

**Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München**

Entwicklung von emissionsarmen
kondensationsvernetzenden Silicondichtstoffen

von

Andreas Anton Langreiter

aus

Altötting, Deutschland

2023

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 23.02.2023

Andreas Langreiter

Dissertation eingereicht am: 27.02.2023

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

Mündliche Prüfung am: 29.03.2023

Danksagung

Zu allererst bedanke ich mich herzlichst bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff. Durch seinen Einsatz und Zustimmung war es für mich als „Externer“ überhaupt erst möglich, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Er stand mir stets mit Rat und Tat zur Seite und es war mir immer eine Freude neue Ergebnisse oder Konzepte zu diskutieren. Neben der herausragenden fachlichen Expertise schätzte ich in den letzten Jahren aber auch die herzliche Art, mit der ich von Anfang an empfangen wurde und die offene Kommunikation.

Auch bei Prof. Dr. Thomas Klapötke bedanke ich mich für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Ein weiterer Dank geht an die Nitrochemie Aschau GmbH, bei der ich die Dissertation anfertigen durfte. Speziell richtet sich hier mein Dank an Dr. Alexis Krupp, der mich während der Arbeiten von Seiten der Firma aus betreute. Ebenso bedanke ich mich bei Hr. Ulrich Pichl und Dr. Jörg Lippstreu für ihren fachlichen Rat und Unterstützung sowie bei der gesamten Abteilung F&E. Die Zusammenarbeit war mir stets eine Freude.

Des Weiteren geht mein Dank für die aktive Freizeitgestaltung und das Kopf freibekommen in anstrengenden Phasen der Doktorarbeit an meine Vereinskollegen und meinen Freundeskreis. Herausheben darf ich namentlich Alex, Steffi, Shelly und Danu sowie die Biffe Hittn (Servus Lenz und Fuchs, ihr seits damit erwähnt).

Abschließend und mit Abstand der größte Dank geht an meine Eltern Anton und Claudia für die Unterstützung auf meinem gesamten Lebensweg und an meine Geschwister Maria und Christoph. Der familiäre Zusammenhalt gab mir Motivation und Ausdauer, diese Arbeit zu einem positiven Abschluss zu bringen.

Schlüsselworte

emissionsarm

Kondensationsvernetzung

Silicondichtstoff

Silatran

Cyclisierung

Keywords

low emission

condensation crosslinking

silicone sealant

silatrane

cyclisation

Kurzzusammenfassung

Es wurden verschiedene Konzepte zur Reduktion der bei der Kondensationsvernetzung von Silicondichtstoffen entstehenden Emissionen erarbeitet und getestet. Die Ansätze die bei der Vernetzung freier Moleküle durch modifizierte Kieselsäure oder durch den Zusatz von Substanzen, die diese Gruppen chemisch umwandeln sollten, erwiesen sich als nicht praktikabel. Auch der Versuch Härter einzusetzen, deren Abgangsgruppen anschließend polymerisieren und so im Dichtstoff-Bulk gehalten werden, schlug fehl. Der Einsatz von neu entwickelten Härtern auf Basis von Silatranen und strukturell verwandten Verbindungen sowie eines mehrfach cyclisierten Silans brachten den gewünschten Erfolg. Dabei werden die Abgangsgruppen entweder durch deren chemisch-physikalischen Eigenschaften nicht emittiert oder sie sind kovalent an die Härtermoleküle gebunden. So konnten die Emissionen auf 5-15 Prozent eines etablierten Dichtstoffs gesenkt werden.

Abstract

Several different concepts for the reduction of the emissions caused by the condensation crosslinking of silicone sealants were developed and tested. Approaches where the molecules which are released during the crosslinking should be caught by modified pyrogenic silica or chemically converted by the addition of some substances showed no practical use. Also the trial to use crosslinkers which have leaving groups that can polymerize and remain in the sealant bulk failed. The use of new developed crosslinkers based on silatranes and structural related compounds as well as a multi cycled silane showed the wanted effect. With this concept, leaving groups are not emitted because of their chemical-physical properties or they are covalent bonded to the crosslinker molecule. It was possible to reduce the emissions to 5-15 percent of a established sealant.

Verwendete Symbole und Abkürzungen

Äq.		Äquivalent
<i>t</i>	s	Zeit
<i>t</i>	d	Tag
<i>t</i>	min	Minute
<i>F</i>	N	Kraft
<i>l</i>	mm	Länge
<i>m</i>	g	Masse
<i>n</i>	mol	Stoffmenge
<i>U</i>	mV	Spannung
<i>T</i>	°C	Temperatur
w%		Gewichtsprozent
NCA		Nitrochemie Aschau GmbH
Me		Methyl
Et		Ethyl
Pr		Propyl
iPr		<i>iso</i> -Propyl
t-Bu		<i>tert.</i> -Butyl
Bu		<i>n</i> -Butyl
Eh		2-Ethylhexyl
Ph		Phenyl
Bn		Benzyl
TMS		Trimethylsilyl
s		Singulett (NMR)
d		Dublett (NMR)
t		Triplett (NMR)
q		Quadruplett (NMR)
m		Multiplett (NMR)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	10
2	Zielsetzung und Problemlösungsstrategie	14
3	Grundlagen und Verwendungen von 1K-Silicondichtstoffen	15
3.1	Verwendung von 1K-Silicondichtstoffen	15
3.2	Inhaltsstoffe und deren Eigenschaften	16
3.2.1	OH-Polymer	16
3.2.2	Weichmacher	17
3.2.3	Füllstoffe	17
3.2.4	Vernetzer	18
3.2.5	Haftvermittler	19
3.2.6	Katalysator	20
3.3	Aushärtemechanismus	21
3.4	Compoundierung und Ausbringung	23
3.5	Anforderungen an 1K-Silicondichtstoffe	24
4	Binden von Abgangsgruppen	25
4.1	Acetoxy-Silane	25
4.1.1	Strategie zur Emissionsvermeidung	25
4.1.2	Stand der Technik	25
4.1.2.1	Acetoxy-Vernetzer	25
4.1.2.2	Pyrogene Kieselsäure	26
4.1.3	Synthese und Anwendungsprüfungen	28
4.1.3.1	Synthese und Analyse aminofunktioneller Kieselsäure	28
4.1.3.2	Abmischung des Silicondichtstoffs per Hand	28
4.1.4	Ergebnisse und Diskussion	28
4.1.5	Fazit	31
4.2	Oximo-Silane	32
4.2.1	Strategie zur Emissionsvermeidung	32
4.2.2	Stand der Technik	32
4.2.2.1	Oxim-Vernetzer	32
4.2.2.2	Mögliche Reaktionen zum Binden von Oximen	34
4.2.3	Synthesen und Anwendungsprüfungen	38

4.2.4	Ergebnisse und Diskussion	39
4.2.5	Fazit	50
5	Neue Vernetzer – oligomerisierende Spaltprodukte	52
5.1	Strategie zur Emissionsvermeidung	52
5.2	Formaloxim-Vernetzer	52
5.2.1	Stand der Technik	52
5.2.2	Synthesen und Anwendungsprüfungen	54
5.2.2.1	Synthese Formaloxim	54
5.2.2.2	Isolation aus wässriger Phase	54
5.2.2.3	Synthese Vernetzer	55
5.2.2.4	Anwendungstechnische Versuche	55
5.2.3	Ergebnisse und Diskussion	56
5.2.3.1	Synthese Formaloxim	56
5.2.3.2	Isolation aus wässriger Phase	57
5.2.3.3	Synthese Vernetzer	57
5.2.3.4	Anwendungstechnische Versuche	59
5.2.4	Fazit	59
5.3	Furfurylalkoholat-Vernetzer	60
5.3.1	Stand der Technik	60
5.3.2	Synthesen und Anwendungsprüfungen	61
5.3.3	Ergebnisse und Diskussion	61
5.3.4	Fazit	62
6	Neue Vernetzer – trifunktionelle Abgangsgruppe	64
6.1	Triethanolamin-haltige Vernetzer	64
6.1.1	Strategie zur Emissionsvermeidung	64
6.1.2	Stand der Technik	64
6.1.3	Synthesen und Anwendungsprüfungen	66
6.1.4	Ergebnisse und Diskussion	66
6.1.5	Fazit	73
6.2	Trimethylolalkan-Vernetzer	75
6.2.1	Strategie zur Emissionsvermeidung	75
6.2.2	Stand der Technik	75

6.2.3	Synthesen und Anwendungsprüfungen	76
6.2.4	Ergebnisse und Diskussion	77
6.2.5	Fazit	86
7	Neue Vernetzer – ohne Abgangsgruppe	87
7.1	Tricyclus	87
7.1.1	Strategie zur Emissionsvermeidung	87
7.1.2	Stand der Technik	87
7.1.3	Synthesen und Anwendungsprüfungen	88
7.1.3.1	Synthese der Vorstufe und des Tricyclus	88
7.1.3.2	Compoundierungsversuche und Anwendungsprüfungen	89
7.1.4	Ergebnisse und Diskussion	89
7.1.5	Fazit	96
8	Experimenteller Teil	98
8.1	Ausrüstung	98
8.1.1	Allgemeines	98
8.1.2	Rührapparatur	98
8.1.3	Rührapparatur mit Dosiereinrichtung	98
8.1.4	Rührapparatur mit Destillationsbrücke	98
8.1.5	Destillationsapparatur	99
8.1.6	Extraktionsapparatur für Formaldoxim	100
8.1.7	Druckfilter	101
8.1.8	Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor	101
8.1.9	Kernspinresonanzspektrometer (NMR) Nitrochemie Aschau	101
8.1.10	Kernspinresonanzspektrometer (NMR) LMU München	102
8.1.11	Raman-Mikroskop (NCA)	102
8.1.12	FT-IR-Spektrometer	103
8.1.13	DSC-Gerät	103
8.1.14	Planetenmischer	103
8.1.15	Kartuschenfüller	103
8.1.16	Chemikalien	104
8.2	Synthesen	105
8.2.1	Modifikation von pyrogener Kieselsäure	105
8.2.2	Umsetzung von 2-Pentanonoxim mit Carbonyldiimidazol	105
8.2.3	Umsetzung von 2-Pentanonoxim mit Dicyclohexylcarbodiimid	105

8.2.4	Umsetzung von 2-Pentanoxim mit Terephthalaldehyd	106
8.2.5	Umsetzung von 2-Pentanoxim mit Diethylmalonat	106
8.2.6	Umsetzung von 2-Pentanoxim mit Dimethylcarbonat	106
8.2.7	Umsetzung von 2-Pentanoxim mit 1,2-Epoxydodecan (C12-Epoxyd)	106
8.2.8	Umsetzung von 2-Pentanoxim mit 1,7-Octadien	107
8.2.9	Umsetzung von 2-Pentanoxim mit Dicyandiamid	107
8.2.10	Umsetzung von 2-Pentanoxim mit Phenylisocyanat	107
8.2.11	Beckmann-Umlagerung von 2-Pentanoxim mit verschiedenen Katalysatoren	108
8.2.12	Synthese von Formaldoxim aus Formaldehyd-Lösung	108
8.2.13	Synthese von Formaldoxim aus Paraformaldehyd	108
8.2.14	Synthese des Formaldoximhärters	109
8.2.15	Synthese des Furfurylalkoholat-Vernetzers	109
8.2.16	Synthese von Tris-(2-((Trimethylsilyl)-oxy)ethyl)amin	110
8.2.17	Synthese des Methylsilatrans aus Methyltrichlorsilan	110
8.2.18	Synthese der Silatrane aus Trimethoxyorganosilanen	110
8.2.19	Synthese der Trimethylolethan-basierten Härter	113
8.2.20	Synthese der Trimethylolpropan-basierten Härter	115
8.2.21	Synthese von N-[3-(Trimethoxysilyl)-propyl]-diethylentriamin	117
8.2.22	Synthese des Tricyclus	118
8.3	Dichtstoffformulierungen und anwendungstechnische Prüfungen	118
8.3.1	Standard 1K-Silicondichtstoffformulierung (Referenz)	119
8.3.2	Optimierte 1K-Silicondichtstoffformulierung für Silatrane	119
8.3.3	Optimierte 1K-Silicondichtstoffformulierung für Trimethylolalkan-haltige Vernetzer	120
8.3.4	Optimierte 2K-Silicondichtstoffformulierung für den Tricyclus	120
8.3.5	Durchhärtungsprüfung	121
8.3.6	Haftungsprüfung	121
8.3.7	Aspekt	122
9	Zusammenfassung	123
10	Ausblick	129
11	Literatur	131

1 Einleitung

Silicone sind aus der heutigen Welt nicht mehr wegzudenken. Sie finden in vielen Bereichen des täglichen Lebens sowie in der Industrie Anwendung (vgl. Abbildung 1). Angefangen in der Küche, wo neben Küchenutensilien aus Silicon auch Backformen aus Silicon und siliconbeschichtetes Backpapier zum Einsatz kommen, über siliconbeschichtete Papiere und Folien, zum Beispiel für Klebeetiketten und Pflaster, bis hin zu Körperpflegeartikeln wie Shampoo und Kosmetika haben Silicone in verschiedensten Formen einen festen Platz in jedem Haushalt. In Handwerk und Industrie werden Silicone vorwiegend als Kleb-, Dicht- und Schmierstoffe sowie als vielseitig verwendbare Elastomere eingesetzt. Auch in der Lackindustrie nehmen Siliconharze eine wichtige Stellung ein.^{1,2}

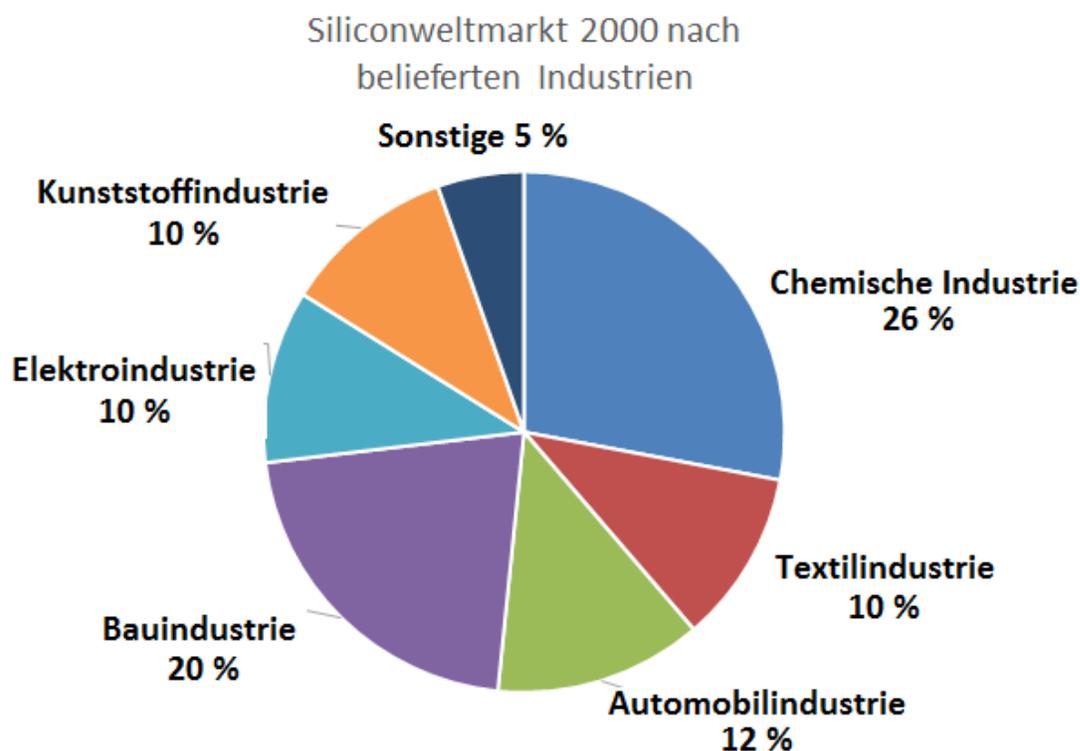


Abbildung 1: Aufteilung des Siliconweltmarktes nach einzelnen Industriezweigen. Stand 2000.³

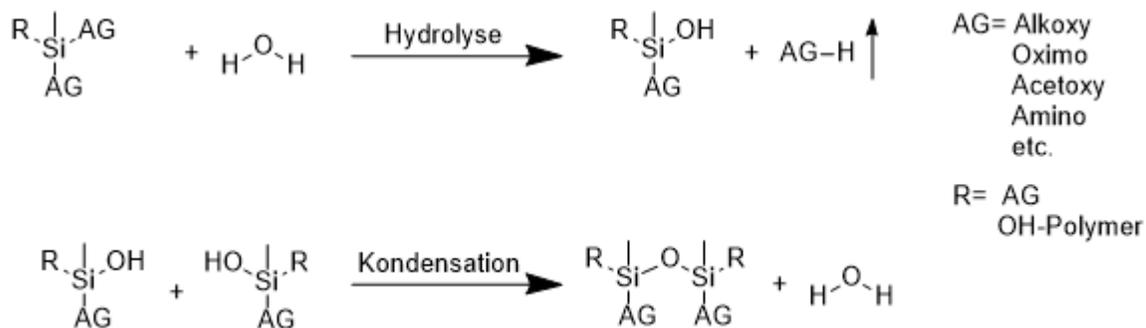
Silicondichtstoffe für den professionellen Markt sowie für den Heimwerkerbedarf werden hauptsächlich als Ein-Komponenten-System in Kartuschen abgefüllt vertrieben. Kondensationsvernetzende Zwei-Komponenten-Systeme, bei denen die Reaktivkomponenten wie Härter, Haftvermittler und Katalysator getrennt zum Polymer abgefüllt werden, sind vor allem bei industriellen Anwendungen üblich.

Dichtstoffe aller Art müssen in ihrer Anwendung verschiedenen Ansprüchen gerecht werden. Dazu

zählt eine große Elastizität des Dichtmaterials, eine gute Haftung auf unterschiedlichen Substraten sowie eine hohe Beständigkeit gegen äußere Einflüsse. Bei Anwendungen im Bausektor werden mit Dichtstoffen oft die Fugen zwischen diversen Baustoffen verschlossen. Da die Werkstoffe oft sehr unterschiedlich beschaffene Oberflächen besitzen, ist hier zum einen die gute Haftung des Dichtstoffs von Nöten. Des Weiteren müssen die durch Temperatur- oder Krafteinwirkung auftretenden Deformationen der Materialien vom Dichtstoff ausgeglichen werden, ohne dass der Dichtstoff reißt oder sich von den Oberflächen ablöst. Das Dichtmaterial muss zudem Feuchtigkeit und UV-Strahlung möglichst lange widerstehen. Für all diese Anforderungen eignen sich Silicondichtstoffe besonders gut.

Den Hauptbestandteil eines solchen Dichtstoffs bildet klassischerweise ein langkettiges, mindestens bifunktionelles hydroxyterminiertes Polysiloxan das meist als OH-Polymer bezeichnet wird. Eine Härterkomponente, auch gerne als Vernetzer bezeichnet und meist ein tri- oder tetra-funktionelles Silan, sorgt für die Aushärtung der Dichtmasse nach der Applikation. Weitere Bestandteile von Silicondichtstoffen sind unterschiedliche Katalysatoren, Weichmacher, Haftvermittler und Füllstoffe wie zum Beispiel Kreide oder hochdisperse Kieselsäure.⁴ Für Katalysatoren sind vor allem Metall-basierte Verbindungen verbreitet. Bei den Weichmachern handelt es sich oft um unfunktionelle Siliconöle und als Haftvermittler werden meist aminhaltige Silane eingesetzt. Durch die Variation der einzelnen Komponenten sowie deren Anteil an der Dichtstoffformulierung lassen sich maßgeschneiderte Systeme für unterschiedlichste Anwendungen und Anforderungen produzieren.

Die Aushärtung der Dichtstoffe erfolgt im Allgemeinen bei Ein-Komponenten-Systemen mit Hilfe der Luftfeuchtigkeit aus der Umgebung über eine Kondensationsvernetzung. Bereits bei der Mischung der Komponenten des Dichtstoffs beim Hersteller bildet sich ein sogenanntes Präpolymer aus dem OH-Polymer und einem Teil der Vernetzermoleküle. Bereits hier wird ein Teil der Abgangsgruppen freigesetzt und wird im Regelfall mit in die Dichtstoffkartusche abgefüllt. Nach dem Austragen der Dichtstoffmischung reagieren diese Präpolymere und die enthaltenen Vernetzer mit Wasser aus der Umgebung. Bei dieser Hydrolyse werden die sogenannten Abgangsgruppen (AG) abgespalten und Silanole gebildet (vgl. Schema 1).



Schema 1: Hydrolyse von Abgangsgruppen (oben) und Kondensationsreaktion von Silanolen (unten).

Die entstandenen Silanole reagieren nun in einer Kondensationsreaktion miteinander wobei wieder Wasser gebildet wird. Dieser Schritt ist namensgebend für diesen Vernetzungstyp. Da diese Reaktionen ausgehend von den Polymerenden in mindestens drei Raumrichtungen geschehen, kommt es zur Aushärtung des Dichtstoffmaterials. Eine detaillierte Beschreibung der Präpolymerbildung und des Aushärtemechanismus ist in Kapitel 3.3 zu finden.

Die eben beschriebene Hydrolyse an Vernetzermolekülen und Präpolymeren während der Aushärtung des Dichtstoffs ist der Grund für die anschließende Emission der jeweiligen Spaltprodukte. Die chemische Natur der Spaltprodukte ist oftmals namensgebend (vgl. Abbildung 2) für die unterschiedlichen Dichtstoffklassen.⁵

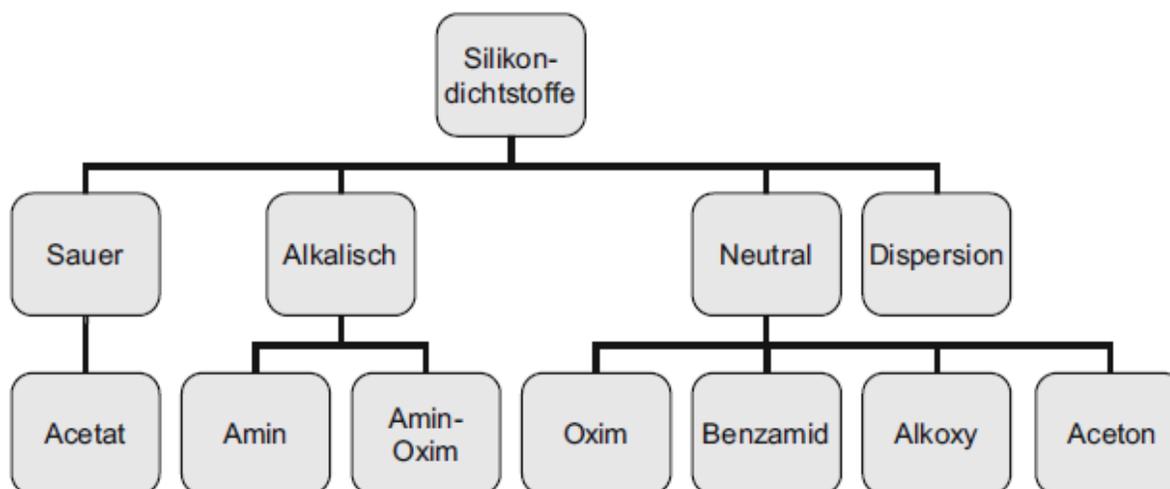


Abbildung 2: Einteilung von Silicondichtstoffen aufgrund ihrer Spaltprodukte. Acetonabspalter werden vorwiegend in der Elektroindustrie eingesetzt.⁵

Die Nitrochemie Aschau GmbH (NCA), bei der die vorliegende Arbeit angefertigt wurde, ist in beinahe allen oben aufgeführten Feldern tätig, wobei der Fokus dieser Dissertation vor allem im

Bereich Acetat- und Oxim-Vernetzer liegt. Deshalb wird auf diese Vernetzertypen nachfolgend der Schwerpunkt gelegt.

Die Notwendigkeit, die Emissionen die bei der Aushärtung von Silicondichtstoffen entstehen zu reduzieren wird deutlich, wenn man die verschiedenen damit einhergehenden Probleme betrachtet.

Zum einen kann es je nach Abgangsgruppe während der Aushärtung der Dichtstoffe zu Geruchsentwicklung durch die Spaltprodukte kommen. Hiervon sind vor allem die sauren Systeme auf Essigsäure-Basis betroffen. Abseits der Geruchsproblematik können die freigesetzten Stoffe ihre unmittelbare Umgebung auch anderweitig negativ beeinflussen. Zu dieser Umgebung zählen sowohl die Werkstoffe auf die der Dichtstoff appliziert wird als auch der jeweilige Anwender, der sich den Emissionen aussetzen muss. Die negativen Einflüsse reichen von Materialschädigungen aufgrund korrosiver oder unverträglicher Spaltprodukte bis hin zu Gesundheitsgefahren. Dies ist zum Beispiel bei neutral vernetzenden Systemen, die Oxime oder Alkohole abspalten, der Fall.⁵ So ist beispielsweise Methanol als giftig und das lange Zeit verwendete Methylethylketoxim (MEKO) mittlerweile in der EU als krebserzeugend eingestuft.⁶ Aufgrund dieser Einstufung wird MEKO vermehrt durch andere Oxime wie zum Beispiel 2-Pentanoxim oder Acetonoxim ersetzt. Diese Substanzen stehen jedoch laut dem Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung und anderer Institutionen ebenso im Verdacht, ebenfalls kanzerogen zu wirken.^{7,8} Diese potenzielle Gesundheitsgefährdung stellt den wohl drängendsten Grund für ein Handeln dar.

Ein weiterer Nachteil der Emission der Spaltprodukte an die Umgebung ist der damit einhergehende Masse- und Volumenverlust des ausgetragenen Dichtstoffs. Dieser muss durch zusätzliches Material ausgeglichen werden.

Es wird offensichtlich, dass ein Dichtstoff, der nur sehr geringe bis keine Emissionen verursacht, einige Vorteile mit sich bringt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Entwicklung emissionsarmer bzw. -freier Dichtstoffe.

Um dies zu realisieren sollen verschiedene Ansätze verfolgt werden, um die Dichtstoffemissionen zu senken. Die entsprechenden Konzepte und Überlegungen werden im nachfolgenden Kapitel dargestellt.

2 Zielsetzung und Problemlösungsstrategie

Ziel dieser Arbeit ist die Formulierung eines Silcondichtstoffs mit deutlich reduzierten Emissionen im Vergleich zu heute im Markt etablierten Silcondichtstoffen. Dabei sollen auch die mechanischen Eigenschaften des Dichtstoffs denen von etablierten Dichtstoffen entsprechen. Ein Schwerpunkt soll zudem auf 1K-Silcondichtstoffe gelegt werden.

Der Großteil der Emissionen stammt von der jeweiligen Härterkomponente und so soll vor allem diese Emissionen reduziert werden. Die Haftvermittler, die auch abspaltbare Gruppen besitzen, werden nicht näher betrachtet.

Zur Zielerreichung, werden verschiedenen Strategien verfolgt, die in Abbildung 3 dargestellt sind.

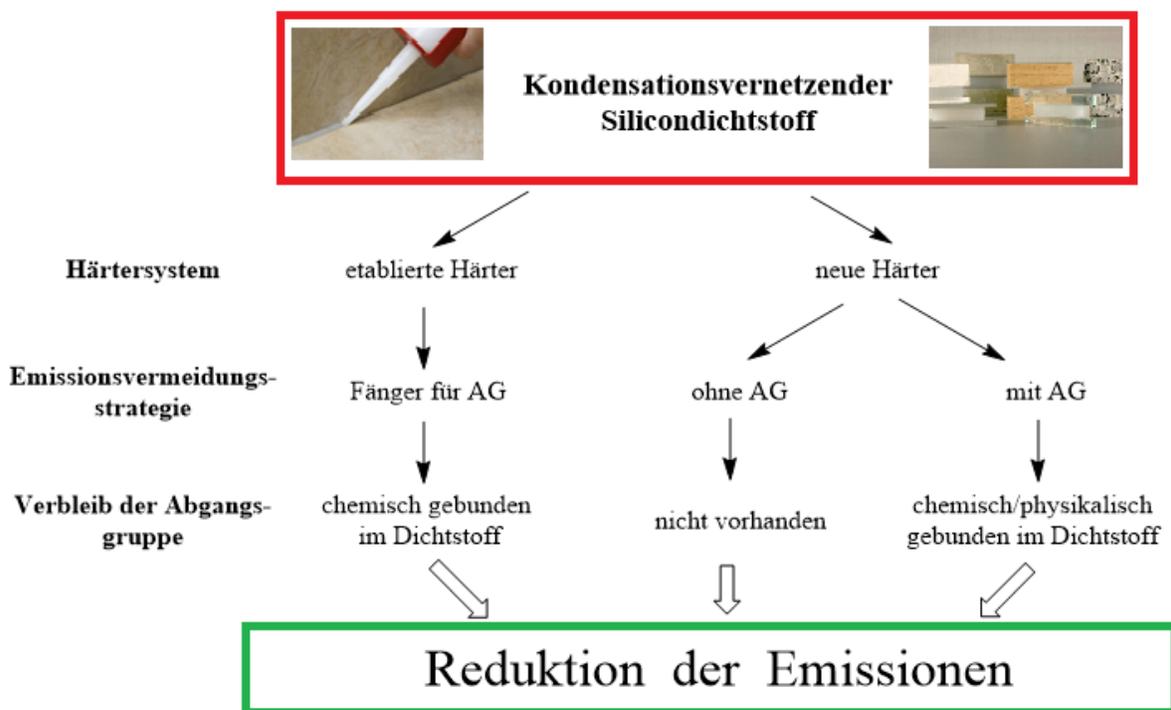


Abbildung 3: Visualisierung der unterschiedlichen Lösungsansätze zur Emissionsreduzierung von Silcondichtstoffen.

Das Augenmerk dieser Arbeit wird in dieser Arbeit auf Acetoxy- und Oxim-Systeme gelegt, da die hier bei der Kondensationsreaktion freiwerdenden Emissionen als besonders kritisch zu bewerten sind.

Die oben aufgezeigten Konzepte können in verschiedener Form zur Anwendung kommen. Die jeweils verwendete Strategie wird zu Beginn jedes Kapitels für die betrachtete Problemstellung separat erläutert.

3 Grundlagen und Verwendungen von 1K-Silicondichtstoffen

In dieser Arbeit werden 1K-Silicondichtstoffe beschrieben, die bei Raumtemperatur vernetzen. Diese sind auch als RTV-1-Dichtstoffe (room-temperature-vulcanizing - ein Komponenten Dichtstoff) bekannt. Das Präfix RTV wird zur besseren Leserlichkeit in den folgenden Kapiteln weggelassen.

Hochtemperaturvernetzende Siliconelastomere sowie additionsvernetzende Systeme wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt.

3.1 Verwendung von 1K-Silicondichtstoffen

1K-Silicondichtstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass in der verwendeten Dichtstoffkartusche bereits alle Komponenten vollständig gemischt vorliegen. Dies macht die Anwendung deutlich einfacher, da im Vergleich zu 2K-Dichtstoffen nicht auf ein exaktes Mischungsverhältnis der Komponenten geachtet werden muss.

Die damit verbundene relativ einfache Ausbringung und Verwendung des Dichtstoff ist ein Grund, warum neben Industrie und Handwerk auch der Heimwerkermarkt zu den Einsatzgebieten von 1K-Dichtstoffen zählt.

In Handwerk und Heimwerkerbedarf sind die Hauptanwendungen von 1K-Silicondichtstoffen das Abdichten von Fugen und ähnlichem sowie elastische Klebearbeiten. Vor allem im Bereich Sanitär zeigen Silicondichtstoffe aufgrund ihrer sehr guten Beständigkeit gegen Wasser und ihren guten Haftungseigenschaften auf diversen Untergründen gute Verwendbarkeit. Auch im Fassaden- und Fensterbau wird immer mehr auf Silicondichtstoffe zurückgegriffen, um Fugen oder elastische Klebeverbindungen zwischen unterschiedlichen Substraten herzustellen.

Dies zeigt sich auch in den industriellen Anwendungen wie dem Fenster- und Fahrzeugbau oder der Elektroindustrie. Neben den Klebe- und Dichteigenschaften sind hier auch die zügige Weiterverarbeitbarkeit und Materialverträglichkeit entscheidende Faktoren für den Erfolg von 1K-Silicondichtstoffen. Sie zeichnen sich zudem durch hohe Elastizität, UV- und Temperaturbeständigkeit aus.

3.2 Inhaltsstoffe und deren Eigenschaften

Kondensationsvernetzende Silicondichtstoffe können aufgrund der unterschiedlichen Vernetzertypen in unterschiedliche Klassen eingeteilt werden. Die Formulierung des Dichtstoffs ist dabei in Bezug auf die Hauptkomponenten jedoch jeweils sehr ähnlich. Die Zusammensetzung einer solchen Formulierung in Abbildung 4 exemplarisch für ein Acetoxy-System dargestellt.

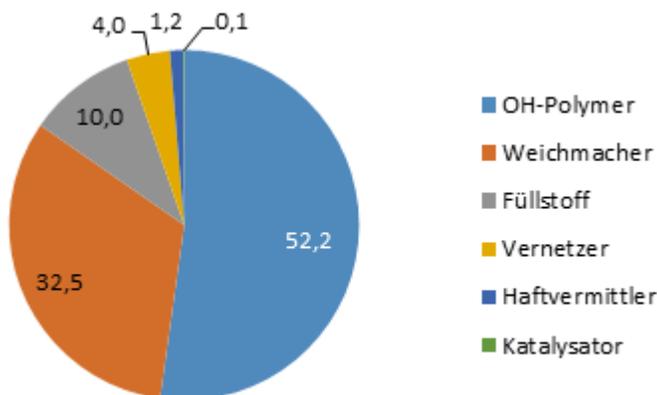


Abbildung 4: Gewichtsprozentuale Zusammensetzung eines 1K-Silicondichtstoffs mit Acetoxy-Vernetzer.

Nachfolgend werden die Hauptkomponenten und deren Wirkung im Dichtstoff näher beleuchtet.

3.2.1 OH-Polymer

Das OH-Polymer ist ein hydroxyterminiertes Polyorganosiloxan (vgl. Abbildung 5), wobei im Bereich der Silicondichtstoffe die Dimethyl-Variante die mit Abstand verbreitetste darstellt. Es stellt die Hauptkomponente eines Silicondichtstoffs dar und ist für die silicontypischen elastomeren Eigenschaften wie die hohe Kettenflexibilität des Polymers verantwortlich. Über die mindestens zwei Silanolgruppen des Polymers findet in Kombination mit dem weiter unten beschriebenen Vernetzer während des Aushärtens die Vernetzung der einzelnen Polymerketten hin zu einer dreidimensionalen Polymermatrix statt.

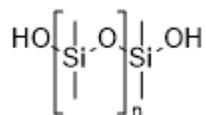


Abbildung 5: Strukturformel eines hydroxyterminierten Polydimethylsiloxans.

Die Synthese solcher Polysiloxane wird ausgehend von den durch die Müller-Rochow-Synthese

erzeugten Organochlorsilanen durchgeführt. Nach der destillativen Trennung der Organochlorsilanmischung wird in einem ersten Schritt das Dichlor-dimethylsilan in einem Hydrolyseprozess zu Silanolen umgesetzt die dann durch Kondensationsreaktionen die langkettigen Organopolysiloxane bilden. Hierbei ist es möglich, je nach Polymerisationsgrad die Viskosität dieser Polymere einzustellen und so die Eigenschaften der späteren Dichtstoffe zu beeinflussen. Die Terminierung dieser Ketten mit Hydroxygruppen kann durch Abbruch der Kondensationsreaktion oder Ringöffnungsreaktionen cyclischer Polyorganosiloxane erreicht werden.⁹

3.2.2 Weichmacher

Bei den in Silcondichtstoffen verwendeten Weichmachern handelt es sich meist um kurzkettige trimethylsilyl-terminierte Polydimethylsiloxane. Diese sogenannten unfunktionalisierten Siliconöle werden ähnlich den OH-Polymeren synthetisiert. Dabei ist der Polymerisationsgrad jedoch deutlich geringer und die Kettenenden werden durch die Zugabe von monofunktionellen Silanen chemisch inaktiviert.

Die Weichmacher bestimmen unter anderem die mechanischen Eigenschaften des Dichtstoffs. Die auch nach der Aushärtung praktisch frei beweglichen Polymere tragen zum Beispiel maßgeblich zur Flexibilität des Dichtstoffs bei.

3.2.3 Füllstoffe

Für 1K-Silcondichtstoffe sind zwei Arten von Füllstoffen gebräuchlich. Dies sind zum einen unreaktive Füllstoffe wie Kreide oder hydrophobierte pyrogene Kieselsäure. Diese werden nicht oder nur teilweise chemisch in das Dichtstoffnetzwerk eingebaut, sondern füllen die Zwischenräume der Polymermatrix aus. Sie tragen vor allem zur mechanischen Stabilität der Dichtstoffmischung bei und werden oft auch aus Gründen der Kostenreduktion zugemischt. Hierbei ist vor allem auf einen möglichen Feuchtigkeitseintrag in das Dichtstoffsystem zu achten, der die Aushärtung des Dichtstoffs beeinflussen kann.

Breite Verwendung findet zudem auch hydrophile pyrogene Kieselsäure. Pyrogene Kieselsäuren eignen sich schon aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit zum Siliconpolymer gut als Füllstoff. Im Falle von hydrophile pyrogener Kieselsäure befinden sich auf der Oberfläche der

Kieselsäurepartikel Silanol-Gruppen. Über diese Gruppen, können die Kieselsäurepartikel aktiv in das Dichtstoffnetzwerk eingebaut werden (vgl. Abbildung 6 und 7). Die Bildung des Präpolymers und die Funktion der dargestellten Abgangsgruppen wird in Kapitel 3.3 genauer beleuchtet.

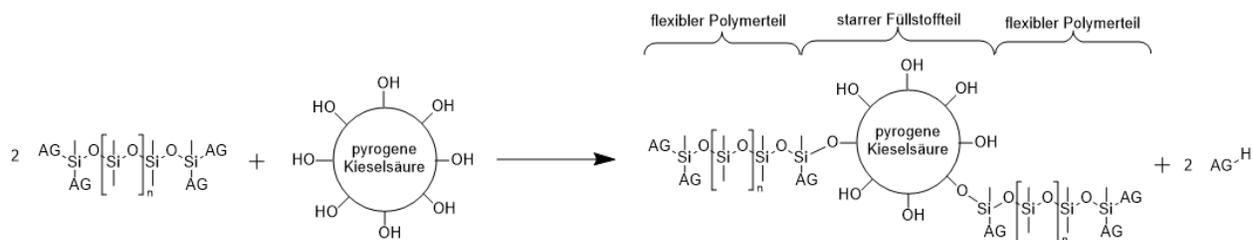


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Einbindung von hydrophiler, pygener Kieselsäure ins Polymernetzwerk des Dichtstoffs und die daraus resultierende erhöhte mechanische Stabilität des Netzwerks.

Dies führt zu einer deutlichen Erhöhung der mechanischen Stabilität (Shore-Härte, Stand- und Reißfestigkeit) des Polymernetzwerks im Gegensatz zu nur eingebetteten Füllstoffen.

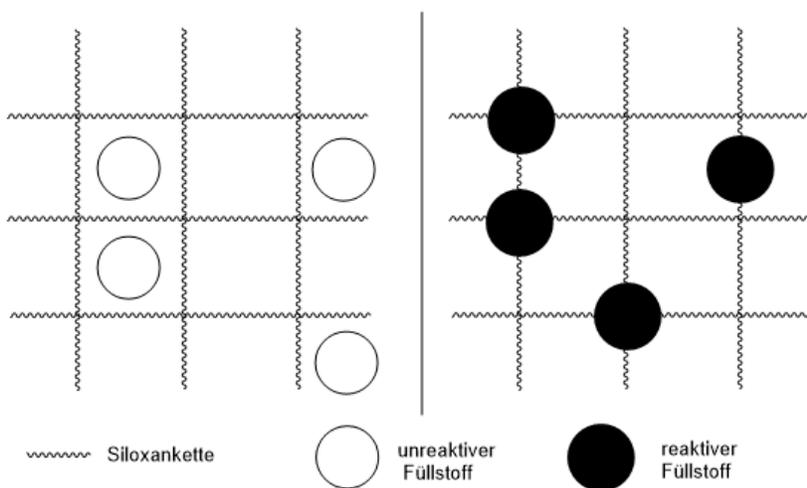


Abbildung 7: Vergleich der Füllstoffeinbettung in zwei Polymermatrizes. Der unreaktive Füllstoff (links) wird vor allem zwischen den Polymerketten eingelagert wohingegen der reaktive Füllstoff (rechts) mit ins Polymernetzwerk eingebaut wird.

Durch die polaren Silanol-Gruppen der hydrophilen Kieselsäure wird auch die an der Oberfläche der Füllstoffe adsorbierte Feuchtigkeit in den Dichtstoff eingebracht.

3.2.4 Vernetzer

Der Vernetzer oder auch Härter bewirkt die Vernetzung der Polymerketten untereinander und führt so zum Aushärten des Silicondichtstoffes. Es handelt sich meist um tri- oder tetrafunktionale, hydrolyselabile Silane die mit dem OH-Polymer und reaktiven Füllstoffen eine dreidimensionale

Polymerstruktur aufbauen. Neben den Funktionalitäten, den sogenannten Abgangsgruppen, besitzen trifunktionelle Vernetzer noch einen organischen Rest.⁹ Dieser beeinflusst die Reaktivität des Härter und ist damit auch für die Geschwindigkeit des Vernetzungsvorgangs mitverantwortlich.¹⁰ Durch Kombination von Vernetzern, die unterschiedlichen organische Reste tragen, lassen sich so je nach Anwendungsgebiet des Dichtstoffs die Aushärteeigenschaften einstellen. Dabei ist natürlich auf die Verträglichkeit der unterschiedlichen Vernetzerkategorien zu achten.

Bei den stattfindenden Kondensationsreaktionen werden als Kondensationsprodukt die jeweiligen hydrolyselablen Funktionalitäten der Silane als Abgangsgruppen frei. Diese diffundieren durch den Dichtstoff und werden dann an die Umgebung emittiert. Je nach Art und Eigenschaften dieser Abgangsgruppen werden die Vernetzer, ebenso wie die damit hergestellten Silicondichtstoffe, in unterschiedliche Kategorien eingeteilt. Grundsätzlich unterscheidet man saure, neutrale und basische Vernetzer. Im Laufe dieser Arbeit werden die Vernetzertypen noch detaillierter vorgestellt.

3.2.5 Haftvermittler

Damit Silicondichtstoffe auf unterschiedlichen Untergründen ausreichend haften, werden meist aminofunktionelle Silane als Haftvermittler eingesetzt, welche die Kommunikation von Dichtstoff-Bulk mit dem jeweiligen Substrat übernehmen. Diese Silane tragen, ähnlich den Vernetzern, meist drei abspaltbare Gruppen. Zudem ist eine meist über eine Silicium-Kohlenstoff-Bindung verknüpfte Aminofunktionalität im Molekül vorhanden. Einige bei der NCA verwendete Haftvermittler sind in Abbildung 8 dargestellt.

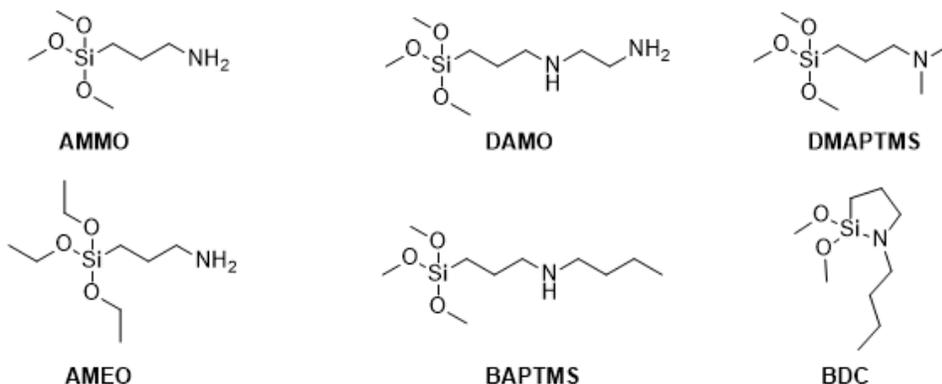


Abbildung 8: Eine Auswahl an aminofunktionellen Haftvermittlern wie sie bei der NCA zum Einsatz kommen und deren firmeninterne Bezeichnung.

