrylatgruppen). Hier kann an die Stelle der Vernetzung durch lichtinduzierte organische Polyaddition ("chain growth polymerization") wie oben erwähnt die Vernetzung durch die genannten, mehrfach funktionellen Mercaptane bzw. Amine treten.

[0073] Beispiele für polyfunktionelle, zur Verbrückung sowohl über die Ringöffnung von reaktiven cyclischen Ethern als auch über die Umsetzung mit C=C-Doppelbindungen einsetzbare Verbindungen sind die folgenden: Beispiele für multifunktionellen Thiole: Trimethylolpropantri-(3-mercaptopropionat) (TMPMP); Trimethylolpropan-trimercaptoacetat) (TMPMA); Pentaerytritoltetra(3-mercaptopropionat) (PETMP); Pentaerytritoltetramer-captoacetat) (PETMA); Glykoldimercaptoacetat; Glykoldi(3-mercaptopropionat); Ethoxyliertes Trimethylolpropantri(3-mercaptopropionat); Biphenyl-4-4'-dithiol; p-Terphenyl-4,4''-dithiol; 4,4'-Thiobisbezenthiole; 4,4'-Dimer-captostilben; Benzen-1,3-dithiol; Benzen-1,2-dithiol; Benzen-1,4-dithiol; 1,2-Benzendimethanthiol; 1,3-Benzen-dimethanthiol; 1,4-Benzendimethanthiol; 2,2'-(Ethyldioxy)diethanthiol; 1,6-Hexandithiol; 1,8-Octandithiol; 1,9-Nonandithiol. Gleiches gelingt, wenn statt der oben beschriebenen Thiole Amine verwendet werden, sofern, wie erwähnt, die C=C-Doppelbindungen in aktivierter Form vorliegen.

[0074] Beispiele für multifunktionelle Amine: Diaminoaceton, Diaminoacridin, Diaminoadamantan, Diaminoanthrachinon, Benzidin, Diaminobenzoesäure, Phenylendiamin, Diaminobenzophenon, Diaminobutan, Diaminocyclohexan, Diaminodecan, Diaminodicyclohexylmethan, Diaminomethoxybiphenyl, Diaminodimethylhexan, Diaminodiphenylmethan, Diaminododecan, Diaminoheptan, Diaminomesitylen, Diaminomethylpentan, Diaminomethylpropan, Naphtylendiamin, Diaminoneopentan, Diaminooctan, Diaminopentan, Diaminophenanthren, Diaminopropan, Diaminopropanol, Diaminopurin, Diaminopyrimidin. In der Regel wird die Thiol-Addition in Gegenwart eines Initiators durchgeführt, wie aus dem Stand der Technik bekannt, während die Amin-Addition auch ohne Initiator möglich ist.

[0075] Die genannte Nachhärtung (Polyaddition) kann an die Stelle der Polymerisationsreaktion der C=C-Doppelbindungen (der "chain growth polymerization") treten; es bildet sich dabei ein etwas lockereres organisches Netzwerk, weil S-(Kohlenwasserstoff)-S-Brücken bzw. N-(Kohlenwasserstoff)-N-Brücken ausgebildet werden. Sie kann aber auch zusätzlich erfolgen, indem die Menge an Di- bzw. Polythiolen oder Di- bzw. Polyaminen so gewählt wird, dass C=C-Doppelbindungen im Harz verbleiben, die anschließend auf üblichem Wege nachgehärtet werden können.

[0076] Eine weitere Vernetzungsmöglichkeit ist über eine Variante der Reaktionen 1 und 2 gegeben, sofern das/die Produkte der ersten Umsetzung immer noch reaktive cyclische Ethergruppen aufweisen: Werden neben den Verbindungen (1) und/oder (2) zusätzlich Verbindungen (1')



und/oder (2')



eingesetzt, in denen $c = 2$ oder größer ist, entstehen über die Reaktion von (1') und/oder (2') mit den cyclischen Ethergruppen Verbrückungen zwischen zwei Resten Y. Mit dieser Vernetzung können Eigenschaften wie die Länge der Molekülketten zwischen den Vernetzungsstellen sowie die verbleibenden Anteile an freien reaktiven Gruppen eingestellt werden. Beispielsweise kann ein variabler Anteil an Di-, Tri- und/oder Tetra-Isocyanaten als Verbindung (1') eingesetzt werden, wobei die Isocyanatgruppen mit jeweils freien OH-Gruppen reagieren können. Durch den Einsatz bis-, tris- oder noch höher funktioneller Verbindungen als Reaktionspartner mit der Formel (1') oder (2') werden Verknüpfungen über Brücken mit wahlweise einstellbarer Länge erzeugt (die Längeneinstellung erfolgt durch den Abstand der reaktiven Gruppen Q im Molekül). Als Beispiel hierfür diene die Umsetzung mit Isocyanaten: Hier können z. B. Dicyclohexylmethandiisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Hexamethylen-1,8-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4-diisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat (ein weiterer Vorteil der Umsetzung mit den letztgenannten Verbindungen liegt aufgrund des Vorhandenseins aromatischer Gruppe in der nochmaligen Erhöhung der Brechzahl), 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyldiisocyanat, oder Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat eingesetzt werden. Sofern es sich bei den Resten R^2 um eine Hydroxygruppe handelt, kann eine derartige Vernetzung z. B. auch mit einer di-, tri-, tetra oder polyfunktionellen, ggf. aktivierten (z. B. in Form eines Anhydrids vorliegenden) Carbonsäure anstelle des Di-, Tri-, Tetra oder noch höheren Polyisocyanats erfolgen, während dann, wenn es sich bei diesem Rest um einen freien Carbonsäu-

rerest, oder dessen Salz oder Ester handelt, aufweist, die Vernetzung statt dessen auch mit einem di-, tri-, tetra oder polyfunktionellen Alkohol oder Epoxid erfolgen kann.

[0077] Die erfindungsgemäßen Harze werden für dentale Zwecke im Allgemeinen in mit Partikeln gefüllter Form eingesetzt. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise diejenigen, die in der DE 196 43781, DE 19832965, DE 10018405, DE 1041038, DE10 2005 018 351, DE 10 2005 061 965.7 und insbesondere in der DE 10 2011 054 444.5 beschrieben sind. Bei diesen Füllstoffen handelt es sich um Beispiele für prinzipiell mögliche Füllstoffe zur Kompositherstellung. Bevorzugt ist allerdings, dass klassische, kommerziell erhältliche Dentalglasfüller z. B. der Fa. Schott, zumindest einen wesentlich Anteil des Füllstoffs (vorzugsweise über 50 Gew.-%, stärker bevorzugt über 75 Gew.-%) bilden. In diesen Ausführungsformen kann der Rest z. B. aus Füllstoffen, wie sie in den oben genannten Druckschriften genannt sind, bestehen. Durch Rückgriff auf die bevorzugten Dentalglasfüller, ggf. in Kombination mit weiteren Füllstoffen wie voranstehend dargestellt, ist es möglich, die Brechzahl der erfindungsgemäßen Harzsysteme und diejenige des Füllstoffs/Dentalglases soweit aneinander anzupassen, dass sie fast (oder, vorzugsweise, sogar vollständig) identisch sind. Es lassen sich Brechzahldifferenzen von Δ_{nD} im Bereich von $\pm 0,001$, häufig von $\pm 0,0005$ erreichen. Auf diesem Wege erhält man die gewünschte, auch notwendige Transluzenz der erfindungsgemäßen Komposite, die sich damit als höchästhetische dentale Werkstoffe einsetzen lassen.

[0078] Sofern die voranstehenden Umsetzungen an Silanverbindungen erfolgen, können diese, wie bereits erwähnt, anschließend einer hydrolytischen Kondensation unterworfen werden. Eine derartige Kondensationsreaktion kann entweder an einer einzigen erfindungsgemäßen Silanverbindung oder an einer Mischung aus mehreren Silanverbindungen erfolgen, die durch eine oder mehrere der voranstehend beschriebenen Reaktionen entstanden sind. In allen Fällen können je nach Bedarf weitere, bekannte Silane oder Alkoxy metallverbindungen wie Alkoxide des Aluminiums, Titans, Bors oder Zirkoniums oder von weiteren Übergangsmetallen einkondensiert werden. Durch den Zusatz von Silanen mit vier hydrolysierbaren Gruppen wie Tetraalkoxysilanen und/oder Alkoxy metallverbindungen kann beispielsweise das anorganische Netzwerk gefestigt und die Anzahl der organischen Substituenten "verdünnt" werden, während man durch den Zusatz von Silanen mit zwei oder drei derartigen hydrolysierbaren Gruppen und einem oder zwei über Kohlenstoff an Silicium gebundenen Substituenten verschiedenartige Modifikationen vornehmen kann. So modifiziert eine höhere Anzahl von silangebundenen Alkylgruppen die mechanischen Eigenschaften des letztendlich ausgehärteten Kieselsäurepolykondensats, während silangebundene Kohlenwasserstoffgruppen mit reaktiven Substituenten die Möglichkeit zusätzlicher Reaktionen ermöglichen. Silangebundene Kohlenwasserstoffgruppen, die organisch polymerisierbare C=C-Doppelbindungen enthalten, können zugesetzt werden, um die organische Vernetzungsmöglichkeit für den Fall zu gewährleisten, dass unter spezifischen Umständen die Umsetzungen des Silans bzw. der Struktur (I) mit Verbindungen der Formel (II) und/oder (III) hierfür entweder nicht ausreichen oder aus anderen Gründen nicht durchgeführt werden sollen.