Die haftvermittelnden Eigenschaften dieser Substanzen können über verschiedene Mechanismen ihre Wirkung entfalten. Dabei spielen sowohl die hydrolysierbaren Gruppen, die auch für den Einbau des Haftvermittlers in das Dichtstoffnetzwerk verantwortlich sind, als auch die Aminofunktionalitäten eine Rolle.

Zum einen können die Silane in einer Kondensationsreaktion durch Abspaltung der Abgangsgruppen eine Verbindung des Siliconnetzwerks und dem entsprechenden Untergrund herstellen. Dafür ist es notwendig, dass die Substrate auf ihrer Oberfläche Hydroxy-Gruppen besitzen. Dies ist zum Beispiel bei Glas oder Metalloberflächen der Fall. Man spricht auch von einer chemischen Anbindung.

Zum anderen können die Aminofunktionalitäten aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften gut in Wechselwirkung mit anderen Materialien und Oberflächen treten. Hierbei spricht man von physikalischer Anbindung. Zu den physikalischen Kräften zählen zum Beispiel dipolare Wechselwirkungen, van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen. Sie sind in der Regel schwächer als die chemischen Bindungen.

Aufgrund des bipolaren Aufbaus der Haftvermittler ist es so möglich, dass Silicondichtstoffe auch mit Substraten mit chemisch stark unterschiedlicher Struktur genügend Haftwirkung entwickeln. Oftmals ist es nicht eindeutig welcher Mechanismus vorliegt und auch Mischzustände mit Anteilen chemischer und physikalischer Wechselwirkung sind wahrscheinlich.

Eine weitere Eigenschaft der aminofunktionellen Haftvermittler ist ihre Wirkung als Co-Katalysator bei der Aushärtung des Dichtstoffs. Der genaue Wirkmechanismus ist leider nicht bekannt.

3.2.6 Katalysator

Ohne entsprechende Katalysatoren würde das Aushärten eines Dichtstoffe deutlich zu langsam verlaufen. Deshalb werden zur Beschleunigung der Kondensationsreaktionen in 1K-Silicondichtstoffen Katalysatoren, hauptsächlich auf Basis von Zinn und Titan, eingesetzt.^{9,10} Einige bei der NCA gängige Strukturen sind in Abbildung 9 aufgeführt.

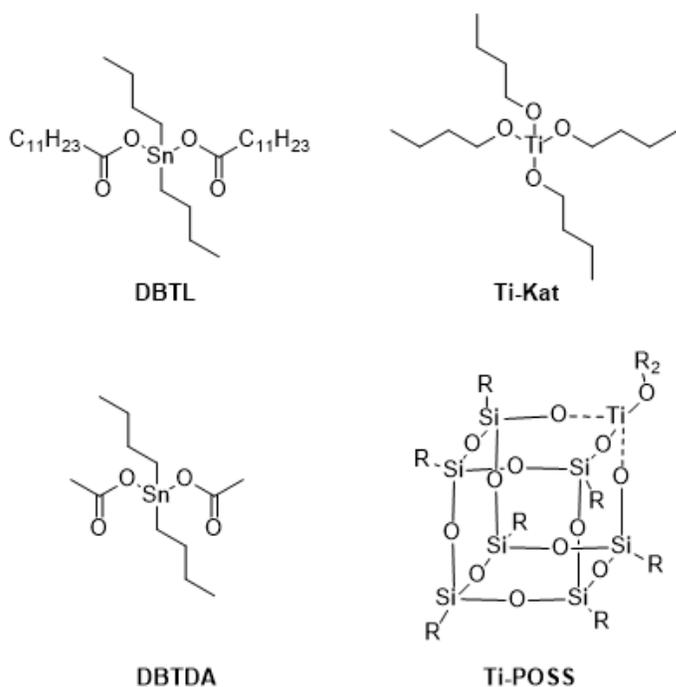


Abbildung 9: Strukturformeln einiger gängiger Zinn- und Titankatalysatoren für 1K-Silicondichtstoffe, sowie deren gebräuchliche Abkürzung bzw. Bezeichnung bei der NCA.

Die Wahl des Katalysators beeinflusst nicht nur die Aushärtezeit, sondern auch die mechanischen Eigenschaften des Silicondichtstoffs, regelt dieser doch auch die Vernetzungsdichte und die Anzahl an „Fehlstellen“ im Dichtstoffnetzwerk. So kann zum Beispiel auch die mechanische Stabilität des Dichtstoffs von der Art der Katalyse abhängen.¹⁰

Da Zinnkatalysatoren aufgrund ihrer toxikologischen Eigenschaften zunehmend unter regulatorischen Druck, gibt es im Markt Bestrebungen diese Katalysatoren durch unbedenkliche Alternativen zu ersetzen.

3.3 Aushärtemechanismus

Der Vernetzungsmechanismus lässt sich in die Präpolymerbildung und die feuchtigkeitsinduzierte Vernetzung einteilen. Die Teilschritte sind in Abbildung 10 dargestellt.

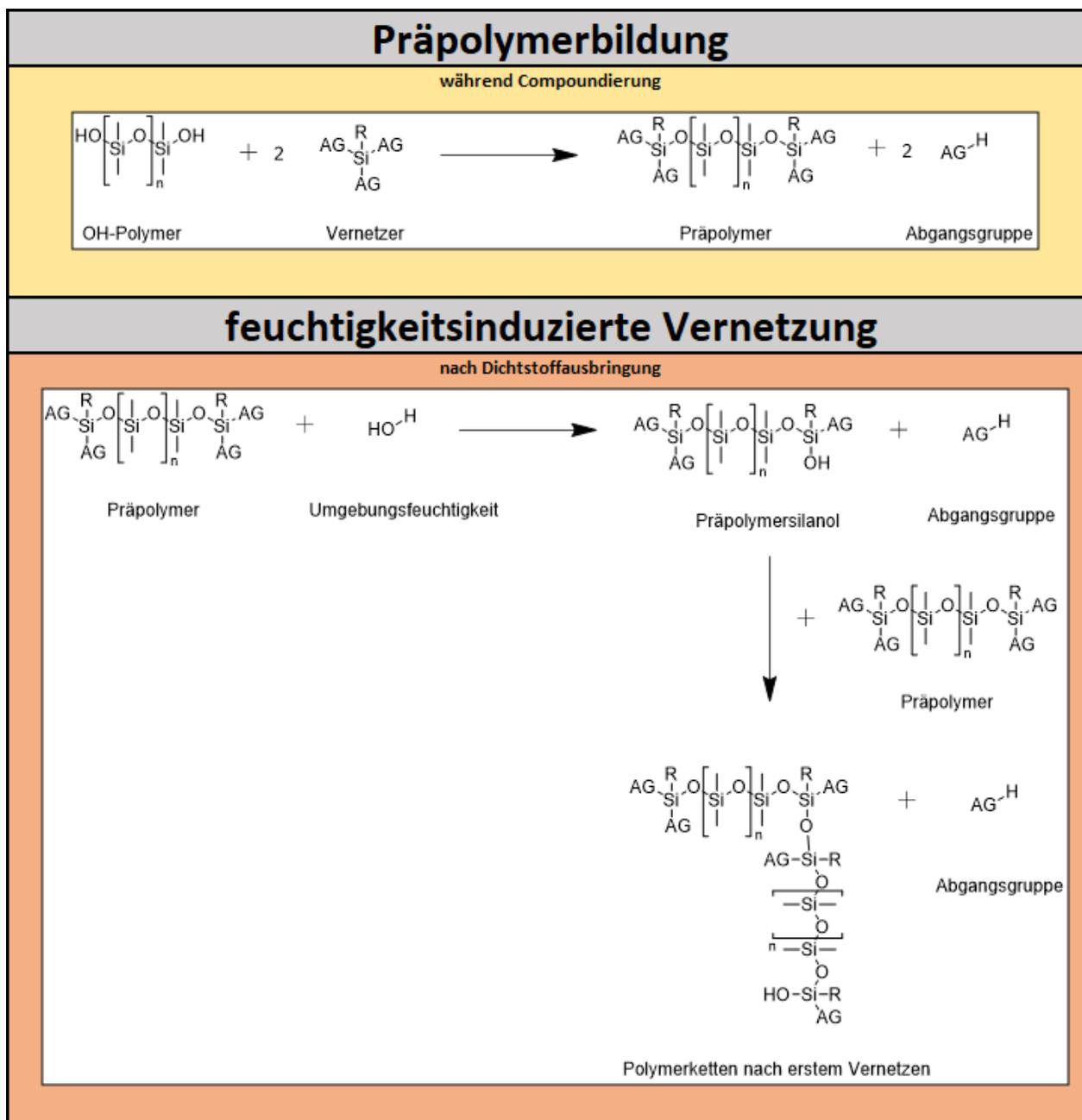


Abbildung 10: Darstellung der Bildung des Präpolymers und eines ersten Vernetzungsschritts bei 1K-Silicondichtstoffen.

Die Präpolymerbildung findet bereits beim Abmischen des Dichtstoffs statt. Der zum OH-Polymer zugegebene Vernetzter reagiert in einem ersten Schritt mit der Hydroxy-Funktionalität des OH-Polymers und bildet so ein „endgecapptes“ Präpolymer. Dabei werden die ersten Abgangsgruppen freigesetzt. Auch eine Reaktion der Präpolymer- oder Vernetzermoleküle mit reaktiven Füllstoffen ist möglich.

Der zweite Schritt, die feuchtigkeitsinduzierten Vernetzung, findet nach dem Austragen des Dichtstoffs statt. Dabei migriert Umgebungsfeuchtigkeit in den Dichtstoff. Diese hydrolysiert die

Abgangsgruppen des Präpolymers ab und bildet reaktive Silanol-Gruppen. Diese reagieren wiederum in Kondensationsreaktionen mit anderen Präpolymeren oder Füllstoffen und vernetzen so die Polymerketten untereinander. Dabei werden die restlichen Abgangsgruppen abgespalten und sukzessive freigesetzt.

3.4 Compoundierung und Ausbringung

Die Einsatzstoffe zur Herstellung eines 1K-Silicondichtstoffs weisen ein breites Spektrum an Eigenschaften auf. Es reicht von niedrigviskosen bis zu hochviskosen Flüssigkeiten bis zu Feststoffen mit hoher und niedriger Schüttdichte. Des Weiteren besteht bei einigen Substanzen die Gefahr der Hydrolyse, andere weisen demgegenüber ein hohes Maß an Hygroskopizität auf. Diese Punkte müssen beim Mischen der Rezepturbestandteile, dem Compoundieren, des Dichtstoffs berücksichtigt werden.

Das Compoundieren erfolgt in den Laboren der Nitrochemie Aschau GmbH mit einem Planetenmischer der mit Vakuum- und Schutzgastechnik ausgestattet ist. Dabei garantiert der Planetenmischer durch seine drehenden Knethaken und des ebenfalls rotierenden Mischbehälters eine gute Durchmischung der unterschiedlich viskosen Flüssigkeiten und der Feststoffe. Das Arbeiten unter Vakuum und Schutzgasatmosphäre verhindert dabei die vorzeitige Hydrolyse der Einsatzstoffe. Diese Arbeitsweise ist auch in der industriellen Dichtstoffproduktion etabliert.

An die Compoundierung des Dichtstoffs schließt sich die Abfüllung unter Schutzgasatmosphäre an. Oft werden die Dichtstoffe in Kartuschen abgefüllt. Im professionellen Segment werden aber auch größere Gebinde oder Beutel abgefüllt.

Das Austragen der Kartuschen erfolgt mit Hilfe einer passenden Kartuschenpistole. Die Kartusche wird eingelegt und angeschnitten. Nun kann der Dichtstoff ausgetragen werden. Im Heim- und Handwerkersegment wird dies meist durch Muskelkraft bewerkstelligt, im industriellen Sektor werden oft pneumatische Systeme eingesetzt. Hier ist auch der Einsatz von automatisierten Systemen zur Ausbringung von 1K-Silicondichtstoffen gängig.

3.5 Anforderungen an 1K-Silicondichtstoffe

An 1K-Silicondichtstoffe werden vielfältige Anforderungen abseits der chemischen Eigenschaften von Siliconpolymeren gestellt. Hierzu zählen zum Beispiel die Haftung auf diversen Untergründen, eine geeignete Verarbeitungszeit des Dichtstoffs, vollständiges Durchhärten und die Durchhärtezeit sowie der Masse- und Volumenverlust durch die Abgangsgruppen. Ebenso die mechanischen Eigenschaften wie Härte, Zug- und Reißfestigkeit.⁵ Aus diesem Grund werden die Formulierungen umfangreich getestet.

Für die vorliegende Arbeit sind vor allem die vollständige Durchhärtung und die Bestimmung der Emissionen, also des Masseverlusts, von Bedeutung. Aus diesem Grund wird auf diese Messungen besonders eingegangen, die restlichen Parameter werden in dieser Arbeit nur zusammengefasst als gut oder schlecht bewertet und orientieren sich an etablierten DIN-Normen sowie Prüfmethode des Industrieverbands Dichtstoffe e.V. (IVD).

4 Binden von Abgangsgruppen

4.1 Acetoxy-Silane

4.1.1 Strategie zur Emissionsvermeidung

Um die Emissionen von Acetoxy-Vernetzern zu senken, bietet es sich an, die Reaktivität der freiwerdenden Essigsäure zu nutzen. Dabei soll nach der Vernetzungsreaktion, welche die Essigsäure freisetzt, die Säure mit Hilfe einer Base abgefangen und so chemisch gebunden werden.

Ein „Einfaches“ zumischen von Basen ist aufgrund verschiedener Faktoren nicht ratsam. Flüssige Basen bergen die Gefahr, selbst Emissionen zu erzeugen und beeinflussen ebenso wie klassische feste Basen (wie etwa Alkalihydroxide) den pH-Wert der Dichtstoffmischung stark. Dies kann zu ungewollten Reaktionen wie zum Beispiel einem Aushärten des Dichtstoffs in der Kartusche oder auch der Zerstörung der Vernetzermoleküle führen und den Dichtstoff unbrauchbar machen. Des Weiteren sollte die Base gut mit der Dichtstoffmatrix mischbar sein.

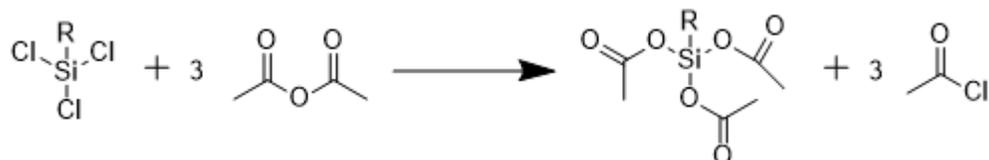
So entstand die Idee, die bereits im Dichtstoff vorhandenen Füllstoffe entsprechend zu funktionalisieren und so für das Abfangen der Essigsäure nutzbar zu machen. Durch das Aufpfropfen von Amino-Gruppen auf die hochdisperse Kieselsäure entsteht eine milde Base, welche über Vernetzungsreaktionen zwischen Siliconpolymer und Füllstoff fest in die Dichtstoffmatrix eingebunden wäre. Solche aminofunktionellen pyrogenen Kieselsäuren sind bereits bekannt und werden auch großtechnisch hergestellt.¹¹

4.1.2 Stand der Technik

4.1.2.1 Acetoxy-Vernetzer

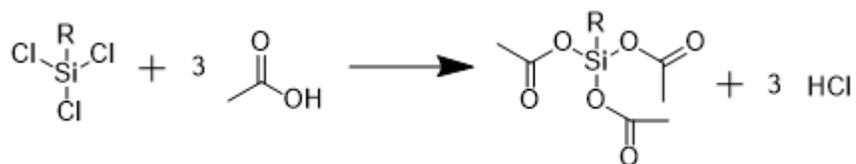
Als Acetoxy-Vernetzer werden Silane mit drei oder vier Acetoxy-Gruppen bezeichnet. Sie spalten bei einer Kondensationsreaktion Essigsäure ab und zählen damit zu den sauren Härtern. Diese Härter-Gruppe hat eine große Verbreitung vor allem im Sanitärbereich und in Bauanwendungen.⁵ Ebenso wie die Alkoxy-Härter sind Acetoxy-Silane sehr preisgünstige Härter. Bei Acetoxy-Systemen sind neben der Geruchsbelastung durch die Essigsäure auch Einschränkungen durch die korrosiven Eigenschaften der Abspaltgruppe ein Problem, sodass solche Dichtstoffe nicht für jeden Untergrund geeignet sind.

Die Synthese dieser Härter erfolgt bei der NCA ausgehend von den jeweiligen Chlorsilanen durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid (vgl. Schema 2). Das entstehende Acetylchlorid wird destillativ entfernt¹².



Schema 2: Synthese von Acetoxy-Vernetzern aus Chlorsilanen und Essigsäureanhydrid.

Auch die Synthese aus Essigsäure ist bekannt¹³, und wird ebenso im industriellen Maßstab durchgeführt (vgl. Schema 3). Die Reaktion erfolgt dabei unter anderem in Fallfilmreaktoren.



Schema 3: Synthese von Acetoxy-Vernetzern aus Chlorsilanen und Essigsäure.

4.1.2.2 Pyrogene Kieselsäure

Pyrogene Kieselsäure wird in vielen Bereichen des täglichen Lebens eingesetzt. Sie ist als Rieselhilfe in Speisesalz ebenso zu finden wie als Füllstoff in Zahnpasta und Kunststoffen. Aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Siliconen wird sie hier besonders gerne als Füllstoff verwendet. Die Herstellung von pyrogener Kieselsäure erfolgt über das definierte Verbrennen von Chlorsilanen mit Wasserstoff und einer anschließenden Koagulation der Teilchen. Dies ist in Abbildung 11 dargestellt.

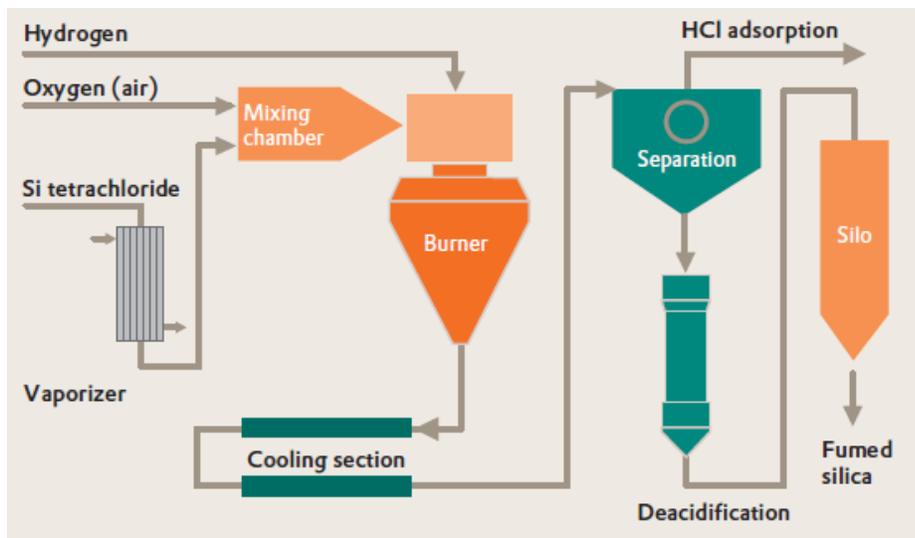
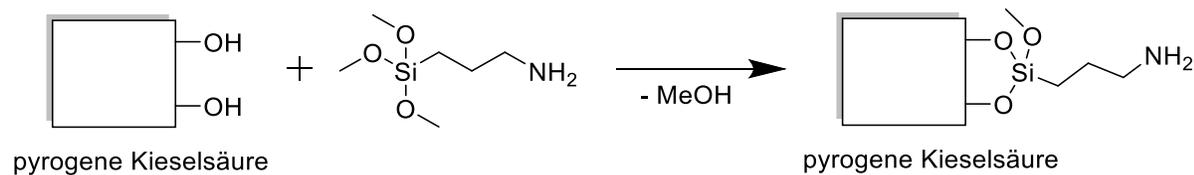


Abbildung 11: Beispielhafte Darstellung der Produktion von pyrogener Kieselsäure bei Evonik Industries.¹⁴

Die so hergestellten Partikel zeichnen sich durch viele OH-Gruppen auf der Oberfläche aus. Über diese ist es möglich, dass bei Silicondichtstoffen die Füllstoffpartikel fest in den Dichtstoff mit integriert werden.

Um aminofunktionelle pyrogenen Kieselsäuren herzustellen, werden die Oberflächen der Kieselsäurepartikel modifiziert. Dies erfolgt über die Reaktion der oberflächlich zugänglichen OH-Gruppen mit aminofunktionellen Silanen (vgl. Schema 4).



Schema 4: Darstellung der Funktionalisierung von pyrogener Kieselsäure mit aminofunktionellen Silanen.

Dies kann zum einen über Gasphasenreaktionen, meist direkt im Anschluss an die Synthese der pyrogenen Kieselsäure, bei hohen Temperaturen erfolgen¹⁴ und liefert einen sehr feines, lockeres Pulver. Die auf diese Weise modifizierten Kieselsäuren werden aktuell hauptsächlich in Druckanwendungen wie zum Beispiel Tonern eingesetzt. Zum anderen kann die Funktionalisierung auch in flüssiger Phase geschehen. Dabei wird das Silan und die Kieselsäure in einem Lösemittel aufgenommen und zur Reaktion gebracht.^{14 15} Das modifizierte Kieselgel wird anschließend aus der Lösung ausgefällt bzw. abfiltriert.

4.1.3 Synthese und Anwendungsprüfungen

Neben kommerziell erhältlichen aminofunktionellen, pyrogenen Kieselsäuren wurden auch eigene Synthesen durchgeführt, um einen möglichst hohen Grad an Beladung mit Aminogruppen zu erreichen. Hierfür wurde aufgrund der Möglichkeiten im zur Verfügung stehenden Labor eine Synthesevariante in flüssiger Phase gewählt.

4.1.3.1 Synthese und Analyse aminofunktioneller Kieselsäure

Die Modifizierung der kommerziell erhältlichen pyrogenen Kieselsäure erfolgte in toluolischer Lösung und mit Hilfe von 3-Aminopropyltrimethoxysilan bei Raumtemperatur. Die verwendeten Silan-Konzentrationen wurden schrittweise erhöht. Die aminofunktionalisierten Kieselsäuren wurden nach der Reaktion als Feststoff isoliert.

Die Menge an gebundenem Amin wurde über eine Titration mit Salzsäure bestimmt. Ob die Aminogruppen tatsächlich kovalent an die Oberfläche angebunden werden konnten, wird mit Lösungsversuchen analog Literaturvorschriften getestet.¹⁵ Dabei wurde die pyrogene Kieselsäure in einer Mischung aus Ethanol und Salicylaldehyd gerührt. Freie Aminosilane bilden mit der Lösung eine gelbe Färbung. Über diese Färbung wurde photometrisch die Menge an nicht kovalent gebundenem Aminosilan bestimmt.

4.1.3.2 Abmischung des Silicondichtstoffs per Hand

In einem geeigneten Einwegbehältnis wurde analog einer Dichtstoffrichtrezeptur eine Siliconmasse angerührt, bei der der Füllstoffanteil durch die modifizierte Kieselsäure ersetzt wurde. Das Mischen erfolgte mit einem Spatel per Hand und unter Stickstoffatmosphäre. Nach dem Mischen wurde, falls möglich, die subjektive Geruchswahrnehmung der Dichtstoffmasse überprüft.

4.1.4 Ergebnisse und Diskussion

Es war möglich mit dem lösemittelhaltigen Verfahren pyrogene Kieselsäuren mit hoher Beladung an Aminofunktionalitäten herzustellen. Die so gewonnenen Füllstoffe wiesen im Vergleich zu der ursprünglichen Kieselsäure, die normalerweise als Füllstoff in Dichtstoffrezepturen dient, oder den

im Gasphasen-Verfahren hergestellten Varianten eine weniger feine Beschaffenheit auf. Nach dem Trockenprozess wurde die funktionalisierte Kieselsäure gemörsert und konnten so als Füllstoff eingesetzt werden.

In Abbildung 12 ist der Grad der Beladung an Amino-Gruppen verschiedener pyrogener Kieselsäuren graphisch dargestellt.

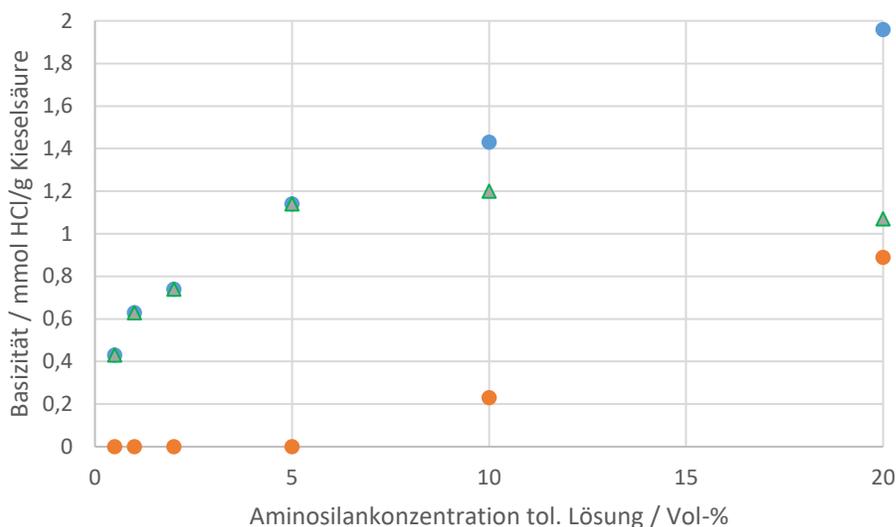


Abbildung 12: Graphische Darstellung der Basizität der hergestellten modifizierten Kieselsäuren verglichen mit der jeweiligen Konzentration an Aminosilan. Dargestellt ist die gemessene Basizität in mmol HCl/g Kieselsäure (Blau), die zugehörigen Werte aus den Lösungsversuchen (Orange) und die um die Ausblutungen korrigierte Basizität (Grün).

Es wird deutlich, dass oberhalb von fünf Volumenprozent Aminosilan bei der Synthese nicht mehr das gesamte Silan fest in die Oberflächenstruktur eingebaut wird. Die weitere Zunahme an Basizität liegt folglich an adsorbierten Silanmolekülen. Daraus ergibt sich eine maximale Basizität der selbsthergestellten modifizierten Kieselsäuren von etwas über 1,1 mmol HCl/g Kieselsäure.

Im Vergleich dazu wurden für die getesteten kommerziell erhältlichen Kieselsäuren Basizitäten von 0,41 mmol HCl/g Kieselsäure (Aerosil VP R 511) und 0,28 mmol HCl/g Kieselsäure (Aerosil R 504) gemessen.

Man erkennt deutlich, dass die kommerziell erhältlichen Kieselsäuren deutlich weniger Amino-Gruppen besitzen als die selbst hergestellten Kieselsäuren.

Um die gesamte Essigsäure, die von den Acetoxy-Vernetzern abgespalten wird, zu binden muss eine Mindestbeladung des modifizierten Füllstoffs mit Aminofunktionalitäten gewährleistet sein. Diese berechnet sich für eine Standardrezeptur über die Menge an Vernetzer und Füllstoff.

Standard Acetoxy-Dichtstoff 1 kg

Härtermenge Standarddichtstoff: (Propyltrisacetoxysilan M=248,31 g)	45 g
Füllstoffmenge Standarddichtstoff:	85 g
Stoffmenge abspaltbare Essigsäure:	0,54 mol
Mindestbeladung mod. Kieselsäure:	6,35 mmol HCl/g Kieselsäure

Hier wird deutlich, dass weder die selbst modifizierten Kieselsäuren, noch die kommerziell verfügbaren Materialien eine solche Mindestbeladung an Aminogruppen aufweisen. Im Umkehrschluss müsste eine deutlich höhere Menge an modifiziertem Füllstoff in den Dichtstoffen eingearbeitet werden. Für die Kieselsäure mit der höchsten erreichten Beladung an Aminogruppen ist dies in folgender Beispielrechnung verdeutlicht.

Standard Acetoxy-Dichtstoff 1 kg

Härtermenge Standarddichtstoff: (Propyltrisacetoxysilan M=248,31 g)	45 g
Füllstoffmenge Standarddichtstoff:	85 g
Stoffmenge abspaltbare Essigsäure:	0,54 mol
benötigte Menge mod. Kieselsäure: (bei 1,1 mmol HCl/g Kieselsäure)	491 g

In einigen Abmischungen per Hand wurde versucht, dieses Mengenverhältnis zwischen Polymermatrix und Füllstoff herzustellen. Anfangs mischt sich der Füllstoff noch gut in das Polymer und die restlichen Dichtstoffkomponenten ein. Mit zunehmender Menge an modifizierter Kieselsäure gelingt dies immer schlechter und es entsteht keine homogene Masse mehr. Die für dieses Konzept der Emissionsreduktion erforderlichen großen Mengen an aminofunktionaler Kieselsäure können leider nicht mehr in den Silicondichtstoff eingemischt werden. Die großen Feststoffmengen führen dazu, dass sich aus dem Polymer, den weiteren Dichtstoffkomponenten und dem Füllstoff nur noch ein Brocken mit Pulveranhaftungen herstellen lässt.

Zudem war die Darreichungsform der selbst hergestellten pyrogenen Kieselsäuren der Form der kommerziellen Kieselsäuren in Hinblick auf die Feinheit des Materials unterlegen. Um mit diesem Material die Essigsäure zu binden wären die Mengen noch deutlich höher und damit eine Compoundierung noch weniger machbar.

4.1.5 Fazit

Um mit Hilfe von aminofunktionalisierter pygener Kieselsäure die Emissionen von Acetoxy-Systemen zu reduzieren ergeben sich zwei Probleme. Einerseits konnte keine Kieselsäure mit genügend Amino-Gruppen hergestellt oder kommerziell bezogen werden, um mit normalen Mengen Kieselsäure alle Essigsäuremoleküle zu binden. Andererseits ist die benötigte Menge an Kieselsäure, um die Essigsäure zu binden, mit realisierbarer Beladung an Aminofunktionalitäten so hoch, dass keine funktionierende Dichtstoffmischung mehr hergestellt werden kann. Aufgrund der genannten Hindernisse entschied der Autor den Ansatz, die Emissionen von Acetoxy-Systemen mit Hilfe von aminofunktionalisierter pygener Kieselsäure die als Base wirkt zu binden, nicht weiter zu verfolgen.

Auch der Einsatz anderer basischer Feststoffe wie Zeolithe oder Hydrotalcite ist keine Alternative. Diese weisen ebenso zu geringe, basische Beladungen auf, um die frei werdende Essigsäure zu binden.¹⁶ Zudem besitzen sie zum Teil deutlich andere physikalische Eigenschaften als pyrogene Kieselsäure. Als Beispiel sei die meist deutlich höhere Dichte von Zeolithen gegenüber pygener Kieselsäure genannt. Des Weiteren unterscheiden sich die genannten Feststoffe deutlich in ihrer chemischen Struktur von den Strukturelementen der Polymermatrix der Silicondichtstoffe, was eine schlechtere Mischbarkeit wahrscheinlich macht.

Viele Zeolithe besitzen zudem die Eigenschaft, Wasser zu binden. Das macht ihren Einsatz als Füllstoff doppelt schwer. Zum einen dürfen sie kein Wasser in den Dichtstoff miteinschleppen, da es sonst zu unbeabsichtigten Vernetzungsreaktionen aufgrund dieser Feuchtigkeit kommen kann. Zum anderen dürfen sie beim beabsichtigten Vernetzungsprozess die eindiffundierende Feuchtigkeit nicht behindern und so ein Aushärten der Dichtstoffmischung erschweren.

Der Einsatz von klassischen Basen wie Aminen und Alkalihydroxiden scheitert, wie bereits eingangs erwähnt an unbeabsichtigten Reaktionen dieser Stoffe mit anderen Dichtstoffkomponenten wie zum Beispiel Katalysatoren, Haftvermittler und auch dem Vernetzer

selbst.

Da keine anderen vielversprechenden Ansätze für Acetoxy-Systeme gefunden werden konnten, wurden die Bemühungen auf diesem Gebiet eingestellt.

4.2 Oximo-Silane

4.2.1 Strategie zur Emissionsvermeidung

Ähnlich den Acetoxy-Vernetzern sollen auch die Oxime, die bei Kondensationsreaktionen der entsprechenden Oximo-Silane freigesetzt werden, chemisch gebunden werden. Dabei soll das entstehende Produkt den ausgehärteten Dichtstoff nicht mehr verlassen.

Da die basischen Eigenschaften der Oxime im Sinne des Brönsted'schen Säure-Base-Konzepts deutlich geringer ausgeprägt sind als bei Essigsäure, und bei Acetoxy-Systemen bereits negative Erfahrungen mit der Säure-Base-Strategie gemacht wurden, sollen andere Strategien genutzt werden.

Dazu werden alternative Möglichkeiten der chemischen Umwandlung der Oxime zu gesundheitlich unbedenklichen und nicht flüchtigen Stoffen untersucht. Dazu werden in einer Literaturrecherche Reaktionsmechanismen identifiziert, und dann auf ihre Reaktivität mit für Oxim-Vernetzer typischen Abgangsgruppen getestet. Diese Untersuchung soll Stoffe oder Stoffklassen identifizieren, welche für die Zumischung zu oximvernetzenden Silicondichtstoffen geeignet sind. Diese Eignung soll anschließend in anwendungstechnischen Versuchen geprüft werden.

4.2.2 Stand der Technik

4.2.2.1 Oxim-Vernetzer

Als Oxim-Vernetzer werden Silane mit drei oder vier Oximo-Gruppen bezeichnet. Sie spalten bei der Vernetzungsreaktion die entsprechenden Oxime ab und zählen zu den neutralen Dichtstoffsystemen. In Abbildung 13 ist eine Auswahl gängiger Abgangsgruppen dargestellt.

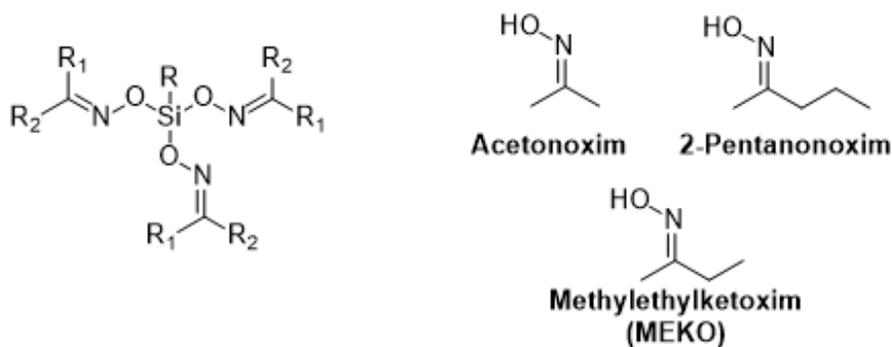
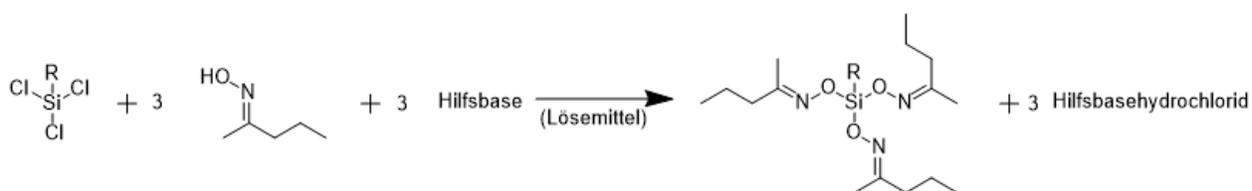


Abbildung 13: Allgemeine Strukturformel eines trifunktionellen Oxim-Vernetzers (links) und eine Auswahl gängiger Abgangsgruppen.

Oxim-basierte Dichtstoffe zeichnen sich vor allem durch ein breites Haftungsspektrum, gute Oberflächenverträglichkeit und gute Lagerstabilität aus.⁵ Wegen der Einstufung von Methylethylketoxim (MEKO) als kanzerogene Substanz, werden mittlerweile vermehrt andere Oxime eingesetzt. Es bestehen jedoch auch hier gesundheitliche Bedenken und so ist die Suche nach Alternativen Gegenstand aktueller Forschungen. Das Unterbinden der Oxim-Emissionen ist eine alternative Herangehensweise, die zu einem „Überleben“ dieser Stoffklasse in kommerziellen Anwendungen führen könnte.

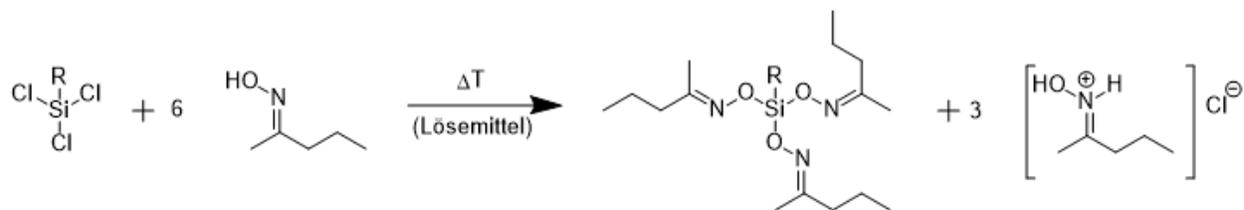
Die Synthese von Oxim-Vernetzern kann auf unterschiedliche Weise durchgeführt werden. Ausgehend von Chlorsilanen ist vor allem auf ein basisches Milieu während der gesamten Synthese zu achten da Oxime im sauren teils explosionsartig in einer Beckmann-Umlagerung zum Amid abreagieren.¹⁷ Bei der NCA werden deshalb das Oxim und eine Hilfsbase im Überschuss in einem Lösemittelprozess mit den entsprechenden Chlorsilanen umgesetzt (vgl. Schema 5).



Schema 5: Synthese eines trifunktionellen Oxim-Vernetzers mit einer Hilfsbase.

Die Hilfsbase, oftmals ein tertiäres Amin, bindet dabei den bei der Reaktion freiwerdenden Chlorwasserstoff als Hydrochlorid und kann nach der Reaktion als Feststoff abfiltriert werden.

Eine andere Möglichkeit der Synthese nutzt den leicht basischen Charakter der Oxime. Dabei werden diese im doppelten stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt und bilden damit selbst die Hilfsbase (vgl. Schema 6).¹⁸



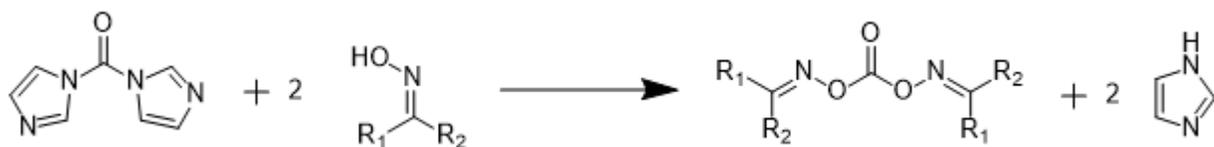
Schema 6: Synthese eines trifunktionellen Oxim-Vernetzers, bei dem das Oxim als Hilfsbase fungiert.

Das entstehende Oxim-Hydrochlorid wird nach der Reaktion aus der Mischung entfernt und kann in einem Recyclingprozess wieder als Oxim zurückgewonnen werden.

4.2.2.2 Mögliche Reaktionen zum Binden von Oximen

Da Oxime keine neue Stoffklasse darstellen, sind eine Vielzahl von potentiellen Reaktionsmechanismen dokumentiert.^{19,20} Aus dieser Auswahl wurden aufgrund der Verfügbarkeit der Rohstoffe für einen kommerziellen Einsatz in Compoundierungen einige Reaktionen ausgewählt, die im Rahmen dieser Arbeit auf ihre Eignung die freiwerdenden Oxime abzufangen überprüft wurden. Auf die möglichen Reaktionen wird nachfolgend kurz eingegangen. Die beiden organischen Reste R_1 und R_2 bei den Oximen können sowohl Alkyl- als auch Aryl-Reste sein.

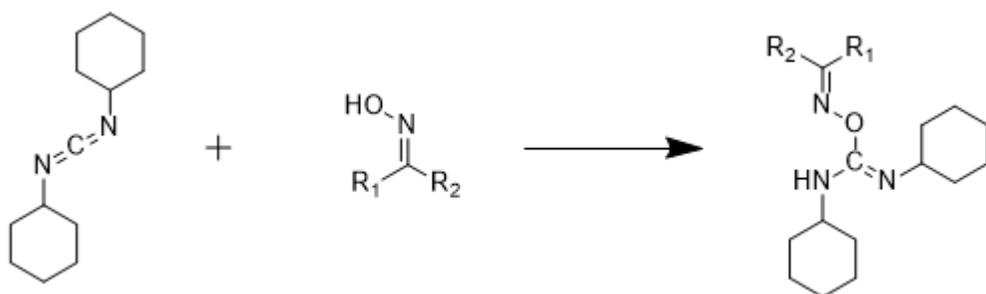
Um Reaktionen an Oximen durchzuführen bietet sich die Hydroxyl-Gruppe am Stickstoffatom an. Dies kann zum Beispiel mit Carbonyldiimidazol (CDI) geschehen (vgl. Schema 7).



Schema 7: Reaktionsschema zur Umsetzung von Oximen mit Carbonyldiimidazol.

Dabei wird über den stark positivierten Carbonyl-Kohlenstoff in zwei Schritten ein Carbonat aufgebaut und Imidazol als Spaltprodukt frei. Diese Reaktion ist nicht nur für Oxime sondern auch für andere H-acide Verbindungen in der Literatur beschrieben.²¹⁻²³

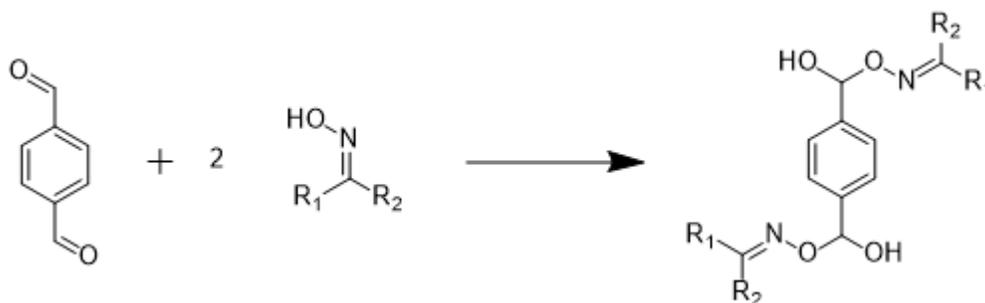
Auch auf einer Reaktion mit einem stark positivierten Kohlenstoff beruht die Umsetzung mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC). Die Reaktion eines Oxims mit diesem Reagenz ist in Schema 8 dargestellt.^{24,25}



Schema 8: Reaktionsschema zur Umsetzung von Oximen mit Dicyclohexylcarbodiimid.

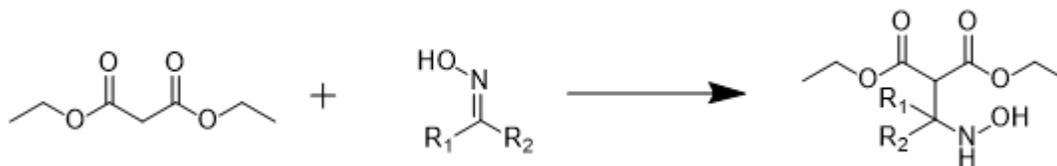
Es handelt sich dabei um eine Additionsreaktion, bei der anders als bei CDI keine Spaltprodukte freigesetzt werden.