[0079] Mit den in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen neuartigen funktionalisierten Harz-/Matrix-Systemen stehen Materialien zur Verfügung, die einerseits aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften (feinjustierbare Brechzahl bei anpassbarem E-Modul, ggf. matrixinterne Stabilisierung durch Thiobrücken) direkt verwendet werden können und sich daher z. B. aufgrund der durch die Einführung der Arylgruppen erzielten Brechzahlsteigerung für besondere optische Anwendungen eignen können, andererseits aber gerade aufgrund der feinen Justierbarkeit der Brechzahl mit Füllstoffen andererseits zu beispielsweise im dentalen Bereich anwendbaren Kompositen verarbeiten lassen, bei denen je nach Bedarf die Brechzahlen des Harzes und des Füllstoffes annähernd oder ganz identisch gewählt werden können, so dass eine hohe Transluzenz erreicht wird. Die Harze zeichnen sich durch die Möglichkeit aus, plastisch verarbeitbare Komposite mit sehr hohen Füllstoffgehalten (bis über 85 Masse-%, in Einzelfällen sogar bis über 89 Masse-%, und damit über 80 Vol.-%) zu erzeugen. In gehärteter Form zeigen sie einen an die jeweilige Anwendung anpassbaren E-Modul bei hoher Festigkeit, eine hohe Abrasionsresistenz, eine sehr geringe Schrumpfung, eine ausgezeichnete Ästhetik (anpassbare Transluzenz bis zu vollständiger Transluzenz), Monomerfreiheit und damit eine hohe Biokompatibilität. Außerdem konnten die Erfinder den überraschenden Effekt beobachten, dass in solchen Fällen, in denen mit einer Thiolverbindung als Verbindung der Formel (1) gearbeitet wird, eine matrixinterne Stabilisierung durch die Thiobrücke eintritt, z. B. gegenüber der bei höheren Temperaturen oftmals bei klassischen Polymeren beobachteten, oxidativen Zersetzung durch Radikalreaktionen.

[0080] Der Einsatz der erfindungsgemäßen Materialien ist vielgestaltig; er erstreckt sich zum Beispiel für die verschiedensten Zwecke auf die Verwendung in Form von Bulkmaterialien, Kompositen, Zementen, Klebstoffen, Vergussmassen, Beschichtungsmaterialien, Haftvermittlern, zur Herstellung bzw. Primung von Füllstoffen und Fasern, und zur Verarbeitung im (Reaktions)Extruder. Insbesondere ist ein Einsatz für (zahn-)medizinische und für (mikro)optische und (mikro)elektronische Anwendungen von Bedeutung.

[0081] Besonders bevorzugt ist der Einsatz im

- Dentalbereich, z. B. als Restaurations-/Zahnersatz (Kronen, Brücken, Inlays, Onlays, Veneers, künstliche Zähne, Implantataufbauten, Abutments,) oder Prophylaxematerial, Adhäsiv, Ionomerzement, in der Prothetik, als Implantatmaterial,
- Bereich der Mehrphotonenpolymerisation (sofern das fertige Material organisch polymerisierbare C=C-Doppelbindungen aufweist): Das flüssige Harz kann in einem Bad mit fokussierten Laserstrahlen behandelt werden, derart, dass nur im Fokus der Laserstrahlung eine Verfestigung durch die Polymerisation der C=C-Gruppen in den Resten R¹ auftritt, wodurch sich innerhalb des Bades ein Festkörper mit beliebigen Formen und genauen Abmessungen erzeugen lässt. Dieser Einsatz ist dem Bereich der Optik zuzuordnen.

[0082] Die vorliegende Erfindung besitzt weiterhin die folgenden Vorteile:

- Es handelt sich bei den beschriebenen Additionsreaktionen in der Regel um sehr schnelle und einfache Umsetzungen unter milden Bedingungen (z. T. ohne Katalysator bzw. mit sehr geringer Katalysator-Konzentrationen) ohne zusätzliche Aufarbeitungs-/Reinigungsschritte, die zu den höher brechenden Strukturen (infolge des Vorhandenseins von Arylresten), den Strukturen mit erhöhtem Vernetzungspotenzial bei erhöhter Brechzahl (infolge des Vorhandenseins von Arylresten sowie organisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen) bzw. den vernetzten Strukturen mit ggf. weiter erhöhter Brechzahl (Einführung weiterer Arylreste über die Gruppe R³ zu D-(W)-(Ar)_b) führen.
- Die Erfindung ermöglicht ausgehend von bereits existierenden Silanen und Harzsystemen durch deren nahezu stufenlose Modifikationsmöglichkeiten wie voranstehend dargestellt, insbesondere infolge der feinen Justierbarkeit von Brechzahl und E-Modul wie oben erwähnt eine Brechzahlanpassung an z. B. beliebige kommerziell erhältliche Füllstoffe, weshalb die Notwendigkeit, zur Erzeugung einer gewünschten, meist extrem hohen Transluzenz auf besonders angepasste und damit teure Füllstoffe zurückgreifen zu müssen, wegfällt. Damit ist einerseits im Dentalbereich die geforderte Ästhetik von dentalen direkten/indirekten Restaurations-/Zahnersatzmaterialien realisierbar, während andererseits das Erzielen einer vollständigen Transparenz optische Anwendungen ermöglicht. Darüber hinaus lassen sich, wie oben erwähnt, die mechanischen Eigenschaften, z. B. der E-Modul unabhängig von den optischen Eigenschaften auf die jeweils erforderlichen Werte einstellen.
- Für die Anwendung von Materialien im Dentalbereich ist es wichtig, dass diese keine allergischen Reaktionen auslösen können. Es ist bekannt, dass einige (meth)acrylat-basierte Monomere aus toxikologischer Sicht problematisch sind, weshalb für die genannten Anwendungen in der Regel auf diese verzichtet werden muss. Sofern jedoch die Materialien der vorliegenden Erfindung (Meth)Acrylgruppen aufweisen, beispielsweise in Form der Reste R¹ oder als Bestandteil von Resten R¹, besteht keinerlei Gefährdung, da sie im Harz in jedem Fall mit der anorganischen Polymerstruktur (basierend auf der anorganischen Vernetzung über Si-O-Si-Brücken) verbunden sind und somit weder im nicht ausgehärteten Zustand (in dem die Harze möglicherweise dental appliziert werden) noch nach der Härtung (z. B. durch lichtinduzierte Vernetzung der C=C-Doppelbindungen im Mund des Patienten) in monomerer Form vorhanden sein und aus dem Dentalkörper austreten können. Im Übrigen sei darauf hingewiesen, dass diese Überlegungen keineswegs ausschließen, dass den erfindungsgemäßen Silanen, Kieselsäure(hetero)polykondensaten und Kompositen bei Bedarf organische Monomere zugesetzt werden können.
- Von besonderer Bedeutung ist die sehr einfache, nahezu stufenlose Modifikationsmöglichkeit und damit feine Justierbarkeit der erfindungsgemäßen Kieselsäure(hetero)polykondensate bzw. den daraus erzeugbaren Kompositen, wobei die Erfindung von bereits im Stand der Technik vorhandenen Harzsystemen (ggf. statt dessen Silanen) ausgeht und dem Fachmann eine Auswahl geeigneter Materialien aus dieser Gruppe an die Hand gibt. Die erste bzw. einzige Umsetzung erfolgt mit einem meist chemisch einfach aufgebauten und daher in der Regel kostengünstigen Reaktionspartner; die Reaktionsbedingungen können milde gewählt werden, und zusätzliche Aufarbeitungs- oder Reinigungsschritte sind nur in Ausnahmefällen erforderlich.