Eine weitere Stoffklasse mit reaktiven Carbonyl-Einheiten stellen Aldehyde dar. Aufgrund der Verfügbarkeit und der geringen Flüchtigkeit wurde Terephthalaldehyd als Ausgangsmaterial gewählt. Die postulierte Reaktion (vgl. Schema 9) ist bisher nicht näher in der Literatur beschrieben.



Schema 9: Postuliertes Reaktionsschema zur Umsetzung von Oximen mit Terephthalaldehyd.

Auch eine Umsetzung mit Diethylmalonat ähnlich einer Synthese die von S. Weinreb beschrieben wurde, könnte zu einer chemischen Bindung der abgespaltenen Oxime führen.²⁰ Die Reaktion ist in Schema 10 dargestellt.



Schema 10: Mögliches Reaktionsschema zur Umsetzung von Oximen mit Diethylmalonat.

Eine weitere Stoffgruppe, die mit Oximen reagieren kann, stellen Alkylcarbonate dar. Ähnlich einer literaturbekannten Synthese²⁶ könnten die im Dichtstoff vorhandenen Oxime mit Dimehtylcarbonat reagieren (vgl. Schema 11).



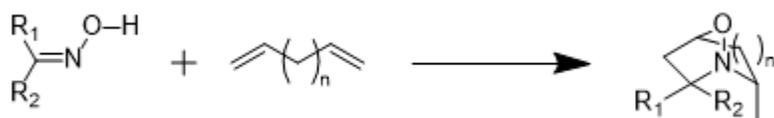
Schema 11: Reaktionsschema zur Umsetzung von Oximen mit Dimethylcarbonat.

Es wurde auch überprüft, ob sich Epoxide als Oximfänger eignen (vgl. Schema 12). Ähnliche Reaktionsmechanismen sind literaturbekannt.²⁷



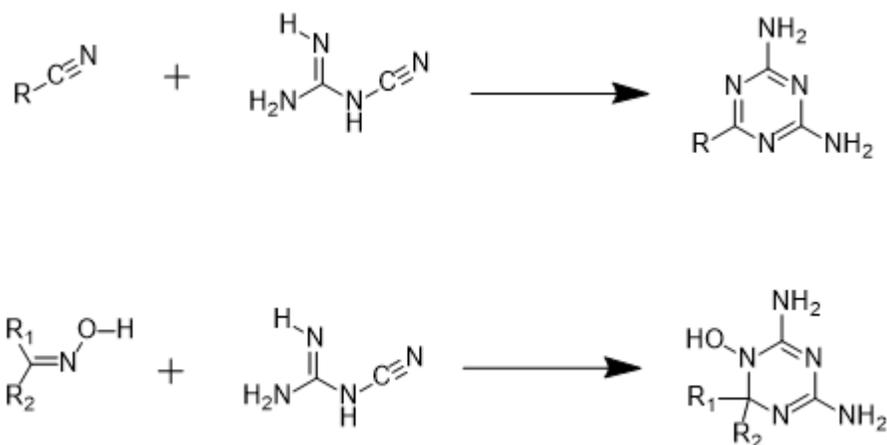
Schema 12: Reaktionsschema zur Umsetzung von Oximen mit Epoxiden.

Zudem gibt es, in Anlehnung an bereits veröffentlichte Reaktionen, die Möglichkeit Oxime mit Dienen umzusetzen.²⁸ Dies ist in Schema 13 dargestellt.



Schema 13: Reaktionsschema zur Cyclisierung von Oximen mit Dieenen.

Eine Reaktion von Nitrilen und Dicyandiamid unter Bildung von Triazinen wird in der Literatur beschrieben.^{29,30} Aufgrund des günstigen Ausgangsmaterials und einer Ähnlichkeit der Doppelbindung der Oxime und der Dreifachbindung der Nitrile wurde überprüft, ob eine Reaktion wie sie in Schema 14 dargestellt ist, möglich ist.



Schema 14: Reaktionsschemata von literaturbekanntem Triazinsynthesen mit Cyaniden (oben) und daraus abgeleitet für die Umsetzung mit Oximen (unten).

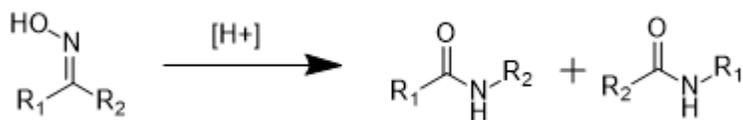
Eine weitere, hochreaktive Stoffklasse wurden auch Isocyanate auf ihre Reaktivität mit Oximen hin überprüft. Dabei wird eine Reaktion gemäß Schema 15 erwartet.



Schema 15: Reaktionsschema für die Umsetzung von Oximen mit Isocyanaten.

Dies wird auch durch Literaturstellen belegt.³¹

Zuletzt wird die für Oxime typische Beckmann-Umlagerung näher beleuchtet. Dabei lagern sich unter saurer Katalyse Oxime zu Amiden um (vgl. Schema 16).^{32,33}



Schema 16: Reaktionsschema zur Beckmann-Umlagerung von Oximen zu Amiden.

Dabei können diverse Reagenzien als Katalysator wirken. Für den Einsatz in einem Silicondichtstoff sollen diese möglichst einfach und kostengünstig sein.

4.2.3 Synthesen und Anwendungsprüfungen

Für die Prüfung der Reaktivität wurden die unterschiedlichen Substanzen mit 2-Pentanoxim als Modelloxim umgesetzt. Zu beachten ist, dass die Beurteilung einer Eignung am Ende nur über die Reaktivität unter Realbedingungen erfolgen kann. Die grundsätzliche Eignung vor etwaigen Optimierungen sollte jedoch unter Laborbedingungen in einem Modellsystem stattfinden. In diesem Modellsystem fand die Umsetzung hauptsächlich in Toluol als Lösemittel statt. Dabei wurden die meisten Reaktionen zuerst bei Raumtemperatur und bei unzureichender Umsetzung bei erhöhter Temperatur durchgeführt.

Die Umsatzkontrolle erfolgte anhand von gaschromatographischen Messungen (vgl. Abbildung 14). Dabei wurde die Flächenabnahme des Oxim-Peaks bewertet. In den meisten Fällen wurden die Reaktionsprodukte nicht isoliert, da dies für die Beurteilung der Wirksamkeit der eingesetzten Oximfänger nicht notwendig war.

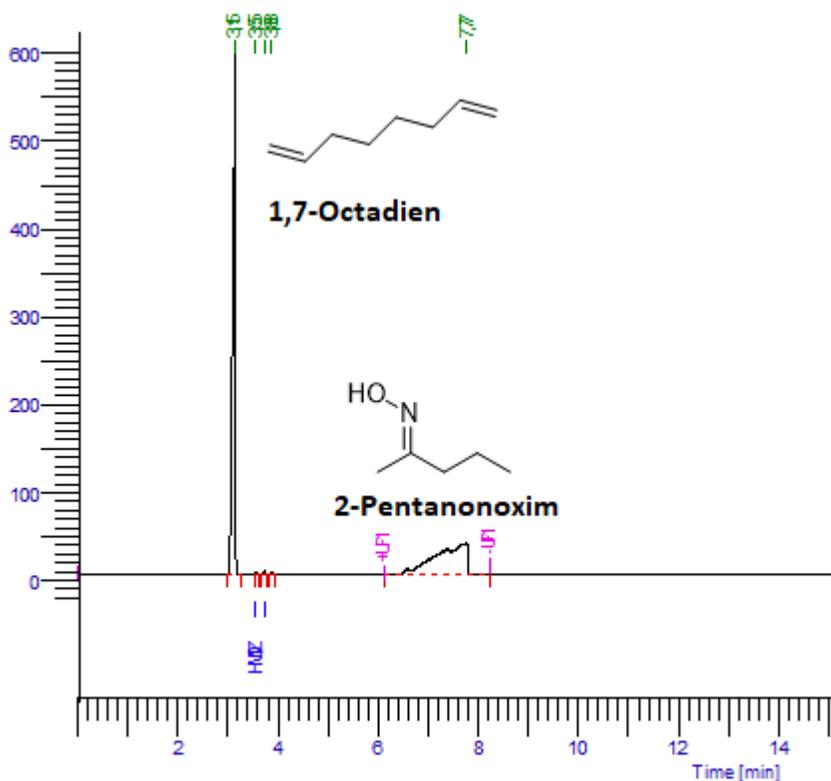


Abbildung 14: Beispielhaftes Chromatogramm der durchgeführten GC-Messungen mit Benennung der bekannten Peaks.

Neben GC-Messungen wurden anfallende Feststoffe auch mittels IR-Spektroskopie untersucht.

Eine genaue Beschreibung der einzelnen Reaktionen ist Experimentalteil zu finden

4.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Beginnend mit dem Einsatz von Carbonyldiimidazol konnte bei der Umsetzung mit 2-Pentanoxim (vgl. Schema 17) gaschromatographisch kein vollständiger Umsatz festgestellt werden (vgl. Abbildung 15).

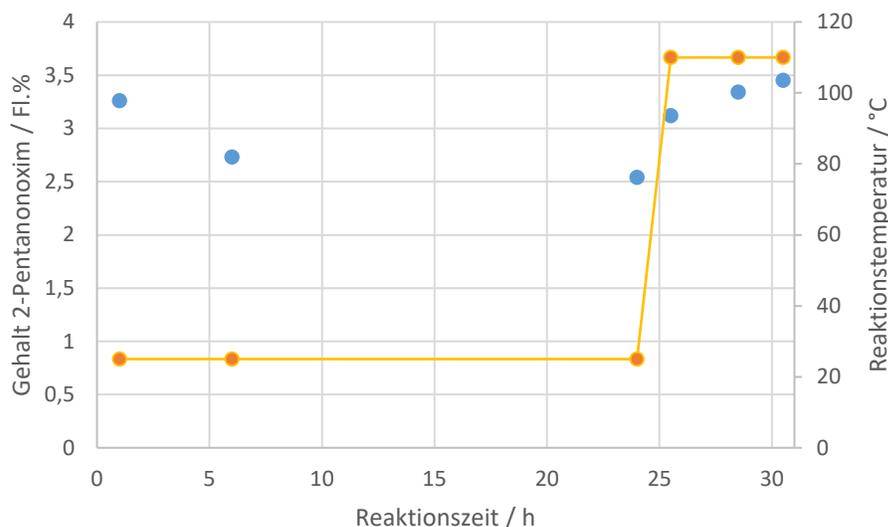


Abbildung 15: Gehalt an 2-Pentanoxim (blau) bei der Umsetzung mit CDI in Flächenprozent und Verlauf der Reaktionstemperatur in °C (gelb) aufgetragen gegen die Reaktionszeit.



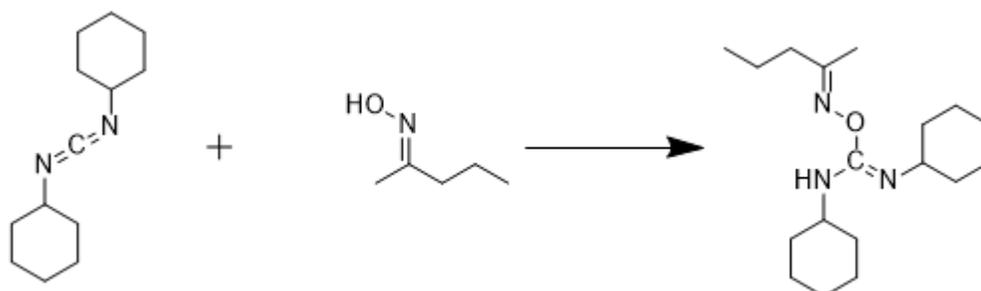
Schema 17: Mögliche Umsetzung von Carbonyldiimidazol mit 2-Pentanoxim.

Zu Beginn der Reaktion ist eine langsame Abnahme des Oximgehalts erkennbar und die Gelbfärbung der Reaktionslösung lässt ebenso auf eine Umsetzung schließen. Das Erhöhen der Reaktionstemperatur führte jedoch nicht wie erwartet zu schnellerer Umsetzung, sondern zu einem Ansteigen des Oximgehaltes in der Lösung. Dies kann auf eine Spaltung des Reaktionsprodukts hindeuten. Analytisch erfasst wurde diese Reaktion jedoch nicht.

Neben der unvollständigen Umsetzung ist das eingesetzte Reagenz Carbonyldiimidazol feuchtigkeitsempfindlich und spaltet während der Reaktion Imidazol ab. Ersteres würde bei einer Zumischung zu einem Silicondichtstoff zum einen durch das Abfangen der für den Aushärteprozess benötigten Feuchtigkeit zu Schwierigkeiten führen, zum anderen ist die mangelnde Selektivität des

Reagenzes gegenüber anderen Hydroxyl-Gruppen wie zum Beispiel der des OH-Polymers zu befürchten. Da bei der Reaktion als Spaltprodukt Imidazol entsteht, das aufgrund seiner gesundheitsschädlichen Wirkung ebenso wie MEKO als CMR-Stoff eingestuft ist, ist als weiteres Ausschlusskriterium zu bewerten. Auch Carbonyldiimidazol ist aufgrund seiner GHS-Einstufung als gesundheitlich Bedenklich anzusehen was nicht für einen Einsatz als Oximfänger in Silicondichtstoffen spricht.

Ebenso wie CDI ist auch der Einsatz von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Silicondichtstoffen aufgrund seiner toxikologischen Einstufung nicht realistisch (vgl. Schema 18).



Schema 18: Mögliche Umsetzung von Dicyclohexylcarbodiimid mit 2-Pentanonoxim.

Bei der Umsetzung mit dem Modelloxim 2-Pentanonoxim und einer katalytischen Menge Dimethylaminopyridin konnten die in Abbildung 16 dargestellten Ergebnisse ermittelt werden.

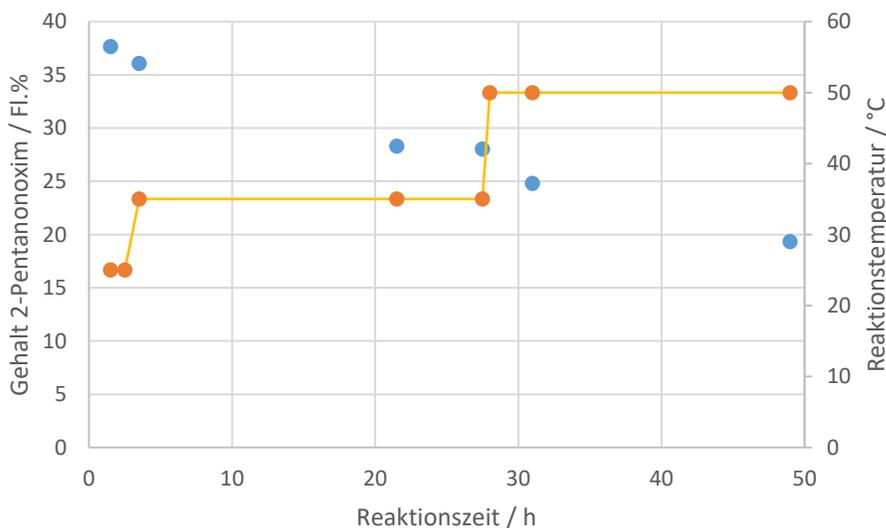
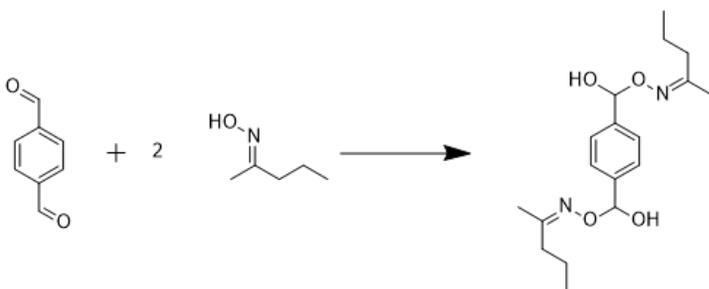


Abbildung 16: Gehalt an 2-Pentanonoxim (blau) bei der Umsetzung mit DCC in Flächenprozent und Verlauf der Reaktionstemperatur in °C (gelb) aufgetragen gegen die Reaktionszeit.

Der Gehalt an Oxim konnte innerhalb von 2 Tagen Reaktionszeit selbst bei erhöhter Temperatur nur knapp halbiert werden. Dies ist eine deutlich zu geringe Reaktivität gegenüber Oximen, vor Allem wenn man bedenkt, dass die Modellreaktion ohne Lösemittel durchgeführt wurde. Bei einer zusätzlichen Verdünnung dürfe die Reaktivität nochmals deutlich abnehmen. Da der Einsatz in einem Dichtstoff nicht nur den Effekt einer Verdünnung hätte, sondern zusätzlich im Gegensatz zu einem Lösemittel der Dichtstoff-Bulk eine deutliche Immobilisierung der Reaktanden mit sich bringt, ist auch in diesem Fall keine Eignung als Oximfänger festzustellen.

Im Gegensatz zu den bisher genannten Reagenzien besitzt Terephthalaldehyd (vgl. Schema 19) keine toxikologisch bedenklichen Eigenschaften.



Schema 19: Mögliche Umsetzung von Terephthalaldehyd mit 2-Pentanoxim.

Auch eine Unselektivität analog CDI oder DCC ist im Vorhinein nicht erkennbar. Eine Reaktion mit dem Modelloxim unter basischer Katalyse ist jedoch auch hier kaum zu erkennen (vgl. Abbildung 17).

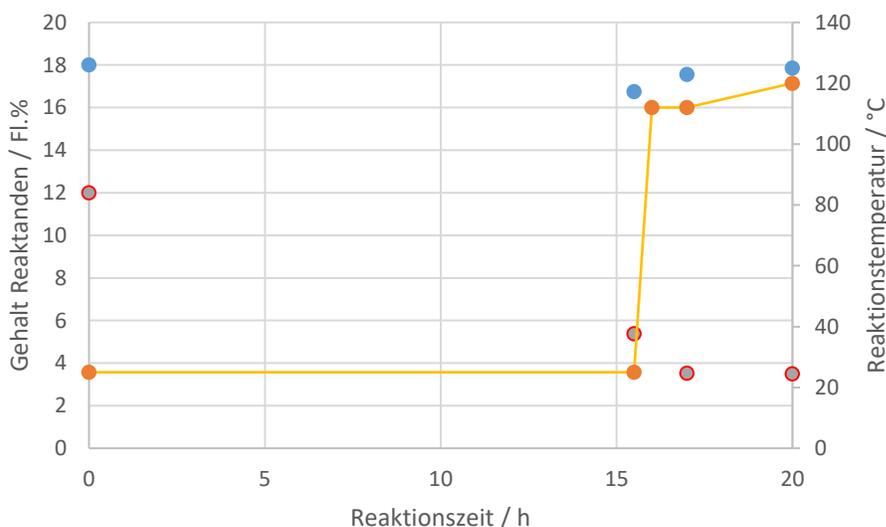
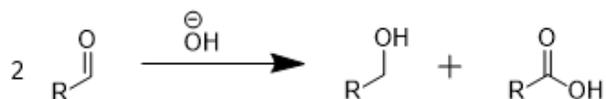


Abbildung 17: Gehalt an 2-Pentanoxim (blau) und Terephthalaldehyd (rot) in Flächenprozent und Verlauf der Reaktionstemperatur in °C (gelb) aufgetragen gegen die Reaktionszeit. Die Startwerte für die Reaktanden sind berechnet.

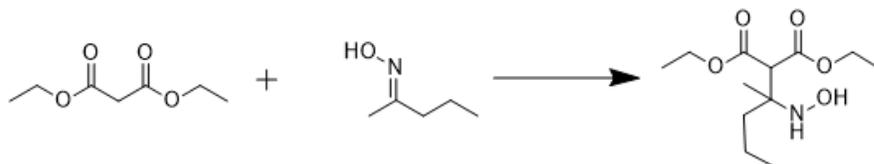
Es wird deutlich, dass zwar der Gehalt an Terephthalaldehyd während der Reaktion abnimmt, der Gehalt an 2-Pentanonoxim aber annähernd unverändert bleibt. Daran ändert auch eine Temperaturerhöhung nichts. Das heißt das Terephthalaldehyd reagiert nicht wie beabsichtigt mit dem Oxim, sondern wahrscheinlich unter der basischen Katalyse mit sich selbst. Hierbei könnte es sich um einen Art CANNIZZARO-Reaktion handeln wie sie in Schema 20 dargestellt ist.



Schema 20: Reaktionsschema einer basisch katalysierten CANNIZZARO-Reaktion.

Die Nebenprodukte wurden jedoch nicht weiter untersucht. Es wurde deutlich, dass Terephthalaldehyd als Oximfänger in Silicondichtstoffen aufgrund einer zu geringen Reaktivität gegenüber Oximen nicht geeignet ist.

Praktisch keine Reaktion wurde bei der basisch katalysierten Umsetzung von Diethylmalonat mit 2-Pentanonoxim beobachtet (vgl. Abbildung 18 und Schema 21).



Schema 21: Mögliche Umsetzung von Diethylmalonat mit 2-Pentanonoxim.

Dies gilt sowohl für die Reaktionszeit bei Raumtemperatur und bei Reaktion am Rückfluss.

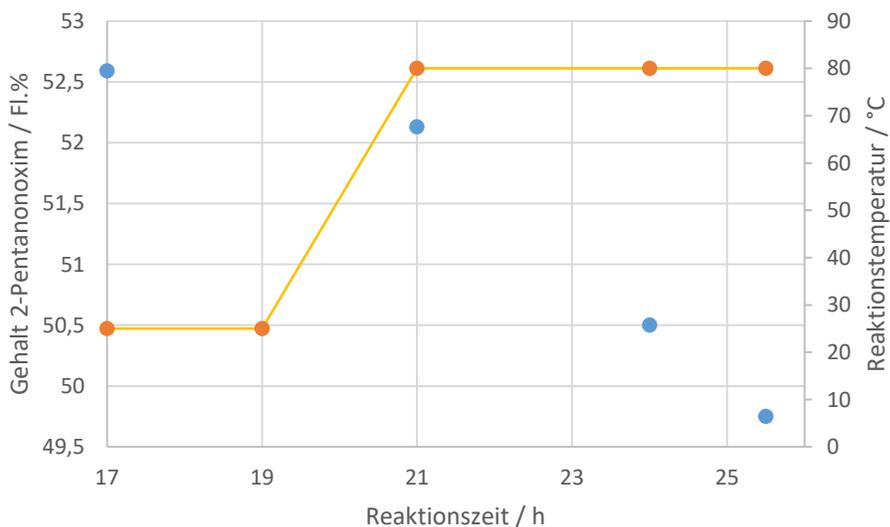
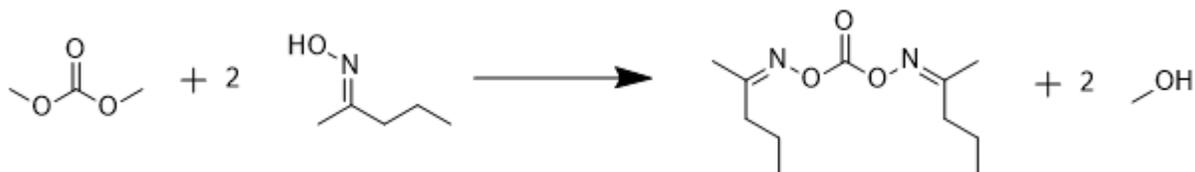


Abbildung 18: Gehalt an 2-Pentanoxim (blau) bei der Umsetzung mit Diethylmalonat in Flächenprozent und Verlauf der Reaktionstemperatur in °C (gelb) aufgetragen gegen die Reaktionszeit.

Das eingesetzte Reagenz ist damit nicht für den Einsatz als Oximfänger geeignet und wird nicht weiter behandelt.

Dasselbe Bild zeigt sich bei der Umsetzung von 2-Pentanoxim mit Dimethylcarbonat (vgl. Schema 22).



Schema 22: Mögliche Umsetzung von Diethylmalonat mit 2-Pentanoxim.

Anstatt einer Umesterung und der Bildung eines Oxim-Carbonats kann weder bei Raum- noch bei erhöhter Temperatur eine Reaktion beobachtet werden (vgl. Abbildung 19).

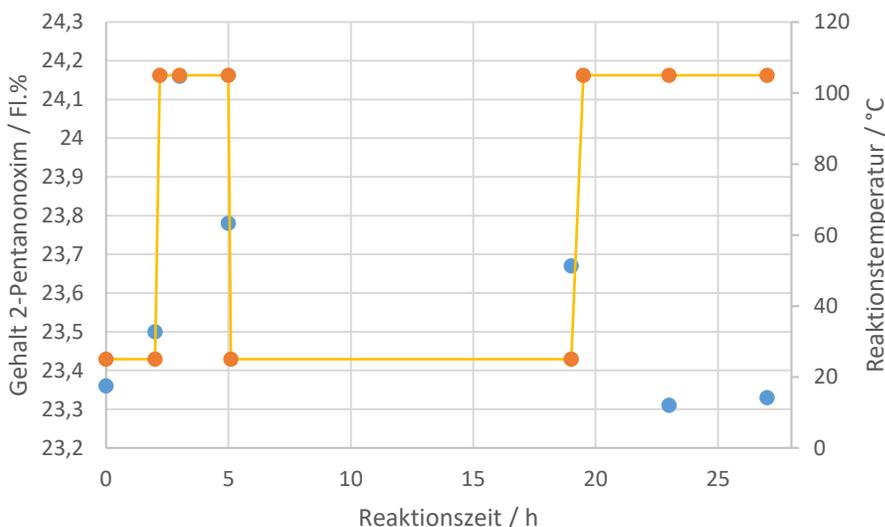
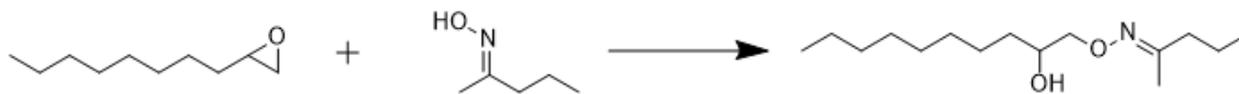


Abbildung 19: Gehalt an 2-Pentanoxim (blau) bei der Umsetzung mit Dimethylcarbonat in Flächenprozent und Verlauf der Reaktionstemperatur in °C (gelb) aufgetragen gegen die Reaktionszeit.

Des Weiteren würde bei einer Umesterung von Dimethylcarbonat Methanol freigesetzt und so das Ziel eines emissionsarmen bzw. -freien Dichtstoffs verfehlt. Eine Untersuchung anderer Carbonate, bei denen die Spaltprodukte weniger problematisch wären als Methanol, ist aufgrund der zu erwartenden geringeren Reaktivität im Vergleich zum Dimethylcarbonat nicht sinnvoll.

Auch die versuchsweise Umsetzung eines Epoxids mit 2-Pentanoxim (vgl. Schema 23) unter leicht sauren Bedingungen zeigte keinerlei Reaktion wie in Abbildung 20 dargestellt ist.



Schema 23: Mögliche Umsetzung von 1,2-Epoxydecan mit 2-Pentanonoxim.

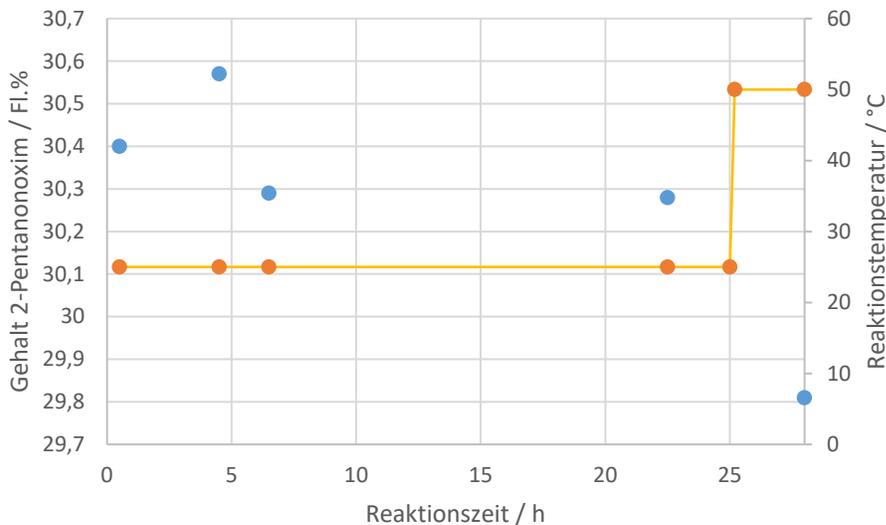
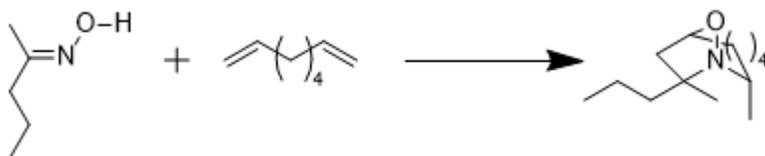


Abbildung 20: Gehalt an 2-Pentanonoxim (blau) bei der Umsetzung mit 1,2-Epoxydecan in Flächenprozent und Verlauf der Reaktionstemperatur in °C (gelb) aufgetragen gegen die Reaktionszeit.

Die beobachteten Unterschiede der Messwerte können nicht eindeutig auf eine Abnahme an Oxim zurückgeführt werden. Da mit Flächenprozenten gearbeitet wurde, können auch geringe Verunreinigungen oder auftretende Nebenkomponenten die Messwerte im dargestellten Maße beeinflussen.

Da ein Einsatz von Katalysatoren oder drastischeren Bedingungen zur Öffnung des Epoxids und einer anschließenden Umsetzung mit dem Oxim für eine Anwendung in 1K-Silicondichtstoffen nicht möglich ist, muss auch für diese Stoffgruppe eine negative Einschätzung als Oximfänger abgegeben werden.

Eine Abnahme der Konzentration von 2-Pentanonoxim konnte kaum beobachtet werden. Eine wie in Veröffentlichungen beschriebene Ringbildung aus Dienen und Oximen (vgl. Schema 24) ist bei der Umsetzung von 2-Pentanonoxim und 1,7-Octadien daher eher unwahrscheinlich. Dies wird in Abbildung 21 deutlich.



Schema 24: Mögliche Umsetzung von 1,7-Octadien mit 2-Pentanoxim.

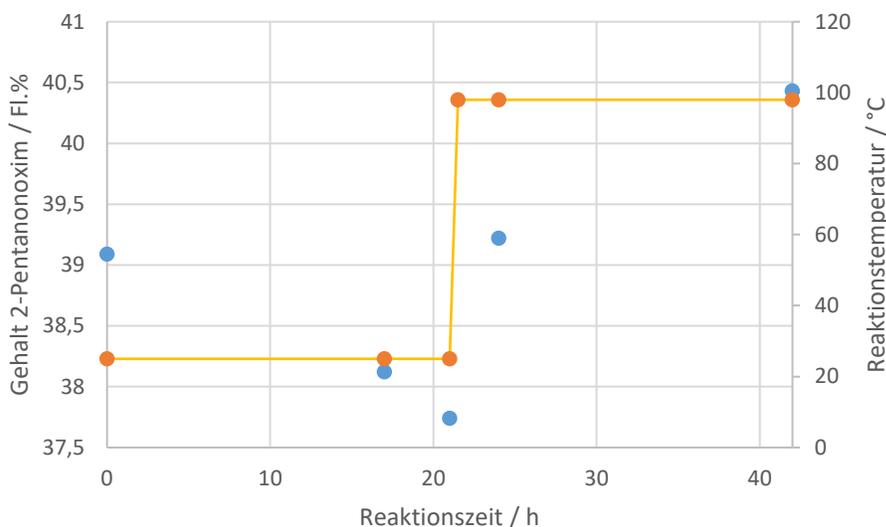
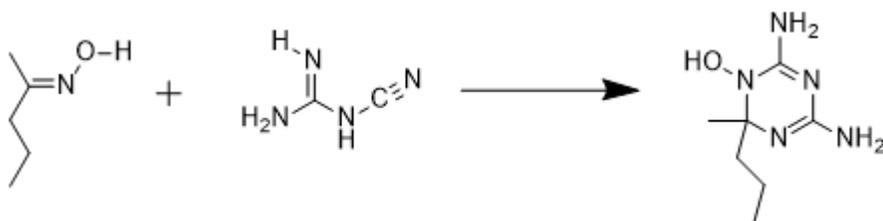


Abbildung 21: Gehalt an 2-Pentanoxim (blau) bei der Umsetzung mit 1,7-Octadien in Flächenprozent und Verlauf der Reaktionstemperatur in °C (gelb) aufgetragen gegen die Reaktionszeit.

Nach anfänglicher leichter Abnahme an Oxim steigt der gemessene Wert nach der Temperaturerhöhung wieder etwas an. Das kann eine Rückreaktion andeuten. Die Reaktivität des Systems ist jedoch so gering, dass sie praktisch vernachlässigt werden kann.

Zur Inaktivität bei der Oximbindung kommen zudem toxikologische Gesichtspunkte, die nicht für eine Verwendung des getesteten 1,7-Octadiens in Silicondichtstoffen sprechen. Es werden keine weiteren Diene getestet, da sich dieser Ansatzpunkt als wenig Aussicht auf Erfolg verspricht.

Da Dicyandiamid aus toxikologischer Sicht unbedenklich ist, und eine großtechnische Verfügbarkeit dieses Rohstoffs gewährleistet ist wurde die Bildung von Triazinen, angelehnt an bekannte Veröffentlichungen mit Nitrilen, mit Oximen untersucht (vgl. Schema 25).



Schema 25: Mögliche Umsetzung von Dicyanamid mit 2-Pentanonoxim.

Der aus der Reaktionslösung zurückgewonnenen Feststoff konnte per IR jeweils als Dicyandiamid identifiziert werden (vgl. Abbildung 22) und in der Flüssigphase der Reaktionsmischung wurde auch nach 24 h Reaktion bei Rückfluss nur Lösemittel und 2-Pentanonoxim detektiert.

Varian Resolutions Pro

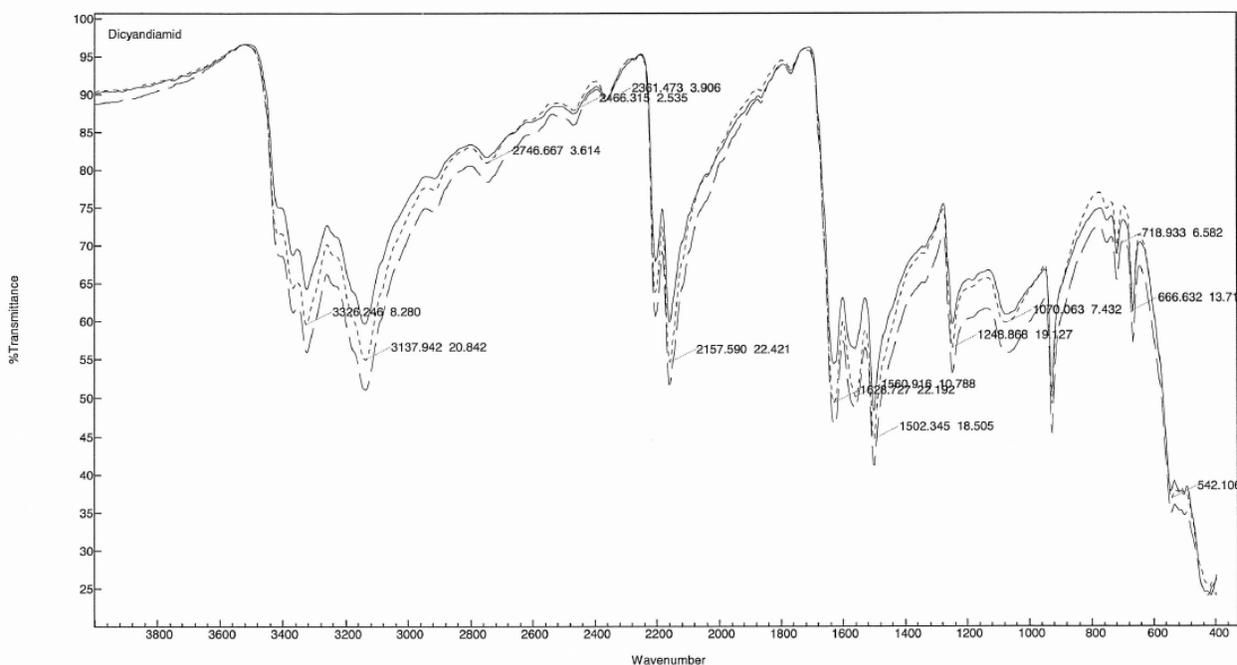
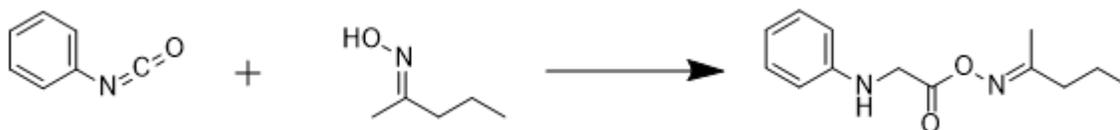


Abbildung 22: IR-Spektren von Dicyandiamid (durchgezogene Linie) und den Feststoffen aus zwei Umsetzungen von Dicyandiamid und 2-Pentanonoxim (gestrichelte Linien).

Dies zeigt, dass die erhoffte Bildung von Triazinen, und so das Binden von Oximen mit Hilfe von Dicyandiamid nicht möglich ist.

Als hochreaktive Stoffklasse gegenüber Hydroxyl-Gruppen, wie sie an Oximen zu finden sind, wurden auch Isocyanate als Oximfänger getestet (vgl. Schema 26).



Schema 26: Mögliche Umsetzung von Phenylisocyanat mit 2-Pentanoxim.

Dabei wurde das Modelloxim mit dem im Labor verfügbaren Phenylisocyanat umgesetzt. Die dabei auftretende Reaktionswärme lässt auf eine schnelle Umsetzung der Reaktanden schließen. Wie in Abbildung 23 zu sehen, zeigen IR-Messungen der Reaktionslösung, dass das eingesetzte Isocyanat vollständig umgesetzt worden ist.

Varian Resolutions Pro

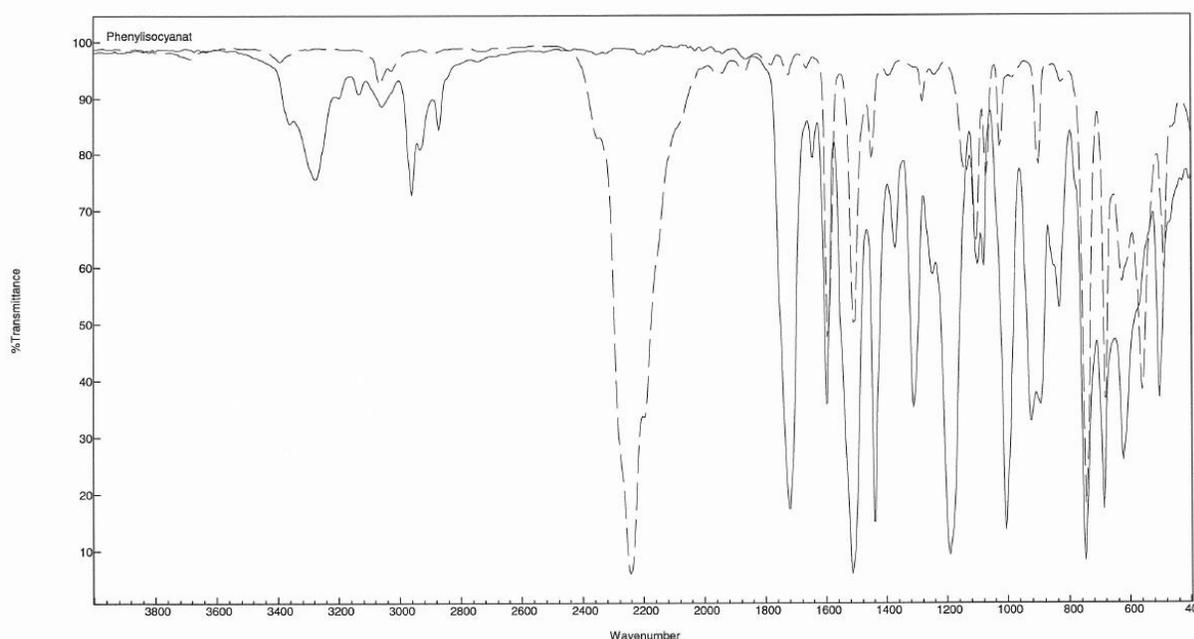


Abbildung 23: IR-Spektren von Phenylisocyanat (gestrichelte Linie) und dem Reaktionsprodukt aus Phenylisocyanat und 2-Pentanoxim (durchgezogene Linie).

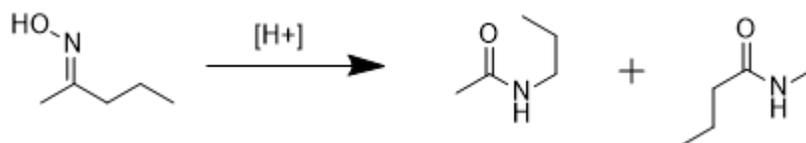
Das wird vor allem durch das Fehlen der markanten Isocyanat-Bande bei 2220 cm^{-1} deutlich. Im Gegensatz zu den meisten vorhergehenden Reagenzien kann in diesem Fall eine hohe Reaktivität dieser Stoffklasse gegenüber Oximen festgestellt werden.

Trotz dieses Sachverhalts gibt es einige Punkte, die diesen vermeintlichen Vorteil ausgleichen. Dies ist zum einen, ähnlich wie bei CDI und DCC, eine hohe Reaktivität der Isocyanate und die damit verbundene nicht spezifische Reaktion nur mit Oximen. Sie würden neben den OH-Gruppen der Oxime auch die OH-Polymer und die zur Vernetzung benötigte Feuchtigkeit als Reaktionspartner nutzen. Dies führt neben ungewünschten Reaktionen im schlimmsten Fall dazu, dass der Dichtstoff

nicht aushärtet. Zum anderen handelt es sich bei Isocyanaten um aus toxikologischer Sicht äußerst bedenklichen Verbindungen. Diese Tatsache würde den Nutzen einer emissionsarmen Vernetzung des Dichtstoffs zunichtemachen.

Diese Punkte sprechen alle klar gegen einen Einsatz von Isocyanaten als Oximfänger in 1K-Silicondichtstoffen.

Die letzte Reaktionsklasse die im Rahmen dieser Arbeit als Möglichkeit, bei der Vernetzung von Dichtstoffen gebildete Oxime abzufangen bzw. umzuwandeln wurde die Beckmann-Umlagerung untersucht. Dabei soll das Modelloxim in die entsprechenden Amide umgewandelt werden (vgl. Schema 27).



Schema 27: Mögliche Umsetzung von 2-Pentanonoxim zu den entsprechenden Produkten der Beckmann-Umlagerung.