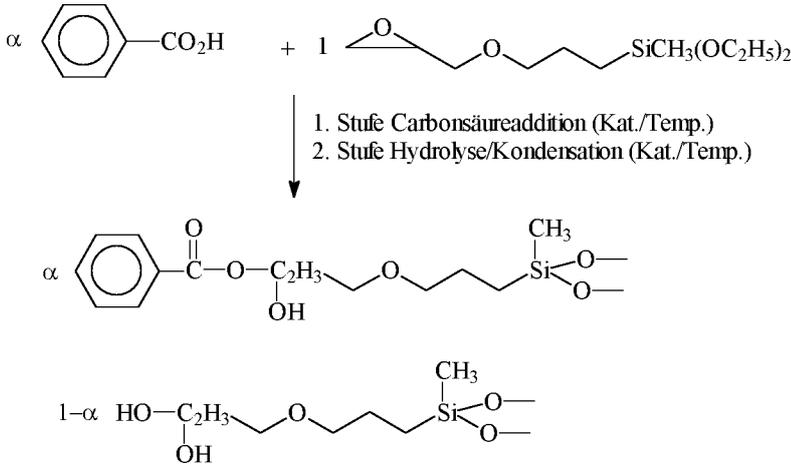
[0083] Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Vergleichsharzsystem 1 (Synthese gemäß DE 44 16 857 C1)

[0084] Zur Vorlage von 125,0 g (0,503 mol) 3-Glycidyloxypropylmethyldiethoxysilan werden unter trockener Atmosphäre Triphenylphosphin als Katalysator, BHT (3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxytoluol) – als Stabilisator und anschließend 47,35 g (0,550 mol) Methacrylsäure zugetropft und bei 80°C gerührt (ca. 24 h). Die Umsetzung kann über die Abnahme der Carbonsäurekonzentration mittels Säuretitration sowie dem Epoxidumsatz mittels Epoxidtitration/NMR verfolgt werden. Die für die Epoxidgruppe vom Epoxysilan. Nach Zugabe von Essigester (1000 ml/mol Silan) und H₂O zur Hydrolyse mit HCl als Kat. wird bei 30°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt nach mehrtägigem Rühren durch Ausschütteln mit wässriger NaOH und Wasser und Filtration über hydrophobierten

Filter. Es wird zunächst abrotiert und anschließend mit Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von 3–5 Pa·s bei 25°C sowie einer Brechzahl $n_D \approx 1,477$.

Beispiel 1 Grundharzsynthese 1 (Herstellung eines Kieselsäurepolysiloxans mit $R^3 = OH$)



(im Kieselsäurepolykondensat sind die beiden gezeigten Produkt-Strukturen in das Siloxan-Netzwerk eingebunden)

Beispiel 1a (Eduktanteile: $\alpha = 1$):

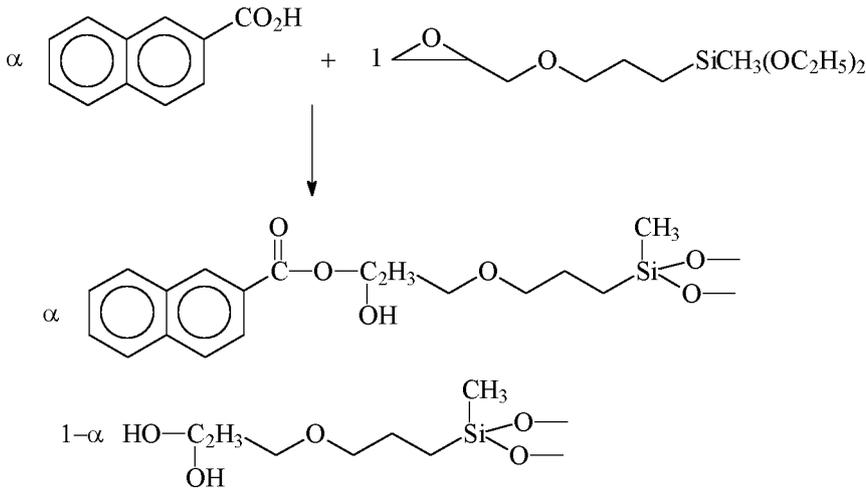
[0085] Zur Vorlage von 49,7 g (0,20 mol) 3-Glycidyoxypropylmethyldiethoxysilan werden 0,26 g Triphenylphosphin als Katalysator und anschließend 24,5 g (0,20 mol) Benzoesäure zugegeben und bei 85°C gerührt (ca. 24 h). Die Umsetzung kann über die Abnahme der Carbonsäurekonzentration mittels Säuretitation sowie dem Epoxidumsatz mittels Epoxidtitration/NMR verfolgt werden. Nach Zugabe von Essigester (1000 ml/mol Silan) und H_2O zur Hydrolyse mit HCl als Kat. wird bei 30°C gerührt. Der Verlauf der Hydrolyse wird durch Wassertitration verfolgt. Die Aufarbeitung erfolgt nach mehrtägigem Rühren durch Ausschütteln mit wäßriger NaOH und Wasser und Filtration über hydrophobierte Filter. Es wird zunächst abrotiert und anschließend mit Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein flüssiges Harz ohne Einsatz von Reaktivverdünneren (Monomeren) mit einer Viskosität von ca. 57–73 Pa·s bei 25°C sowie einer Brechzahl $n_D \approx 1,521$.

Weitere Aspekte:

- Brechzahl fein einstellbar über den Benzoesäureanteil (gegenüber dem Vergleichsharzsystem-1 und Beispiel 3 steigt die Brechzahl von $> 1,477$ bis $\approx 1,521$)

Beispiel 1b (Eduktanteile: $\alpha = 0,6$):

[0086] Zur Vorlage von 50,18 g (0,202 mol) 3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan werden 0,52 g Triphenylphosphin als Katalysator und anschließend 14,67 g (0,12 mol) Benzoesäure zugegeben und bei 85°C gerührt (ca. 4 h). Die Umsetzung kann über die Abnahme der Carbonsäurekonzentration mittels Säuretitation sowie dem Epoxidumsatz mittels Epoxidtitration/NMR verfolgt werden. Das resultierende flüssige Produkt kann direkt zur weiteren Umsetzung (Hydrolyse/Kondensation und weitere Additionen) eingesetzt werden.

Beispiel 2 Grundharzsynthese 2 (Herstellung eines Kieselsäurepolysiloxans mit $R^3 = OH$)

Beispiel 2a

[0087] Das Verfahren des Beispiels 1a wurde wiederholt, wobei jedoch anstelle von Benzoesäure die entsprechende molare Menge an Naphthoesäure eingesetzt wurde.

Beispiel 2b

[0088] Das Verfahren des Beispiels 1b wurde wiederholt, wobei jedoch anstelle von Benzoesäure die entsprechende molare Menge an Naphthoesäure eingesetzt wurde.

Beispiel 3 gleichzeitige Umsetzung mit Verbindung (1) und (2)

[0089] Umsetzung eines Epoxidsilans mit Naphthoesäure und Methacrylsäure (das Produkt entspricht dem in Anspruch 12 beanspruchten Kieselsäurepolykondensat; auf der Ebene der Silane entsteht eine Mischung wie in Anspruch 5 beansprucht).

(Eduktanteile: $\alpha = 0,5$ (Naphthoesäure); $\beta = 0,55$ (Methacrylsäure)):