Dafür werden nicht wie bisher meist äquimolare Mengen an Reagenzien benötigt, sondern lediglich saure Katalysatoren benötigt, die die Reaktion in Gang setzen. Getestet wurde Cyanurchlorid,³⁴ Hexachlorophosphazen³⁵ und ein Komplex aus Cyanurchlorid und DMF³⁶. Die Wirksamkeit der Substanzen in der Modellreaktion ist in Abbildung 24 dargestellt. Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

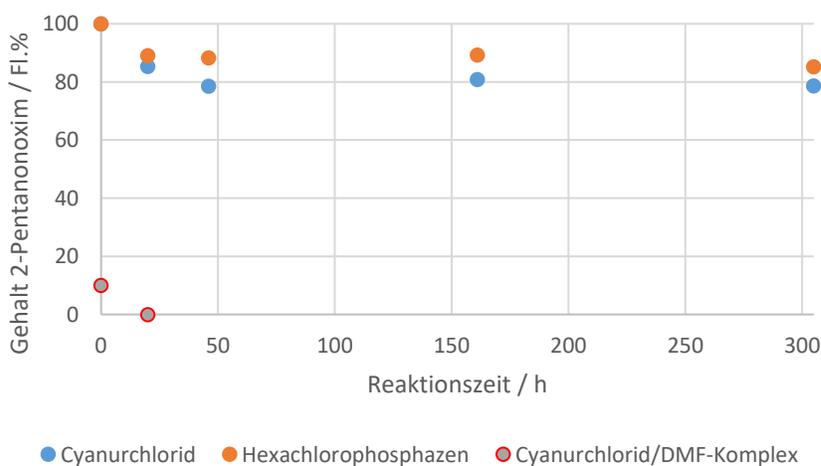


Abbildung 24: Gehalt an 2-Pentanonoxim der Reaktionen mit Cyanurchlorid (blau) Hexachlorophosphazen (orange) und einem Komplex aus Cyanurchlorid und DMF (rot) in Flächenprozent aufgetragen gegen die Reaktionszeit bei 25 °C.

Sowohl beim Cyanurchlorid als auch beim Hexachlorophosphazen ist langsame eine Abnahme des

4.2.5 Fazit

Die Idee, zu einem 1K-Silicondichtstoff Chemikalien zuzumischen, und so die Oxim-Emissionen durch chemische Bindung zu reduzieren, war im Nachhinein etwas zu naiv gedacht.

Während der Versuche ergaben sich zahlreiche Probleme. Diese beginnen bereits mit der Reaktivität der untersuchten Stoffe gegenüber dem Modelloxim. Die meisten der Substanzen zeigten wenig bis keine Umsetzung mit 2-Pentanonoxim. Die zum Teil tagelangen Reaktionszeiten stellen ebenso ein Problem dar, da die Oximabspaltung zu Beginn der Aushärtephase am intensivsten ist, und somit auch die entsprechenden Fänger in dieser Zeit aktiv sein müssen. Selbst durch eine erhöhte Reaktionstemperatur, die im Alltag mit RTV-Dichtstoffen nicht zu bewerkstelligen ist, konnten die Reaktivitäten nicht signifikant erhöht werden.

Die wenigen Substanzen, die sich als hochreaktiv gegenüber dem Modelloxim herausgestellt haben wie zum Beispiel Phenylisocyanat, können aufgrund anderer Probleme nicht eingesetzt werden. Im Falle hoher Reaktivität ist eine Reaktion mit allen OH-Gruppen im Dichtstoffsystem zu erwarten, und nicht nur spezifisch mit den abgespaltenen Oximen. Diese Tatsache kann zu mehreren Problemen im Dichtstoff führen. Zum einen sind Reaktionen mit den hydroxeterminierten Polymeren wahrscheinlich. Diese Polymerenden sind daraufhin aber für eine weitere Vernetzung nicht mehr verfügbar, was sich durch viele Fehlstellen im Dichtstoffbulk äußern würde. Zum anderen ist es notwendig, dass Feuchtigkeit durch den Dichtstoff-Bulk migriert und mit den Präpolymeren reagiert. Die Hydroxy-Gruppen des Wassers würden aber bevor sie die reaktiven Zentren der Polymermatrix erreichen von den „Oximfängern“ umgesetzt. Eine Aushärtung des Dichtstoffs wäre also erst möglich, nachdem die Umgebungsfeuchtigkeit alle „Fängermoleküle“ abgesättigt hat. Falls daraufhin der Dichtstoff noch aushärtet, würden wiederum Oxime freigesetzt, für die nun kein „Fängermolekül“ mehr zur Verfügung steht.

Auch der Einsatz von vor allem sauren Katalysatoren wie bei der Beckmann-Umlagerung bringt Nachteile mit sich. Zum einen widersprechen sich hydrolyselabile Katalysatoren und ein Vernetzungsprozess, der auf dem Zutritt von Feuchtigkeit beruht. Zum anderen ist zu befürchten, dass der Zusatz der Substanzen das Dichtstoffsystem soweit verändert, dass die Vernetzungseigenschaften nachhaltig zum Negativen beeinflusst werden. Metallkatalysierte Reaktionen wurden nicht untersucht, da diese Katalysatoren preislich für die Dichtstoffanwendung uninteressant sind.

Sollten die bereits genannten Punkte nicht ausreichend sein, so sind auch noch die toxikologischen

Eigenschaften vieler der getesteten Substanzen in die Überlegungen miteinzubeziehen. Durch die Emissionsreduktion sollen die Gesundheitsgefahren die von einem Silicondichtstoff ausgehen reduziert werden. Das zumischen anderer gesundheitsschädlicher Substanzen, die die Emissionen binden würde dieses Problem also nur verlagern, wenn nicht sogar verschlimmern. Die toxikologischen Eigenschaften der Oxim-Oximfänger-Addukte müssten ebenso betrachtet werden. Diese wurde aufgrund der zahlreichen anderen negativen Faktoren in dieser Arbeit nicht betrachtet.

Es kann festgehalten werden, dass die untersuchten Substanzen und Substanzklassen aufgrund ihrer Reaktivität gegenüber dem Modelloxim, ihrer Spezifität, der toxikologischen Eigenschaften oder einer der anderen genannten Gründe ungeeignet sind, als Oximfänger in 1K-Silicondichtstoffe eincompoundiert zu werden. Auch weitere Untersuchungen anderer Substanzen oder Substanzklassen als Oximfänger scheinen nach diesen Erkenntnissen nicht erfolgsversprechend zu sein. Aus diesem Grund widmete sich die weitere Forschung in dieser Arbeit nun vornehmlich Vernetzern, die deutlich geringere oder keine Emissionen bei der Vernetzung von 1K-Silicondichtstoffen verursachen.

5 Neue Vernetzer – oligomerisierende Spaltprodukte

5.1 Strategie zur Emissionsvermeidung

Nachdem bereits das Abfangen der Spaltprodukte etablierter Vernetzer als Mittel zur Emissionsreduktion untersucht wurde, soll nun ein anderer Weg beleuchtet werden. Es wird nach Verbindungen gesucht, die analog der gängigen Vernetzer Abgangsgruppen tragen und diese während der Vernetzungsreaktion des Dichtstoffs abspalten. Anders als die bisherigen Abgangsgruppen sollen diese aber anschließend den Dichtstoff nicht verlassen, sondern durch chemische Reaktionen zwischen den abgespaltenen Molekülen zu nichtflüchtige Substanzen abreagieren und im Dichtstoff verbleiben. Dies soll durch Polymerisations- oder Oligomerisierungsreaktionen, bei denen die Abgangsgruppen als Monomere fungieren, erreicht werden. Da diese Prozesse erst nach der Hydrolyse des Vernetzers stattfinden, wird erwartet, dass sich weniger Probleme mit der Dichtstoffformulierung ergeben.

5.2 Formaldoxim-Vernetzer

Als Formaldoxim-Vernetzer werden Silane bezeichnet, die als hydrolysierbare Gruppe Formaldoxim tragen. Eine allgemeine Struktur ist in Abbildung 26 dargestellt.

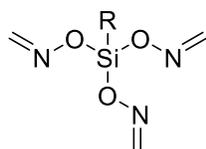


Abbildung 26: Allgemeine Struktur eines trifunktionellen Formaldoxim-Vernetzers.

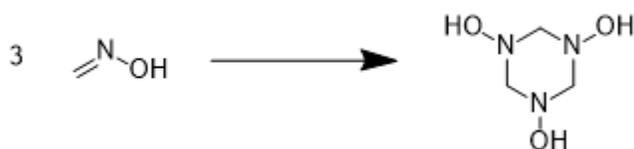
5.2.1 Stand der Technik

Bei Formaldoxim handelt es sich um das einfachste Aldoxim, welches unter anderem in der Komplex-Chemie Verwendung findet.³⁷ Es kann aus Formaldehyd und unterschiedlichen, auf Hydroxylamin basierenden Reagenzien hergestellt werden (vgl. Schema 28). Dabei wird unter saurer Katalyse aus dem Aldehyd das Oxim gebildet.³⁸⁻⁴¹



Schema 28: Synthese von Formaldoxim aus Formaldehyd und Hydroxylamin.

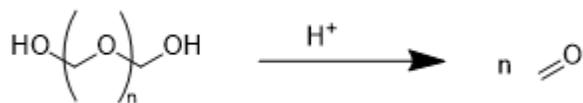
Ein entscheidender Unterschied zwischen Formaldoxim und den anderen Vertretern dieser Stoffgruppe ist die Tatsache, dass Formaldoxim mit sich selbst reagiert und einen Feststoff bildet, welcher oftmals als Trimer beschrieben wird.^{42,43} Neueren Erkenntnissen zufolge, ist jedoch auch eine offenkettige oligomere Form nachweisbar.⁴⁴ In Schema 29 ist die Bildung des Trimers dargestellt.



Schema 29: Trimerisierung von Formaldoxim.

Bereits in wässrige Lösungen mit mehr als 20 w% Formaldoxim tritt diese Feststoffbildung auf. Diese kann bei erhöhter Temperatur rückgängig gemacht werden. Bei Raumtemperatur ist der Feststoff dagegen stabil. Im Handel ist Formaldoxim bzw. seine oligomere Form als dessen Hydrochlorid erhältlich.

Der Rohstoff Formaldehyd ist als Reinstoff ein Gas. Kommerziell erhältlich ist es hauptsächlich in zwei Formen. Zum einen als wässrige Lösung, die in den meisten Fällen mit Methanol stabilisiert ist, um eine Polymerisation des Formaldehyds zu unterbinden. Zum anderen als polymerisiertes Formaldehyd. Dabei kann es aus dem kurzkettingen Paraformaldehyd durch gezielte Depolymerisation wieder als Monomer gewonnen werden (vgl. Schema 30).⁴⁵



Schema 30: Saure Depolymerisation von Paraformaldehyd zu Formaldehyd.

Im Gegensatz zu den in Kapitel 4.2 bereits erwähnten Oxim-Vernetzern sind Silane, die als hydrolysierbare Gruppen Formaldoxim abspalten, sowie deren Synthese bisher in der Literatur nicht beschrieben.

5.2.2 Synthesen und Anwendungsprüfungen

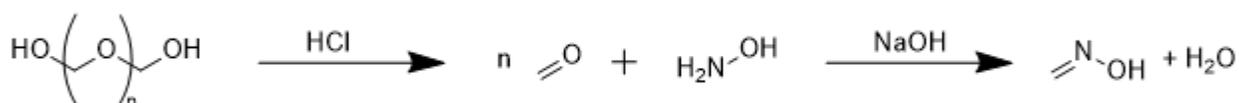
Die Synthese der Formaldoxim-Vernetzer erfolgte in mehreren Stufen. Diese können in drei Teilbereiche gegliedert werden. Als erster ist dabei die Synthese des Formaldoxims in wässriger Lösung zu sehen. Da eine Umsetzung des Oxims zu einem Vernetzer in wässrigem Milieu nicht machbar ist, folgte ein Isolationsschritt und als dritter Teilschritt die Synthese der Formaldoximsilane.

5.2.2.1 Synthese Formaldoxim

Die Synthese von Formaldoxim wurde sowohl ausgehend von wässriger Formaldehydlösung als auch von festem Paraformaldehyd durchgeführt.

Im Falle der wässrigen Formaldehydlösung wurde aus Hydroxylaminhydrochlorid und Natronlauge im ersten Schritt Hydroxylamin freigesetzt, welches dann mit der zudosierten Formaldehydlösung das Oxim bildete.

Der Feststoff Paraformaldehyd dagegen wurde erst zusammen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Wasser sowie katalytischen Mengen Salzsäure zu Formaldehyd depolymerisiert. Anschließend wurde durch die Zugabe von Natronlauge die Oximbildung gestartet (vgl. Schema 31).



Schema 31: Synthese von Formaldoxim aus Paraformaldehyd

5.2.2.2 Isolation aus wässriger Phase

Um das hergestellte Formaldoxim in ein nicht wässriges Milieu zu bringen, wurden verschiedene Extraktionsmethoden und Lösemittel untersucht. Die technisch einfachsten wurden durch Ausschütteln der wässrigen Phase in einem Scheidetrichter durchgeführt, im Laufe der Versuche wurde jedoch auch eine kontinuierliche Extraktionsapparatur entwickelt, die das Oxim in höherer Konzentration anreichert als mittels konventioneller Extraktion möglich ist.

Trotzdem galt es hierbei das richtige Maß zu wahren und die Extrakte nicht zu weit

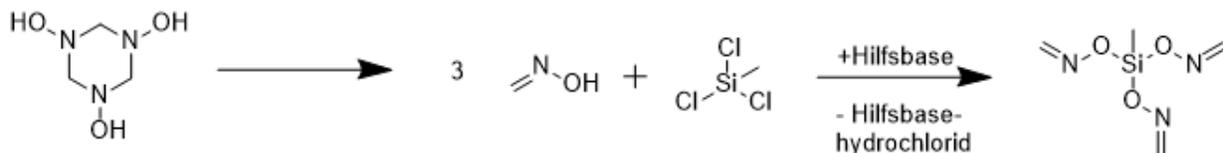
aufzukonzentrieren. Formaldoxim neigt, wie beschrieben in höheren Konzentrationsbereichen zur Oligomerisierung und fällt dann als Feststoff aus.

Zudem wurde das Ausfällen des Formaldoximoligomers als Feststoff und die Trocknung getestet.

5.2.2.3 Synthese Vernetzer

Für die Synthese der Vernetzer wurden zwei Ansätze gewählt.

Im ersten Fall sollte oligomerisiertes Formaldoxim als Feststoff bei der Synthese eingesetzt werden. Durch gezielte Depolymerisation und anschließende Umsetzung mit einem Trichlorsilan und einer Hilfsbase wurde versucht, den Vernetzer herzustellen (vgl. Schema 32).



Schema 32: Vernetzersynthese aus oligomerisiertem Formaldoxim.

Im zweiten Fall wurden die im Isolationsschritt gewonnenen Formaldoximlösungen analog bei der NCA etablierter Prozesse umgesetzt. Dabei wurde neben einem Trichlorsilan auch eine Hilfsbase verwendet.

5.2.2.4 Anwendungstechnische Versuche

Neben den Pulvern die aus den Vernetzer-Synthesen erhaltenen wurden, wurde auch ein Formaldoximvernetzer in etherischer Lösung in Handversuchen mit dem OH-Polymer sowie einem Katalysator angerührt.

Aufgrund der Probleme bei der Synthese und Isolierung der Vernetzer konnte kein repräsentativer Anwendungstest durchgeführt werden.

5.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Ergebnisse und die Diskussion auf die einzelnen Teilschritte der Formaldoxim-Vernetzer Synthese bezogen.

5.2.3.1 Synthese Formaldoxim

Die Synthese von Formaldoxim ausgehend von wässriger Formaldehyd-Lösung stellte kein Problem dar. Das Produkt konnte per NMR-Analytik eindeutig identifiziert werden (vgl. Abbildung 27).

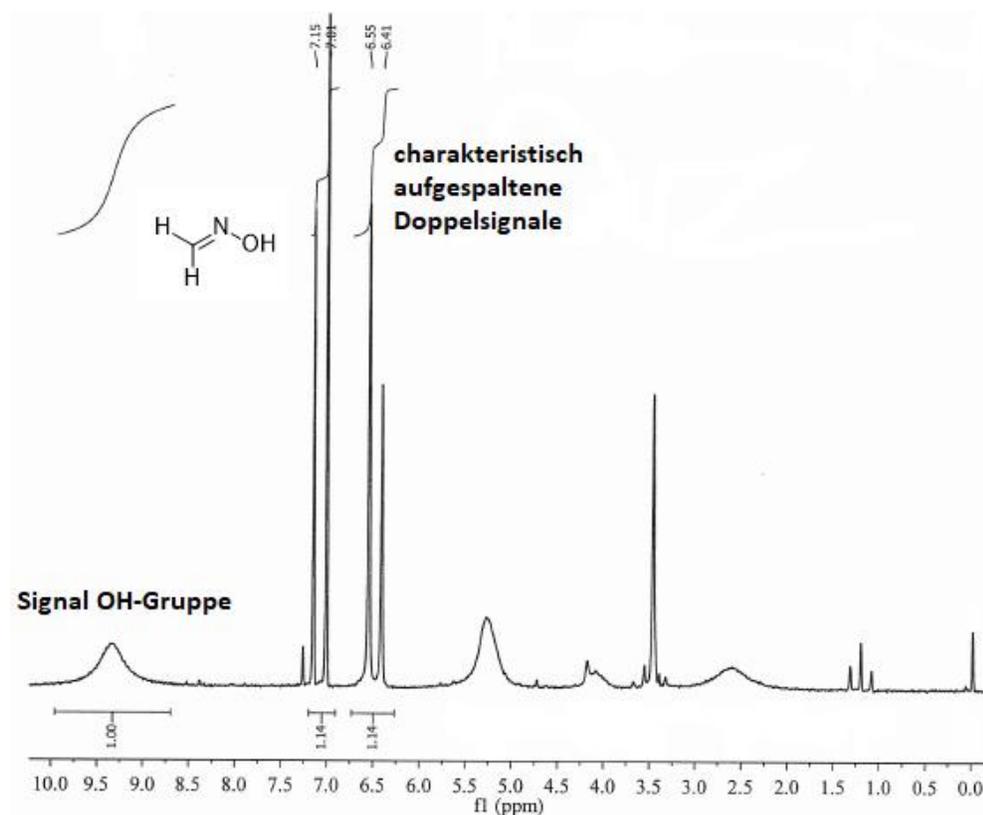


Abbildung 27: ^1H -NMR-Spektrum von Formaldoxim aus der Synthese.

Die nicht benannten Signale im Spektrum stammen unter anderem von Methanol und anderen nicht näher definierten Reaktionsbegleitstoffen.

Es ist darauf zu achten, dass bei der Synthese genügend Lösemittel zur Verfügung steht, sonst fällt direkt trimerisiertes Formaldoxim als Feststoff aus der Lösung aus.

Ein Problem bei der Verwendung von Formaldehyd-Lösung, welches erst bei der Isolierung des Formaldoxims auftritt, ist das zur Stabilisierung der Lösung zugesetzte Methanol. Dieses würde bei

der Vernetzer-Synthese in Konkurrenz zum Oxim stehen und so die Synthese eines sauberen Produkts unmöglich machen. Um diese Problematik zu umgehen, wurde ebenso Formaldoxim aus Paraformaldehyd hergestellt.

Dazu wurde das Paraformaldehyd in saurer Lösung depolymerisiert und die Bildung von Formaldehyd durch die Schiffsche Probe nachgewiesen. Anschließend wurde die Umsetzung zum Oxim durchgeführt. Auch hier konnte das gewünschte Produkt per NMR identifiziert werden.

5.2.3.2 Isolation aus wässriger Phase

Die Isolation von Formaldoxim aus der wässrigen Phase stellte eine Herausforderung dar. Es zeigte sich, dass klassische Lösemittel für die Vernetzer-Synthese wie Toluol und Methylcyclohexan bei einer Extraktion nur Spuren von Formaldoxim aufnehmen. Das größte Lösevermögen wurde für Methyl-*tert.*-butylether (MTBE) festgestellt. In einer kontinuierlich betriebenen Extraktionsapparatur konnte mit Hilfe von MTBE Formaldoxim in nicht wässriger Lösung gewonnen werden. Eine Quantifizierung per ¹H-NMR-Spektroskopie ergab Massenanteile von 17 - 21 Prozent. Bei Versuchen, die Lösungen weiter aufzukonzentrieren, wurde eine Oligomerisierung des Formaldoxims in Form von ausfallendem, weißem Feststoff beobachtet.

Eine Isolation von Formaldoxim als dessen Oligomer stellte keine Herausforderung dar. Die wässrige Lösung wurde aufkonzentriert, bis weißer Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und getrocknet.

5.2.3.3 Synthese Vernetzer

Ausgehend von oligomerisiertem Formaldoxim einen Vernetzer herzustellen erforderte eine Depolymerisation des Feststoffs. Dies sollte in einem Zersetzerkolben bei erhöhter Temperatur geschehen und anschließend das gasförmige Formaldoxim in eine Apparatur zur Herstellung des Vernetzers eingeleitet werden. Die Zersetzung des Feststoffs scheint teilweise stattgefunden zu haben, da im Einleitrohr weißer Feststoff erkennbar war. Das Einleiten des gasförmigen Formaldoxims in den Reaktionskolben war jedoch nicht möglich, da sich sofort wieder festes Formaldoxim an den etwas kühleren Apparaturteilen niederschlug. Im Zersetzerkolben befand sich anschließend eine undefinierbare schwarze Masse, sodass auch nicht von einer vollständigen

Zersetzbarkeit des oligomeren Formaldoxims gesprochen werden kann. Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurde dieser Syntheseweg nicht weiterverfolgt.

Die Synthese eines Formaldoxim-Vernetzers aus einer etherischen Formaldoxim-Lösung stellte eine gewisse Herausforderung dar. Aufgrund der Exothermie der Reaktion von Formaldoxim mit Methyltrichlorsilan und des deutlich niedrigeren Siedepunkts des Lösemittels war eine sehr gute Kühlung notwendig. Auf den Erfolg der Synthese lassen die durchgeführten NMR-Messungen deuten (vgl. Abbildung 28). Neben den charakteristischen Signalen im Bereich von 6,5 – 7,5 ppm deutet vor allem das Fehlen des OH-Signals von Formaldoxim im Bereich von 8,5 – 10 ppm auf eine Produktbildung hin.

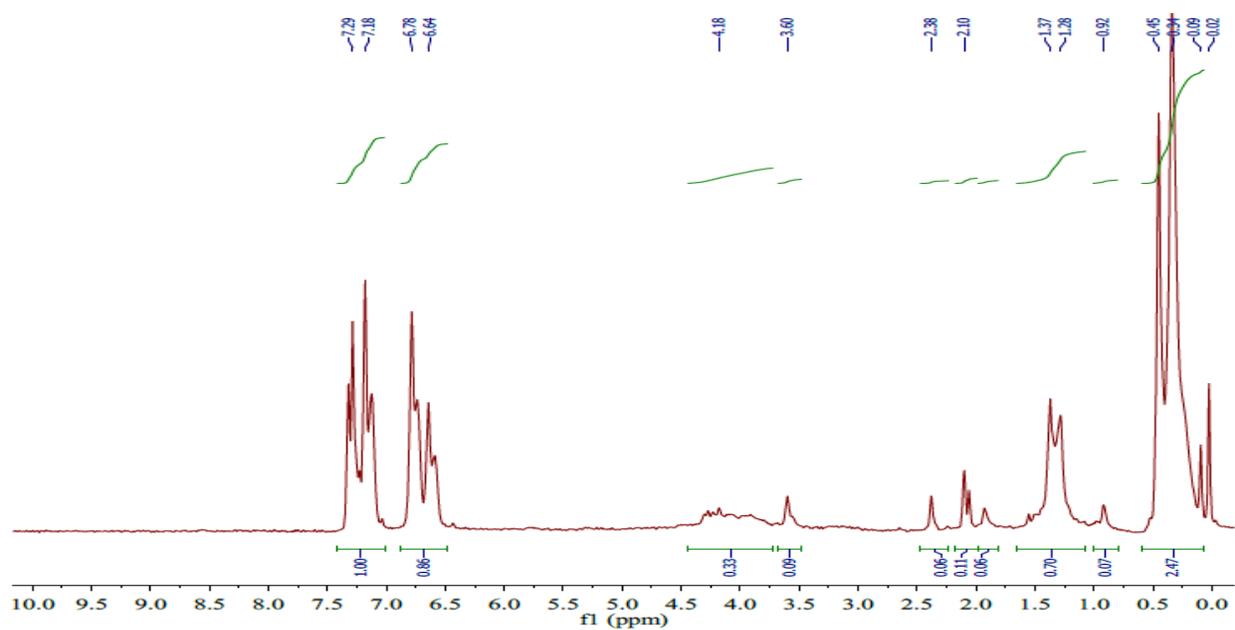


Abbildung 28: ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts aus der Vernetzersynthese.

Der bei der Reaktion entstehende Hydrochlorid-Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt. Bei der darauffolgenden destillativen Abtrennung des Lösemittels wurde immer die Bildung von weißem Feststoff an den Teilen der Apparatur beobachtet. Dies deutet auf die Zersetzung des Vernetzers und der Bildung des oligomeren Formaldoxims hin. In manchen Fällen kam es zudem zum Ausflocken von Feststoffen in der etherischen Lösung. Für die anwendungstechnischen Versuche wurden diese Feststoffe isoliert. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen lieferten keine eindeutigen Aussagen zur Identität oder der Zusammensetzung dieser Substanzen. Weitere Versuche zur Charakterisierung wurden nicht unternommen.

Der nach der Zersetzung des Härters auftretende Niederschlag von oligomerem Formaldoxim zeigt

zwar, dass diese Strategie zur Emissionsvermeidung äußerst vielversprechend wäre. Da aber die Isolation eines entsprechenden Vernetzers nicht möglich war musste auch dieser Weg verlassen werden.

5.2.3.4 Anwendungstechnische Versuche

Bei den Handversuchen konnte ein Aushärten des OH-Polymers beobachtet werden. Dies gilt sowohl für die Feststoffe, als auch für die etherische Lösung. Aufgrund der unzureichenden Charakterisierung der eingesetzten Stoffe kann jedoch kein verlässlicher Rückschluss auf die Vernetzungsfähigkeit in einem Standarddichtstoff gezogen werden.

5.2.4 Fazit

In den Versuchen konnten einige synthetische Probleme auf dem Weg zu Formaldoxim-Vernetzern gelöst werden. Das Vermeiden von Methanol in der Reaktionslösung, welches in den meisten wässrigen Formaldehyd-Lösungen als Stabilisator vorhanden ist, konnte über die Generierung von Formaldehyd aus Paraformaldehyd erreicht werden. Zudem konnten nicht wässrige Formaldoxim-Lösungen hergestellt werden. Dies ist eine grundlegende Voraussetzung zur Synthese hydrolyselabiler Verbindungen. Auch die Synthese eines Vernetzers, der Formaldoxim als Abgangsgruppe enthält, konnte durchgeführt werden.

Leider konnte das hergestellte Silan nicht aus der Reaktionslösung isoliert werden. Dieses essentielle Problem konnte in dieser Arbeit nicht gelöst werden und vereitelte auch genauere anwendungstechnische Versuche.

Der bei den Isolationsversuchen des Vernetzers auftretende Feststoff, bei dem es sich mutmaßlich um oligomerisiertes Formaldoxim handelte, zeigt aber, dass die Strategie der Emissionsvermeidung durch oligomerisierende Abgangsgruppen durchaus zielführend ist.

5.3 Furfurylalkoholat-Vernetzer

Als Furfurylalkoholat-Vernetzer werden Silane bezeichnet, die als hydrolysierbare Gruppe Furfurylalkohol tragen. Eine allgemeine Struktur ist in Abbildung 29 dargestellt.

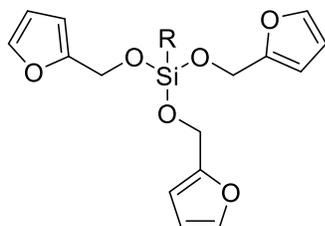
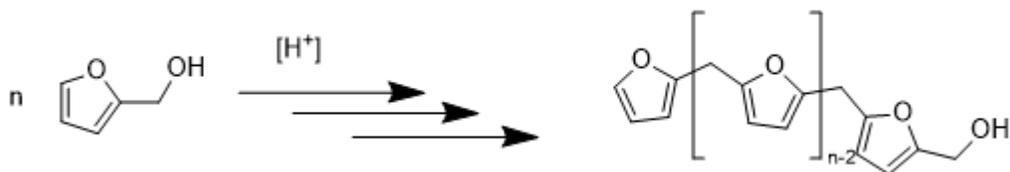


Abbildung 29: Allgemeine Struktur eines trifunktionellen Furfurylalkoholat-Vernetzers.

5.3.1 Stand der Technik

Furfurylalkohol ist ein großtechnisch verwendeter Alkohol, der durch Reduktion aus Furfural gewonnen wird. Dieses Furfural wird großtechnisch aus Pflanzenresten und Biomasse gewonnen, was bedeutet, dass Furfurylalkohol als nachwachsender Rohstoff angesehen werden kann.^{46,47} Neben verschiedenen Nutzungen als Synthesebaustein wird Furfurylalkohol in großem Maße zu Harzen umgesetzt. Dies geschieht unter sauren Bedingungen wie in Schema 33 dargestellt.⁴⁸



Schema 33: Darstellung einer Polymerisationsmöglichkeit von Furfurylalkohol unter sauren Bedingungen.

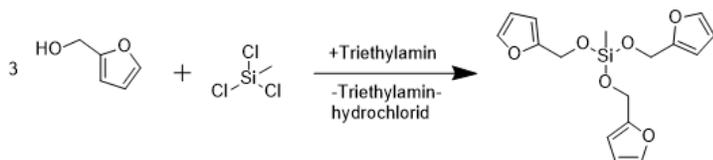
Dabei entsteht eine Mischung aus unterschiedliche langen Polymerketten.

Aus toxikologischer Sicht ist Furfurylalkohol als kritisch anzusehen. Er ist als krebserzeugend und giftig eingestuft.

Silane, die als hydrolysierbare Gruppen Furfurylalkohol tragen und in 1K-Silicondichtstoffen als Vernetzer eingesetzt werden, sind bisher nicht bekannt.

5.3.2 Synthesen und Anwendungsprüfungen

Die Synthese des Vernetzers wurde in Lösung mit einem Trichlorsilan sowie einer Hilfsbase analog etablierter Synthesen bei der NCA durchgeführt (vgl. Schema 34). Durch Destillation wurde als Reaktionsprodukt der gewünschte Vernetzer als Reinstoff gewonnen.



Schema 34: Herstellung des Vernetzers mit Furfurylalkohol als Spaltprodukt.

In zwei Versuchen wurde der so erhaltenen Vernetzer in Dichtstoff-Compounds eingesetzt. Dabei wurde im ersten Versuch eine Standard-Rezeptur verwendet und im zweiten Versuch als Hilfsmittel für eine Polymerisation des Furfurylalkohols eine Säure zugesetzt.

5.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese und Isolation des Furfurylalkoholat-Vernetzers verlief ohne Probleme. Eine Identifikation der Substanz erfolgte per NMR-Spektroskopie (vgl. Abbildung 30).

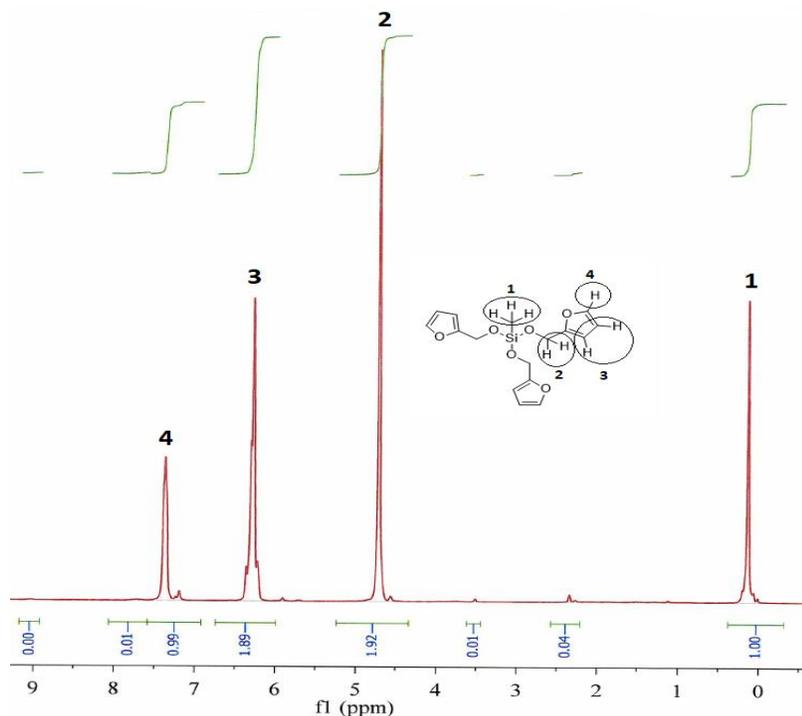


Abbildung 30: ^1H -NMR-Spektrum des Furfurylalkoholat-Vernetzers.

Der Vernetzer konnte mit einer Ausbeute von 93,0 % hergestellt werden.

Beim ersten Compoundierungsversuch des Härters konnte ein Dichtstoff hergestellt werden. Dieser zeigte jedoch bei einem Emissionstest einen Masseverlust von ca. 4 %. Dies ist sogar noch etwas mehr, als bei einem vergleichbaren Dichtstoff mit Oxim-Vernetzer auftritt (vgl. Abbildung 31).

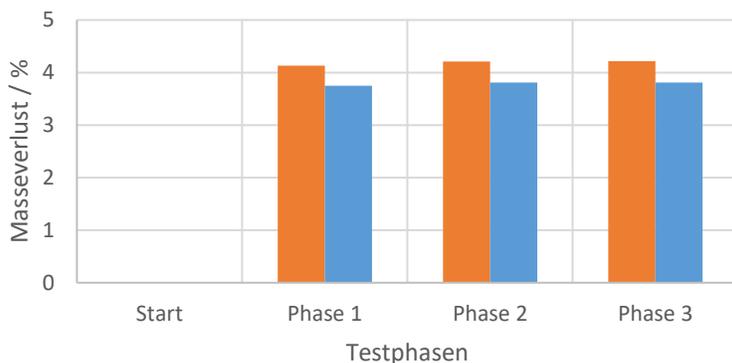


Abbildung 31: Masseverlust des Dichtstoffs mit Furfurylalkoholat-Vernetzer (orange) und einem Referenzdichtstoff mit Oximvernetzer (blau) kumuliert während der Lagerphasen.

Das heißt eine Polymerisation des abgespaltenen Furfurylalkohols konnte nicht beobachtet werden. Diese Emissionen sind vor allem wegen der toxikologischen Gefahren von Furfurylalkohol sehr problematisch. Der Dichtstoff zeigte bei der Aushärtung mäßig zufriedenstellende Ergebnisse. Er wies eine deutliche Gelbfärbung auf und war aufgrund einer sehr hohen Viskosität schwer auszutragen.

Um die Polymerisation zu fördern, wurde bei der zweiten Compoundierung para-Toluolsulfonsäure zugegeben. Es kam daraufhin bereits im Planetenmischer zu einer Aushärtung des Dichtstoffs. Die Zugabe der Säure stellte offensichtlich einen zu starken Eingriff in das Dichtstoffsystem, welches im Normalfall durch aminische Haftvermittler eher leicht basisch reagiert, dar. Aus diesem Grund wurden auch keine weiteren Säuren als Polymerisationskatalysatoren getestet, da ein ähnliches Verhalten der Dichtstoffmischung mit anderen sauren Katalysatoren angenommen wird.

5.3.4 Fazit

Die Synthese des Furfurylalkoholat-Vernetzers stellte keine Schwierigkeit dar und konnte analog etablierter Verfahren durchgeführt werden. Auch das Aushärtevermögen des hergestellten Vernetzers in einer 1K-Silicondichtstoffmischung konnte gezeigt werden. Allerdings bleibt die

Polymerisation der Abgangsgruppen aus. Dies wird im Masseverlust während der Aushärtung deutlich und ist vor allem aus toxikologischer Sicht bedenklich. Die Zugabe eines Katalysators um die Polymerisation anzuregen war nicht erfolgreich und führte zum Versagen des Dichtstoffsystems.

Es zeigt sich, dass Vernetzer die Furfurylalkohol als hydrolysierbare Gruppen tragen, nicht zum Einsatz in emissionsarmen 1K-Silicondichtstoffen geeignet sind. Da ein Zusatz von Polymerisationskatalysatoren aufgrund ihrer chemischen Inkompatibilität mit dem Dichtstoff nicht zielführend erscheint, wurden hier keine weiteren Versuche unternommen.

Da mit dem Konzept oligomerisierender Abgangsgruppen keine emissionsfreien oder -armen Silicondichtstoffe realisiert werden konnten, war es an diesem Punkt notwendig das Augenmerk dieser Arbeit neu auszurichten. Dabei sollen nun Vernetzer die nur eine Abgangsgruppe tragen im Mittelpunkt stehen.

6 Neue Vernetzer – trifunktionelle Abgangsgruppe

6.1 Triethanolamin-haltige Vernetzer

6.1.1 Strategie zur Emissionsvermeidung

Bei den etablierten Vernetzern für kondensationsvernetzende Silicondichtstoffe ist jede der mindestens drei hydrolyselabilen Bindungen im Vernetzermolekül mit einer eigenen, sogenannten Abgangsgruppe belegt, die bei der Hydrolyse der Bindungen (beispielsweise bei der Aushärtung des Dichtstoffs in der Anwendung) abgespalten und mit der Zeit emittiert wird. Basis dieses Konzepts ist der Versuch, die Emissionsmenge zu reduzieren indem anstatt drei monofunktionellen Abgangsgruppen nur eine trifunktionelle Abgangsgruppe eingesetzt wird. Dies bedeutet, dass im molaren Verhältnis jeweils nur noch ein Drittel der Emissionen entstehen kann. Konkret wird in diesem Fall Triethanolamin als Abgangsgruppe verwendet. Das Konzept ist jedoch auch auf andere Moleküle übertragbar. Eine weitere Reduktion der Emissionen könnte durch die geringe Flüchtigkeit des Amins und dem damit verbundenen Verbleiben der Abgangsgruppe im Dichtstoff-Bulk erzielt werden.

6.1.2 Stand der Technik

Verbindungen, die das vom Triethanolamin abgeleitete tricyclische Strukturelement aufweisen, sind unter dem Namen Artrane bekannt (vgl. Abbildung 32). Je nach weiterem „Zentralatom“ werden diese Artrane unterschieden. Neben den Silicium-enthaltenden Silatranen sind auch Phosphatrane und Boratrane bekannt. Die Stoffgruppe der Atrane zeichnet sich vor allem durch die unterschiedlich ausgeprägte Bindung zwischen „Zentralatom“ und Stickstoffatom aus. Dies reicht von quasi nicht vorhanden bis zu fast kovalentem Bindungscharakter.

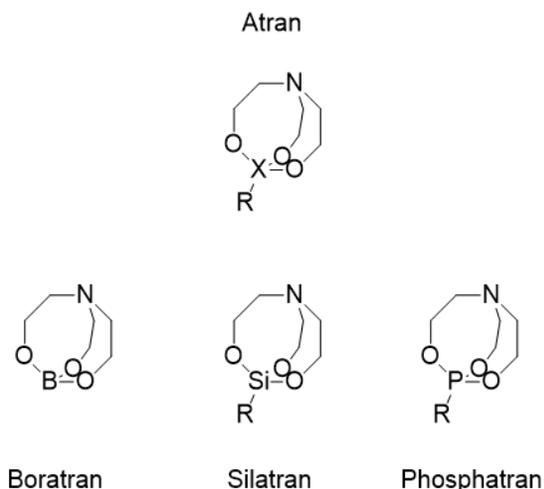


Abbildung 32: Chemische Struktur von Atranen allgemein (oben) sowie den gängigsten Vertretern (unten).

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Stoffgruppe der Silatrane.

Diese könne über verschiedene Syntheserouten hergestellt werden (vgl. Abbildung 33).⁴⁹

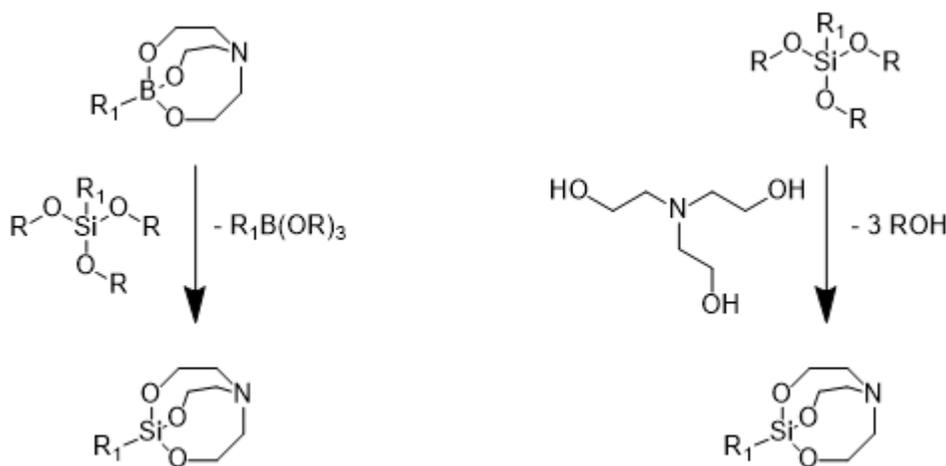


Abbildung 33: Syntheserouten für Silatrane ausgehend von Boratranen oder Alkoxysilanen.

Zum einen können ausgehend von Boratranen durch Umsetzung mit Alkoxysilanen die jeweiligen Silatrane hergestellt werden.⁵⁰ Eine weitere gängige Methode ist die Umsetzung von Alkoxysilanen mit Triethanolamin oder dessen Derivaten unter der Abspaltung des entsprechenden Alkohols⁴⁹. Die Variante von Organochlorsilanen zum Silatran zu gelangen ist bekannt, kann aber nur unter speziellen Reaktionsbedingungen mit verhältnismäßig schlechten Ausbeuten durchgeführt werden.⁵¹

Die Verwendung von Silatranen in härtbaren Silcondichtstoffmassen oder Klebstoffen ist in einigen

Patenten beschrieben.⁵²⁻⁵⁵ Dabei werden die jeweiligen Silatranen als Haftvermittler in den Formulierungen eingesetzt. Die Verwendung eines Silatrans als alleinige Härterkomponente in einem 1K-Silicondichtstoff ist bisher nicht bekannt.

6.1.3 Synthesen und Anwendungsprüfungen

Zu Beginn der Versuche wurde eine Syntheseroute für die Silatrane ausgehend von Trichlormethylsilan entwickelt. Dabei wurde ähnlich zu literaturbekannten Synthesen in einem ersten Schritt die Hydroxylgruppen von Triethanolamin mit Chlortrimethylsilan umgesetzt.⁵⁶ Diese Zwischenverbindung wurde anschließend mit Trichlormethylsilan zum Silatran umgesetzt und dabei wieder Chlortrimethylsilan zurückgewonnen. Da dieser Weg relativ aufwändig ist, wurde die Synthese nur für Methylsilatran untersucht.

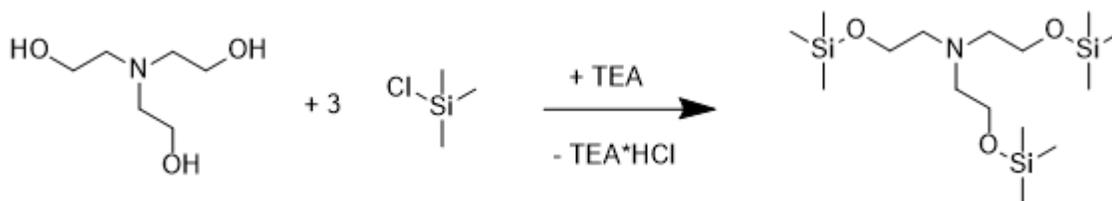
Im weiteren Verlauf wurden alle synthetisierten Silatrane über die Reaktion des jeweiligen Organotrimethoxysilans und Triethanolamin hergestellt.