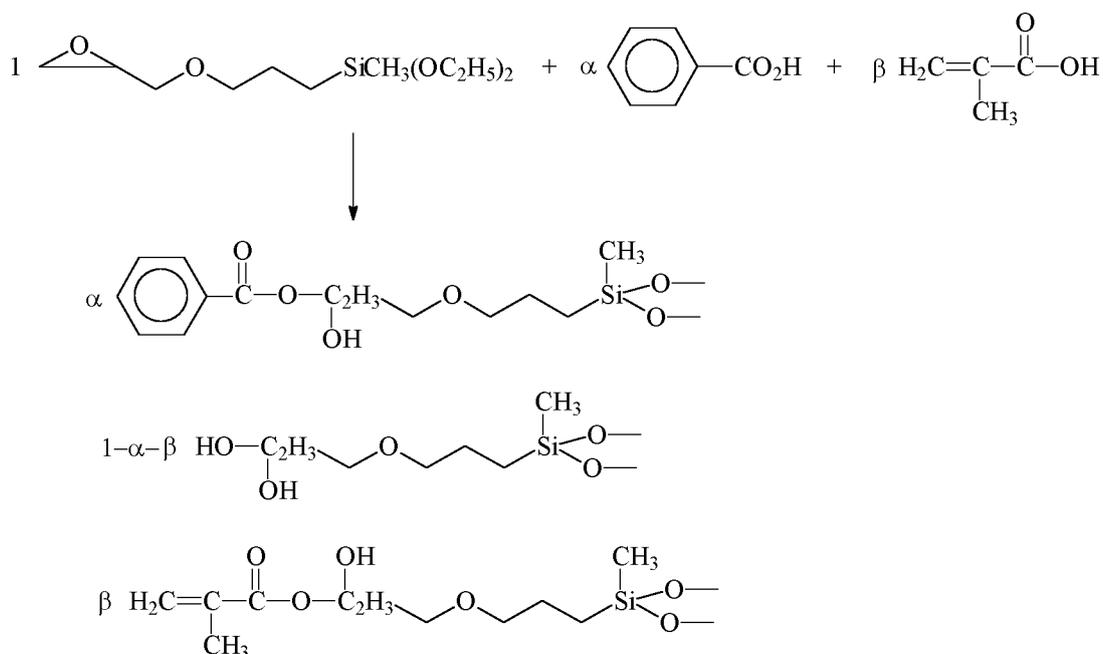
Zur Vorlage von 74,7 g (0,30 mol) 3-Glycidyoxypropylmethyldiethoxysilan werden 0,39 g Triphenyl-phosphin als Katalysator, 17,2 g (0,10 mol) Naphthoesäure und anschließend 9,47 g (0,10 mol) Methacrylsäure und bei 85°C gerührt (ca. 2 Tg). Die Umsetzung kann entsprechend Beispiel 1 verfolgt werden. Nach Zugabe von Essigester (1000 ml/mol Silan) und H_2O zur Hydrolyse mit HCl als Kat. wird bei 30°C gerührt. Der Verlauf der Hydrolyse wird durch Wassertitration verfolgt. Die Aufarbeitung erfolgt nach mehrtägigem Rühren durch Ausschütteln mit wäßriger NaOH und Wasser und Filtration über hydrophobisierte Filter. Es wird zunächst abrotiert und dann mit Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein flüssiges Harz ohne Einsatz von Reaktivverdünnern (Monomeren) mit einer Viskosität von ca. 190 Pa·s bei 25°C sowie einer Brechzahl $n_D \approx 1,535$.

Weitere Aspekte:

- Brechzahl fein einstellbar über den Naphthoesäureanteil (gegenüber dem Vergleichsharzsystem-1 steigt die Brechzahl von $> 1,477$ auf $> 1,535$)

Beispiel 4 Grundharzsynthese 3

[0090] Gleichzeitige Umsetzung mit Verbindung (1) und Verbindung (2) im Unterschuss Methacrylsäure (das Produkt entspricht dem in Anspruch 11 beanspruchten Kieselsäurepolykondensat; auf der Ebene der Silane entsteht eine Mischung wie in Anspruch 6 beansprucht)



(Eduktanteile: $\alpha = 0,6$; $\beta = 0,42$):

Zur Vorlage von 50,2 g (0,202 mol) 3-Glycidyloxypropylmethyl-diethoxysilan werden 0,42 g Triphenyl-phosphin als Kat., 0,04 g BHT (2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol), 14,7 g (0,12 mol) Benzoesäure und anschließend 7,23 g (0,084 mol) Methacrylsäure zugegeben und bei 85°C gerührt (ca. 24 h). Die Umsetzung kann entsprechend Beispiel 1 verfolgt werden. Nach Zugabe von Essigester (1000 ml/mol Silan) und H₂O zur Hydrolyse mit HCl als Kat. wird bei 30°C gerührt. Der Verlauf der Hydrolyse wird durch Wassertitration verfolgt. Die Aufarbeitung erfolgt nach mehrtägigem Rühren durch Ausschütteln mit wässriger NaOH und Wasser und Filtration über hydrophobisierte Filter. Es wird zunächst abrotiert und anschließend mit Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein flüssiges Harz ohne Einsatz von Reaktivverdünneren (Monomeren) mit einer Viskosität von ca. 19–26 Pa·s bei 25°C sowie einer Brechzahl $n_D \approx 1,506$.

Beispiel 5 Harzsynthese 3a (Herstellung eines Kieselsäurepolykondensats mit Resten R¹, die Gruppen der Formel (II) mit R³ = -D-{B} tragen

[0091] Umsetzung des Produkts aus Beispiel 4 mit Isocyanatoethylmethacrylat (Anmerkung: die Isocyanat-Gruppe reagiert nicht nur mit der Hydroxygruppe der Umsetzungsprodukte aus Beispiel 4, sondern auch mit den vicinalen Hydroxygruppen des unumgesetzten Ausgangsmaterials, soweit dessen cyclische Ethergruppen hydrolytisch geöffnet wurden; es resultiert ein Isomeren-Gemisch):

(Additionsanteile $\alpha = 0,6$):

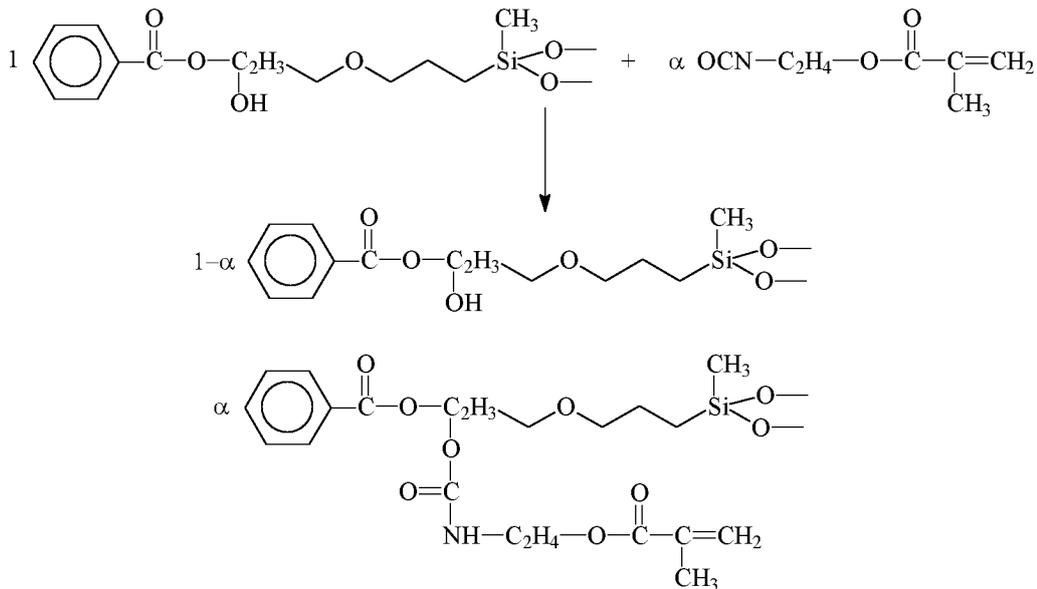
Zur Vorlage von 19,9 g (0,07 mol bez. auf Si) der Reaktionsmischung aus Beispiel 4 und ggf. Zur Vorlage von 19,9 g (0,07 mol bez. auf Si) der Reaktionsmischung aus Beispiel 4 und ggf. 0,026 g BHT werden unter trockener Atmosphäre bei 30°C unter Rühren 6,52 g (0,042 mol) Methacrylsäureisocyanatoethylester zugetropft und bei 30°C weitergerührt. Die Umsetzung kann über die Abnahme der OCN-Bande mittels IR-Spektrum verfolgt werden. Die für die OCN-Gruppe charakteristische Bande erscheint im IR-Spektrum bei 2272 cm⁻¹. Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 102–128 Pa·s bei 25°C sowie einer Brechzahl $n_D \approx 1,504$.

Beispiel 6 Harzsynthese 1a

[0092] Herstellung eines Kieselsäurepolykondensats mit Gruppen der Formel (II), in denen ein Teil der Reste R³ = OH ist und ein Teil der Reste -D-{B} bedeutet

Beispiel 6a

[0093] Das Produkt des Beispiels 1 mit $\alpha = 1$ wurde mit Isocyanatoethylmethacrylat ($\alpha = 0,8$) nach folgendem Schema umgesetzt:



[0094] Varianten: Statt mit dem Isocyanatoethylmethacrylat können die (Meth)acrylatgruppen auch durch Addition von (Meth)acrylsäurechlorid bzw. Methacrylsäureanhydrid eingeführt werden.