Nach erfolgreichen Handversuchen wurden die hergestellten Feststoffe als Härter in 1-K-Silicondichtstoffformulierungen getestet. Aufgrund der äußerst schnellen Vernetzung musste die Standardrezeptur angepasst und um Octylphosphonsäure erweitert werden. Diese dient in einigen anderen Dichtstoffsystemen als Moderator und zeigte auch hier den gewünschten Effekt.^{57,58}

Die hergestellten Dichtstoffe wurden analog den Standardverfahren der NCA untersucht, wobei ein besonderes Augenmerk auf dem Masserverlusttest lag, bei dem die Menge an Emissionen bestimmt wurde.

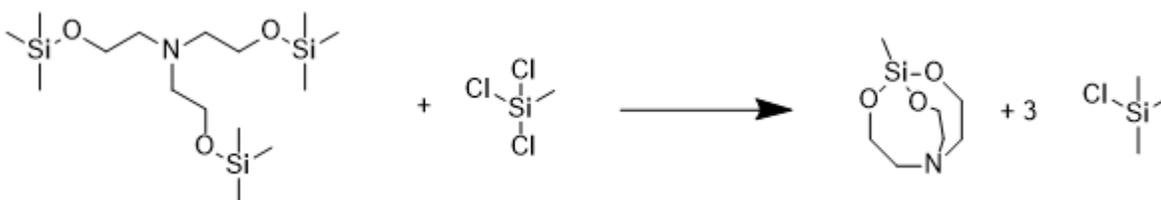
6.1.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese des dreifach trimethylsilylierten Triethanolamins (vgl. Schema 34) konnte erfolgreich mit einer Ausbeute von 93,7 % der Theorie durchgeführt werden. Dabei wurde die Identität der Verbindung per NMR-Spektroskopie bestätigt (Abbildung 35).



Schema 35: Reaktionsgleichung zur Synthese von trimethylsilyliertem Triethanolamin.

Auch die weitere Umsetzung mit Trichlormethylsilan (vgl. Schema 36) nach dem bei der NCA gängigen Verfahren verlief erfolgreich und ergab das gewünschte Methylsilatran in einer Ausbeute von 87,6 % der Theorie. Die Identität der Verbindung konnte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie bestätigt werden (siehe Abbildung 34) und wies gegenüber Literaturwerten keine Unterschiede auf.



Schema 36: Reaktionsgleichung zur Umsetzung von trimethylsilyliertem Triethanolamin mit Methyltrichlorsilan.

Die bei diesem Verfahren eingesetzten hohen Lösemittelmengen führen trotz guter Umsetzung zu den gewünschten Produkten zu einer niedrigen Raum-Zeit-Ausbeute. Dies und auch der zusätzlich notwendige Reaktionsschritt bei dem die Hydroxyl-Gruppen des Triethanolamins geschützt werden müssen, lassen diese Syntheseroute als wirtschaftlich wenig interessant erscheinen.

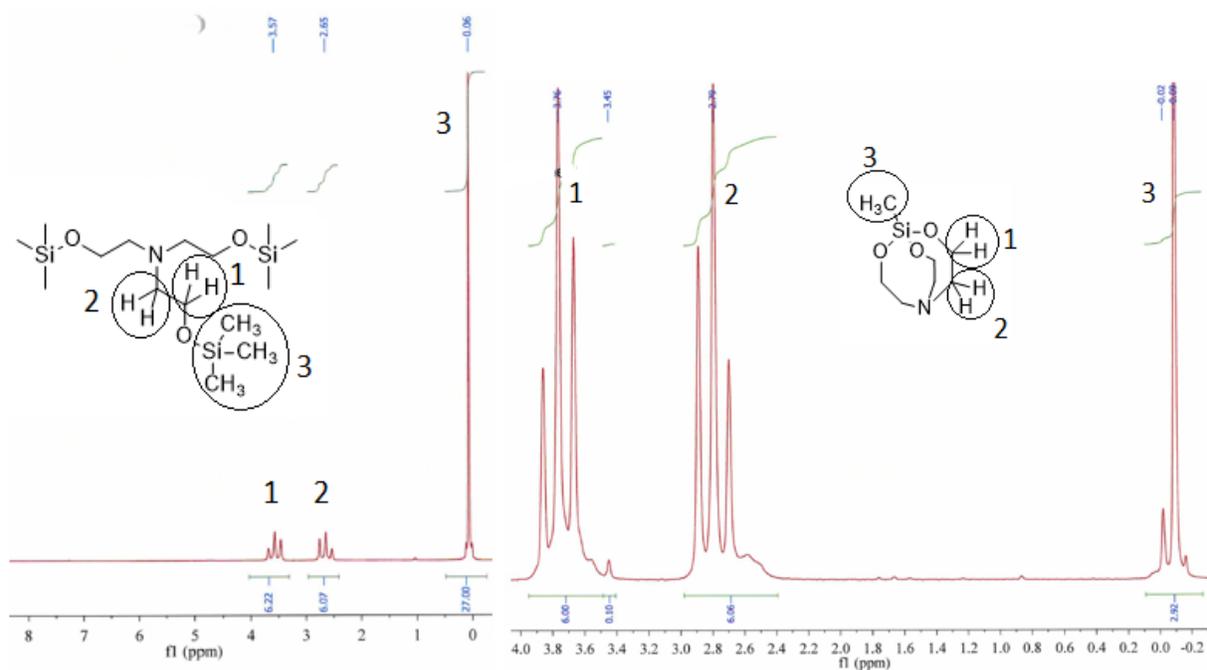
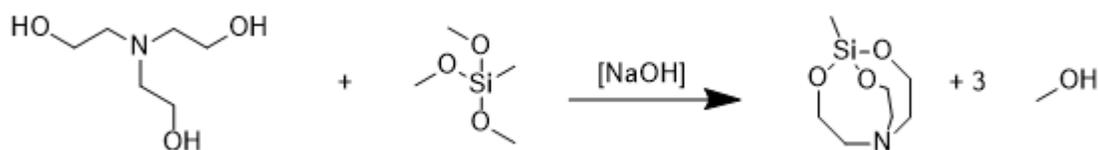
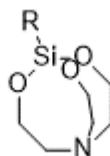


Abbildung 34: ¹H-NMR-Spektrum des dreifach trimethylsilylierten Triethanolamins (links) und von Methylsilatran (rechts) mit Zuordnung der Signale.

Die im weiteren Verlauf eingesetzte Methode zur Synthese der verschiedenen Silatrane ausgehend von den jeweiligen Trimethoxysilanen und Triethanolamin (vgl. Schema 37) lieferte ebenfalls gute Ausbeuten (siehe Tabelle 1) und benötigten zudem nur einen Reaktionsschritt.

Tabelle 1: Vergleich der Ausbeuten der Silatransynthesen und Zuordnung der Produktkürzel zu den entsprechenden Strukturen.

Produktname	Rest R	Ausbeute / %
MTEOHA	Methyl-	98,9
ETEOHA	Ethyl-	71,0
PTEOHA	Propyl-	87,8
VTEOHA	Vinyl-	96,5
PhTEOHA	Phenyl-	85,2



Schema 37: Reaktionsgleichung zur Synthese von Methylsilatran aus Trimethoxymethylsilan und Triethanolamin.

Im Gegensatz zu den gängigen, bisher in der Technik eingesetzten flüssigen Vernetzern handelt es

sich bei den Silatranen um kristalline Feststoffe. Um diese in eine möglichst einfach zu verarbeitende Form zu bringen, wurden sie im Anschluss an die Isolierung mit Hilfe einer Mühle zerkleinert um als möglichst feines Pulver in der Compoundierung eingesetzt zu werden.

Nachdem die bereits angesprochenen Schwierigkeiten durch zu schnelle Vernetzung durch den Einsatz von hydrophober HDK als Füllstoff und dem Zumischen von Octylphosphonsäure als Moderator behoben werden konnten war es möglich brauchbare Dichtstoffe herzustellen. Um den durch die verschiedenen organischen Reste am Silicium bedingten unterschiedlichen Molekularmassen der Silatrane Rechnung zu tragen, wurde die im Dichtstoff eingesetzte Vernetzermenge dementsprechend angepasst, sodass jeweils die gleiche Stoffmenge an Vernetzer verwendet wurde. Die Ergebnisse der Emissionstests sind in Abbildung 35 zu sehen, die vereinfacht dargestellten Testergebnisse der anwendungstechnischen Untersuchungen in Tabelle 2.

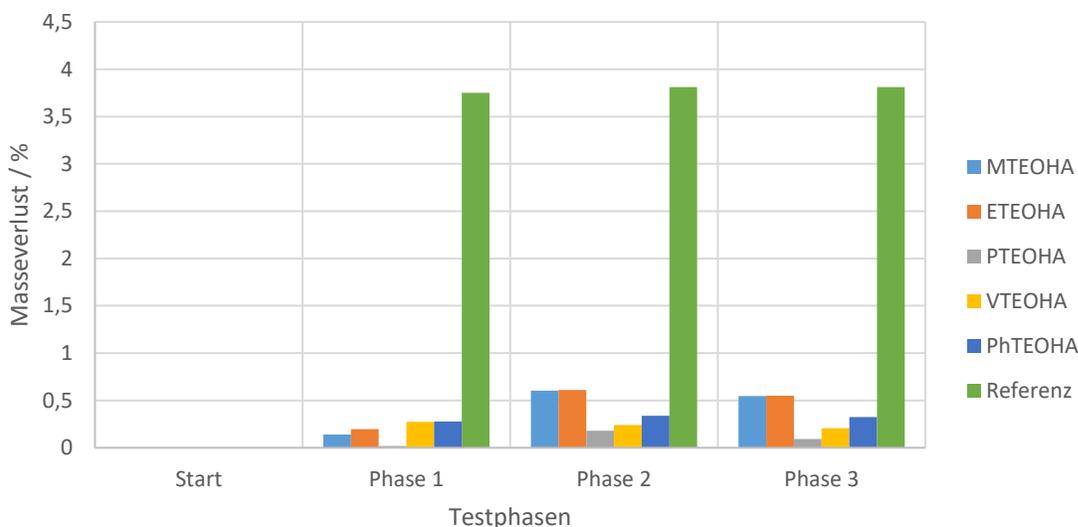


Abbildung 35: Ergebnisse der Masseverlustprüfung der Dichtstoffe mit unterschiedlichen Silatranvarianten als Härter und einem Referenzdichtstoff.

In Bezug auf die Emissionen zeigen alle hergestellten Dichtstoffe erheblich niedrigere Werte als der oximbasierte Referenz-Silicondichtstoff. Dieser weist bereits in der vier wöchigen Phase 1 bei der der Dichtstoff bei Raumtemperatur aushärtet große Masseverluste auf. Der leichte Rückgang des Masseverlusts von der Warmlagerphase 2 auf die Konditionierphase 3 ist durch die Aufnahme von Materie aus der Umgebung, hauptsächlich Feuchtigkeit durch Kondensation während des Abkühlens, zurückzuführen und wird bei dieser Art Test regelmäßig beobachtet. Aus den gewonnenen Daten ist ersichtlich, dass der Masseverlust der Methyl- und Ethyl-Varianten in der Warmlagerphase

deutlich stärker ansteigt als bei den anderen getesteten Silatranen. Ein klarer Einfluss des organischen Restes am Silicium auf die Emission der Abgangsgruppe kann aus den gewonnenen Daten nicht abgeleitet werden.

Tabelle 2: Vereinfacht dargestellte Ergebnisse aus den anwendungstechnischen Untersuchungen der mit unterschiedlichen Silatranen hergestellten Silicondichtstoffen sowie eines Referenzdichtstoffes.

Test	MTEOHA	ETEOHA	PTEOHA	VTEOHA	PhTEOHA	Referenz
Durchhärtung	gut		mäßig	gut		
Haftung	schlecht		keine Daten	schlecht		gut
Aspekt	mäßig					gut

	gut
	mäßig
	schlecht

Die hergestellten Silicondichtstoffe zeigten fast durchgehend gute Ergebnisse bei der Durchhärtung. Dabei waren die Durchhärtezeiten deutlich kürzer als die der Referenz. So ist für den Referenzdichtstoff eine Durchhärtezeit von sechs Tagen zu beobachten und bei den Dichtstoffen mit Silatranen als Härterkomponente ist die Durchhärtung bereits nach zwei Tagen eingetreten. Bei der Propyl-Variante PTEOHA kam es in der Kartusche bereits zur Vernetzung und es konnten keine Daten für die Haftungsprüfung generiert werden. Die anderen Dichtstoffe zeigten dabei nur bei wenigen Substraten gute Haftungseigenschaften. Dabei konnte kein spezielles Substrat als problematisch identifiziert werden, das heißt es liegt ein allgemeines Haftungsproblem vor. Es ist jedoch möglich, dass diese Problematik durch den Einsatz eines geeigneteren Haftvermittlers gelöst werden könnte. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies jedoch nicht weiter untersucht. Im Bereich der optischen Begutachtung fiel vor allem die inhomogene Struktur der Dichtstoffe negativ auf. Dies rührt daher, dass die eingesetzten festen Silatranen nicht so gut wie flüssige Silane in den Dichtstoff eincompoundiert werden konnten. Diese Tatsache stellt in der Anwendung jedoch kein absolutes Ausschlusskriterium dar, zumal auch die Verwendung von geeigneten Lösungsmedien zu einem homogenen Compoundierungsergebnis führen könnte.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zudem untersucht, ob die Abgangsgruppe Triethanolamin komplett vom Vernetzermolekül abgespalten wird, oder ob möglicherweise weniger als drei hydrolysierbare Bindungen gespalten werden. Dafür wurden mit Hilfe eines Raman-Mikroskops Referenzspektren verschiedener Dichtstoffkomponenten (siehe Abbildung 37) und ein Flächen-Scan eines ausgehärteten Dichtstoffs aufgenommen. Auch hier erkennt man deutlich die bereits optisch sichtbaren Inhomogenitäten (siehe Abbildung 36).

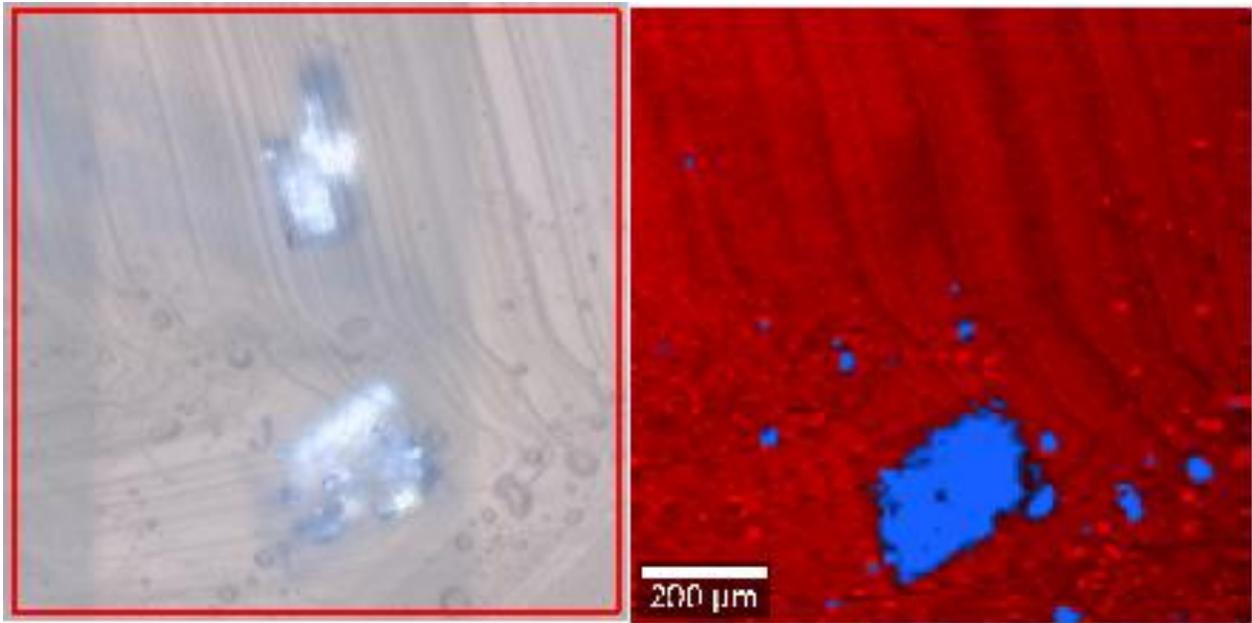


Abbildung 36: Mikroskopische Aufnahme eines mit Methylsilatran ausgehärteten Silicondichtstoffs (links) und die gleiche Fläche nach Vermessung mit einem Raman-Mikroskop (rechts). Dabei wurden die Messpunkte rechts je nach auftretendem Spektrum eingefärbt (rot = OH-terminiertes PDMS; blau = Triethanolamin).

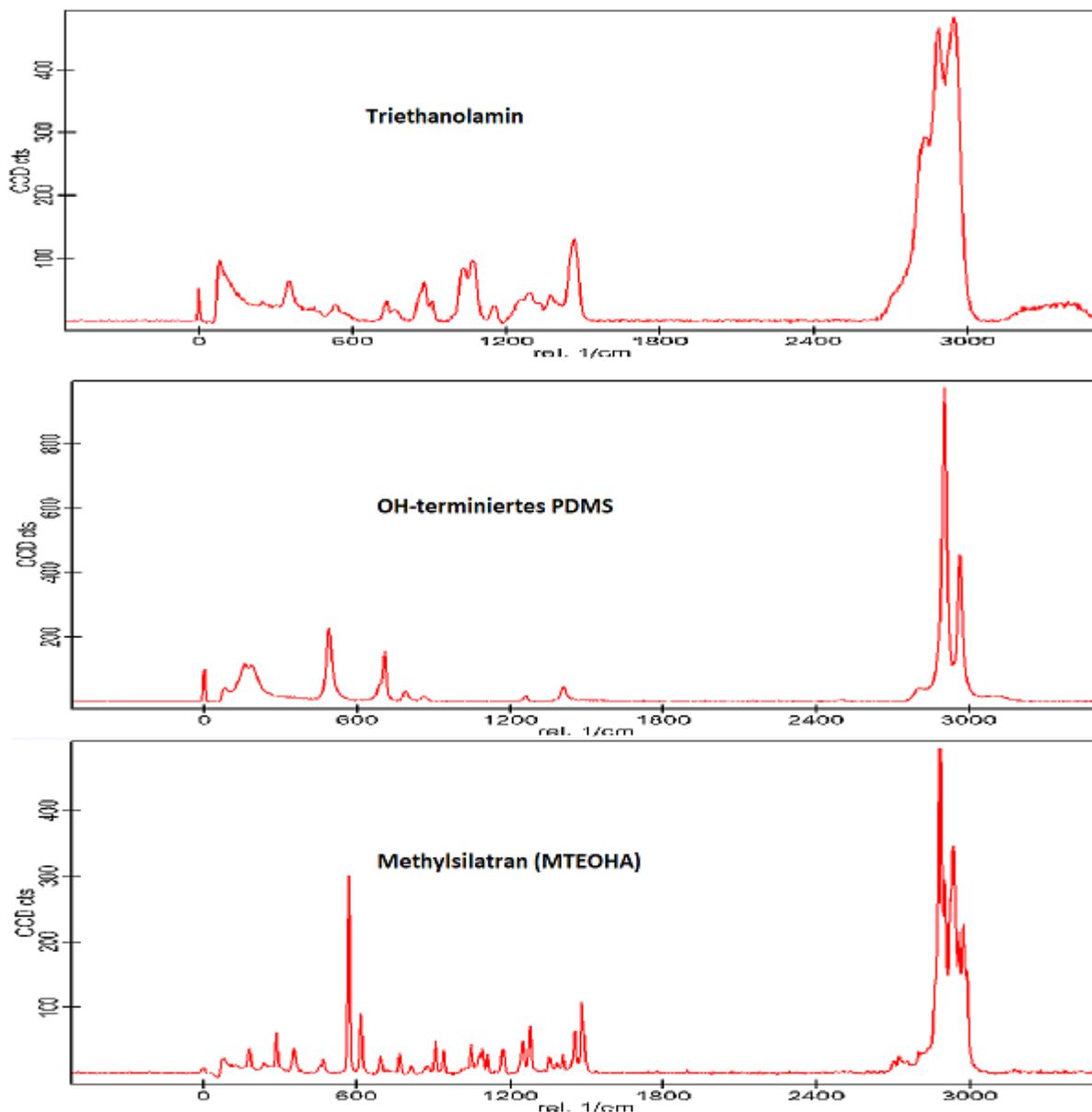


Abbildung 37: Ramanspektren der Referenzsubstanzen Triethanolamin, OH-terminiertes PDMS und Methylsilatran (MTEOHA).

Im Bereich des Flächen-Scans sind zwei Einschlüsse zu erkennen. Da der obere der Beiden im optisch transparenten Silicon-Bulk nicht bis an die Oberfläche reicht, wird er nicht durch die Ramanmessung erfasst. Der untere Einschluss konnte durch den Abgleich des beim Scan aufgenommen Spektrums mit dem Referenzspektrum als Triethanolamin identifiziert werden (siehe Abbildung 37). Dies wird vor allem durch die Banden im Bereich von 900 bis 1200 cm⁻¹ und der charakteristischen Bande im Bereich von 100-200 cm⁻¹ deutlich. Die charakteristische OH-Bande bei ca. 3300 cm⁻¹ ist nur äußerst schwach, da das Spektrum zusätzlich von den Signalen des OH-terminierten PDMS überlagert wird. Eine Überlagerung der Spektren ist in Abbildung 38 zu sehen.

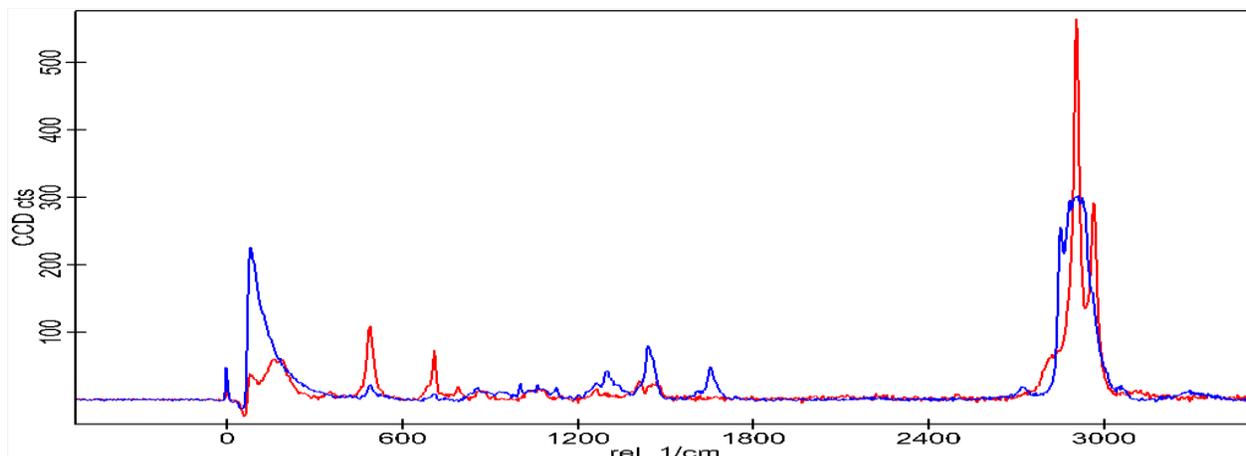


Abbildung 38: Ramanspektrum aus dem blauen Bereich des Flächen-Scans in Rot dargestellt und das Vergleichsspektrum von Triethanolamin in Blau.

Diese Messungen legen die Freisetzung von Triethanolamin nahe. Dies zeigt, dass alle drei Bindungen gespalten werden können. Ob jedoch zusätzlich nur teilhydrolysierte Härtermoleküle vorhanden sind kann nicht ausgeschlossen werden.

6.1.5 Fazit

Die Synthese der unterschiedlichen Silatrane kann mit Hilfe von Chlorsilanen über einen Maskierungsschritt des Triethanolamins durchgeführt werden. Aufgrund wirtschaftlicher Gründe wie etwa schlechter Raum-Zeit-Ausbeute und dem zusätzlichen Reaktionsschritt ist die Synthese über Trialkoxysilane sinnvoller. Die entsprechenden Ausgangsilane sind, ebenso wie Chlorsilane, zudem oft Bulk-Chemikalien was deren Verfügbarkeit und Preis positiv beeinflusst.

Die aus den Silatranen hergestellten 1K-Silicondichtstoffe zeigten nach der Optimierung der Standardformulierung gute Eigenschaften was die Durchhärtung betrifft. Zudem zeigten die 1K-Silicondichtstoffe im Vergleich zum Referenz-Silicondichtstoff durchwegs deutlich niedrigere Emissionswerte was mit Blick auf die Zielsetzung dieser Arbeit als großer Erfolg gewertet werden kann. Die Werte lagen nur bei ca. 5 - 15 % des Masseverlusts des Referenz-Systems. Dabei ist zudem zu beachten, dass in den Modellrezepturen der untersuchten Dichtstoffe neben der Härterkomponente weitere Emittenten wie zum Beispiel der Haftvermittler vorhanden sind und somit eine komplette Vermeidung von Emissionen in diesen Versuchen nicht dargestellt werden konnte.

Optimierungsbedarf besteht in den Eigenschaften und der Performance der Dichtstoffe, die sich aus

den optischen Anwendungstests und auch in den Haftwirkungstests ergeben haben. Diese Defizite müssen vor einer Markteinführung noch durch Anpassungen an der Formulierung des Dichtstoffsystems ausgeglichen werden.

Mit Blick auf den Erfolg der Strategie mit Vernetzern die nur eine Abgangsgruppe tragen die aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften im Dichtstoff-Bulk verbleibt beschäftigt sich das folgende Kapitel mit strukturell ähnlichen Abgangsgruppen.

6.2 Trimethylolalkan-Vernetzer

6.2.1 Strategie zur Emissionsvermeidung

Wie bereits im vorherigen Kapitel sollen statt drei Abgangsgruppen pro Vernetzermolekül nur eine trifunktionelle Abgangsgruppe verwendet werden. Es werden nun aber statt Triethanolamin strukturell ähnliche Kohlenstoffvarianten untersucht (vgl. Abbildung 39).

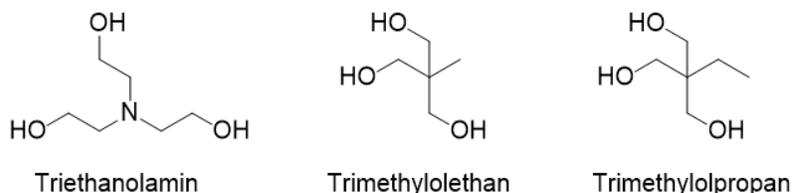


Abbildung 39: Strukturell ähnliche Kohlenstoffvarianten im Vergleich mit Triethanolamin.

Aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit beschränkten sich die Versuche auf 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan (Trimethylolethan) und 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (Trimethylolpropan). Bei beiden Verbindungen handelt es sich um Feststoffe mit niedrigem Dampfdruck. Diese Tatsache macht ein Verbleiben im Dichtstoff-Bulk nach der Freisetzung der Abgangsgruppe, und damit eine Reduktion der Emissionen sehr wahrscheinlich. Zusätzlich könnte der Aggregatzustand die Diffusion der Abgangsgruppe aus dem Dichtstoff-Bulk heraus im Vergleich mit dem flüssigen Triethanolamin zusätzlich hemmen.

6.2.2 Stand der Technik

Über die Synthese der Kohlenstoffanaloge zu den Silatranvernetzern ist kaum etwas bekannt. Lediglich zu den Methylsilan-Derivaten gibt es Literaturbeispiele. Dies sind zum einen zwei chinesische Patente auf die, da eine Übersetzung nicht möglich war, nicht weiter eingegangen wird und zum anderen eine wissenschaftliche Veröffentlichung. In dieser wird das gewünschte Produkt durch Umsetzung von Methyltrimethoxysilan mit Trimethylolethan in Gegenwart von Natriummethanolat als Katalysator erhalten. Das Produkt musste hierbei aus einer Reaktionsmasse heraussublimiert werden (vgl. Abbildung 40).⁵⁹ Die Ausbeute ist mit ca. 10 % mehr als dürftig.

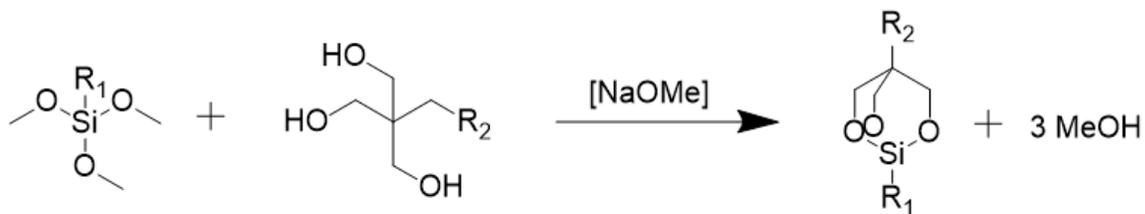


Abbildung 40: Reaktionsschema zur basisch katalysierten Synthese der Trimethylolalkanvernetzer.

Eine Verwendung solcher Strukturen als Härterkomponente in Dichtstoffformulierungen ist bisher nicht bekannt.

6.2.3 Synthesen und Anwendungsprüfungen

Die Synthese der gewünschten Verbindungen gestaltete sich deutlich schwieriger als bei den Silatranen. Bei einer direkten Umsetzung der Trimethoxysilane mit einem Trimethylolalkan unter basischer Katalyse konnte das gewünschte Produkt hergestellt werden. Dieses lag dann jedoch als erstarrte Schmelze vor und konnte nicht in geeigneter Weise isoliert werden um in einen Dichtstoffcompound eingesetzt zu werden. Eine Aufreinigung durch Sublimation wie in der Literatur beschrieben konnte aufgrund fehlender Laborausstattung nicht realisiert werden.

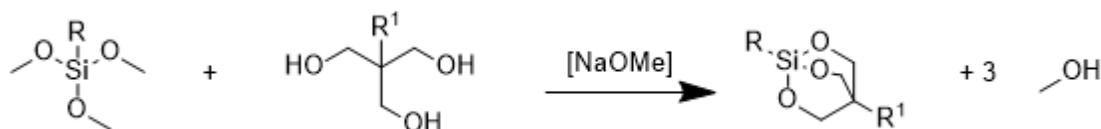
Nach vielerlei Versuchen wurde ein Lösemittelverfahren entwickelt, bei dem Methanol, das Spaltprodukt der Reaktion, aus der Reaktionslösung entfernt werden konnte und das erhaltene Produkt als körniges Pulver vorlag. Beim den Produkten handelte es sich aber nicht um den gewünschten Reinstoff, sondern um eine Substanzmischung mit oligomeren Bestandteilen. Auf diesen Aspekt wird im nachfolgenden Kapitel näher eingegangen.

Nach Handversuchen, bei denen eine Vernetzung des Polymers festgestellt werden konnte, wurden die hergestellten Feststoffe in einer Standarddichtstoffrezeptur eingesetzt. Ähnlich wie bei den Silatranen musste aufgrund der äußerst schnellen Härtung der Silicondichtstoffe eine Anpassung der Rezeptur vorgenommen werden. So wurde die Katalysatormenge auf 30 % der üblichen Menge reduziert und anstatt hydrophiler HDK hauptsächlich hydrophobe HDK als Füllstoff eingesetzt. Zudem wurde wie bei den Silatranen als Moderator Octylphosphonsäure zugesetzt.

Die so hergestellten Dichtstoffe wurden soweit möglich analog den Standardverfahren der NCA untersucht, wobei ein besonderes Augenmerk auf dem Masserverlusttest lag, in dem die Menge an Emissionen bestimmt wurde.

6.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits erwähnt, war eine direkte Synthese der gewünschten Moleküle wie in Schema 38 beschrieben möglich, aber nicht praktikabel.



Schema 38: Schematische Darstellung der Reaktion eines Trimethoxyorganosilans mit einem Trimethylolalkans unter basischer Katalyse und Abspaltung von Methanol.

Diese Reaktion wurde exemplarisch für die Methylsilane durchgeführt. Das Produkt konnte nur schwer aus dem Kolben entnommen werden da es als erstarrte Schmelze vorlag, und wies eine starke Hydrolyselabilität auf. So war es direkt nach der Synthese noch möglich, den Feststoff komplett in deuteriertem Chloroform aufzulösen aber bereits einen Tag später löste sich nur noch ein Teil des Feststoffs. Dies war ein erster Hinweis auf eine Hydrolyse des Feststoffs mit anschließender Kondensation der Vernezttermoleküle. Diese können auf verschiedene Weise zu größeren Molekülstrukturen führen. Beim Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Feststoffs konnten die charakteristischen Signale, die auch literaturbekannt sind, beobachtet werden (vgl. Abbildung 41)⁵⁹. Es zeigt sich jedoch auch hier bereits durch die deutlichen Fremdsignale (Bereich > 4 ppm und $1,8 - 1,0$ ppm), dass die Feststoffe keinesfalls als Reinstoffe vorlagen.

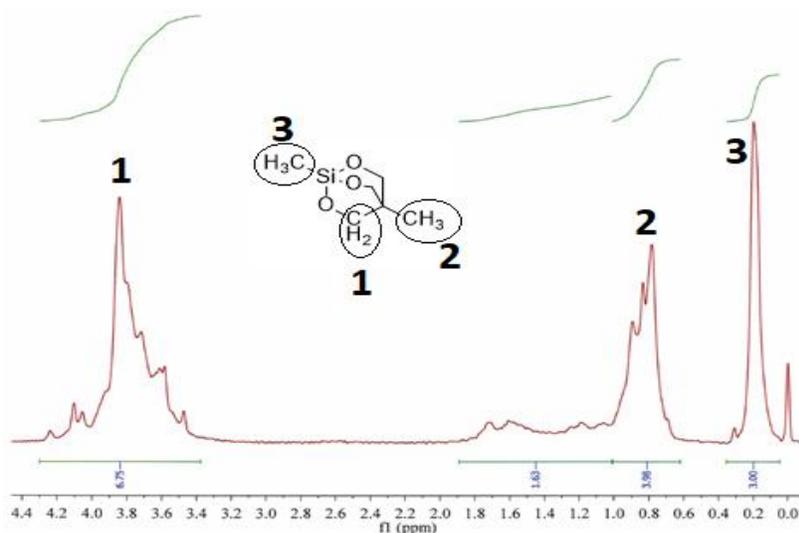
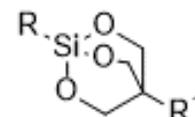


Abbildung 41: ^1H -NMR-Spektrum mit den markanten Signalen der gewünschten Verbindung und deutlichen Nebenprodukt-Signalen.

Durch die Umstellung des Syntheseverfahrens auf das azeotrope Abscheiden von Methanol mit Methylcyclohexan als Lösemittel wurde versucht eine breite Palette unterschiedlicher Trimethylolalkan-Vernetzer herzustellen. Eine Aufschlüsselung der Verbindungen sowie die jeweiligen Ausbeuten an Feststoff der Synthese sind in Tabelle 3 zu sehen.

Tabelle 3: Vergleich der Ausbeuten der Synthesen der Trimethylolalkan-Vernetzer und Zuordnung der Produktkürzel zu den entsprechenden Strukturen.

Produktname	Rest R	Rest R ¹	Rohausbeute / %
MTME	Methyl-	CH ₃	89,9
ETME	Ethyl-	CH ₃	37,1
PTME	Propyl-	CH ₃	94,8
VTME	Vinyl-	CH ₃	55,9
PhTME	Phenyl-	CH ₃	97,7
MTMP	Methyl-	CH ₂ CH ₃	79,3
PTMP	Propyl-	CH ₂ CH ₃	29,8
VTMP	Vinyl-	CH ₂ CH ₃	63,6
PhTMP	Phenyl-	CH ₂ CH ₃	81,7



Die Umstellung verbesserte leider nur die Isolation des Feststoffs, jedoch nicht seine Reinheit. Auch hier konnte Anstelle einer definierten Verbindung nur ein Produktgemisch unbestimmter Zusammensetzung hergestellt werden. Deshalb handelt es sich bei den Werten für die Ausbeute nicht um die Ausbeute der gewünschten Verbindung, sondern um die Ausbeute an Reaktionsprodukt. Dabei konnte der lösliche Teil des Reaktionsproduktes per NMR untersucht werden und die charakteristischen Signale der gewünschten Verbindung wurden identifiziert. Neben Messungen in deuteriertem Chloroform wurde auch deuteriertes Dimethylsulfoxid als Lösemittel getestet. Bei diesen Versuchen waren die erwarteten Signale besonders an der Basislinie deutlich in die Breite gezogen und auch zusätzliche Signale im Spektrum zu erkennen (siehe Abbildung 42).

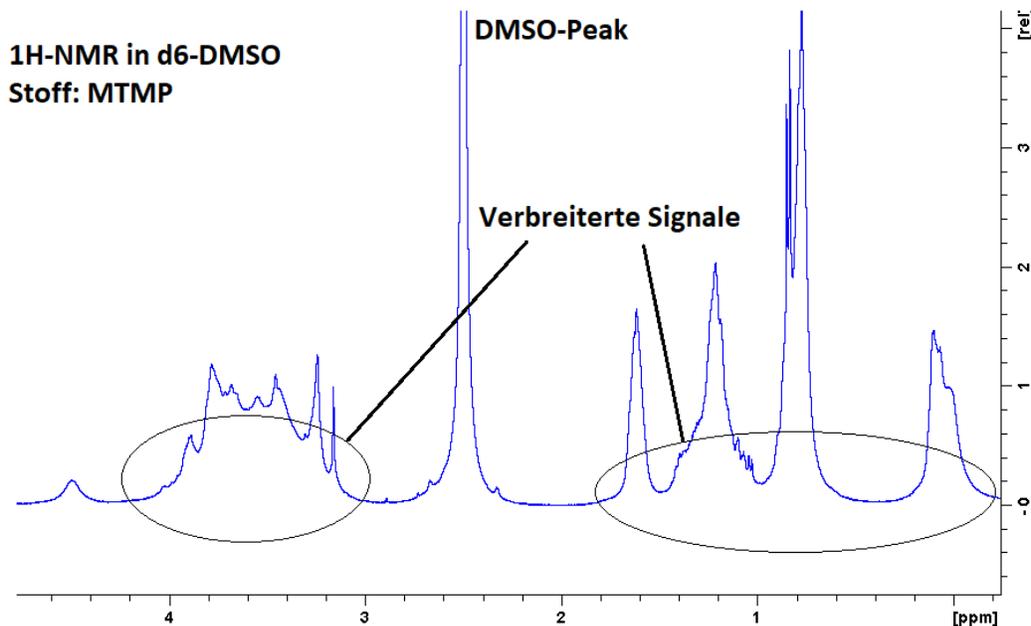


Abbildung 42: ¹H-NMR von MTMP in deuteriertem DMSO. Zu erkennen sind die breiten Signale.

Diese sind ein Hinweis auf oligomere Bestandteile im vermessenen Feststoff, welche in Dimethylsulfoxid besser löslich sind als in Chloroform und oftmals verbreiterten Signale liefern.

Um die These von oligomeren oder polymeren Bestandteilen weiter zu untermauern, wurden verschiedene Proben per DSC vermessen. Diese typischerweise für Polymere angewandte Analysenmethode lieferte verschiedene Anhaltspunkte. Nachfolgend ist ein Thermogramm des Reaktionsprodukts der Synthese von VTMP gezeigt (siehe Abbildung 43).

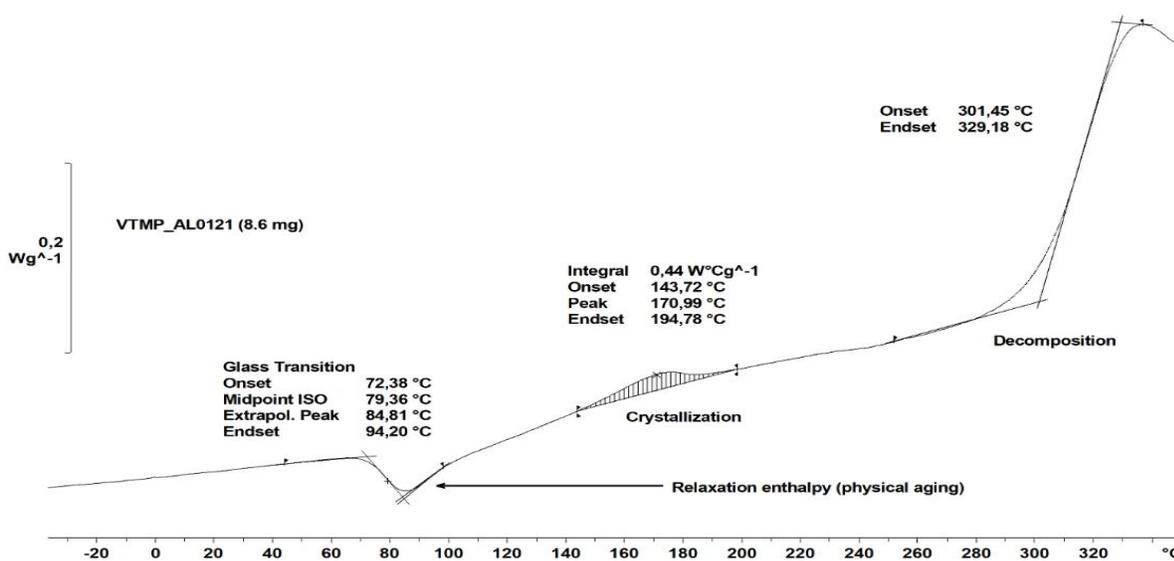
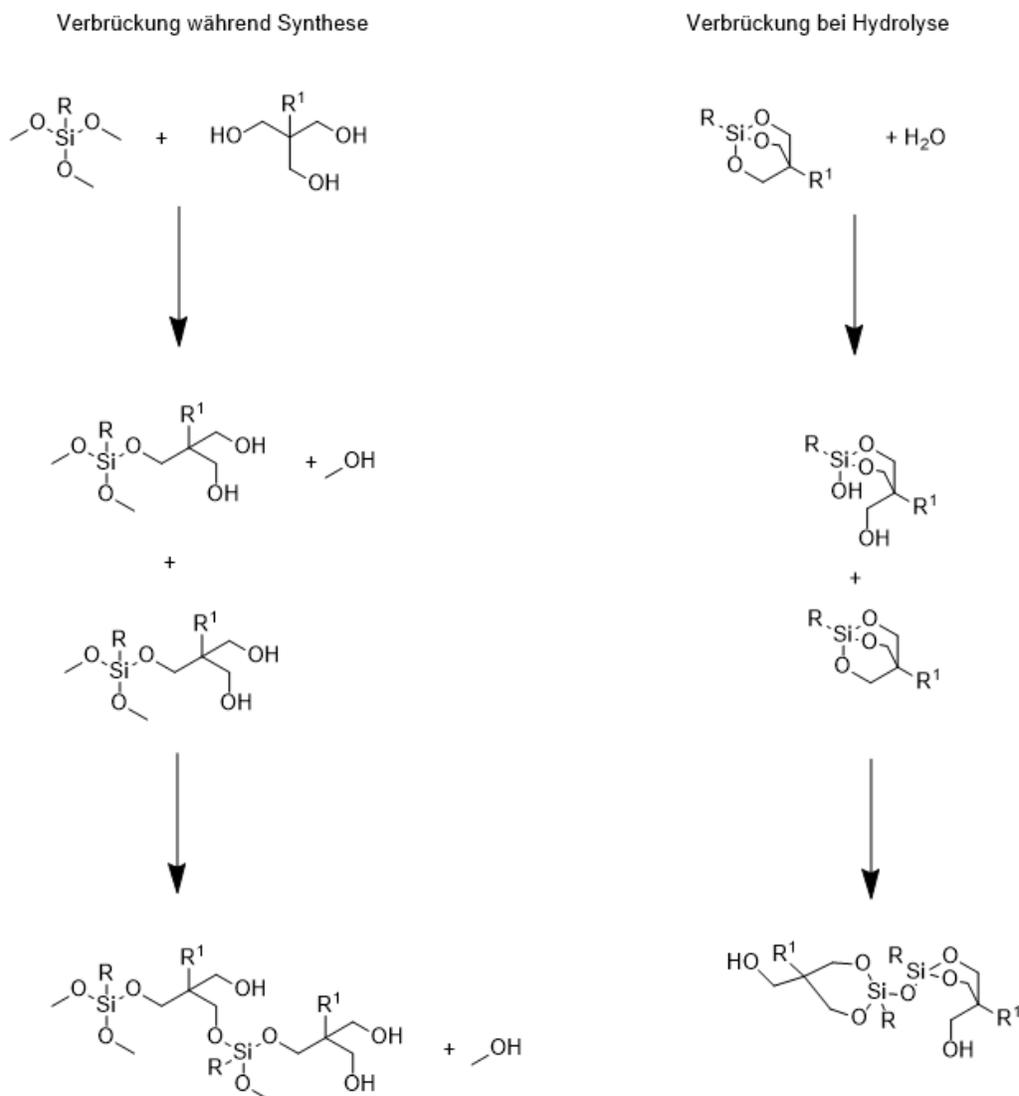


Abbildung 43: Thermogramm des erhaltenen Feststoffs bei der VTMP-Synthese erhalten durch DSC-Messung.