Beispiel 6b

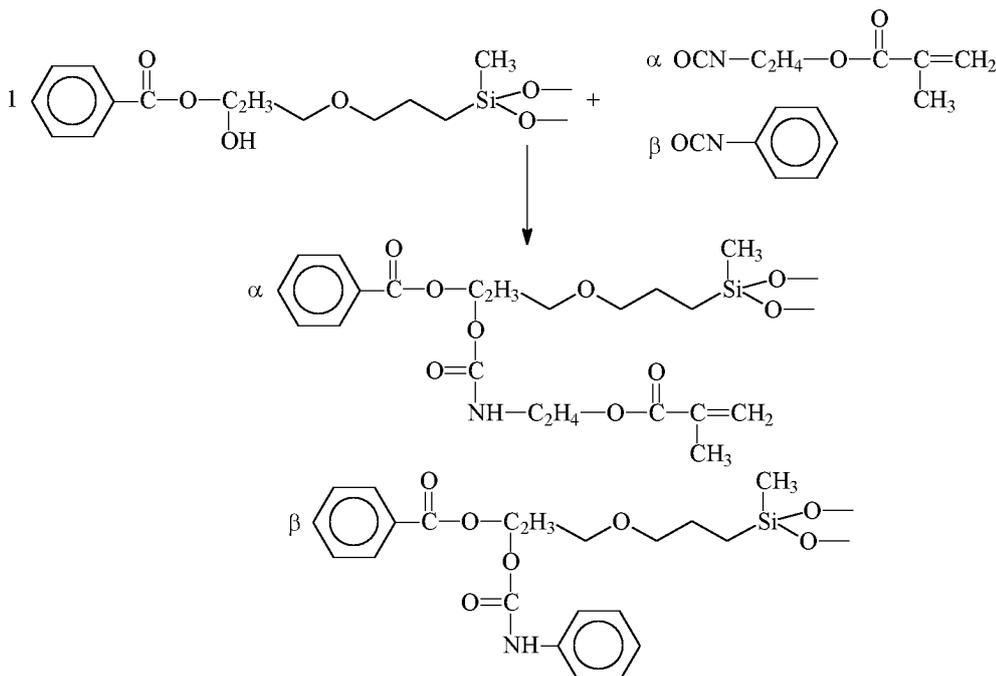
[0095] Beispiel 6a wurde mit der Änderung wiederholt, dass anstelle des Produkts des Beispiels 1 das Produkt des Beispiels 2 mit $\alpha = 1$ eingesetzt wurde.

Beispiel 7 Harzsynthese 1b

[0096] Herstellung eines Kieselsäurepolykondensats mit Gruppen (II), in denen ein Teil der Reste R^3 -D-{B} und ein weiterer Teil der Reste R^3 -D-(W)_a(Ar)_b bedeutet)

Beispiel 7a

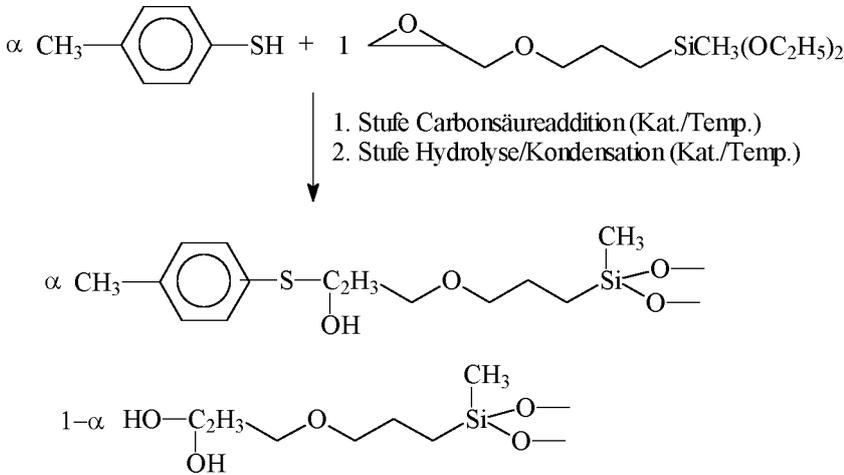
[0097] Das Produkt des Beispiels 1 mit $\alpha = 1$ wurde mit Isocyanatoethylmethacrylat ($\alpha = 0,8$) und Phenylisocyanat ($\beta = 0,2$) nach folgendem Schema umgesetzt:



Beispiel 7b

[0098] Beispiel 7a wurde mit der Änderung wiederholt, dass anstelle des Produkts des Beispiels 1 das Produkt des Beispiels 2 mit $\alpha = 1$ eingesetzt wurde.

Beispiel 8 Grundharzsynthese 4



(Eduktanteile: $\alpha = 0,95$):

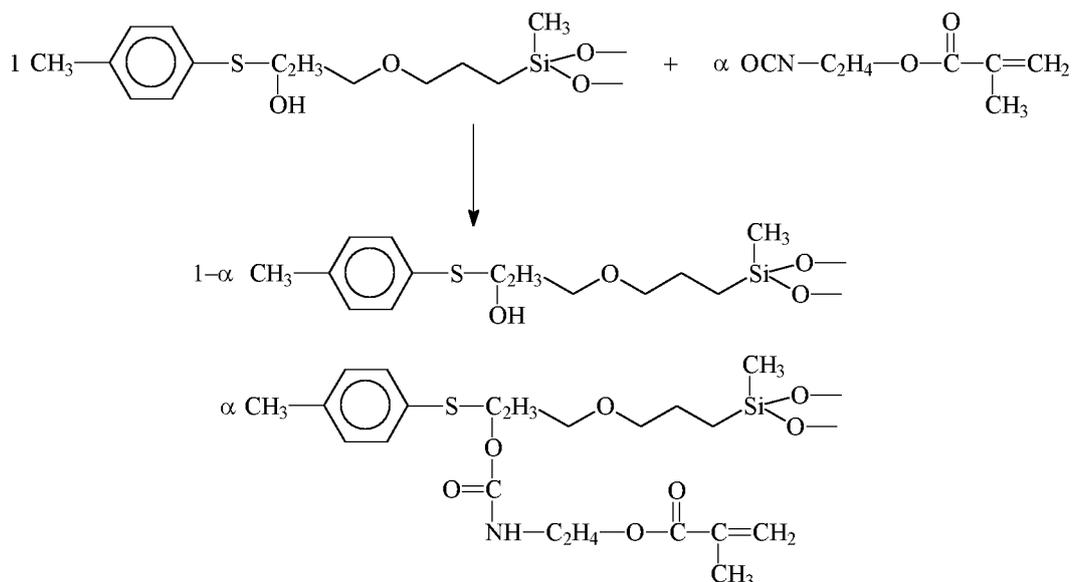
Zur Vorlage von 37,3 g (0,150 mol) 3-Glycidyloxypropylmethyldimethoxysilan werden 0,15 g Triethylamin als Katalysator und anschließend 17,7 g (0,143 mol) 4-Methylbenzenthiole zugegeben und bei RT gerührt (ca. 30 h). Nach Zugabe von Essigester (1000 ml/mol Silan) und H_2O zur Hydrolyse mit HCl als Kat. wird bei 30°C gerührt. Der Verlauf der Hydrolyse wird durch Wassertitration verfolgt. Die Aufarbeitung erfolgt nach mehrtägigem Rühren durch Ausschütteln mit wässriger NaOH und Wasser und Filtration über hydrophobisierte Filter. Es wird zunächst abrotiert und anschließend mit Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein flüssiges Harz ohne Einsatz von Reaktivverdünnern (Monomeren) mit einer Viskosität von ca. 12 Pa·s bei 25°C sowie einer Brechzahl $n_D \approx 1,548$.

Weitere Aspekte:

- Brechzahl fein einstellbar über den 4-Methylbenzenthioleanteil (gegenüber dem Vergleichsharzsystem-1 steigt die Brechzahl von $> 1,477$ auf $\approx 1,548$) Variante: Nach der Thioladdition kann ggf. auch ein Teil der verbliebenen Epoxidgruppen (oder vollständig) mit z. B. Methacrylsäure umgesetzt werden (s. Grundharzsynthese 3, Beispiel 4). Die angegebene Reihenfolge ist bevorzugt, da sonst die Gefahr besteht, dass die SH-Gruppe an die Methacrylatgruppe addiert.

Beispiel 9 Harzsynthese 4a

[0099] Herstellung eines Kieselsäurepolykondensats mit Gruppen (II), in denen ein Teil der Reste $\text{R}^3 = \text{OH}$ ist und ein Teil der Reste $-\text{D}\{-\text{B}\}$ bedeutet



(Additionsanteile: $\alpha \approx 0,8$):

Zur Vorlage von 22,9 g (0,08 mol bez. auf Si) der Reaktionsmischung aus Beispiel 4, 0,1% BHT und ggf. 0,025 g Dibutylzinnlaurat als Katalysator werden unter trockener Atmosphäre bei 30°C unter Rühren 9,93 g (0,064 mol) Methacrylsäureisocyanatoethylester zugetropft und bei 30°C weitergerührt. Die Umsetzung kann über die Abnahme der OCN-Bande mittels IR-Spektrum verfolgt werden. Die für die OCN-Gruppe charakteristische Bande erscheint im IR-Spektrum bei 2272 cm^{-1} . Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 86 Pa·s bei 25°C sowie einer Brechzahl $n_D \approx 1,534$.