Es sind hier deutlich für Polymere typische Effekte wie ein Glasübergang und eine mögliche Kristallisationsenergie zu erkennen. Bei Temperaturen über 300 °C kommt es offenbar zur Zersetzung des Produktes. Vor allem der gut erkennbare Glasübergang ist ein deutliches Indiz für das Vorhandensein von oligomeren, quervernetzten oder polymeren Strukturen im hergestellten Feststoff. Die genannten polymertypischen Effekte sind nicht bei allen vermessenen Proben gleich ausgeprägt und sind daher auch nur als Anhaltspunkt für die These der oligomeren oder polymeren Anteile in den Feststoffen zu sehen.

Zudem war es nach der Synthese nicht mehr möglich, den erhaltenen Feststoff in einem der gängigen aprotischen Lösemittel zu lösen. Diese Tatsache kann auch ein Hinweis auf poly- oder oligomere Strukturen im Feststoff sein. Anders als bei klassischen Polymeren wie zum Beispiel Polystyrol, das in aprotischen Lösemitteln sehr gut löslich ist, wird im Fall der hier angenommenen Molekülvergrößerung keine lineare Kettenbildung, sondern vielmehr eine Verbrückung in alle drei Raumrichtungen sehr wahrscheinlich. Diese Harz-Bildung oder Vorstufe einer Verkieselung könnte auch die schlechte Löslichkeit erklären. Diese Annahme macht auch mit Blick auf mögliche Nebenprodukte bei der Synthese durchaus Sinn. Hier kann es aufgrund der jeweils drei Reaktionsmöglichkeiten an den in der Synthese umgesetzten Edukten durchaus zu einer Art Verbrückung zwischen den Molekülen kommen (vgl. Schema 39). Diese kann bereits während der Synthese oder durch Hydrolyse im hergestellten Feststoff auftreten.



Schema 39: Schematische Darstellung möglicher Verbrückungsreaktionen während der Synthese der Vernetzer (links) und durch Hydrolyse (rechts). Dargestellt ist jeweils nur ein Verbrückungsschritt.

Die vielen Unwägbarkeiten machten es in der vorliegenden Arbeit unmöglich, die gewünschten Verbindungen als Reinstoff zu synthetisieren oder zu isolieren.

Durch die Reproduktion einer Synthese (MTME) konnte aber gezeigt werden, dass bei gleichen Reaktionsparameter jeweils ein sehr ähnliches Reaktionsprodukt erhalten wurde. Dies wurde durch DSC-Messungen bestätigt (vgl. Abbildung 44). Somit kann mit der erarbeiteten Synthesevorschrift zwar kein definiertes Molekül, aber eine durch seine thermischen Eigenschaften definierte, reproduzierbare Reaktionsmischung hergestellt werden.

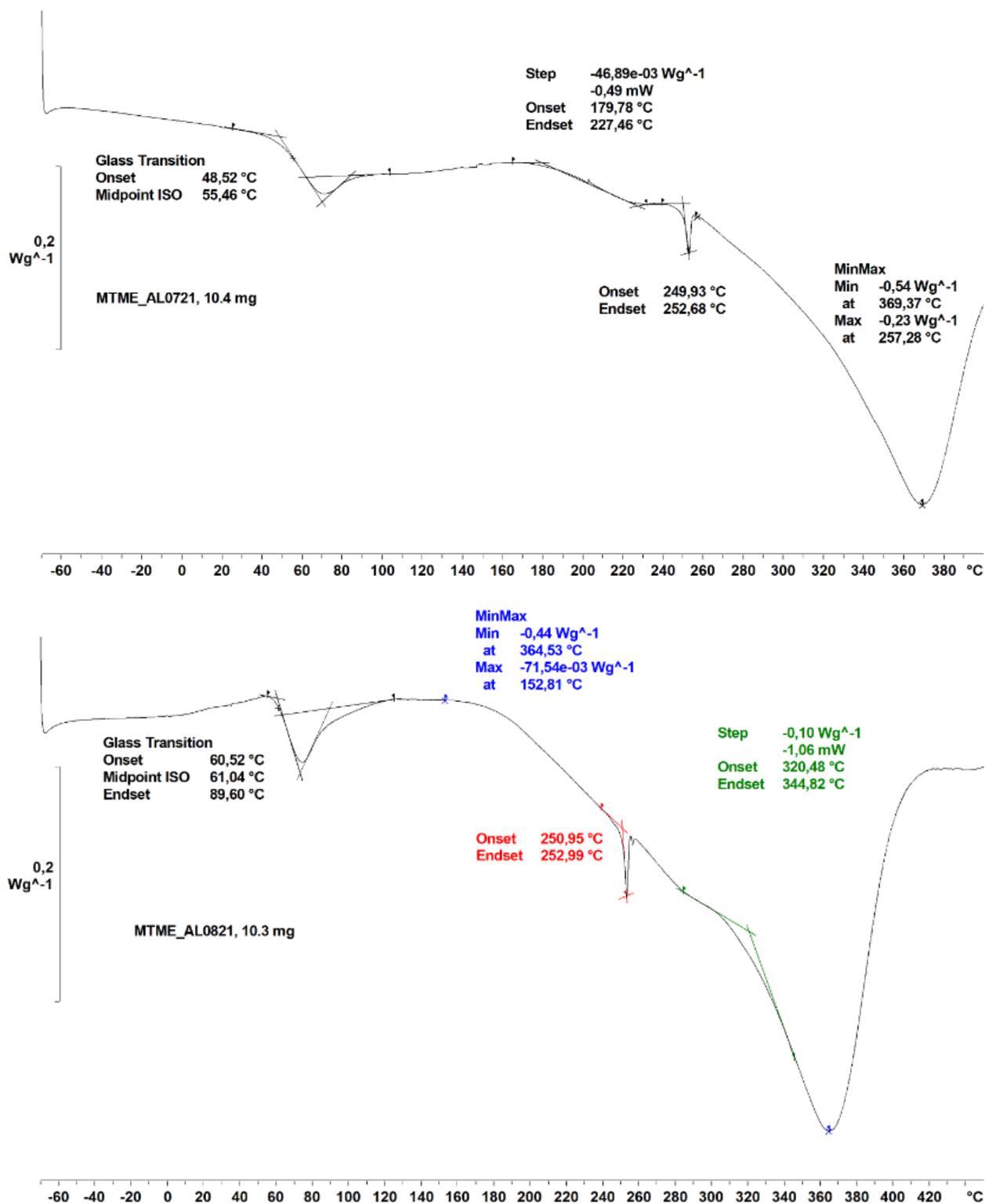


Abbildung 44: Vergleich der Thermogramme von zwei Synthesen des Produkts MTME. Es sind nur geringe Unterschiede zu sehen.

Da es für die Zielsetzung dieser Arbeit, die Reduktion der Emissionen von Silicondichtstoffen, unerheblich ist, ob ein Reinstoff oder eine Reaktionsmischung eingesetzt wird, wurden die

hergestellten Feststoffe auf ihre Wirksamkeit als Vernetzer in Silicondichtstoffen getestet.

Beim Einsatz in der Standard 1K-Silicondichtstoffformulierung kam es dabei bereits im Planetenmischer zum Aushärten des Dichtstoffs. Die daraufhin durchgeführten Optimierungen (siehe im Kapitel 6.2.3) führten zum großen Teil zu Dichtstoffen, die in den üblichen anwendungstechnischen Prüfungen unterzogen werden konnten. Es war möglich, für alle Dichtstoffe einen Masseverlusttest durchzuführen. Die Ergebnisse sind getrennt nach Trimethylolethan und Trimethylolpropan als Edukt in Abbildungen 45 und 46 dargestellt.

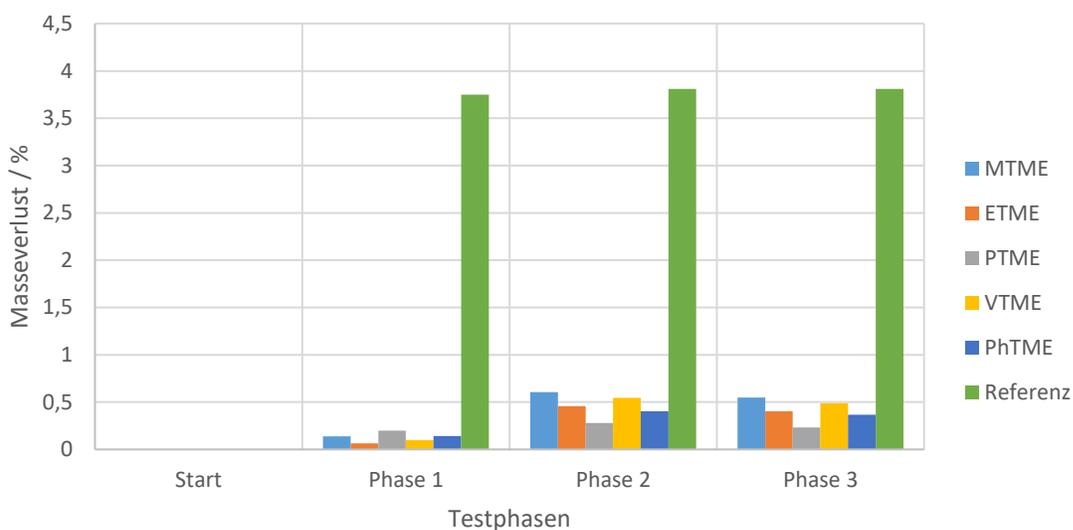


Abbildung 45: Ergebnisse der Masseverlustprüfung der Dichtstoffe mit unterschiedlichen, auf Trimethylolethan basierenden Härtern und einem Referenzdichtstoff.

Es wird hier deutlich, dass alle getesteten Dichtstoffe nur sehr geringe Masseverluste und damit Emissionen aufweisen. Der höchste Wert, den MTME aufweist, erreicht nach der Warmlagerphase nur 15 % der Emissionen des Referenzsystems. Die anderen Systeme liegen am Ende des Tests im Bereich von 0,2 – 0,5 % Masseverlust. Wie auch schon bei den Silatranen sind hier auch Emissionen die von anderen Dichtstoffkomponenten wie zum Beispiel dem Haftvermittler verursacht werden miteingeschlossen. Die gemessenen Werte der unterschiedlichen Dichtstoffsysteme unterscheiden sich ansonsten nicht groß voneinander, was aufgrund der gleichen Abgangsgruppe auch plausibel ist.

Für die Trimethylolpropan-basierten Härter und deren Dichtstoffe zeigt sich ein sehr ähnliches Bild.

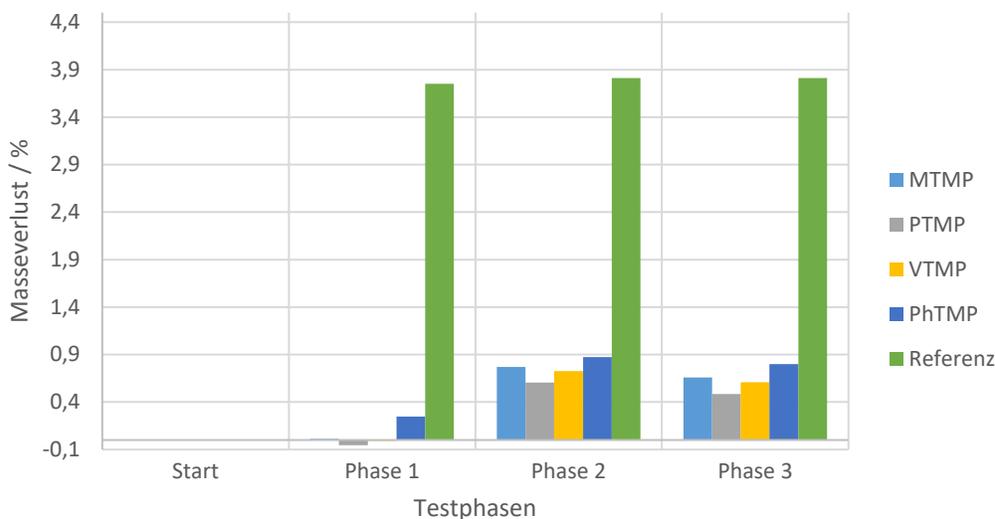


Abbildung 46: Ergebnisse der Masseverlustprüfung der Dichtstoffe mit unterschiedlichen, auf Trimethylolpropan basierenden Härtern und einem Referenzdichtstoff.

Die Unterschiede der einzelnen Dichtstoffsysteme sind hier tendenziell noch geringer. Auch diese Dichtstoffe weisen einen deutlich niedrigeren Masseverlust als der Referenzdichtstoff auf. Sie erreichen maximal 23 % der Emissionen des Referenzdichtstoffs. Allerdings liegen die Werte am Ende der Lagerphasen im Bereich von 0,5 bis 0,8 % Masseverlust höher, als die der Trimethylolethan-basierten Härter.

Hier zeigt sich, dass bereits geringe Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Abgangsgruppe große Wirkung auf die Emission des Dichtstoffs haben. So unterscheiden sich die beiden Abgangsgruppen vor allem durch den geringeren Schmelzpunkt von Trimethylolpropan von 60 °C gegenüber Trimethylolethan mit einem Schmelzpunkt > 190 °C. Das heißt während der Warmlagerphase bei 70 °C ist Trimethylolpropan wahrscheinlich flüssig und kann den Dichtstoffbulk so leichter verlassen.

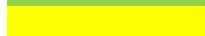
Des Weiteren können Unterschiede beim Dampfdruck sowie bei der Löslichkeit das Austreten aus dem Dichtstoffbulk begünstigen.

Da die Dichtstoffe mit ETME und VTME eine sehr schnelle Durchhärtung zeigten, konnten für diese keine Haftungsprüfungen durchgeführt werden. Die Durchhärtung wurde aus diesem Grund auch als mäßig bewertet. Die anderen Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfungen sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Vereinfacht dargestellte Ergebnisse aus den anwendungstechnischen Untersuchungen der mit unterschiedlichen Trimehtylolalkan-basierten Härtern hergestellten Silicondichtstoffe sowie eines Referenzdichtstoffes.

Test	MTME	ETME	PTME	VTME	PhTME	Referenz
Durchhärtung	gut	mäßig	gut	mäßig	gut	gut
Haftung	mäßig	keine Daten	mäßig	keine Daten	schlecht	gut
Aspekt	mäßig	mäßig	mäßig	mäßig	mäßig	gut

Test	MTMP	PTMP	VTMP	PhTMP	Referenz
Durchhärtung	gut	gut	gut	gut	gut
Haftung	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht	gut
Aspekt	mäßig	mäßig	mäßig	mäßig	gut

	gut
	mäßig
	schlecht

Mit Ausnahme der bereits erwähnten Dichtstoffe die bereits bei der Compoundierung ausgehärtet sind, war die Durchhärtungsprüfung der getesteten Silicondichtstoffe durchwegs als gut zu bewerten. Die Aushärtezeit war dabei um ein bis zwei Tage kürzer als die der Referenz oder auf gleichem Niveau. Es war mit allen Härtern möglich, einen transparenten Silicondichtstoff herzustellen. Da die Feststoffpartikel jedoch auch nach dem Austragen der Dichtstoffmasse sichtbar waren wurde der Aspekt nur als mäßig bewertet. Vor allem die Dichtstoffe deren Vernetzer Trimethylolpropan abspalten zeigen keinerlei Haftung auf den getesteten Substraten. Etwas besser schneiden hier die Dichtstoffe mit Vernetzern die Trimethyloethan abspalten ab. In beiden Fällen ist es nötig, vor einem Einsatz dieser Silicondichtstoffsysteme die Haftungseigenschaften deutlich zu verbessern. Dies könnte zum Beispiel durch die Variation des Haftvermittlers oder der Erhöhung der Haftvermittlermenge in der Formulierung erfolgen. Letztere Variante sollte mit Blick auf die Gesamtemissionen des Systems nur mit Bedacht angewandt werden.

6.2.5 Fazit

Bereits bei der Synthese der Trimethylolalkan abspaltenden Vernetzer traten erhebliche Probleme auf. So war es nicht möglich, klar definierte Moleküle zu synthetisieren. Die Untersuchung der erhaltenen Feststoffe sowie deren Lösungsverhalten lassen oligomere oder polymere Strukturmischungen vermuten, die mit den vorhandenen Möglichkeiten nicht näher identifiziert werden konnten. Durch DSC-Messungen konnte gezeigt werden, dass die erarbeitete Synthesevorschrift reproduzierbare Reaktionsprodukte liefert.

Diese Feststoffe konnten nach Modifikation der Standarddichtstoffrezeptur als 1K-Silicondichtstoff compoundiert werden. Bis auf zwei Dichtstoffe, die bereits bei der Compoundierung aushärteten, zeigten alle Dichtstoffe in Bezug auf die Durchhärtung gute Eigenschaften. Die Emissionen lagen, ähnlich wie bei den Silatranen, deutlich unter denen des Referenzsystems. Es wurden hier jedoch Unterschiede zwischen den verwendeten Trimethylolalkanen festgestellt. Während bei den Trimethylolethan abspaltenden Systemen der Masseverlust nur maximal 15 % des Referenzdichtstoffs betrug konnte bei den Trimethylolpropan abspaltenden Systemen bis zu 23 % der Emissionen des Referenzdichtstoffs beobachtet werden. Die Reduktion der Emissionen um einen Faktor 4 bzw. 6 kann definitiv als Erfolg gewertet werden.

Defizite der Dichtstoffe sind vor allem bei den Haftungseigenschaften zu finden. Diese genügen bei keinem der getesteten Dichtstoffe den Anforderungen und müssen vor einer kommerziellen Nutzung verbessert werden. Für die Inhomogenität des Dichtstoffbulks und die damit verbundene negative Bewertung der optischen Eigenschaften ist vor allem der unlösliche Feststoff verantwortlich.

Es konnten emissionsarme Dichtstoffe mit Trimethylolalkanen als Abgangsgruppe hergestellt werden. Da, neben anwendungstechnischen Problemen, auch die Synthese der Vernetzer bereits ein großes Problem darstellt und eine genaue Charakterisierung der Reaktionsprodukte große Schwierigkeiten birgt, ist es zum jetzigen Zeitpunkt nicht sinnvoll, diesen Ansatz weiter zu verfolgen.

Der weitere Verlauf dieser Arbeit beschäftigt sich mit Vernetzern, die keine Abgangsgruppe tragen und so auch keine Emissionen erzeugen können.

7 Neue Vernetzer – ohne Abgangsgruppe

7.1 Tricyclus

7.1.1 Strategie zur Emissionsvermeidung

Damit ein Silan über eine Kondensationsreaktion vernetzend wirken kann, benötigt es mindestens drei hydrolyselabile Bindungen. Bei der feuchtigkeitsinduzierten Vernetzung werden diese Bindungen gespalten und pro gespaltenen Bindung eine Abgangsgruppe freigesetzt. Um die Emission dieser Gruppe an die Umgebung zu unterbinden wurde in diesem Teil der Arbeit der Ansatz verfolgt diese Gruppen untereinander kovalent zu verbinden und gleichzeitig über die vierte Koordinationsstelle des Siliciums eine hydrolysestabile kovalente Bindung zu diesen verbundenen Gruppen herzustellen. Somit würden die benötigten Bindungsstellen am Silicium während der Aushärtung des Dichtstoffs bereitgestellt aber durch die stabile Verknüpfung über die vierte Bindungsstelle des Siliciums keine Abgangsgruppen emittiert. Beispiele für derartige Moleküle sind in Abbildung 47 dargestellt.

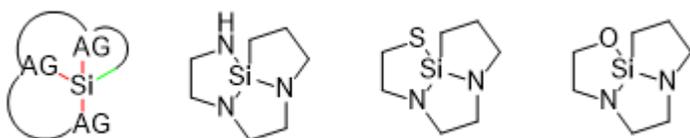


Abbildung 47: Prinzipieller Aufbau eines emissionsfreien Vernetzers mit hydrolysierbaren Bindungen (rot) und kovalenter Bindung (grün) sowie Beispiele für derartige Moleküle.

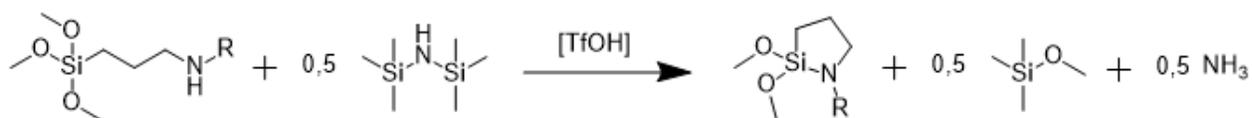
Da eine Gemeinsamkeit der Verbindungen in den drei cyclischen Bestandteilen besteht, werden sie im Folgenden als Tricyclus bezeichnet.

Zudem wurde aufgrund der Rohstoffverfügbarkeit und eines möglichst günstigen Preises der Tricyclus mit drei Stickstoffatomen als erfolgversprechendster Kandidat ausgewählt. Die Varianten mit der Thiol- und der Hydroxy-Endgruppe werden in dieser Arbeit nicht weiter beleuchtet.

7.1.2 Stand der Technik

Das geplante Molekül ist bisher weder literaturbekannt noch kommerziell erhältlich. Es weist in seinen Fünfringen das Strukturmotiv der Azasilacyclopentane auf, welche aus den offenkettigen Vorstufen durch basisch oder sauer katalysierte interne Ringschlussreaktionen hergestellt werden

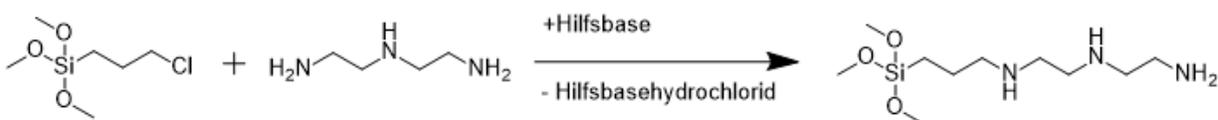
können.



Schema 40: Sauer katalysierte Synthese eines modifizierten Azasilacyclopentans.

Der in Schema 40 dargestellte Reaktionstyp sowie die hier nicht gezeigte basische Variante zur Synthese von Azasilacyclopentanen sind literaturbekannt.⁶⁰

Die Vorstufe für den Tricyclus kann kommerziell erworben, oder nach literaturbekannten Verfahren synthetisiert werden (vgl. Schema 41).⁶¹



Schema 41: Reaktionsgleichung zur Herstellung von N-[3-(Trimethoxysilyl)-propyl]-diethylentriamin als Vorstufe des Tricyclus.

Da die Nukleophilie an den sekundären Aminen theoretisch am stärksten ausgeprägt ist, wird vermutet, dass durch sterische Einflüsse die Reaktion an den primären Amino-Gruppen bevorzugt stattfindet. Dies zeigt sich in der praktischen Durchführung der Synthese. Ein gewisses Maß an Nebenreaktionen ist bei diesem mehrfach funktionalen Baustein dennoch zu erwarten.

7.1.3 Synthesen und Anwendungsprüfungen

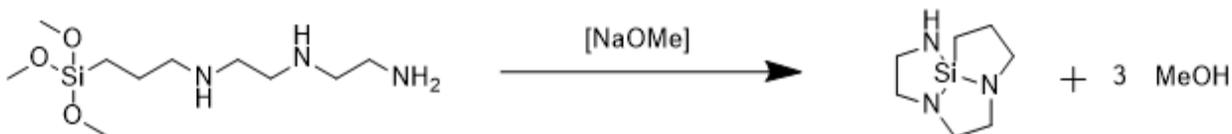
7.1.3.1 Synthese der Vorstufe und des Tricyclus

Neben dem Bezug der Vorstufe N-[3-(Trimethoxysilyl)-propyl]-diethylentriamin aus kommerziellen Quellen wurde diese Chemikalie im Hinblick auf eine wirtschaftliche Nutzung auch aus den Rohstoffen synthetisiert.

Die Cyclisierung des Rohstoffs wurde unter Verwendung verschiedener Apparaturen durchgeführt. Diese wurden den jeweiligen Reaktionsparametern und der Reaktionsführung angepasst. Dabei zeigte eine Rührapparatur mit Vigreux-Kolonnen und Destillationsbrücke die beste Eignung. Die Reaktionskontrolle wurde mit Hilfe von NMR-Messungen durchgeführt. Die abdestillierten Fraktionen wurden mittels Gaschromatographie untersucht und das Reaktionsprodukt nach

Möglichkeit per NMR charakterisiert.

Außerdem wurde neben der sauer katalysierten Umsetzung die basische Umsetzung mit Natriummethanolat als Katalysator getestet. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 42 dargestellt.



Schema 42: Reaktionsschema zur basischen Cyclisierung von N-[3-(Trimethoxysilyl)-propyl]-diethylentriamin mit Natriummethanolat.

7.1.3.2 Compoundierungsversuche und Anwendungsprüfungen

In den Handversuchen wurde die Wirkung des Reaktionsproduktes als Vernetzer bestätigt. Deshalb wurden im Anschluss daran die Compoundierung der Reaktionsmasse analog etablierten Härtern in einer Standardrezeptur getestet.

Zudem wurden, nachdem sich Probleme bei der Compoundierung als 1K-Dichtstoff gezeigt hatten, Versuche unternommen, die Reaktionsmasse in einem 2K-System einzusetzen. Dabei wurden in einer Komponente das OH-Polymer, Füllstoffe und Weichmacher gemischt und separat in der zweiten Komponente der Vernetzer, Haftvermittler, Weichmacher und der Katalysator compoundiert. Das Mischen der beiden Komponenten erfolgt bei der Austragung des Dichtstoffs in einem Verhältnis von zehn Teilen Komponente A zu einem Teil Komponente B.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind im nachfolgenden Kapitel dargestellt.

7.1.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese der Vorstufe des Tricyclus konnte erfolgreich mit einer Ausbeute von 35,8 % der Theorie durchgeführt werden. Dabei wurde eine Reinheit erreicht, die laut GC und NMR dem kommerziell erhältlichen Produkt gleicht. In beiden Fällen besteht das Produkt aus einer Mischung an ähnlichen Silanen. Diese kann auch durch Destillation kaum weiter aufgetrennt werden, ohne dass dabei große Ausbeuteverluste entstehen. In Abbildung 48 sind die ¹H-NMR Aufnahmen und die Chromatogramme des selbst hergestellten Produkts und der kommerziell erhältlichen Ware gegenübergestellt. Eine Aufschlüsselung der NMR-Signale ist in Abbildung 49 dargestellt.

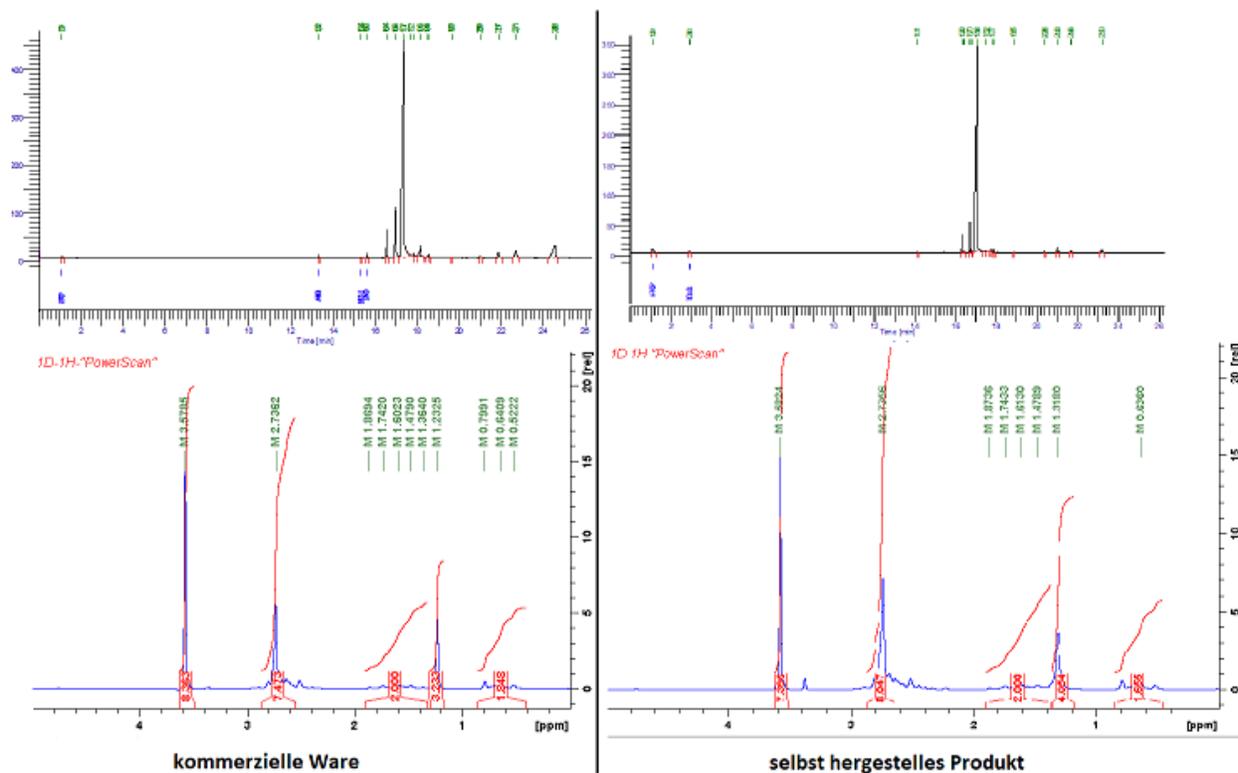


Abbildung 48: Vergleich der Analysendaten aus GC- und NMR-Messungen der kommerziell erhältlichen Ware (links) und der selbst hergestellten Ausgangsverbindung (rechts) für die Synthese des Tricyclus.

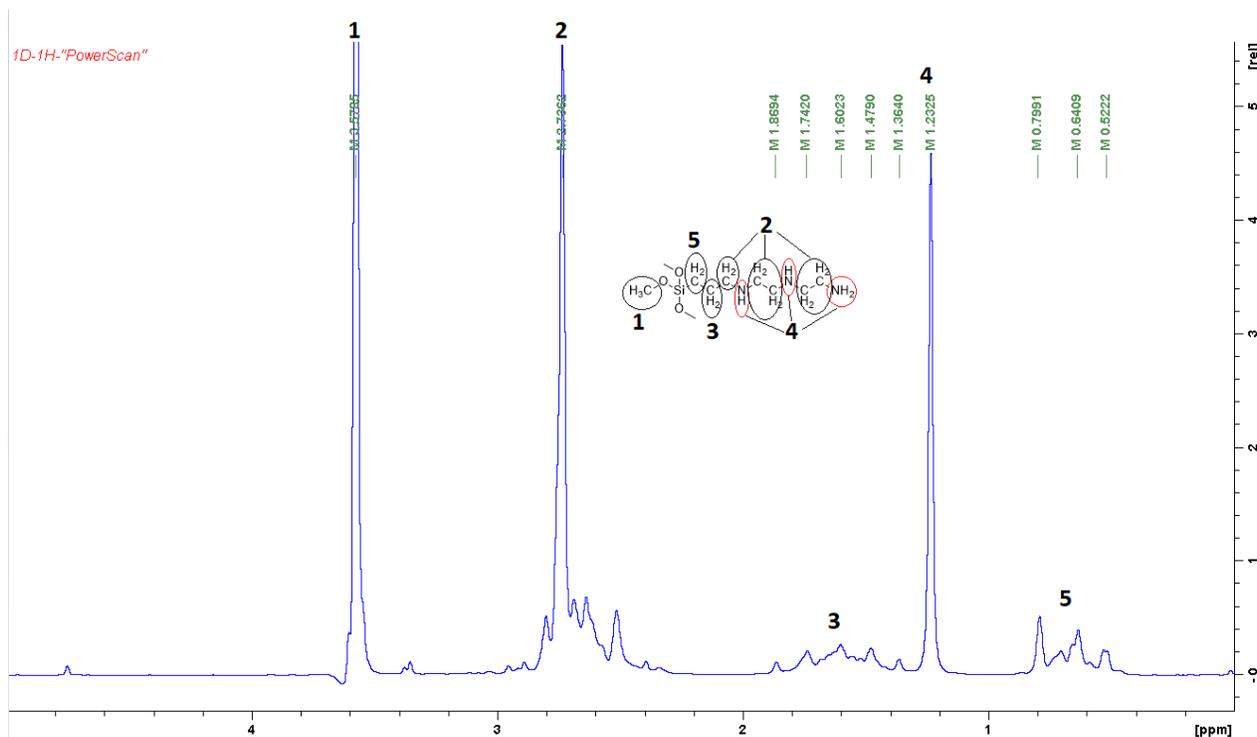
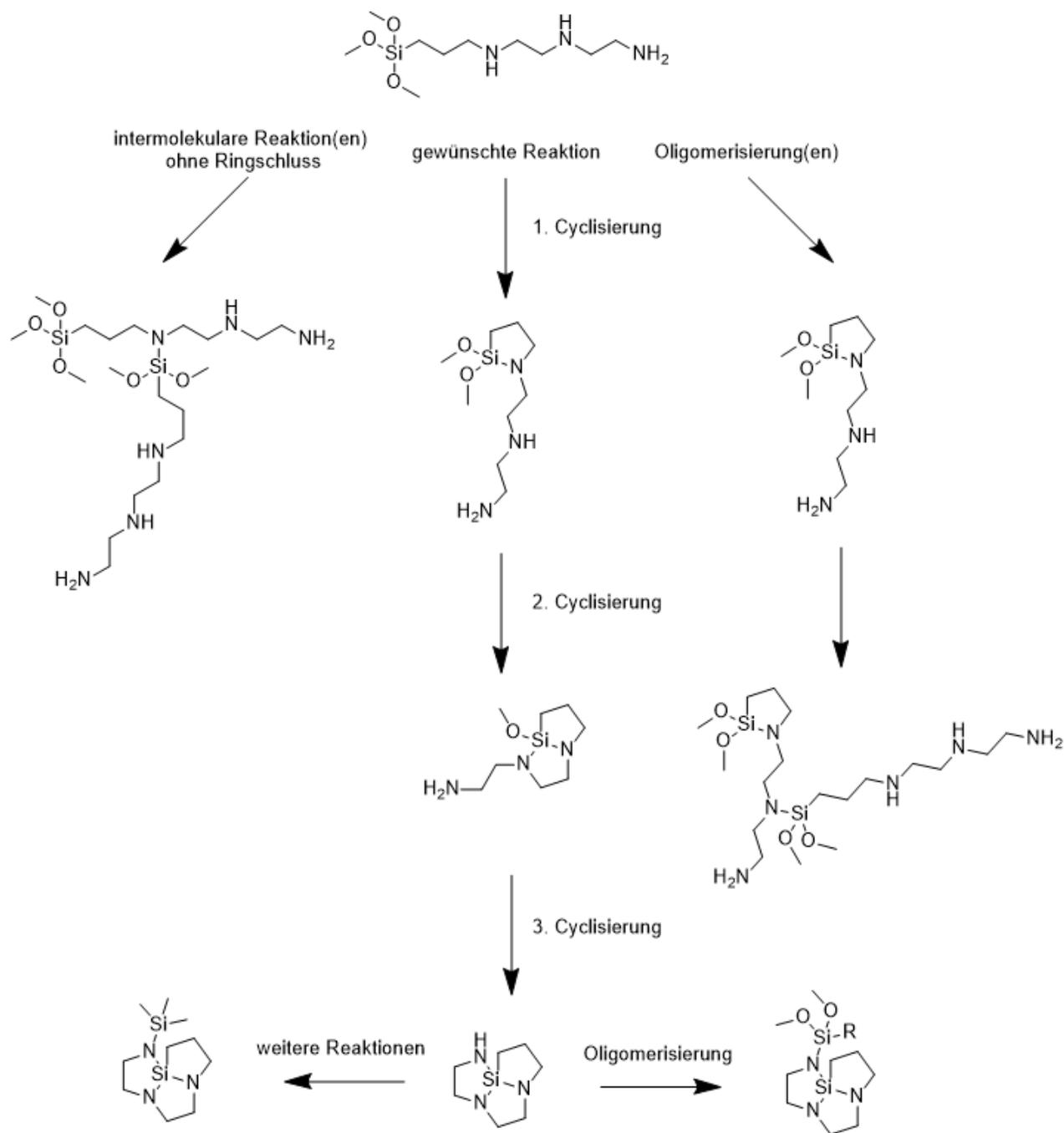


Abbildung 49: Zuordnung der ¹H-NMR-Signale zu N-[3-(Trimethoxysilyl)-propyl]-diethyltriämin.

Anzumerken ist, dass in den Chromatogrammen der GC-Messungen neben erwarteten

Nebenkomponten bei hohen Retentionszeiten auch im Bereich des Produkts sehr viele Signale auftauchen. So wird die angegebene Reinheit beim kommerziell erhältlichen Rohstoff nicht durch die Messungen bestätigt. Dies, sowie die Vielzahl an Signalen im Chromatogramm, könnte ein Indiz für mögliche Zersetzungsreaktionen des Produktes während der GC-Analytik sein.

Bei der Synthese des Tricyclus sind einige Schwierigkeiten aufgetreten. Dies ist vor allem mit den relativ harschen Reaktionsbedingungen, den Verunreinigungen des Edukts und den vielen reaktiven Stellen im Ausgangsmolekül zu begründen. So sind neben der gewünschten dreifachen Cyclisierung auch mehrere andere Reaktionspfade denkbar. Einige Möglichkeiten sind in Schema 43 dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die durch intermolekulare Reaktion entstehende Oligomerenbildung auf allen Stufen der gewünschten Reaktion möglich ist.



Schema 43: Reaktionsschema zur Synthese der Zielverbindung und mögliche Nebenreaktionen.

Vor allem bei den ersten sauer katalysierten Syntheserversuchen, bei denen kein Lösemittel verwendet wurde, war die Bildung von orangem, gummiartigem Feststoff zu beobachten. Dies spricht für einen gewissen Grad an Oligo- beziehungsweise Polymerisierung. Um diese zu unterbinden, wurden Versuche mit inerten Lösemitteln durchgeführt, da in verdünnter Reaktionslösung eine intramolekulare Reaktion im Gegensatz zu einer intermolekularen Reaktion

wahrscheinlicher wird. Dabei konnte festgestellt werden, dass eine gewisse Mindesttemperatur für die Reaktion notwendig ist. Dies muss bei der Auswahl des Lösemittels mit Blick auf dessen Siedepunkt berücksichtigt werden. Auch muss das Lösemittel nach erfolgter Umsetzung möglichst einfach vom Reaktionsprodukt abgetrennt werden können, damit das Produkt in der späteren Anwendung nicht aufgrund eines Restlösemittelgehalts Emissionen erzeugt.

In den durchgeführten Versuchen wurden, wenn überhaupt, nur gummiartige Produkte hergestellt. Eine Lösung dieses Problems stellte die Verwendung von Hexamethyldisilazan nicht nur als Edukt, sondern auch als Lösemittel dar. Dadurch wurde erreicht, dass weder die reaktiven Substanzen zu stark verdünnt wurden und die Reaktion nicht mehr stattfand oder die benötigte Reaktionstemperatur nicht mehr erreicht werden konnte, noch ein zu hoher Oligomerisierungsgrad und damit ein gummiartiges Produkt erzielt wurde. Des Weiteren muss am Reaktionsende nur überschüssiges Hexamethyldisilazan mit einem Siedepunkt von 127 °C abdestilliert werden.

Es wurde zwar kein reines Produkt, sondern eine Reaktionsmischung erhalten, diese konnte jedoch reproduzierbar hergestellt werden. Dabei wurde der Reaktionsfortschritt mit Hilfe von NMR-Analysen beobachtet (vgl. Abbildung 50). Dabei wurde ein sich während der Reaktion nicht veränderndes Signal im Bereich von 2,1 bis 1,3 ppm als Referenz genommen und mit dem Signal der Methoxy-Gruppen des Edukts verglichen. Dabei konnte eine Reduktion der Methoxygruppen in der Reaktionsmischung auf unter 10 % des Ausgangswertes beobachtet werden (vgl. Abbildung 51).

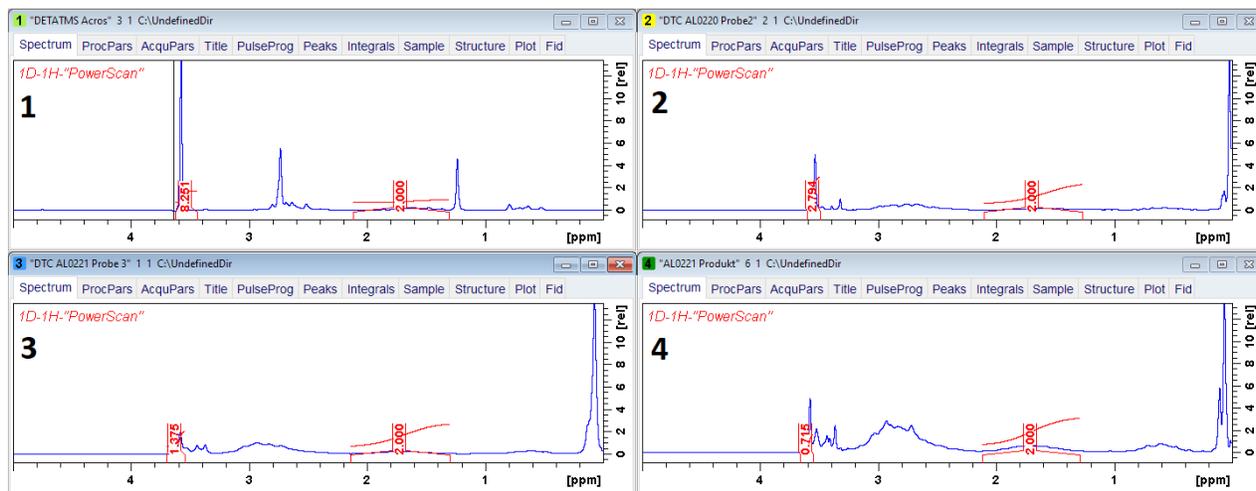


Abbildung 50: Reaktionsverfolgung anhand der Abnahme des Methoxy-Signals bei 3,54 ppm. Reaktionsproben und Fertigprodukt (nummeriert vom Rohstoff 1 zum Produkt 4).

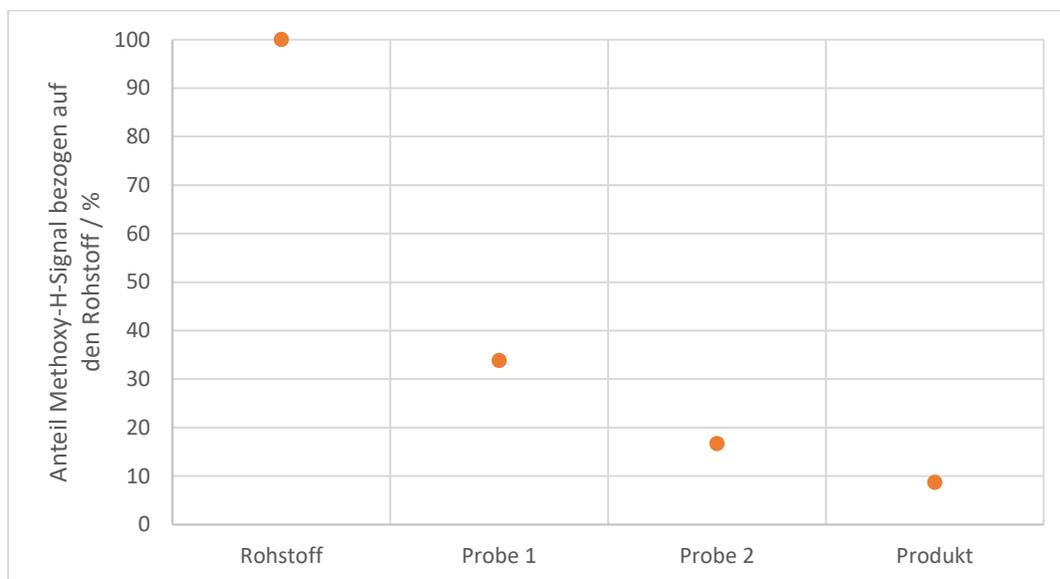


Abbildung 51: Graphische Darstellung des Verlaufs der Abnahme des Methoxy-H-Signals während der Reaktionsproben bis hin zum Produkt.

Das deutliche Signal bei 0-0,2 ppm nach dem vollständigen Abdestillieren des Lösemittels und der Spaltprodukte im Vakuum stammt von Trimethylsilyl-Gruppen in der Produktmischung. Es ist deshalb anzunehmen, dass oft auch das vierte Wasserstoffatom an den Stickstoffatomen des Edukts durch eine Trimethylsilyl-Gruppe ersetzt wurde (vgl. Schema 43). Dies stellt für einen Einsatz als Vernetzer jedoch keine erkennbare Beeinträchtigung dar.

Bei den Versuchen, die Cyclisierung unter basischen Bedingungen mit Natriummethanolat als Katalysator durchzuführen, konnte keinerlei Produktbildung beobachtet werden.

Beim ersten anwendungstechnische Versuche, bei dem das erhaltene Reaktionsprodukt analog einer Standard-Dichtstoffrezeptur compoundingiert wurde, kam es bereits im Planetenmischer zu einer Aushärtung des Dichtstoffs. Dies deutet auf die hohe Reaktivität bzw. eine sehr hohe Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Vernetzers hin. Um dieser Eigenschaft Rechnung zu tragen, wurde auf die Verwendung von hydrophober, also weniger feuchter, pyrogener Kieselsäure zurückgegriffen. Der so hergestellte Dichtstoff zeigte deutliche Probleme beim Aushärteverhalten nach dem Ausbringen. Nach einer schnellen Hautbildung, das heißt einer schnellen Vernetzung an der Oberfläche des Dichtstoffs, konnte auch nach einer Woche keine Durchhärtung festgestellt werden. Eine Erklärung hierfür könnte die Bildung einer für Feuchtigkeit schwer zu durchdringenden und somit passivierenden Schicht an der Oberfläche sein. Dies würde den diffusionskontrollierten Aushärteprozess des kondensationsvernetzenden Silicondichtstoffs zum

Erliegen bringen. Es wurden weitere Versuche unternommen einen funktionierenden 1K-Dichtstoff herzustellen, die jedoch alle entweder zu schnell oder nur unzureichend aushärteten.

Um den emissionsfreien Vernetzer dennoch nutzbar zu machen, wurden wie bereits erwähnt zweikomponentige Dichtstoffformulierungen getestet. Dieses Vorgehen bringt zum einen Feuchtigkeit über die A-Komponente in den Dichtstoffbulk. Dies sollte die Problematik des unvollständigen Durchhärtens lösen, da nun nicht nur die eindiffundierte Umgebungsfeuchtigkeit für die Härtung zur Verfügung steht. Zum anderen kann die B-Komponente, die den extrem feuchtigkeitsempfindlichen Vernetzer enthält, sehr trocken gehalten werden und es kommt somit nicht zu einem verfrühten Aushärten des Dichtstoffs.

Die so hergestellten Komponenten wurden anschließend per Hand in einem Verhältnis A:B von 10:1 gemischt und als homogene Masse ähnlich den 1K-Dichtstoffen ausgetragen. In der industriellen Praxis werden die Mischungsverhältnisse der beiden Komponenten entweder über variable Dosierpumpen oder über im Volumenverhältnis angepassten Doppelkartuschen erreicht. Die Durchmischung der beiden Komponenten erfolgt meist über statische Mischer in den entsprechenden Austragswerkzeugen. Um die Emissionen des hergestellten Dichtstoffs zu bestimmen wurde ein Masseverlust-Test durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 52 dargestellt.

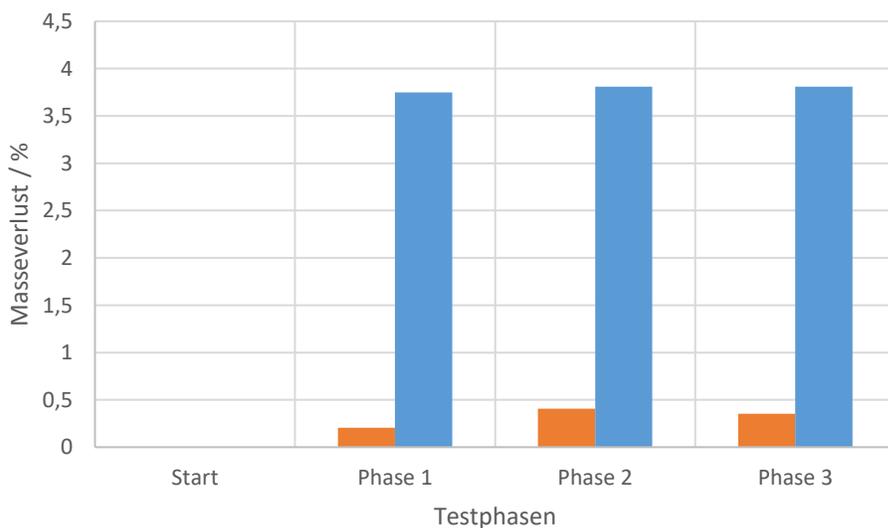


Abbildung 52: Masseverlust in Prozent des 2-K-Tricyclus-Dichtstoffs (orange) und eines Referenzdichtstoffs mit Oximvernetzer (blau) kumuliert über die Lagerphasen.

Es zeigt sich, dass die Emissionen deutlich geringer ausfallen als bei etablierten Dichtstoffsystemen. Die festgestellten Emissionen stammen höchstwahrscheinlich vom verwendeten Haftvermittler

BDC, der im Verlauf der Aushärtung des Dichtstoffs Methanol abspaltet und von den Rest-Methoxygruppen des Vernetzers.

Tabelle 5: Vergleich einiger anwendungstechnischen Prüfparameter zwischen einem 1K-Referenzdichtstoff und dem 2K-Tricyclussystem.

Prüfparameter	Sollwerte	Referenzdichtstoff	2K-Tricyclussystem
Durchhärtung 9 mm	< 7 Tage	3 Tage	1 Tag
Shore-Härte A	15-30	23	35
Haftung PE-Substrat	+	-	+

In Bezug auf die restlichen anwendungstechnischen Prüfungen (vgl. Tabelle 5) überzeugte der Dichtstoff vor allem durch ein sehr schnelles Durchhärten im Vergleich zu etablierten Systemen und herausragende Haftungseigenschaften. Vor allem die gute Haftung auf Polyethylensubstraten, die bei anderen Silicondichtstoffen oft ein Problem darstellt, ist dabei zu erwähnen. Die Vermutung liegt nahe, dass dies auf den Diethylentriamin-Rest am Vernetzer und nicht auf den verwendeten Haftvermittler zurückzuführen ist, da andere Dichtstoffrezepturen, die den gleichen Haftvermittler verwenden, nicht auf Polyethylensubstraten haften. Verbesserungswürdig an dem erhaltenen Siliconelastomer ist dafür die Shore-Härte A. Diese ist für einen klassischen Silicondichtstoff tendenziell zu hoch, sodass statt von Dichten eher von elastischem Kleben zu sprechen ist. Grund hierfür ist wahrscheinlich der hohe Füllstoffgehalt der A-Komponente.

Zu Beginn der 2K-Versuche wurden in der B-Komponente der Vernetzer, der Weichmacher (kurzkettiges Siliconöl), der Haftvermittler und der Katalysator gemischt. Nach einer Standzeit von über einem Tag kam es hierbei zur Entmischung der mengenmäßig größten Komponenten, dem Vernetzer und dem Weichmacher. Dabei bildeten sich zwei Phasen was ein ordnungsgemäßes Mischen der Komponenten unmöglich macht. Dieses Problem konnte im Laufe der Compoundierungsversuche durch den Zusatz von geringen Mengen pyrogener Kieselsäure zur B-Komponente gelöst werden. Es entstand eine entmischungstabile B-Komponenten.

7.1.5 Fazit

Aufgrund der Rohstoffverfügbarkeit scheint zum jetzigen Zeitpunkt nur ein Tricyclus, der rein auf Stickstoff-Silicium-Bindungen setzt, wirtschaftlich darstellbar zu sein. Das Ausgangsmaterial ist kommerziell erhältlich, konnte jedoch auch in der marktüblichen Qualität selbst hergestellt werden. Welche Bezugsquelle sich als wirtschaftlicher erweist, muss an anderer Stelle geklärt werden.

Bei der Synthese des Tricyclus konnten zwar entscheidende Fortschritte erzielt werden, eine Isolation des gewünschten Reinprodukts war jedoch nicht möglich. Stattdessen konnte eine reproduzierbare Reaktionsmasse synthetisiert werden, die verschiedene cyclisierte und oligomerisierte Spezies enthält.

Diese Reaktionsmischung stellt einen äußerst reaktiven Vernetzer dar, zeigte in ihrer Anwendung in 1K-Silicondichtstoffen allerdings Probleme durch zu schnelles oder unvollständiges Aushärten. Diese konnten nur in einer 2K-Anwendung beseitigt werden. Hier konnte ein Siliconelastomer hergestellt werden, das über sehr gute Anwendungseigenschaften verfügt und dabei während der Vernetzung nur ein Minimum an Emissionen erzeugt. Dies beweist, dass die untersuchte Strategie zur Emissionsvermeidung grundsätzlich erfolgreich ist. Da in dieser Arbeit jedoch ein Augenmerk auf 1K-Dichtstoffe gelegt wird, muss die Optimierung der erfolgsversprechenden 2K-Dichtstoffvariante an anderer Stelle durchgeführt werden und wird hier nicht weiter diskutiert.

8 Experimenteller Teil

8.1 Ausrüstung

8.1.1 Allgemeines

Sämtliche Apparaturen die über ein Ventilstück oder einen Vakuumanschluss verfügen wurden bei feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen unter Stickstoffatmosphäre (99,8 % Reinheit) oder Vakuum betrieben werden. Die Apparaturen wurden durch mehrmaliges evakuieren und Stickstoff-spülen inertisiert. Die verwendeten Lösemittel wurden nicht extra getrocknet, sondern bereits trocken erworben.

8.1.2 Rührapparatur

Dreihalskolben unterschiedlicher Größe mit Rückflusskühler inklusive Blasenähler, Ventilstück, Thermometer sowie Magnet- oder Flügelrührer. Bei Verwendung eines Flügelrührers wurde zusätzlich ein Y-Stück verbaut. Mit Hilfe eines Regelgerätes wurde die Temperatur eingestellt. Als Wärmequelle diente ein elektrischer Heizpilz. Gekühlt wurde der Kolben gegebenenfalls mit einem Wasserbad.

8.1.3 Rührapparatur mit Dosiereinrichtung

Dreihalskolben unterschiedlicher Größe mit zwei Y-Stücken und Flügelrührer, Rückflusskühler mit Blasenähler, Ventilstück und Tropftrichter mit Gasausgleich. Der Kolben wurde mit einem Heizpilz geheizt der von einem Regler mit Thermometer bedient wurde. Der Kolben konnte gegebenenfalls mit einem Wasserbad gekühlt werden.

8.1.4 Rührapparatur mit Destillationsbrücke

Dreihalskolben unterschiedlicher Größe mit Ventilstück, Destillationsbrücke mit vorgeschaltetem Tropfenfänger und aufgesetztem Kopfthermometer. Als Wärmequelle diente ein Heizpilz der mit einem Thermometer und einem Regler gesteuert wurde. Bei Normaldruck wurde an den Vakuumanschluss der Destillationsbrücke eine Sicherheitsflasche und eine Waschflasche

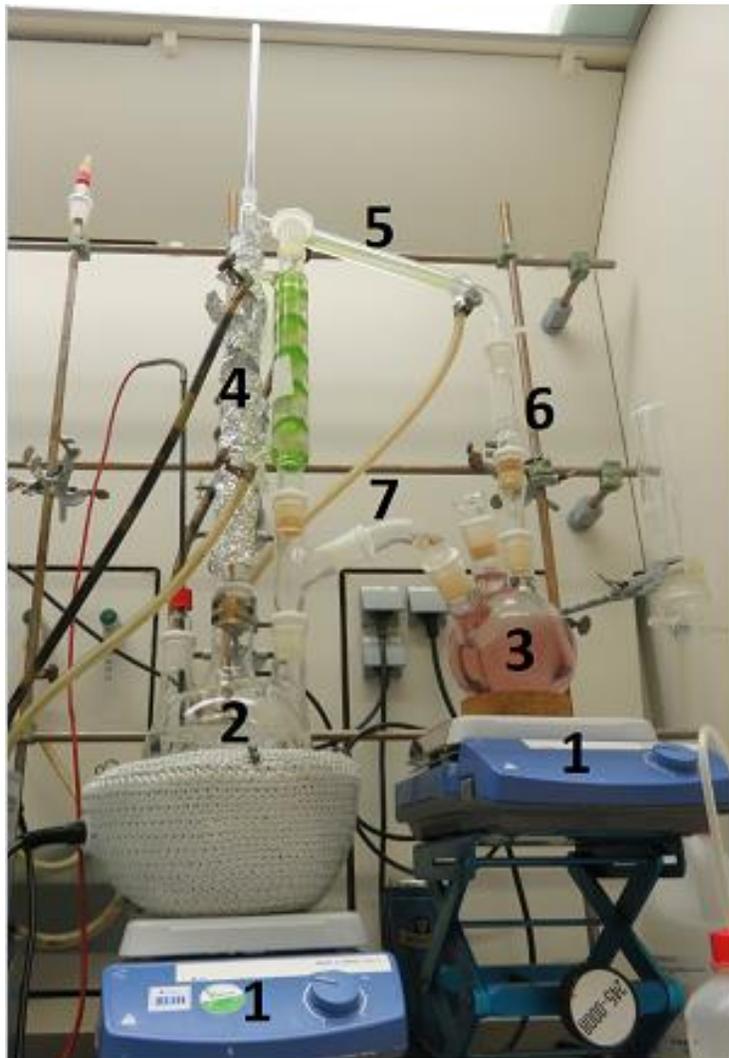
angeschlossen. Bei Vakuumbetrieb wurde eine Kältefalle mit flüssigem Stickstoff zwischen der Apparatur und der Vakuumpumpe verwendet.

8.1.5 Destillationsapparatur

Dreihalskolben unterschiedlicher Größe mit Thermometer, Ventilstück und Magnetührer sowie einer Kolonne (Vigreux-Kolonne mit 45 cm oder Füllkörperkolonne mit 10 cm Packung) mit Claisen-Brücke und Kopfthermometer und Vorlagekolben. Die Apparatur war über einen Vakuumanschluss mit einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff und der Vakuumpumpe verbunden. Über das Ventilstück konnte mit einem externen Druckmesser der Innendruck der Apparatur gemessen werden. Der Sumpfkolben wurde mit einem Heizpilz beheizt. Die Temperaturregelung erfolgte mit Hilfe eines externen Gerätes. Die Destillationsbrücke konnte mit Wasser gekühlt werden oder mit einem Thermostaten auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden.

8.1.6 Extraktionsapparatur für Formaldoxim

Die Apparatur ist in Abbildung 53 dargestellt.



- 1 Rührmotoren
- 2 Kolben mit Extraktionsmittel
- 3 Kolben mit Extraktionsgut
- 4 Isolierte Kolonne
- 5 Kondensator
- 6 Einleitrohr
- 7 Überlaufleitung

Abbildung 53: Extraktionsapparatur mit Beschriftung zur Extraktion von Formaldoxim mit MTBE aus der wässrigen Phase.

Im beheizbaren und rührbaren Extraktionsmittelkolben wurde MTBE vorgelegt und verdampft. Der durch die Kolonne aufsteigende Extraktionsmitteldampf wurde im Kondensator wieder verflüssigt und dann über ein Tauchrohr in die wässrige Phase im Extraktionskolben eingeleitet. Dieser Kolben wurde leicht gerührt, sodass sich das eingeleitete Extraktionsmittel gut in der Phase verteilte, jedoch auch eine Phasentrennung im Kolben möglich war. Die organische Phase konnte über einen Überlauf zurück in den Extraktionsmittelkolben fließen. Durch erneutes verdampfen des Extraktionsmittels und erneutes Durchlaufen des Extraktionszyklus wurde kontinuierlich Extrakt im Extraktionsmittelkolben angereichert.

8.1.7 Druckfilter

Es handelte sich um einen Plattenfilter aus Edelstahl der Firma BHS. Er bestand aus einem Edelstahlzylinder mit aufschraubbarem Deckel inklusive eines Gasanschlusses und einem anschraubbaren Bodenteil mit Auslass. Auf dem Bodenteil befand sich ein Stützsieb und die Filterplatte sowie ein metallenes Verbindungsstück, das den Dichtsitz des Filters und des Bodenteils gewährleistete. Die Apparatur konnte mit unterschiedlichen Filtermaterialien betrieben werden. Die zu filtrierende Lösung wurde von oben in die Apparatur eingefüllt und anschließend mit Stickstoff unter inerten Bedingungen und unter Druck durch den Filter gepresst. Das Filtrat wurde am Auslass aufgefangen und der Filterkuchen konnte durch das Abschrauben des Filterbodens leicht entfernt werden.

8.1.8 Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor

Zur Verfügung stand ein Clarus-580 GC der Marke Perkin Elmer. In das Gerät war die Optima 1 Säule der Firma Machery-Nagel eingebaut. Diese besaß eine Länge von 25 m, einen Innendurchmesser von 0,25 mm und einer Filmdicke von 0,5 µm. Die unpolare stationäre Phase war Polydimethylsiloxan. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Die Detektion erfolgte über einen Flammenionisationsdetektor.

Die Reinheits- und Gehaltsangaben in dieser Arbeit beziehen sich immer auf die Flächenprozent der einzelnen Peaks in den GC-Chromatogrammen. Die genauen Methodenparameter sind im Anhang aufgeführt.

8.1.9 Kernspinresonanzspektrometer (NMR) Nitrochemie Aschau

Für die NMR-Analysen wurde ein Spinsolve 60 Carbon NMR der Firma Magritek verwendet. Das Gerät kann sowohl ^1H -Spektren als auch ^{13}C -Spektren aufnehmen. Es handelt sich um ein 60 MHz-Gerät.

Bei den ^1H -Analysen wurden innerhalb von 10 min 40 Scans durchgeführt. Der Abstand zwischen den Scans betrug 15 s. Die ^1H -Messungen wurden bei 61 MHz durchgeführt.

Bei den ^{13}C -Analysen wurden innerhalb von 17 h und 4 min 2048 Scans durchgeführt. Der Abstand zwischen den Scans betrug 30 s bei einer Messfrequenz von 60 MHz.

Die Messungen wurden jeweils bei 23 °C durchgeführt. Als Lösemittel wurde deuteriertes Chloroform (^1H -Verschiebung durch Chloroform: $\delta = 7,24$ ppm; ^{13}C -Verschiebung: $\delta = 77,7$ ppm) sowie deuteriertes Dimethylsulfoxid (^1H -Verschiebung durch Dimethylsulfoxid: $\delta = 2,50$ ppm; ^{13}C -Verschiebung: $\delta = 39,5$ ppm) verwendet. Beide Lösemittel waren mit 0,03 % Tetramethylsilan als Referenzsubstanz versetzt.

8.1.10 Kernspinresonanzspektrometer (NMR) LMU München

Die Messungen an der LMU wurden an einem Avance II 400 MHz (AV400) der Firma Bruker vermessen. Als Lösemittel wurde deuteriertes DMSO sowie deuteriertes Chloroform verwendet. Beide waren mit Tetramethylsilan dotiert.

Bei den ^1H -Analysen wurden innerhalb von 2,2 min 16 Scans durchgeführt. Die ^1H -Messungen wurden bei 400,1 MHz durchgeführt.

Bei den ^{13}C -Analysen wurden innerhalb von 5,5 min 2048 Scans bei einer Messfrequenz von 100,6 MHz aufgenommen.

Bei den ^{29}Si -Analysen wurden innerhalb von 35 min 1024 Scans bei einer Messfrequenz von 79,5 MHz aufgenommen. Die Original-Daten der Messungen sind auf einer separaten CD der Arbeit beigelegt.

8.1.11 Raman-Mikroskop (NCA)

Für die zweidimensional aufgelösten Raman-Messungen wurde ein Ramanmikroskop der Marke Witec alpha300 R mit Weißlichtdiode und Polarisationsfilter verwendet. Der Ramanlaser besitzt eine Wellenlänge von 532 nm mit einer lateralen Auflösung von 266 nm. Das Spektrometer ist mit einem 600 g/mm optischen Gitter ausgestattet und deckt einen Wellenzahlenbereich von 3770 cm^{-1} ab. Als Detektor dient eine CCD-Kamera mit einer Auflösung von 1024X127 Pixeln.

8.1.12 FT-IR-Spektrometer

Die IR-Spektren wurden bei der NCA gemessen. Verwendet wurde dazu das Spektrometer Spectrum Two der Firma Perkin Elmer mit einer ATR-Einheit des Typs UATR Two. Es wurden jeweils 4 Scans im Bereich von 4000-450 cm^{-1} pro Messung aufgenommen. Die Auswertung erfolgte über die Software von Perkin Elmer.

8.1.13 DSC-Gerät

Für die Thermogramme und DSC-Messungen wurde an der LMU ein DSC822e von Mettler Toledo sowie zur Auswertung der Daten die Software STAR^e von Mettler Toledo verwendet.

8.1.14 Planetenmischer

Der Planetenmischer LPV 3 der Firma PC Laborsystem GmbH mit zwei Balkenrührern KES 3 diente zur Herstellung verschiedener Silicondichtstoffe im Kleinmaßstab bis ca. 1 kg. Die Drehzahl der Rührer war stufenlos verstellbar und der Kesselraum konnte sowohl unter Vakuum als auch unter Stickstoff- oder normaler Atmosphäre betrieben werden. Zur Befüllung des Kessels wurde die Röhreinheit nach oben gefahren, so dass der Kessel frei lag. Eine Begasung mit Stickstoff war dabei möglich.

8.1.15 Kartuschenfüller

Diese Eigenkonstruktion der NCA diente zur Befüllung handelsüblicher Kunststoffkartuschen mit Silicondichtstoffen direkt aus dem Rührkessel des Planetenmischers. Über einen pneumatischen Stempel wurde der Dichtstoff über ein Standrohr in die aufgesetzte Kartusche gepresst. Anschließend wurden die Kartuschen per Hand mit einem Kunststoffstöpsel verschlossen. Der Kartuschenfüller gewährleistete eine Füllung der Kartuschen ohne Hohlräume und mit minimalem Luftkontakt.

8.1.16 Chemikalien

Für die Versuche wurden die in Tabelle 6 aufgeführten Chemikalien verwendet.

Tabelle 6: Liste der verwendeten Chemikalien, deren Reinheit und der entsprechende Händler oder Hersteller.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller/Händler
Methanol	100%	VWR
Triethanolamin	97%	Acros Organics
Triethylamin	99,7%	Intermarc B. V.
Methyltrimethoxysilan	99,4%	Zhenjiang Kaihoa Synt. Mat.
Ethyltrimethoxysilan	97%	Alfa Aesar
Propyltrimethoxysilan	98%+	Alfa Aesar
Vinyltrimethoxysilan	99,1%	Sico Performance Mat. Co.
Phenyltrimethoxysilan	97%	Alfa Aesar
Pentan	99%	Acros Organics
Trichlormethylsilan	99,6%	Wacker Chemie AG
Toluol	99,9%	K. H. Klink
Trimethylchlorsilan	98%	Alfa Aesar
Trimethylolethan	97%	Acros Organics
Trimethylolpropan	98%	Merck
Methylcyclohexan	100%	solvadis Distribution
Natriummethanolat	98%	Alfa Aesar
3-Aminopropyltrimethoxysilan	98,4%	Jingzhou Jianghan Fine Chem.
pyrogene Kieselsäure Aerosil 150	100%	Evonik Industries
2-Pentanonoxim	99,8%	AdvanSix
Carbonyldiimidazol	99%	Alfa Aesar
N,N-Dicyclohexylcarbodiimid	99%	Acros Organics
N,N-Dimethylaminopyridin	>98%	Merck
Terephthalaldehyd	98%	Alfa Aesar
Diethylmalonat	99%	Sigma Aldrich
Dimethylcarbonat	99,9%	Joba Chem
1,2-Epoxydodecan	99%	NCA
1,7-Octadien	98,50%	Acros Organics
Dicyandiamid	99%	AlzChem
Phenylisocyanat	99,50%	Merck
Cyanursäurechlorid	99%	Acros Organics
Dimethylformamid	100%	Merck
Hydroxylaminhydrochlorid	99%	Merck
Formaldehyd-Lösung 37%	37%	Merck
Paraformaldehyd	99%	Merck
Furfurylalkohol	98%	Acros Organics
Methyl- <i>tert.</i> -butylether	98,50%	Merck
N-[3-(Trimethoxysilyl)-propyl]-diethylentriamin	85 % (tech.)	Acros Organics
Trifluormethansulfonsäure	99,5%	Meyer

Hexamethyldisilazan	98,5%	ABCR
3-Chlorpropyl-trimethoxysilan	97%+	Acros Organics
Diethylentriamin	99%	Alfa Aesar
Natriummethanolat-Lösung in Methanol	30%	Merck
Natriumiodid	99%	ABCR
Hexachlorphosphazen	98%	Acros Organics
Xylol, Isomeregemisch	99%+	Merck
Dichlormethan	99%+	Merck

8.2 Synthesen

8.2.1 Modifikation von pyrogener Kieselsäure

In einer Rührapparatur werden unter Stickstoffatmosphäre 50,0 g hydrophile HDK Aerosil 150 vorgelegt und 750 ml einer toluolischen 3-Aminopropyltrimethoxysilan-Lösung zugegeben. Der Gehalt der Lösung variiert je nach Versuch. Diese Mischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über eine Nutsche abgesaugt und der erhaltene Feststoff im Vakuum (60 °C / 10 mbar) getrocknet.

8.2.2 Umsetzung von 2-Pentanoxim mit Carbonyldiimidazol

In einer Rührapparatur werden unter Stickstoffatmosphäre 20,21 g 2-Pentanoxim (0,2 mol; 1 eq.), 16,22 g Carbonyldiimidazol (0,1 mol; 0,5 eq.) und 160 ml Toluol vorgelegt und gerührt. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bis zum Rückfluss erhitzt. Während der Reaktion werden Proben für die GC-Analytik genommen. Eine Isolierung des Produkts erfolgt nicht.

8.2.3 Umsetzung von 2-Pentanoxim mit Dicyclohexylcarbodiimid

In einer Rührapparatur werden unter Stickstoffatmosphäre 4,00 g 2-Pentanoxim (0,04 mol; 1 eq.), 10,30 g Dicyclohexylcarbodiimid (0,05 mol; 1,25 eq.) und 0,06 g Dimethylaminopyridin (1 mol%) vorgelegt und gerührt. Die Lösung wird 2,5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 35 °C aufgeheizt und weitere 25 h gerührt. Nun wird die Lösung auf 50 °C aufgeheizt und 21 h gerührt.

Während der Reaktion werden Proben für die GC-Analytik genommen. Eine Isolierung des Produkts erfolgt nicht.

8.2.4 Umsetzung von 2-Pentanonoxim mit Terephthalaldehyd

In einer Rührapparatur werden unter Stickstoffatmosphäre 20,21 g 2-Pentanonoxim (0,2 mol; 1 eq.), 13,40 g Terephthalaldehyd (0,1 mol; 0,5 eq.) und 90 ml Toluol vorgelegt und gerührt. Anschließend werden 0,1 g Lithiumhydroxid zugegeben. Die Lösung wird 15,5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bis zum Rückfluss erhitzt. Während der Reaktion werden Proben für die GC-Analytik genommen. Eine Isolierung des Produkts erfolgt nicht.

8.2.5 Umsetzung von 2-Pentanonoxim mit Diethylmalonat

In einer Rührapparatur werden unter Stickstoffatmosphäre 10,10 g 2-Pentanonoxim (0,1 mol; 1 eq.), 16,0 g Diethylmalonat (0,1 mol; 1 eq.) und 0,5 g Natriummethanolat (10 mol%) vorgelegt und 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung bis zum Rückfluss erhitzt und für weitere 5,5 h gerührt. Während der Reaktion werden Proben für die GC-Analytik genommen. Eine Isolierung des Produkts erfolgt nicht.

8.2.6 Umsetzung von 2-Pentanonoxim mit Dimethylcarbonat

In einer Rührapparatur werden unter Stickstoffatmosphäre 20,21 g 2-Pentanonoxim (0, mol; 1 eq.), 9,01 g Dimethylcarbonat (0,1 mol; 0,5 eq.) und 50 ml Toluol vorgelegt und gerührt. Anschließend werden 0,1 g Lithiumhydroxid zugegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bis zum Rückfluss erhitzt und 3 h gerührt. Die Reaktionslösung wird über Nacht abgekühlt und anschließend nochmals 8 h am Rückfluss gekocht. Während der Reaktion werden Proben für die GC-Analytik genommen. Eine Isolierung des Produkts erfolgt nicht.

8.2.7 Umsetzung von 2-Pentanonoxim mit 1,2-Epoxydodecan (C12-Epoxid)

In einer Rührapparatur werden unter Stickstoffatmosphäre 10,10 g 2-Pentanonoxim (0,1 mol; 1 eq.)

und 18,4 g 1,2-Epoxydodecan (0,1 mol; 1 eq.) vorgelegt und gerührt. Anschließend werden 2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Die Lösung wird 25 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 50 °C erhitzt und 3 h gerührt. Während der Reaktion werden Proben für die GC-Analytik genommen. Eine Isolierung des Produkts erfolgt nicht.

8.2.8 Umsetzung von 2-Pentanonoxim mit 1,7-Octadien

In einer Rührapparatur werden unter Stickstoffatmosphäre 10,10 g 2-Pentanonoxim (0,1 mol; 1 eq.) und 11,02 g 1,7-Octadien (0,1 mol; 1 eq.) vorgelegt und bei Raumtemperatur für 21 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung auf 100 °C erhitzt und 20 h gerührt. Während der Reaktion werden Proben für die GC-Analytik genommen. Eine Isolierung des Produkts erfolgt nicht.

8.2.9 Umsetzung von 2-Pentanonoxim mit Dicyandiamid

In einer Rührapparatur werden unter Stickstoffatmosphäre 10,10 g 2-Pentanonoxim (0,1 mol; 1 eq.), 10,10 g Dicyandiamid (0,12 mol; 1,2 eq.) und 30 ml Isopropanol vorgelegt und gerührt. Anschließend werden 1,0 g Kaliumhydroxid zugegeben. Die Lösung wird bis zum Rückfluss erhitzt und 21 h gerührt. Die Reaktionslösung wird abgekühlt und der Feststoff über eine Nutsche abgesaugt. Der Feststoff wird mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht und das Filtrat wird per GC-Analytik vermessen.

8.2.10 Umsetzung von 2-Pentanonoxim mit Phenylisocyanat

In einer Rührapparatur werden unter Stickstoffatmosphäre 10,10 g 2-Pentanonoxim (0,1 mol; 1 eq.), 9,01 g Phenylisocyanat (0,1 mol; 0,5 eq.) vorgelegt und gerührt. Es kommt sofort zu einem Temperaturanstieg und die Lösung wird Gelb. Ohne weitere Reaktionszeit wird die Lösung per IR-Spektroskopie untersucht. Eine Isolierung des Produkts erfolgt nicht.

8.2.11 Beckmann-Umlagerung von 2-Pentanonoxim mit verschiedenen Katalysatoren

In einer Rührapparatur werden unter Stickstoffatmosphäre 10,10 g 2-Pentanonoxim (0,1 mol; 1 eq.), vorgelegt und gerührt. Anschließend wird 1mol% des jeweiligen Katalysators zugegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur gerührt. Während der Reaktion werden Proben für die GC-Analytik genommen. Eine Isolierung des Produkts erfolgt nicht.

Der Cyanursäurechlorid/DMF-Komplex wird vor der Zugabe separat gemischt. Dazu werden 140 mg Cyanursäurechlorid in 2 ml DMF eingerührt. Außerdem wird das Oxim mit DMF auf 10 Gew.% verdünnt da es sonst zu explosionsartiger Umsetzung kommt.

8.2.12 Synthese von Formaldoxim aus Formaldehyd-Lösung

In einer Rührapparatur wurden 62,54 g Hydroxylaminhydrochlorid (0,9 mol; 1 eq.), 240,00 g Natronlauge 15 % (0,9 mol; 1 eq.) vorgelegt und gerührt. Die Temperatur stieg dabei an. Anschließend wurden 73,05 g Formaldehydlösung 37 % zu dosiert und 2 h nachgerührt. Die Lösung wurde anschließend mit Diethylether oder Toluol extrahiert. Es wurde eine Lösung von 7,77 % Formaldoxim in Diethylether als klare, farblose Flüssigkeit erhalten (0,47 mol; entspricht 52,4 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (61 MHz; CDCl_3): δ = 9,54 (s breit; 1 H; HO-N=CH_2), 7,14 (d; 1 H; HO-N=CH_2), 6,63 7,14 (d; 1 H; HO-N=CH_2) ppm.

8.2.13 Synthese von Formaldoxim aus Paraformaldehyd

In einer Rührapparatur wurden 208,47 g Hydroxylaminhydrochlorid (3,0 mol; 1 eq.), 90,09 g Paraformaldehyd (3,0 mol; 1 eq.) und 300,00 g VE-Wasser vorgelegt und gerührt. Um die Umsetzung zu beobachten wurde ein Tropfen Schiff'sches Reagenz zugegeben. Die Lösung wurde auf 40 °C erwärmt und anschließend wurden 480,00 g Natronlauge 25 % zu dosiert und 2 h nachgerührt. Die Lösung wurde anschließend mit Methyl-*tert.*Butylether in die Extraktionsapparatur eingefüllt und extrahiert. Es wurde eine Lösung von 9,05 % Formaldoxim in Methyl-*tert.*Butylether als klare, rosa Flüssigkeit erhalten (2,23 mol; entspricht 74,3 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (61 MHz; CDCl_3): $\delta = 9,54$ (s breit; 1 H; HO-N=CH_2), 7,14 (d; 1 H; HO-N=CH_2), 6,63 7,14 (d; 1 H; HO-N=CH_2) ppm.

8.2.14 Synthese des Formaldoximhärters

In einer Rührapparatur wurden unter Stickstoffatmosphäre 230,35 g Formaldoxim in MTBE (0,63 mol; 3,15 eq.) und 60,71 g Triethylamin (0,60 mol; 3 eq.) vorgelegt und gerührt. Anschließend wurden 29,90 g Methyltrichlorsilan (0,20 mol; 1,0 eq.) bei 0 °C zu dosiert und 2 h nachgerührt. Die Lösung wurde anschließend über einen Druckfilter filtriert. Der Filterkuchen wurde mit MTBE nachgewaschen. Es wurden 304,95 g einer klaren, gelbstichigen Lösung erhalten (Ausbeute konnte nicht eindeutig bestimmt werden).

$^1\text{H-NMR}$ (61 MHz; CDCl_3): $\delta = 7,5-7,0$ (d; 3 H; Si-O-N=CH_2), 6,75-6,00 (d; 3 H; Si-O-N=CH_2), 1,37 (s; 3 H; Si-CH_3) ppm.

8.2.15 Synthese des Furfurylalkoholat-Vernetzers

In einer Rührapparatur wurden unter Stickstoffatmosphäre 88,29 g Furfurylalkohol (0,90 mol; 3 eq.), 500 ml Toluol und 100,18 g Triethylamin (0,99 mol; 3,3 eq.) vorgelegt und gerührt. Anschließend wurden 44,84 g Methyltrichlorsilan (0,30 mol; 1,0 eq.) bei 5 - 10 °C zu dosiert und 4 h nachgerührt. Die Lösung wurde anschließend über einen Druckfilter filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Toluol nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit Hilfe einer Vakuumdestillation von Toluol und überschüssigem Triethylamin befreit. Es wurden 93,3 g einer braunen Flüssigkeit erhalten (0,28 mol; entspricht 93,0 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz; CDCl_3): $\delta = 7,24$ (d; 3 H; C-O-CH=CH), 6,18 (m; 3 H; CH=C-O-CH=CH) 6,13 (d; 3 H; C-O-CH=CH), 4,58 (s; 6 H; $\text{Si-O-CH}_2\text{-C}$), 0,01 (s; 3 H; Si-CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz; CDCl_3): $\delta = 153,56$ (s; $\text{CH}_2\text{-C-O-CH=CH}$), 142,60 (s; $\text{CH}_2\text{-C-O-CH=CH}$) 110,54 (s; $\text{CH}_2\text{-C-O-CH=CH}$), 108,12 (s; CH=C-O-CH=CH), 57,52 (s; $\text{Si-O-CH}_2\text{-C}$), -6,77 (s; Si-CH_3) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79,5 MHz; CDCl_3): $\delta = -40,64$ ppm.

8.2.16 Synthese von Tris-(2-((Trimethylsilyl)-oxy)ethyl)amin

In einer Rührapparatur wurden unter Stickstoffatmosphäre 223,71 g Triethanolamin (1,5 mol; 1 eq.), 607,14 g Triethylamin (6,0 mol; 4 eq.) in 2000 g Dichlormethan vorgelegt und auf 0 °C temperiert. Unter Kühlung wurden nun 513,32 g Chlortrimethylsilan (4,72 mol; 3,15 eq.) innerhalb von 3,5 h zudosiert. Anschließend wurde 4 h ohne Kühlung nachgerührt wobei die Temperatur auf Raumtemperatur stieg. Nun wurden 1500 g Wasser zur Suspension gegeben sodass sich der entstandene Feststoff löste und sich zwei Phasen bildeten. Die organische Phase wurde abgetrennt und anschließend in einer Vakuumdestillationsapparatur von Verunreinigungen und Lösemittel getrennt. Nach der Produktdestillation wurden 514,36 g einer klaren, hellgelben Lösung erhalten (1,41 mol; entspricht 93,7 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (61 MHz; CDCl_3): $\delta = 3,59$ (t; 6 H; N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), $2,67$ (t; 6 H; N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), $0,08$ (s; 27 H; Si- CH_3) ppm.

8.2.17 Synthese des Methylsilatrans aus Methyltrichlorsilan

In einer Vakuumdestillationsapparatur wurden unter Stickstoffatmosphäre 73,15 g Tris-(2-((Trimethylsilyl)-oxy)ethyl)amin (0,20 mol; 1,0 eq.) und 150 ml Xylol vorgelegt. Anschließend wurden 29,90 g Methyltrichlorsilan (0,20 mol; 1,0 eq.) bei Raumtemperatur zugegeben und die Reaktionsmischung aufgeheizt bis Destillat abgenommen werden konnte. Bei einer Temperatur von 130 °C wurde Vakuum angelegt und bis zur Trockene im Sumpf destilliert. Das Produkt fiel als weißer, teils verfärbter, kristalliner Feststoff im Sumpf aus. Es wurden 35,47 g des Feststoffs erhalten (0,19 mol; entspricht 93,7 % der Theorie).

Die Analytikdaten sind identisch mit den im nächsten Kapitel aufgeführten Daten für MTEOHA und werden hier nicht aufgeführt.

8.2.18 Synthese der Silatrane aus Trimethoxyorganosilanen

In einer Rührapparatur wurden unter Stickstoffatmosphäre 276,50 g Methanol (8,63 mol; 8,63 eq.), 149,20 g Triethanolamin (1,0 mol; 1 eq.), ein Trimethoxyorganosilan (1,0 mol; 1,0 eq.) und 3,0 g Natriumhydroxid (0,08 mol; 0,08 eq) vorgelegt und gerührt. Die Lösung wurde anschließend auf 40 °C erwärmt und 4 h gerührt. Die Rührapparatur wurde dann zu einer Destillationsapparatur

umgebaut und bei Normaldruck solange Methanol abdestilliert, bis weißer Feststoff ausgefiel. Der Feststoff wurde über einen Druckfilter filtriert und mit 300 ml Pentan gewaschen und anschließend bei 25 °C und 30 mbar im Vakuum getrocknet. Es wurde jeweils ein weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

MTEOHA

Ausbeute: 98,9 %

Schmelzpunkt: 138,4 °C

$^1\text{H-NMR}$ (61 MHz; CDCl_3): $\delta = 3,76$ (t; 6 H; Si-O- CH_2), 2,79 (t; 6 H; Si-O- CH_2 - CH_2), -0,11 (s; 3 H; Si- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz; CDCl_3): $\delta = 58,64$ (s; Si-O- CH_2), 51,69 (s; Si-O- CH_2 - CH_2), 0,25 (s; Si- CH_3) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79,5 MHz; CDCl_3): $\delta = -21,80$ ppm.

IR (ATR): $\nu = 3307, 2958, 2922, 2884, 2866, 1454, 1271, 1251, 1122, 1083, 1017, 945, 907, 812, 767, 694, 617, 568 \text{ cm}^{-1}$.

ETEOHA

Ausbeute: 71,0 %

Schmelzpunkt: 131,0 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz; CDCl_3): $\delta = 3,72$ (t; 6 H; Si-O- CH_2), 2,76 (t; 6 H; Si-O- CH_2 - CH_2), 0,91 (t; 3 H; Si- CH_2 - CH_3), 0,36 (q; 2 H; Si- CH_2 - CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz; CDCl_3): $\delta = 57,89$ (s; Si-O- CH_2), 51,13 (s; Si-O- CH_2 - CH_2), 8,69 (s; Si- CH_2 - CH_3), 7,83 (s; Si- CH_2 - CH_3) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79,5 MHz; CDCl_3): $\delta = -64,92$ ppm.

PTEOHA

Ausbeute: 87,8 %

Schmelzpunkt: 84,5 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz; CDCl_3): δ = 3,69 (t; 6 H; Si-O- CH_2), 2,73 (t; 6 H; Si-O- CH_2 - CH_2), 1,35 (m; 2 H; Si- CH_2 - CH_2), 0,85 (t; 3 H; Si- CH_2 - CH_2 - CH_3), 0,35 (t; 2 H; Si- CH_2 - CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz; CDCl_3): δ = 57,96 (s; Si-O- CH_2), 51,12 (s; Si-O- CH_2 - CH_2), 19,03 (s; Si- CH_2 - CH_2 - CH_3), 18,44 (s; Si- CH_2 - CH_2 - CH_3), 18,40 (s; Si- CH_2 - CH_2 - CH_3) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79,5 MHz; CDCl_3): δ = -81,48 ppm.

IR (ATR): ν = 3325, 2953, 2926, 2871, 1457, 1411, 1354, 1337, 1278, 1216, 1086, 1015, 910, 879, 756, 706, 614, 582 cm^{-1} .