Beispiel 10 Grundharzsynthese 5

Anmerkung: Die Reaktion erfolgt analog zu der des Beispiels 1

(Eduktanteile: $\alpha = 0,95$):

Zur Vorlage von 25,1 g (0,10 mol) 3-Glycidyloxypropylmethyldimethoxysilan werden 0,13 g Triphenyl-phosphin als Katalysator und anschließend 18,8 g (0,095 mol) Biphenyl-4-carbonsäure zugegeben und bei 85°C gerührt (ca. 1 Tg). Die Umsetzung kann entsprechend Beispiel 1 verfolgt werden. Nach Zugabe von Essigester (1000 ml/mol Silan) und H_2O zur Hydrolyse mit HCl als Kat. wird bei 30°C gerührt. Der Verlauf der Hydrolyse wird durch Wassertitration verfolgt. Die Aufarbeitung erfolgt nach mehrtägigem Rühren durch Ausschütteln mit wässriger NaOH und Wasser und Filtration über hydrophobierte Filter. Es wird zunächst abrotiert und anschließend mit Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein zähflüssiges Harz ohne Einsatz von Reaktiv-verdünnern (Monomeren) mit einer Brechzahl $n_D \approx 1,574$.

Weitere Aspekte:

– Brechzahl fein einstellbar über den Biphenyl-4-carbonsäureanteil (gegenüber dem Vergleichsharzsystem-1 steigt die Brechzahl von $> 1,477$ auf 1,574)

Beispiel 11 Grundharzsynthese 6

Anmerkung: Die Reaktion erfolgt analog zu der des Beispiels 8

Beispiel 6 (Eduktanteile: $\alpha = 0,95$):

[0100] Zur Vorlage von 24,9 g (0,10 mol) 3-Glycidyloxypropylmethyldimethoxysilan werden 0,1 g Triethylamin als Katalysator und anschließend 15,2 g (0,095 mol) 2-Naphthalinthiol zugegeben und bei RT – 40°C gerührt (ca. 1 Tg). Nach Zugabe von Essigester (1000 ml/mol Silan) und H_2O zur Hydrolyse mit HCl als Kat. wird bei 30°C gerührt. Der Verlauf der Hydrolyse wird durch Wassertitration verfolgt. Die Aufarbeitung erfolgt nach mehrtägigem Rühren durch Ausschütteln mit wässriger NaOH und Wasser und Filtration über hydrophobierte Filter. Es wird zunächst abrotiert und anschließend mit Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein zähflüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 630 Pa·s bei 25°C sowie einer Brechzahl $n_D \approx 1,609$. (HP-424)

Weitere Aspekte:

- Brechzahl fein einstellbar über den 2-Naphthalinthiol-Anteil (gegenüber dem Vergleichsharzsystem-1 steigt die Brechzahl von $> 1,477$ bis $\approx 1,609$)

[0101] Anmerkung: Das Harz dieses Beispiels ist in dieser Form noch nicht härtbar. Hierfür müssen über die OH-Gruppen noch polymerisierbare Gruppen (durch z. B. Addition von Methacrylsäureisocyanatoethylester) eingeführt werden.

B. Mechanische und optische Daten nach Härtung

Polymerisation/Härtung verschiedener Harzsysteme im Vergleich zum Basisharz ohne die beschriebenen Modifikationen

[0102] Das jeweilige Harz aus den Beispielreihen bzw. des Basisharzsystems 1 mit 1% Lucirin TPO wird in eine Stäbchenform ($2 \times 2 \times 25 \text{ mm}^3$) gegeben. Die Methacrylatgruppen werden im Rahmen einer photoinduzierten radikalischen Polymerisation umgesetzt, wobei das Harz aushärtet. Mittels 3-Punktbiegeversuch wird nach 1,5 Tagen Lagerung bei 40°C der E-Modul, die Bruchfestigkeit sowie die Durchbiegung bis zum Bruch der resultierenden Stäbchen bestimmt. Nach entsprechender Herstellung von plättchenförmigen Prüfkörper wird die Brechzahl mittels Refraktometer bestimmt.

Tab. Mechanische und optische Daten nach Härtung

Harzsystem	Bruchfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Durchbiegung [mm]	Brechzahl n_D
Vergleichsharzsystem-1	≈ 89	$\approx 1,94$	$\approx 2,4$	1,504
Beispiel 4	n. b.	n. b.	n. b.	$\approx 1,521$
Beispiel 5	≈ 114	$\approx 2,45$	$\approx 3,1$	$\approx 1,521$
Beispiel 9	≈ 70	$\approx 1,56$	$\approx 3,3$	$\approx 1,551$

- Die Brechzahlen der gehärteten Harze aus den Beispielen 4 und 5 sind gut an den kostengünstigen dentalen Füllstofftyp GM27884 (Schott dentalglas mit $n_D \approx 1,53$) angepasst womit hochtransluzente dentale Komposite möglich sind. Hingegen erfordert Vergleichsharzsystem-1 einen sehr teuren dentalen Füllstofftyp GO18-307 (Schott dentalglas mit $n_D \approx 1,50$) zur Realisierung einer hoher Komposittransluzenz.
- Das gehärtete Harzsystem des Beispiels 5 zeigt neben der beschriebenen Brechzahlanpassung zusätzlich signifikant bessere mechanische Daten im Vergleich zum gehärteten Vergleichsharzsystem-1.
- Das gehärtete Harzsystem des Beispiels 9 zeigt im Vergleich zum gehärteten Vergleichsharzsystem-1 eine signifikant erhöhte Brechzahl bei guter Flexibilität (s. Durchbiegung).
- Weiterhin ist dies ist möglich ohne den Einsatz von dentalen Monomeren (s. zunehmende Allergiediskussion im Dentalbereich).

Brechzahlen der Harzsysteme

[0103] Die bisher bestimmten Harzbrechzahlen liegen im Bereich von $1,504$ – $1,609$. Die Harzbrechzahl ist somit in einem sehr weiten Bereich einstellbar. Dies gilt selbstverständlich auch für die Brechzahl der gehärteten Systeme (durchschnittlich jeweils um $\approx 0,02$ höher).

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- DE 102011054440 [0006]
- DE 102011054444 A1 [0007]
- DE 102013108594 [0008, 0010, 0010]
- DE 4416857 C1 [0031, 0067, 0067]
- DE 4011044 A1 [0067, 0067]
- EP 450624 [0067]
- DE 19627198 [0067]
- DE 19910895 A1 [0067, 0067]
- DE 10349766 A1 [0067]
- DE 10132654 A1 [0067, 0067]
- DE 102005018059 A1 [0067]
- DE 102011054440 A1 [0067]
- DE 102011053865 A1 [0067]
- DE 102012109685 A1 [0067]
- DE 10349766 [0067]
- DE 10627198 A1 [0067]
- DE 19643781 [0077]
- DE 19832965 [0077]
- DE 10018405 [0077]
- DE 1041038 [0077]
- DE 102005018351 [0077]
- DE 102005061965 [0077]
- DE 102011054444 [0077]

Patentansprüche

1. Silan der Formel (I)



worin

R¹ ein über Kohlenstoff am Siliciumatom gebundener kohlenwasserstoffhaltiger, verzweigter oder unverzweigter Rest ist, der an mindestens einem seiner Kohlenstoffatome mit einer Gruppe der Formel (II)



sowie optional mit einem oder mehreren weiteren Substituenten substituiert ist, worin Ar einen aromatischen Rest bedeutet, der mindestens eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe trägt oder daraus besteht,

W ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest ist, dessen Kette unterbrochen sein kann durch -S-, -O-, -NR⁴-, -C(O)O-, -NHC(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)O-, -C(O)NHC(O)-, -NHC(O)NH-, -S(O)-, -C(S)O-, -C(S)NH-, -NHC(S)-, -NHC(S)O-,

A entweder zweibindig ist und dann die Bedeutung -O-, -C(O)O-, -S-, -NR⁴- oder -P(O)_e(R⁴)_c(Z)_d- mit Z = OR⁴, c = 0 oder 1, d = 0 oder 1, (c + d) = 1 und e = 0 oder 1 hat oder dreibindig ist und -N= oder -P(O)_e= bedeutet, R⁴ = ein beliebiger kohlenwasserstoffhaltiger Rest ist und im Rest -NR⁴ darüber hinaus außerdem Wasserstoff bedeuten kann,

Y eine aus der Ringöffnung einer reaktiven cyclischen Ethergruppe hervorgegangene Alkylengruppe darstellt, die neben dem in der Formel (II) angegebenen Rest R³ mindestens einen weiteren Substituenten tragen kann, R³ entweder OH ist oder -D-{B} oder -D-(W)_a(Ar)_b bedeutet, wobei D ausgewählt ist unter einer über Kohlenstoff an {B} oder an W oder, im Falle von a = 0, an Ar gebundenen Carboxylgruppe (Estergruppe), Ethergruppe, Urethangruppe und mit Hydroxy substituierten Ethylenoxygruppe, und {B} ein organisch polymerisierbarer Rest ist, der mindestens eine organisch polymerisierbare C=C-Doppelbindung trägt, und W, Ar, a und b wie für Formel (II) definiert sind,

wobei Ar an W gebunden sein muss, sofern a ≠ 0 ist,

a 0 oder 1 ist und b 1 oder, im Falle a = 1 und/oder für den Fall, dass A dreibindig ist, eine ganze Zahl größer 1 sein kann,

R² ein über Kohlenstoff an das Silicium gebundener kohlenwasserstoffhaltiger Rest ist,

X eine unter hydrolytischen Bedingungen von Silicium abhydrolysierbare Gruppe oder OH ist,

m 1, 2 oder 3 ist, und

n 0 oder 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, dass m + n 1, 2 oder 3 sind.

2. Silan der Formel (I) nach Anspruch 1, worin der Rest R¹ weiterhin an mindestens einem Kohlenstoffatom mit einer Gruppe substituiert ist, die eine reaktive cyclische Ethergruppe oder zwei vicinale Hydroxygruppen aufweist.

3. Mischung von zwei oder drei Silanen, wobei jedes dieser Silane ausgewählt ist aus einer anderen der folgenden drei Gruppen von Silanen:

(a) Silanen der Formel (I) nach Anspruch 1, worin R³ OH ist,

(b) Silanen der Formel (I) nach Anspruch 1, worin R³ -D-{B} bedeutet, und

(c) Silanen der Formel (I) nach Anspruch 1, worin R³ -D-(W)_a(Ar)_b bedeutet.

4. Mischung eines Silans der Formel (I) nach Anspruch 1 oder eines Silangemischs nach Anspruch 3 mit einem Silan der Formel (III)



worin R², X, n und m wie für Formel (I) definiert sind und R^{1'} ein über Kohlenstoff am Siliciumatom gebundener kohlenwasserstoffhaltiger, verzweigter oder unverzweigter Rest ist, der an mindestens einem seiner Kohlenstoffatome eine reaktive, cyclische Ethergruppe oder zwei an zwei vicinalen Kohlenstoffatomen befindliche Hydroxygruppen sowie – in beiden Fällen – ggf. weitere Substituenten trägt.

5. Mischung eines Silans der Formel (I) wie in Anspruch 1 beansprucht mit einem Silan (IV) der Formel



worin R^1 ein über Kohlenstoff am Siliciumatom gebundener kohlenwasserstoffhaltiger, verzweigter oder unverzweigter Rest ist, der am mindestens einem seiner Kohlenstoffatome mit einer Gruppe $\{B\}-A''-Y(OH)$ substituiert ist, worin $\{B\}$ und Y wie für die Formel (II) in Anspruch 1 definiert sind und A'' ausgewählt ist unter $C(O)O$ und O , sowie optional mit einem Silan der Formel (III) wie in Anspruch 4 definiert.

6. Silan nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Rest R^1 weiterhin mit einer Gruppe der Formel (V)



substituiert ist, worin $\{B\}$ und Y wie für die Formel (II) in Anspruch 1 definiert sind und A'' ausgewählt ist unter $C(O)O$ und O .

7. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat, enthaltend über Kohlenstoff am Siliciumatom gebundene kohlenwasserstoffhaltige, verzweigte oder unverzweigte Reste R^1 , die an mindestens einem Kohlenstoffatom mit einer Gruppe der Formel



sowie optional mit weiteren Substituenten substituiert sind,

worin Ar einen aromatischen Rest bedeutet, der mindestens eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe aufweist oder daraus besteht,

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

A entweder zweibindig ist und dann die Bedeutung $-O-$, $-C(O)O-$, $-S-$, $-NR^4-$ oder $-P(O)_e(R^4)_c(Z)_d-$ mit $Z = OR^4$, $c = 0$ oder 1 , $d = 0$ oder 1 , $(c + d) = 1$ und $e = 0$ oder 1 hat oder dreibindig ist und $-N=$ oder $-P(O)_e=$ bedeutet, $R^4 =$ ein beliebiger kohlenwasserstoffhaltiger Rest ist und im Rest $-NR^4$ darüber hinaus außerdem Wasserstoff bedeuten kann,

Y eine aus der Ringöffnung einer reaktiven cyclischen Ethergruppe hervorgegangene Alkylengruppe darstellt, die neben dem in der Formel (I) angegebenen Rest R^3 mindestens einen weiteren Substituenten tragen und über diesen Substituenten optional mit einer weiteren Gruppe Y verbrückt sein kann,

R^3 entweder OH ist oder $-D-\{B\}$ oder $-D-(W)_a(Ar)_b$ bedeutet, wobei D ausgewählt ist unter einer über Kohlenstoff an $\{B\}$ gebundenen Carboxylgruppe (Estergruppe), Ethergruppe, Urethangruppe und mit Hydroxy substituierten Ethylenoxygruppe, und $\{B\}$ ein organisch polymerisierbarer Rest ist, der mindestens eine $C=C$ -Doppelbindung trägt, und W , Ar , a und b wie für Formel (II) definiert sind,

wobei Ar an W gebunden sein muss, sofern $a \neq 0$ ist,

$a = 0$ oder 1 ist und $b = 1$ oder, im Falle $a = 1$ und/oder für den Fall, dass A dreibindig ist, eine ganze Zahl größer 1 sein kann.

8. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat nach Anspruch 7 mit mindestens zwei oder drei verschiedenen Gruppen der Formel (II), worin jede der verschiedenen Gruppen ausgewählt ist aus einer anderen der folgenden drei Gruppen der Formel (II):

(a) Gruppen, in denen $R^3 = OH$ ist,

(b) Gruppen, in denen $R^3 = -D-\{B\}$ bedeutet, und

(c) Gruppen, in denen $R^3 = -D-(W)_a(Ar)_b$ bedeutet.

9. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat nach 7 oder 8, worin ein Teil oder alle Reste R^1 weiterhin an mindestens einem Kohlenstoffatom mit einer Gruppe substituiert ist/sind, die eine reaktive cyclische Ethergruppe aufweist, und/oder weiterhin enthaltend Reste R^1 , bei denen es sich um über Kohlenstoff an Siliciumatome gebundene, kohlenwasserstoffhaltige, verzweigte oder unverzweigte Reste handelt, die an mindestens einem ihrer Kohlenstoffatome eine reaktive, cyclische Ethergruppe sowie ggf. weitere Substituenten, mit Ausnahme von Gruppen der Formel (II), tragen.

10. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat nach 7 oder 8, worin
 – ein Teil oder alle Reste R^1 weiterhin an mindestens einem Kohlenstoffatom eine C_2- oder eine C_3- Gruppe tragen, die zwei vicinal oder in 1,3-Position zueinander stehende Hydroxygruppen aufweist und/oder
 – weiterhin enthaltend Reste R^1 , bei denen es sich um über Kohlenstoff an Siliciumatome gebundene, kohlenwasserstoffhaltige, verzweigte oder unverzweigte Reste handelt, die an mindestens einem ihrer Kohlen-

stoffatome eine C₂- oder eine C₃-Gruppe tragen, die zwei vicinal oder in 1,3-Position zueinander stehende Hydroxygruppen aufweist.

11. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat nach Anspruch 7 oder 8, worin ein Teil oder alle Rest R¹ weiterhin mit einer Gruppe der Formel (V)

{B}-A"-Y(OH)- (V)

substituiert ist, worin {B} und Y wie für die Formel (II) in Anspruch 7 definiert sind und A" ausgewählt ist unter -C(O)O- und -O-.

12. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat nach einem der Ansprüche 7 bis 11, weiterhin enthaltend über Kohlenstoff an Siliciumatomen gebundene Reste, ausgewählt unter

- Kohlenwasserstoffresten, die direkt oder über eine Kupplungsgruppe gebundene Reste {B'} aufweisen, wobei {B'} ausgewählt ist unter organischen Resten mit mindestens einer organisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindung, die gegebenenfalls an mehr als an einem Siliciumatom gebunden vorliegen können und/oder die gegebenenfalls mit Hydroxy- oder Carbonsäuregruppen substituiert sind,
- mit Norbornenylgruppen oder Derivaten davon substituierten Resten,
- Resten, die einfach oder mehrfach die Gruppierung (O)_oP(O)_pR'_cY_d mit R' gleich substituiertem oder unsubstituiertem Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl, Y gleich Cl, OH oder OR', d = 0, 1 oder 2, o = 0 oder 1 und p = 0 oder 1 aufweisen,
- Resten, die mindestens ein, vorzugsweise mindestens zwei Gruppen aufweisen, ausgewählt unter Gruppen, die bei Zusatz eines Thiols einer Thiol-en-Polyaddition zugänglich sind und außerdem durch eine ROMP (ring opening metathese polymerization) polymerisiert werden können und organisch polymerisierbaren Gruppen, die bei Zusatz eines Thiols einer Thiol-en-Polyaddition zugänglich sind, aber keiner ROMP zugänglich sind.

13. Organisch vernetztes Kieselsäure(hetero)polykondensat nach einem der Ansprüche 7 und 8, umfassend Gruppen der Formel (II), in denen R³ -D-{B} bedeutet, oder nach einem der Ansprüche 11 und 12, worin ein Teil oder alle Reste {B} über eine Polymerisation miteinander vernetzt sind.

14. Organisch vernetztes Kieselsäure(hetero)polykondensat nach Anspruch 9, worin ein Teil oder alle reaktiven cyclischen Ethergruppen über eine kationische ringöffnende Polymerisationsreaktion unter Ausbildung von Oligo- oder Polyethern polymerisiert sind.

15. Organisch vernetztes Kieselsäure(hetero)polykondensat nach einem der Ansprüche 7 und 8, umfassend Gruppen der Formel (II), in denen R³ -D-{B} bedeutet, oder nach Anspruch 1, worin ein Teil oder alle Reste {B} über eine Michael-Addition mit di-, tri- oder tetrafunktionellen Verbindungen, ausgewählt unter Thiolen und Aminen, vernetzt sind.

16. Organisch vernetztes Kieselsäure(hetero)polykondensat nach Anspruch 9, worin ein Teil oder alle reaktiven cyclischen Ethergruppen über Additionsreaktionen mit di-, tri- oder tetrafunktionellen Verbindungen, ausgewählt unter Aminen, Thiolen und Carbonsäuren, miteinander vernetzt sind.

17. Organisch vernetztes Kieselsäure(hetero)polykondensat nach einem der Ansprüche 7 bis 12, worin R³ OH bedeutet, und ein Teil oder alle OH-Gruppen über Di-, Tri-, Tetra und/oder höhere Polyisocyanate und/oder di-, tri-, tetra- und/oder höherfunktionelle, ggf. aktivierte Carbonsäuren miteinander vernetzt sind.

18. Komposit, umfassend ein Kieselsäure(hetero)polykondensat nach einem der Ansprüche 7 bis 17 und einen oder mehrere Füllstoffe.

19. Verwendung eines Silans nach einem der Ansprüche 1 bis 6, eines Kieselsäure(hetero)polykondensats nach einem der Ansprüche 7 bis 12, eines organisch vernetzten Kieselsäure(hetero)polykondensats nach einem der Ansprüche 13 bis 17 oder eines Komposits nach Anspruch 18 für dentale Zwecke.

20. Verfahren zum Herstellen eines Silans mit der Formel (I) wie in Anspruch 1 beansprucht, oder eines Kieselsäurepolykondensats wie in Anspruch 7 beansprucht, worin R³ OH bedeutet, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Silan der Formel (III)

$R^1_m R^2_n SiX_{4-m-n}$ (III),

worin R^2 , X, n und m wie für das Silan der Formel (I) definiert sind und R^1 ein über Kohlenstoff am Siliciumatom gebundener kohlenwasserstoffhaltiger, verzweigter oder unverzweigter Rest ist, der an mindestens einem seiner Kohlenstoffatome eine reaktive, cyclische Ethergruppe sowie ggf. weitere Substituenten trägt, mit einer Verbindung der Formel (1)



umgesetzt wird, worin Ar, W, a und b wie für den Substituenten der Formel (II) definiert sind und Q ausgewählt ist unter -OH, -C(O)OH, -SH, -NHR⁴, -PH(O)_e(R⁴)_c(Z)_d mit Z = OR⁴, c = 0 oder 1, d = 0 oder 1 und (c + d) = 1, HN= oder HP(O)=, wobei Z und R⁴ wie für Formel (II) in Anspruch 1 definiert sind, wobei das stöchiometrische Verhältnis der Komponenten so gewählt wird, dass die Anzahl der Reste Q mindestens der Anzahl der reaktiven cyclischen Ethergruppen entspricht oder dass die Anzahl der Reste Q geringer ist als die Anzahl der cyclischen Ethergruppen, wobei zur Herstellung des Kieselsäurepolykondensats vor, während oder nach der Umsetzung mit Verbindung (1) eine hydrolytische Kondensationsreaktion durchgeführt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass R^1 im Silan der Formel (III) ein über Kohlenstoff am Siliciumatom gebundener kohlenwasserstoffhaltiger, verzweigter oder unverzweigter Rest ist, der an mindestens zwei seiner Kohlenstoffatome eine reaktive, cyclische Ethergruppe trägt, und dass die Verbindung mit der Formel (1) in einer unterstöchiometrischen Menge eingesetzt wird, bezogen auf die vorhandenen cyclischen Ethergruppen.

22. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass R^1 im Silan der Formel (III) ein über Kohlenstoff am Siliciumatom gebundener kohlenwasserstoffhaltiger, verzweigter oder unverzweigter Rest ist, der an mindestens einem seiner Kohlenstoffatome eine reaktive, cyclische Ethergruppe trägt und dass das Silan der Formel (II) weiterhin mit einer Verbindung der Formel (2)



umgesetzt wird, worin {B} eine organisch polymerisierbare Gruppe mit mindestens einer organisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindung ist und Q' ausgewählt ist unter -OH und -C(O)OH, wobei das stöchiometrische Verhältnis der Verbindung mit der Formel (1) und dasjenige der Verbindung (2) so gewählt wird, dass die Summe der Reste Q gleich oder geringer ist als die Anzahl der reaktiven cyclischen Ethergruppen in der Verbindung mit der Formel (III), wobei die Umsetzung mit der Verbindung der Formel (2) gleichzeitig mit der Umsetzung mit der Verbindung der Formel (1) oder davor oder danach erfolgen kann.

23. Verfahren zum Herstellen eines Silans mit der Formel (I) wie in Anspruch 1 beansprucht oder eines Kieselsäurepolykondensats wie in Anspruch 7 beansprucht, worin R^3 -D-{B} bedeutet, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Silan der Formel (I), worin R^3 OH ist, umgesetzt wird mit einer Verbindung der Formel (3)



worin {B} die Bedeutung hat wie in Anspruch 1 angegeben und V ausgewählt ist unter -NCO, OH, einer unsubstituierten oder mit Alkyl substituierten Epoxygruppe und dem Rest COA', mit A' = Hydroxy, einem Halogenid oder -OC(O)R⁵ mit R⁵ gleich unsubstituiertem oder substituiertem Kohlenwasserstoff.

24. Verfahren nach Anspruch 23, worin das Silan der Formel (I) reaktive cyclische Ethergruppen aufweist und V in Verbindung (3) ausgewählt ist unter Resten COA', wobei A' definiert ist wie in Anspruch 23 angegeben, wobei zur Herstellung des Kieselsäurepolykondensats vor, während oder nach der Umsetzung mit Verbindung (3) eine hydrolytische Kondensationsreaktion durchgeführt wird.

25. Verfahren zum Herstellen eines Silans mit der Formel (I) wie in Anspruch 1 beansprucht oder eines Kieselsäurepolykondensats wie in Anspruch 7 beansprucht, worin R^3 D-(W)_a(Ar)_b bedeutet, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Silan der Formel (I), worin R^3 OH ist, umgesetzt wird mit einer Verbindung der Formel (4)



worin Ar, W, a und b die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und V ausgewählt ist unter NCO, OH, einer gegebenenfalls alkylsubstituierten Epoxidgruppe und dem Rest COA' mit A' = Hydroxy, einem Halogenid oder -OC(O)R⁵ mit R⁵ gleich unsubstituiertem oder substituiertem Kohlenwasserstoff, oder worin V eine cyclische Anhydridgruppe ist, die über zwei Kohlenstoffatome an W gebunden ist, sofern a = 1 ist, oder worin V

ein Anhydrid ist, dessen Kohlenstoffatome jeweils an einen Rest Ar gebunden sind, sofern $a = 0$ und $b = 2$ ist, wobei zur Herstellung des Kieselsäurepolykondensats vor, während oder nach der Umsetzung mit Verbindung (4) eine hydrolytische Kondensationsreaktion durchgeführt wird.

Es folgen keine Zeichnungen