VTEOHA

Ausbeute: 96,5 %

Schmelzpunkt: 165,0 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz; CDCl_3): δ = 5,98-5,89 (m; 1 H; Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,79-5,68 (m; 2 H; Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3,78 (t; 6 H; Si-O- CH_2), 2,82 (t; 6 H; Si-O- CH_2 - CH_2), ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz; CDCl_3): δ = 139,72 (s; Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$), 129,50 (s; Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$), 57,47 (s; Si-O- CH_2), 50,96 (s; Si-O- CH_2 - CH_2), ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79,5 MHz; CDCl_3): δ = -65,31 ppm.

IR (ATR): ν = 3339, 3037, 2953, 2922, 2875, 2163, 1485, 1458, 1399, 1372, 1356, 1276, 1256, 1118, 1083, 1050, 1018, 940, 912, 781, 760, 667, 617, 568, 547 cm^{-1} .

PhTEOHA

Ausbeute: 85,2 %

Schmelzpunkt: 207,2 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz; CDCl_3): δ = 7,66-7,61 (m; 2 H; Si-C< $\text{CH}=\text{CH}$ >CH), 6,20-6,10 (m; 3 H; Si-C< $\text{CH}=\text{CH}$ >CH), 3,79 (t; 6 H; Si-O- CH_2), 2,76 (t; 6 H; Si-O- CH_2 - CH_2), ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz; CDCl_3): δ = 142,50 (s, Si-C< $\text{CH}=\text{CH}$ >CH), 134,19 (s, Si-C< $\text{CH}=\text{CH}$ >CH), 127,65 (s, Si-C< $\text{CH}=\text{CH}$ >CH), 127,23 (s, Si-C< $\text{CH}=\text{CH}$ >CH), 57,76 (s; Si-O- CH_2), 51,01 (s; Si-O- CH_2 - CH_2), ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79,5 MHz; CDCl_3): $\delta = -80,56$ ppm.

IR (ATR): $\nu = 3056, 2972, 2928, 2880, 2860, 2162, 1478, 1455, 1428, 1385, 1369, 1350, 1273, 1169, 1110, 1086, 1020, 942, 910, 877, 768, 692, 620, 587, 496, 485$ cm^{-1} .

8.2.19 Synthese der Trimethylolethan-basierten Härter

In einer Rührapparatur mit Dean-Stark-Aufsatz wurden unter Stickstoffatmosphäre 30,02 g getrocknetes Trimethylolethan (0,25 mol; 1,0 eq.), 192,50 g Methylcyclohexan und ein Trimethoxyorganosilan (0,25 mol; 1,0 eq.), sowie 0,75 g Natriummethanolat (0,01 mol; 0,04 eq.) vorgelegt und gerührt. Anschließend wurde aufgeheizt und so lange am Rückfluss gekocht, bis im Dean-Stark-Aufsatz kein Methanol mehr abgeschieden wurde. Die Lösung wurde anschließend abgekühlt und der Feststoff über einen Druckfilter abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit 250 ml Pentan nachgewaschen. Es wurde jeweils ein weißer Feststoff erhalten.

MTME

Ausbeute: 89,9 %

Schmelzpunkt: > 300 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz; CDCl_3): $\delta = 3,49$ (s; 6 H; $\text{Si-O-CH}_2\text{-C-CH}_3$), $0,76$ (s; 3 H; $\text{Si-O-CH}_2\text{-C-CH}_3$), $0,17$ (s; 3 H; Si-CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz; CDCl_3): $\delta = 77,22$ (s, $\text{Si-O-CH}_2\text{-C-CH}_3$), $69,37$ (s, $\text{Si-O-CH}_2\text{-C-CH}_3$), $16,85$ (s, $\text{Si-O-CH}_2\text{-C-CH}_3$), $1,04$ (s, Si-CH_3) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79,5 MHz; CDCl_3): $\delta = -113,96$ ppm.

IR (ATR): $\nu = 3304, 2950, 2875, 1485, 1406, 1386, 1265, 1035, 858, 795$ cm^{-1} .

ETME

Ausbeute: 37,1 %

Schmelzpunkt: > 210 °C; Zersetzung tritt auf

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; CDCl_3): $\delta = 3,68$ (s; 6 H; $\text{Si-O-CH}_2\text{-C-CH}_3$), $1,25$ (s; 3 H; $\text{Si-O-CH}_2\text{-C-CH}_3$), $1,15$ (s; 3 H; $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_3$), $0,89$ (m; 3 H; $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_3$), ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz; CDCl_3): Aufgrund der Materialbeschaffenheit (u. a. Hydrolyse) konnten keine Daten gewonnen werden.

^{29}Si -NMR (79,5 MHz; CDCl_3): Aufgrund der Materialbeschaffenheit (u. a. Hydrolyse) konnten keine Daten gewonnen werden.

IR (ATR): $\nu = 3315, 2941, 2875, 1454, 1395, 1300, 1253, 1106, 1007, 963, 844, 753, 659, 593, 527 \text{ cm}^{-1}$.

PTME

Ausbeute: 97,8 %

Schmelzpunkt: $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$

^1H -NMR (400,1 MHz; CDCl_3): $\delta = 3,68$ (s; 6 H; Si-O- CH_2 -C- CH_3), $1,58$ (t; 2 H; Si- CH_2 - CH_2 - CH_3), $1,20$ - $1,10$ (m; 2 H; Si- CH_2 - CH_2 - CH_3), $0,79$ (s; 3 H; Si-O- CH_2 -C- CH_3), $0,69$ (t; 3 H; Si- CH_2 - CH_2 - CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz; CDCl_3): $\delta = 77,22$ (s, Si-O- CH_2 -C- CH_3), $69,39$ (s, Si-O- CH_2 -C- CH_3), $40,73$ (s, Si- CH_2 - CH_2 - CH_3), $35,44$ (s, Si- CH_2 - CH_2 - CH_3), $26,41$ (s, Si- CH_2 - CH_2 - CH_3), $16,85$ (s, Si-O- CH_2 -C- CH_3) ppm.

^{29}Si -NMR (79,5 MHz; CDCl_3): $\delta = -113,58$ ppm.

IR (ATR): $\nu = 2945, 2912, 2870, 1463, 1405, 1364, 1339, 1214, 1164, 1055, 1006, 847, 809, 776, 679, 603, 470 \text{ cm}^{-1}$.

VTME

Ausbeute: 55,9 %

Schmelzpunkt: $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$

^1H -NMR (400,1 MHz; CDCl_3): $\delta = 6,08$ (m; 2 H; Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$), $5,87$ (m; 1 H; Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$), $3,42$ (s; 6 H; Si-O- CH_2 -C- CH_3), $0,68$ (s; 3 H; Si-O- CH_2 -C- CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz; CDCl_3): $\delta = 114,44$ (s; Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$), $75,32$ (s, Si-O- CH_2 -C- CH_3), $68,57$ (s, Si-O- CH_2 -C- CH_3), $14,80$ (s, Si-O- CH_2 -C- CH_3) ppm.

^{29}Si -NMR (79,5 MHz; CDCl_3): $\delta = -113,79$ ppm.

IR (ATR): $\nu = 3342, 2928, 2876, 1599, 1471, 1407, 1275, 1034, 1006, 966, 847, 802, 764, 688, 598, 539$ cm^{-1} .

PhTME

Ausbeute: 97,7 %

Schmelzpunkt: > 300 °C

^1H -NMR (400,1 MHz; d_6 -DMSO): $\delta = 7,60$ (s; 2 H; $\text{Si-C}\langle\text{CH}=\text{CH}\rangle\text{CH}$), 7,40 (m; 3 H; $\text{Si-C}\langle\text{CH}=\text{CH}\rangle\text{CH}$), 3,42 (m; 6 H; $\text{Si-O-CH}_2\text{-C-CH}_3$), 0,84 (s; 3 H; $\text{Si-O-CH}_2\text{-C-CH}_3$) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz; d_6 -DMSO): $\delta = 134,71$ (s, $\text{Si-C}\langle\text{CH}=\text{CH}\rangle\text{CH}$), 131,38 (s; $\text{Si-C}\langle\text{CH}=\text{CH}\rangle\text{CH}$), 128,55 (s; $\text{Si-C}\langle\text{CH}=\text{CH}\rangle\text{CH}$), 70,49 (t, $\text{Si-O-CH}_2\text{-C-CH}_3$), 35,31 (s, $\text{Si-O-CH}_2\text{-C-CH}_3$), 14,61 (s, $\text{Si-O-CH}_2\text{-C-CH}_3$) ppm.

^{29}Si -NMR (79,5 MHz; CDCl_3): Aufgrund der Materialbeschaffenheit (u. a. Hydrolyse) konnten keine Daten gewonnen werden.

IR (ATR): $\nu = 2931, 2874, 1470, 1429, 1373, 1129, 1058, 914, 851, 768, 738, 698, 605, 483$ cm^{-1} .

8.2.20 Synthese der Trimethylolpropan-basierten Härter

In einer Rührapparatur mit Dean-Stark-Aufsatz wurden unter Stickstoffatmosphäre 33,54 g Trimethylolpropan (0,25 mol; 1,0 eq.), 192,50 g Methylcyclohexan und ein Trimethoxyorganosilan (0,25 mol; 1,0 eq.) vorgelegt und gerührt. Anschließend wurde aufgeheizt und so lange am Rückfluss gekocht, bis im Dean-Stark-Aufsatz kein Methanol mehr abgeschieden wurde. Die Lösung wurde anschließend abgekühlt und der Feststoff über einen Druckfilter abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit 100 ml Pentan nachgewaschen. Es wurde jeweils ein weißer Feststoff erhalten.

MTMP

Ausbeute: 79,3 %

Schmelzpunkt: > 300 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz; CDCl_3): $\delta = 3,69$ (s; 6 H; Si-O- CH_2 -C- CH_3), 1,20 (q; 2 H; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3), 0,78 (t; 3 H; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3), 0,11 (s; 3 H; Si- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz; CDCl_3): $\delta = 77,22$ (s; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3), 67,39 (s; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3), 42,63 (s; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3), 23,28 (s; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3), 7,52 (s, Si- CH_3) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79,5 MHz; CDCl_3): $\delta = -112,55$ ppm.

IR (ATR): $\nu = 3372, 2965, 2925, 1741, 1462, 1265, 1034, 852, 774, 453 \text{ cm}^{-1}$.

PTMP

Ausbeute: 29,8 %

Schmelzpunkt: keine Daten vorhanden

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz; d_6 -DMSO): $\delta = 3,98$ -3,05 (m; 6 H; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3), 1,63 (m; 2 H; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3), 1,40 (m, 2 H, Si- CH_2 - CH_2 - CH_3), 1,21 (m, 2 H, Si- CH_2 - CH_2 - CH_3), 0,93 (m, 3 H, Si- CH_2 - CH_2 - CH_3), 0,77 (t; 3 H; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz; d_6 -DMSO): $\delta = 62,27$ (s; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3), 43,86 (s; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3), 35,33 (s, Si- CH_2 - CH_2 - CH_3), 26,32 (s; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3), 23,25 (s, Si- CH_2 - CH_2 - CH_3), 21,96 (s, Si- CH_2 - CH_2 - CH_3), 7,98 (s; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3) ppm.

IR: keine Daten vorhanden

VTMP

Ausbeute: 63,6 %

Schmelzpunkt: $>300 \text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz; d_6 -DMSO): $\delta = 6,12$ (m; 1 H; Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,90 (m; 2 H; Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3,56-3,00 (m; 6 H; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3), 1,26 (m; 2 H; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3), 0,79 (t; 3 H; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz; d_6 -DMSO): $\delta = 138,32$ (m; Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$), 69,16 (m; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3), 35,65 (s; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3), 26,38 (s; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3), 23,53 (s; Si-O- CH_2 -C- CH_2 - CH_3) ppm.

²⁹Si-NMR (79,5 MHz; CDCl₃): δ= Aufgrund der Materialbeschaffenheit (u. a. Hydrolyse) konnten keine Daten gewonnen werden.

IR (ATR): ν = 3376, 2958, 2925, 2881, 1461, 1406, 1269, 1064, 848, 810, 772, 687, 540, 452 cm⁻¹.

PhTMP

Ausbeute: 81,7 %

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR (400,1 MHz; d₆-DMSO): δ= 7,62 (s; 2 H; Si-C<CH=CH>CH), 7,51 (s; 1 H; Si-C<CH=CH>CH), 7,43 (s; 2 H; Si-C<CH=CH>CH), 4,27-,60 (m; 6 H; Si-O-CH₂-C-CH₂-CH₃), 1,31 (m; 2 H; Si-O-CH₂-C-CH₂-CH₃), 0,85 (t; 3 H; Si-O-CH₂-C-CH₂-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100,6 MHz; d₆-DMSO): δ= 134,76 (s, Si-C<CH=CH>CH), 131,67 (s; Si-C<CH=CH>CH), 128,82 (s; Si-C<CH=CH>CH), 69,40 (m; Si-O-CH₂-C-CH₂-CH₃), 35,65 (s; Si-O-CH₂-C-CH₂-CH₃), 26,38 (s; Si-O-CH₂-C-CH₂-CH₃), 23,53 (s; Si-O-CH₂-C-CH₂-CH₃) ppm.

²⁹Si-NMR (79,5 MHz; CDCl₃): δ= Aufgrund der Materialbeschaffenheit (u. a. Hydrolyse) konnten keine Daten gewonnen werden.

IR (ATR): ν = 3420, 2968, 2924, 2880, 1459, 1429, 1370, 1129, 1060, 1032, 819, 238, 697, 480 cm⁻¹.

8.2.21 Synthese von N-[3-(Trimethoxysilyl)-propyl]-diethylentriamin

In einer Rührapparatur wurden unter Stickstoffatmosphäre 198,72 g 3-Chlorpropyltrimethoxysilan (1,0 mol; 1,0 eq.), 237,0 g Methanol und 113,49 g Diethylentriamin (1,10 mol; 1,1 eq.) vorgelegt und gerührt. Zu dieser Mischung wurden 1,5 g Natriumiodid zugegeben. Anschließend wurde die Mischung bei Rückfluss (ca. 72 °C) für 28 h gerührt. Die Lösung wurde anschließend abgekühlt und mit Natriummethanolat-Lösung umgesalzt. Der entstandene feine Niederschlag wurde über einen Druckfilter filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Methanol nachgewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum destilliert. Es wurden 95,05 g einer klaren, gelbstichigen Lösung erhalten (entspricht 35,8 % Ausbeute).

¹H-NMR (400,1 MHz; CDCl₃): δ= 3,50 (s, 9 H, Si-O-CH₃), 2,71 (t, 4 H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH-

CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂), 2,65 (s, 4 H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂), 2,53 (m, 6 H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂), 1,52 (m, 2 H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂), 0,56 (m, 2 H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂) ppm.

¹³C-NMR (100,6 MHz; CDCl₃): δ= 52,21 (s, Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂), 50,39 (s, Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂), 49,38 (s, Si-O-CH₃), 49,09 (m, Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂), 41,54 (s, Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂), 22,98 (s, Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂), 6,54 (s, Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂) ppm.

²⁹Si-NMR (79,5 MHz; CDCl₃): δ= -50,30 ppm.

8.2.22 Synthese des Tricyclus

In einer Destillationsapparatur mit Vigreux-Kolonnen wurden unter Stickstoffatmosphäre 161,40 g Hexamethyldisilazan (1,0 mol; 2,2 eq.) vorgelegt und vorsichtig 2,0 g Trifluormethansulfonsäure vorgelegt und gerührt. Die Mischung wurde auf 120 °C aufgeheizt und anschließend 158,80 g N-[3-(Trimethoxysilyl)-propyl]-diethylentriamin (0,045 mol; 1,0 eq.) bei 115-120 °C zu dosiert. Es bildete sich Ammoniakgas. Die Lösung wurde nun langsam über 48 h bis auf 155 °C aufgeheizt, bis der gewünschte Umsetzungsgrad erreicht war. Die Reaktionsmischung wurde auf 60 °C abgekühlt und im Vakuum (5 mbar/ 60°C) überschüssiges Hexamethyldisilazan abgetrennt. Es wurden 130,95 g einer leicht trüben, dunkelorange und viskosen Flüssigkeit erhalten (Da es sich hierbei nicht um einen Reinstoff, sondern ein Reaktionsprodukt handelt, konnte die Ausbeute nicht eindeutig bestimmt werden).

¹H-NMR (61 MHz; CDCl₃): δ= 7,5-7,0 (d; 3 H; Si-O-N=CH₂), 6,75-6,00 (d; 3 H; Si-O-N=CH₂), 1,37 (s; 3 H; Si-CH₃) ppm.

8.3 Dichtstoffformulierungen und anwendungstechnische Prüfungen

Nachstehend werden die verwendeten Dichtstoffformulierungen näher erläutert. Dabei wird auf die Mengenanpassungen aufgrund des unterschiedlichen Molekulargewichts der Vernetzermoleküle nicht gesondert eingegangen.

8.3.1 Standard 1K-Silicondichtstoffformulierung (Referenz)

Beispielhaft wird die Formulierung für den Oxim-basierten Vernetzer OS2600 dargestellt (siehe Tabelle 7). Es handelt sich bei dieser Formulierung um die in der Arbeit verwendete Standardrezeptur für 1K-Silicondichtstoffe. Für die Versuche mit anderen Härtern wurden diese statt dem Oximvernetzer im gleichen molaren Verhältnis eingesetzt.

Zwischen den einzelnen Schritten wurde die Mischung mit Hilfe des Planetenmischers unter Vakuum für 5 Minuten gemischt. Im Anschluss wurde die Mischung mit dem Kartuschenfüller in Kartuschen abgefüllt.

Tabelle 7: Standardformulierung für die Dichtstoffe mit oxim-haltigen Vernetzern am Beispiel OS2600.

Stoff	Menge / g	Zugabe bei Schritt
OH-Polymer 80.000 cSt	1040	1
Weichmacher 100 cSt	400	1
Vernetzer OS2600	26,4	2
Füllstoff HDK hydrophil	206	3
Haftvermittler HV5201	20	4
Weichmacher 100 cSt	246	4
Katalysator TP 246 (Ti-haltig)	61,6	2

8.3.2 Optimierte 1K-Silicondichtstoffformulierung für Silatrane

Beispielhaft wird die Formulierung für MTEOHA dargestellt (siehe Tabelle 8). Die anderen Vernetzer wurden im gleichen molaren Verhältnis eingesetzt.

Zwischen den einzelnen Schritten wurde die Mischung mit Hilfe des Planetenmischers unter Vakuum für 5 Minuten gemischt. Im Anschluss wurde die Mischung mit dem Kartuschenfüller in Kartuschen abgefüllt.

Tabelle 8: Optimierte Formulierung für die Dichtstoffe mit Silatranen als Vernetzer am Beispiel MTEOHA.

Stoff	Menge / g	Zugabe bei Schritt
OH-Polymer 80.000 cSt	260	1
Weichmacher 100 cSt	125	1
Vernetzer MTEOHA	12	2
Füllstoff HDK hydrophob	54	3
Haftvermittler BDC	5,5	4
Weichmacher 100 cSt	51,2	4
Katalysator 271 (Sn-haltig)	1,25	4
Octylphosphonsäure	0,6	4

8.3.3 Optimierte 1K-Silicondichtstoffformulierung für Trimethylolalkan-haltige Vernetzer

Beispielhaft wird die Formulierung für MTME dargestellt (siehe Tabelle 9). Die anderen Vernetzer wurden im gleichen molaren Verhältnis eingesetzt.

Zwischen den einzelnen Schritten wurde die Mischung mit Hilfe des Planetenmischers unter Vakuum für 5 Minuten gemischt. Im Anschluss wurde die Mischung mit dem Kartuschenfüller in Kartuschen abgefüllt.

Tabelle 9: Optimierte Formulierung für die Dichtstoffe mit trimethylolalkan-haltigen Vernetzern am Beispiel MTME.

Stoff	Menge / g	Zugabe bei Schritt
OH-Polymer 80.000 cSt	260	1
Weichmacher 100 cSt	125	1
Vernetzer MTME	12	2
Füllstoff HDK hydrophob	40	3
Füllstoff HDK hydrophil	14	4
Haftvermittler BDC	5	5
Weichmacher 100 cSt	51	5
Katalysator 271 (Sn-haltig)	1	5

8.3.4 Optimierte 2K-Silicondichtstoffformulierung für den Tricyclus

Für die Verwendung des Tricyclus DTC wurde eine 2K-Dichtstoffformulierung entwickelt (siehe Tabelle 10). Die beiden Komponenten werden dabei separat gemischt und abgefüllt. Zwischen den einzelnen Schritten wurden die Mischungen mit Hilfe des Planetenmischers unter Vakuum für 5 Minuten gemischt.

Die A-Komponenten enthält durch die verwendeten Kreiden als Füllstoff zudem Feuchtigkeit für die Kondensationsvernetzung.

Vor dem Austrag wurden die Komponenten A und B in einem Volumenverhältnis von 10:1 gemischt.

Tabelle 10: Optimierte Formulierung für die 2K-Dichtstoffe mit dem Tricyclus DTC als Vernetzer.

A-Komponente		
Stoff	Menge / g	Zugabe bei Schritt
OH-Polymer 80.000 cSt	496	1
Kreide Socal U	372	1
Kreide BLH 3	124	1

B-Komponente		
Stoff	Menge / g	Zugabe bei Schritt
Weichmacher 100 cSt	152,6	1
Vernetzer DTC	13	1
Füllstoff HDK hydrophil	8	2
Haftvermittler BDC	14,2	3
Katalysator DBTL (Sn-haltig)	0,6	3

8.3.5 Durchhärtungsprüfung

Eine fertig abgefüllte und verschlossene Kartusche mit Dichtstoff wurde nach der Compoundierung für mindestens 24 h gelagert. Die Ausbringung des Silicondichtstoffs erfolgte bei einer Solltemperatur von 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit mittels einer Pistole für Silicon-Kartuschen auf eine saubere Glasplatte. Mit einem Spatel mit definierter Nut wurde zügig nach der Ausbringung über das Silicon gestrichen, damit ein durchgehender Siliconstreifen entstand.

In entsprechenden Zeitabständen wurde jeweils ein kleines Querstück des Dichtstoffs abgeschnitten und die Durchhärtung beurteilt. Er galt als durchgehärtet wenn der innere Teil nicht mehr klebrig oder gel-artig war.

Die Einteilung in gut, mäßig und schlecht erfolgte anhand Tabelle 11.

Tabelle 11: Bewertungskriterien für die Prüfung der Durchhärtung.

Durchhärtung			
	gut	wenn	< 7 Tage
	mäßig	wenn	> 7 Tage oder Vernetzung in der Kartusche
	schlecht	wenn	keine Durchhärtung

8.3.6 Haftungsprüfung

Eine fertig abgefüllte und verschlossene Kartusche mit Dichtstoff wurde nach der Compoundierung für mindestens 24 h gelagert. Die Ausbringung des Silicondichtstoffs erfolgte bei einer

Solltemperatur von 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit mittels einer Pistole für Silicon-Kartuschen auf unterschiedlichen Oberflächen wie zum Beispiel Glas, Aluminium oder Holz. Es wurde jeweils ein Knopf auf die Oberfläche aufgespritzt.

Nach kompletter Durchhärtung wurde mit den Fingern am Siliconknopf gezogen und beurteilt, ob das Silicon eine Verbindung mit der Oberfläche gebildet hatte. Ließ sich der Siliconknopf leicht, schwer oder überhaupt nicht von der Oberfläche ziehen, wurde die Haftung mit schlecht, mittel oder gut bewertet. Es erfolgte nur die qualitative Beurteilung der Haftung, keine quantitative Bestimmung von Haftkräften.

Die Einteilung in gut, mäßig und schlecht erfolgte anhand Tabelle 12.

Tabelle 12: Bewertungskriterien für die Prüfung der Haftung.

Haftung auf			
	gut	wenn	11/11 Substraten
	mäßig	wenn	mind. 6/11 Substraten
	schlecht	wenn	weniger als 6 /11 Substraten

8.3.7 Aspekt

Die Ausbringung des Dichtstoffs erfolgte analog der Ausbringung für die Prüfung der Durchhärtung.

Anschließend wurde er hinsichtlich der Farbe und der Glätte beurteilt. Bei der Farbe wurde anhand von Tabelle 13 bewertet, bei der Glätte nach glatt, grießelig oder Blasenbildung.

Tabelle 13: Aufschlüsselung der Bewertungskriterien für den farblichen Aspekt.

Aspekt	Bedeutung
1	Farblos
2	Farbstich
3	Leicht Gelblich
4	Gelblich
5	Gelb
6	Braun

Für diese Arbeit wurden die geprüften Parameter zusammengefasst und nochmal als gut, mittel oder schlecht bewertet. Dabei ist farblos und glatt als gut anzusehen und die Bewertung grießelig oder eine Verfärbung als schlecht zu beurteilen.

9 Zusammenfassung

Mit Blick auf die Zielsetzung dieser Arbeit, einen kondensationsvernetzenden RTV-Silicondichtstoff zu formulieren, der keine oder deutlich weniger Emissionen als im Markt etablierte Systeme verursacht, wurden verschiedene Ansätze verfolgt.

Modifikation von Dichtstoffkomponenten – erste Schritte zur Problemlösung

Im Bereich der Essigsäure emittierenden Dichtstoffsysteme wurde der Ansatz verfolgt mit Hilfe von aminofunktionalisierten hochdispersen Kieselsäuren in einer Säure-Base-Reaktion die bei der Härtung entstehende Essigsäure als Salz im Dichtstoffbulk zu binden und so die Emissionen zu reduzieren. Die Geruchsbelastung konnte zwar teilweise reduziert werden und so auch die prinzipielle Wirksamkeit dieser Methode verifiziert werden, jedoch konnte für das Binden der gesamten abgespaltenen Menge Essigsäure keine genügend hoch funktionalisierte hochdisperse Kieselsäure hergestellt oder am Markt bezogen werden konnte. Das Erhöhen der Kieselsäuremenge in der Dichtstoffformulierung um die nötigen Amin-Äquivalente zur Verfügung zu stellen führte zu nicht verarbeitbaren Mischungen. Deshalb wurden die Acetoxy-abspaltenden Systeme nicht weiterverfolgt, das Prinzip der chemischen Bindung von Abgangsgruppen durch Modifikation aber für etablierter Oxim-abspaltender Dichtstoffsysteme aufgegriffen.

Hierfür wurde eine Reihe von Chemikalien getestet, welche jedoch in Modellreaktionen entweder kaum eine Reaktion mit dem verwendeten Oxim oder in manchen Fällen eine zu heftige und damit schwer handhabbare Reaktion aufwiesen. Beide Extreme sind für die Verwendung als Fänger für Abgangsgruppen ungeeignet. Bei den Chemikalien die zu heftigen Reaktionen mit den Oximen führten, ist vor allem die unspezifische Reaktion mit OH-Gruppen problematisch, da man hier davon ausgehen muss, dass neben der gewünschten Reaktion mit den Oximen auch Reaktionen mit anderen Bestandteilen der Dichtstoffformulierung oder der für die Aushärtung notwendigen Umgebungsfeuchtigkeit stattfinden werden. Als Beispiel sind hier Isocyanate zu nennen. Diese und weiter Probleme wie toxikologisch bedenkliche Eigenschaften der eingesetzten Chemikalien führten auch hier zu einem Abbruch der Anstrengungen.

Wie in der Zielsetzung (Kapitel 2) beschrieben, besteht ein weiterer Weg die Emissionen von Silikondichtstoffen zu reduzieren darin, die Vernetzter strukturell so zu modifizieren, dass der Zielsetzung entsprechend keine, beziehungsweise deutlich weniger Emissionen bei der Vernetzung verursacht werden. Diese Vernetzter sollten dabei entweder die Vernetzung des Dichtstoffs bewirken und dabei keine Abgangsgruppen freisetzen oder die freigesetzten Abgangsgruppen sollen im

Dichtstoff verbleiben und nicht emittiert werden.

Spaltprodukte als Makromoleküle binden – (k)ein gangbarer Weg?

Das letztgenannte Konzept wurde am Beispiel von Furfurylalkohol- und Formaldoxim- abspaltenden Vernetzern untersucht. Die zugrundeliegende Überlegung dabei war, dass die bei der Kondensationsvernetzung freigesetzten Moleküle durch Polymerisation in nicht flüchtige Verbindungen umgesetzt werden und so im Dichtstoffbulk verbleiben.

Hierzu konnte zunächst die Synthese des Härters mit Furfurylalkohol als Abgangsgruppen problemlos und in guter Ausbeute und Reinheit realisiert werden. In der Anwendung zeigte sich allerdings, dass die Emissionen beim Einsatz in der Dichtstoffformulierung ähnlich hoch waren, wie die von herkömmlichen Dichtstoffen (vgl. Abbildung 54). Die Bildung von Polymeren konnte hier also nicht beobachtet werden.

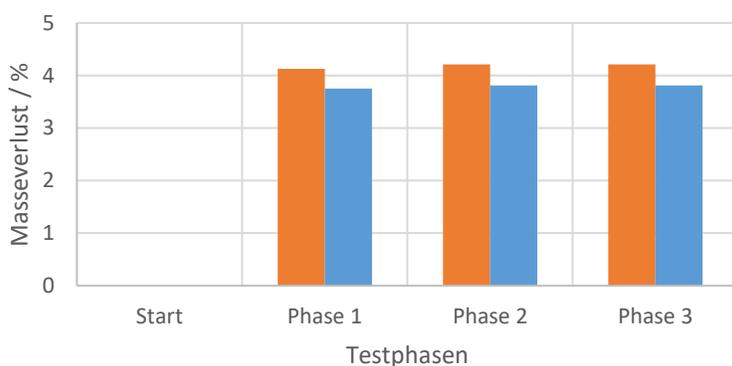


Abbildung 54: Masseverlust des Dichtstoffs mit Furfurylalkoholat-Vernetzer (orange) und einem Referenzdichtstoff mit Oximvernetzer (blau) kumuliert während der Lagerphasen.

Bei Formaldoxim hingegen ist die Poly- oder Oligomerisation sehr schnell beobachtbar. Ist diese Eigenschaft für die spätere Anwendung zwar höchst wünschenswert, stellte sie sich bei der Synthese des entsprechenden Härters mit dieser Abgangsgruppe als echtes Hindernis dar. So konnte erst nach Synthese des Oxims im wässrigen Milieu und einem anschließenden Lösemitteltausch durch flüssig-flüssig Extraktion eine Umsetzung zum Härter stattfinden. Diese gelang zwar nachweislich, eine Isolierung des Produktes war jedoch nicht möglich und so konnte auch das Wirkprinzip in diesem Fall nicht experimentell belastbar überprüft werden.

Silicium im Käfig – erste Erfolge

Ein weiterer Ansatzpunkt, die Abgangsgruppe im Dichtstoff zu behalten, war die Verwendung multifunktionaler Verbindungen als Abgangsgruppen, die aufgrund ihrer physikalischen

Eigenschaften, wie zum Beispiel einem hohen Siedepunkt und einem niedrigen Dampfdruck, den Dichtstoffbulk nicht verlassen. Dieses Prinzip wurde mit Triethanolamin, Trimethylolethan und Trimethylolpropan als Abgangsgruppe am Härter getestet (siehe Abbildung 55). Zudem werden bei diesen Molekülen nur ein Drittel der Stoffmenge Abgangsgruppen bezogen auf klassische Vernetzermoleküle frei, was einen weiteren Vorteil darstellt.

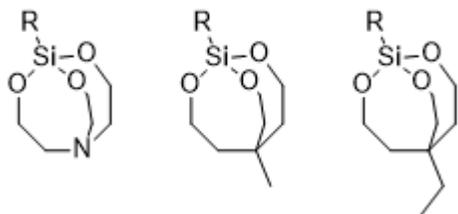


Abbildung 55: Grundstruktur der Härter auf Basis von Triethanolamin (links), Trimethylolethan (Mitte) und Trimethylolpropan (rechts).

Die Strukturen, die auf Triethanolamin basieren, sind als Silatrane bekannt und konnten sowohl ausgehend von Chlorsilanen als auch von Alkoxysilanen hergestellt werden. Einem in der Arbeit optimierten Protokoll folgend konnten so fünf Silatranvernetzer dargestellt und anwendungstechnisch weiter untersucht werden. Für die Formulierung eines 1K-Silicondichtstoffs wurde zudem die Standardrezeptur für die Silatranvernetzer modifiziert. Die mechanisch-physikalischen Eigenschaften der nach dieser Rezeptur hergestellten Dichtstoffe bedürfen im Bereich Optik und Haftung weiterer Anpassungen, um den Ansprüchen etablierter Dichtstoffsysteme vollumfänglich zu entsprechen. Sie zeigten jedoch in der Durchhärtung gute Eigenschaften und einen Masseverlust von nur 5-15 % gegenüber einem Standarddichtstoff (siehe Abbildung 56). Dies ist als Erfolg bezogen auf die Zielsetzung dieser Arbeit zu werten. Zudem stammen Emissionen dabei zu einem Teil auch von den eingesetzten Haftvermittlern.

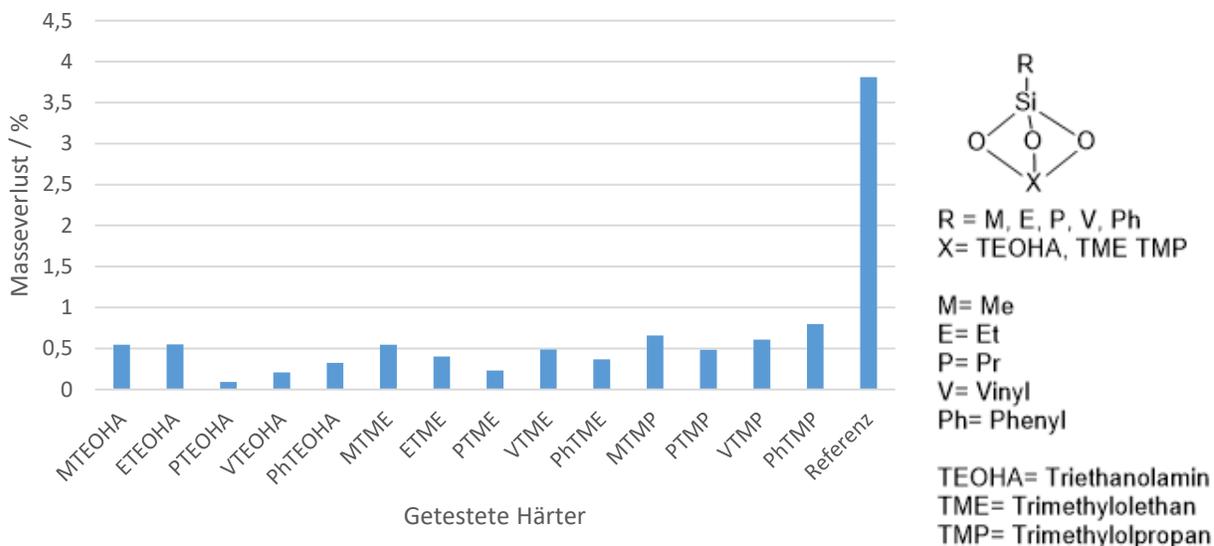


Abbildung 56: Masseverlust der verschiedenen Dichtstoffformulierungen mit den entsprechenden Härtern und eine Referenzdichtstoffmischung nach Ende des Masseverluststests.

Bei den auf Trimethylolalkanen basierenden Härtern bereitete bereits die Synthese Schwierigkeiten. So konnten die Synthesen zwar reproduzierbar durchgeführt werden, es wurden jedoch stets keine Reinsubstanzen erhalten. Gestützt durch verschiedene analytische Methoden wird eine Oligomerisation beziehungsweise Quervernetzung zwischen den einzelnen Härtermolekülen vermutet. Der Einsatz der so erhaltenen neun verschiedenen Reaktionsprodukte in 1K-Silicondichtstoffrezepturen zeigte jedoch auch die gewünschte Wirkung und so konnten die Emissionen der Dichtstoffe auf 6 bis 23 Prozent der Emissionen eines vergleichbaren 1K-Silicondichtstoffs gesenkt werden. Die erhaltenen Dichtstoffe bedürfen bezüglich ihrer optischen ihrer Haftungseigenschaften zwar noch Anpassung ihrer Formulierung, es ist aber grundsätzlich gelungen, funktionierende und deutlich emissionsreduzierte Dichtstoffe herzustellen und dies kann als großer Erfolg und als Bestätigung für das hier verfolgte Konzept betrachtet werden.

Emissionen an der Kette – und weitere Vorteile

Das bereits oben eingeführte Konzept der Vernetzer, die aufgrund einer strukturellen Modifikation keine Spaltprodukte mehr freisetzen, konnte realisiert werden indem die untereinander verknüpften hydrolyselabilen Gruppen zusätzlich kovalent an das zentrale Silicium-Atom des Härters gebunden wurden. Auf diese Weise ist es trotz Totalhydrolyse des Vernetzers während des Vernetzungsvorgangs nicht möglich, dass die Abgangsgruppen den Dichtstoff-Bulk verlassen (vgl. Abbildung 57).

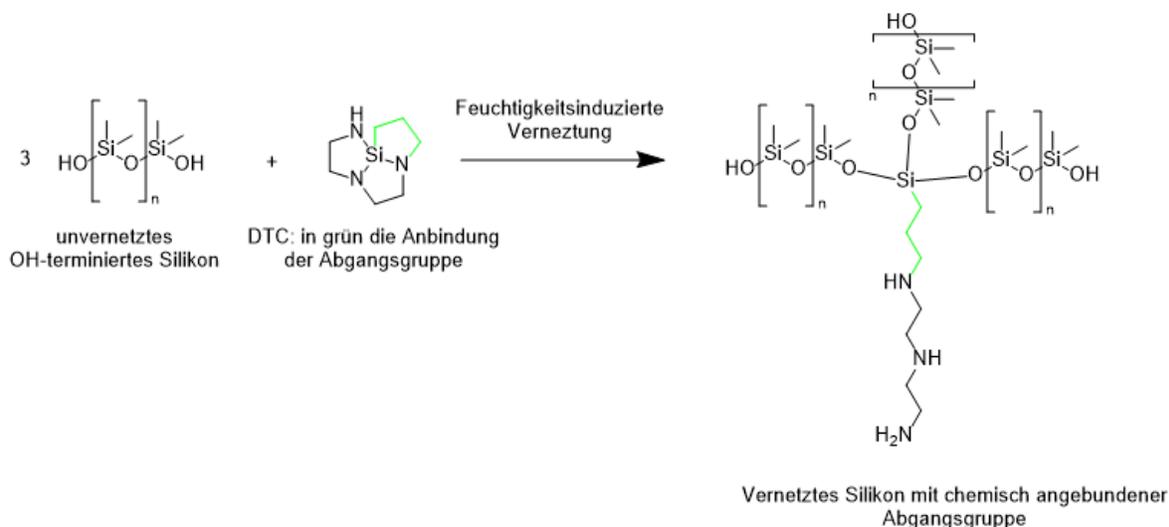


Abbildung 57: Darstellung des Vernetzungsmechanismus und der kovalent an das zentrale Silicium-Atom des Härterers gebundenen Abgangsgruppen. Die kovalente Anbindung ist grün dargestellt.

Zur Synthese einer solchen tricyclischen Verbindung kommen bei der aktuellen Rohstoffverfügbarkeit nur Amin-haltige Organosilane in Frage. So wurde N-[3-(Trimethoxysilyl)-propyl]-diethylentriamin als Ausgangsprodukt gewählt und versucht den entsprechenden Tricyclus herzustellen. Aufgrund der mehrfach reaktiven Reaktionspartnern konnte ein Reinprodukt hierbei jedoch nicht hergestellt werden. Es wurde eine reproduzierbare Reaktionsmasse hergestellt, die auch oligomere und quervernetzte Reaktionsprodukte aus der Cyclisierung des Ausgangsstoffes enthält.

Beim Einsatz der Reaktionsmasse als Härterkomponente in Silicondichtstoffen zeigte sich eine äußerst hohe Reaktivität. Eine Formulierung als 1K-Dichtstoff schlug während dieser Arbeit fehl, da die Dichtstoffmischungen zum Teil bereits bei der Compoundierung und zum Teil bereits in der Kartusche aushärteten. Aufgrund dieser Tatsache wurde der Ansatz eines zwei komponentigen Dichtstoffs untersucht. Es gelang dabei, einen 2-K-Dichtstoff zu formulieren, der nur knapp ein Zehntel der Emissionen eines vergleichbaren Dichtstoffs aufweist (vgl. Abbildung 58). Diese Emissionen stammen dabei zu einem Teil auch von den eingesetzten Haftvermittlern.

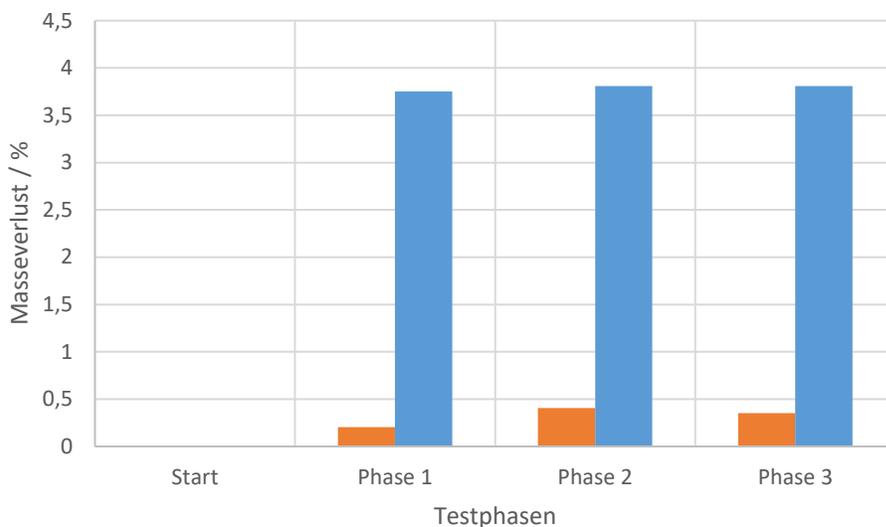


Abbildung 58: Masseverlust in Prozent des 2-K-Tricyclus-Dichtstoffs (orange) und eines Referenzdichtstoffs mit Oximvernetzer (blau) kumuliert über die Lagerphasen.

Zudem zeigte sich, dass der 2-K-Dichtstoff ein deutlich schnelleres Durchhärteverhalten sowie exzellente Haftungseigenschaften aufweist. Besonders hervorzuheben ist die Haftung auf PE-Oberflächen. Auf diesen Untergründen sind mit herkömmlichen Silcondichtstoffen bisher keine Hafteigenschaften bekannt. Eine mögliche Erklärung für die gute Haftung sind die vielen Amino-Gruppen in der Vernetzermischung. Die Wirksamkeit der Emissionsvermeidungsstrategie konnte auch in diesem Fall nachgewiesen werden.

Somit konnte für neutralvernetzende-Systeme durch die Verwendung neuartiger Härter das Ziel der Arbeit erreicht werden. Anhand einer Reihe von hergestellten und teils neuen Verbindungen und Reaktionsmischungen konnte gezeigt werden, dass emissionsarme 1K-Dichtstoffe auf Basis von Kondensationsvernetzung möglich sind. Auch die Variante eines 2K-Dichtstoffsystems mit sehr geringen Emissionen und hervorragenden Eigenschaften im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften unterstreicht dieses Ergebnis. Zudem konnten bei den anderen getesteten Konzepten die spezifischen Schwierigkeiten und Probleme in Bezug auf Synthese und Wirksamkeit in der Dichtstoffformulierung aufgezeigt werden.

10 Ausblick

Für zukünftige Arbeiten im Bereich von emissionsarmen Silicondichtstoffen ergeben sich aus dieser Arbeit zahlreiche Anknüpfungspunkte.

Zum einen ist die Optimierung verschiedener Vernetzersynthesen zu nennen. Dabei ist vor allem bei den Trimethylolalkan-basierten Verbindungen der Schwerpunkt auf die Synthese des Reinstoffs zu legen. In der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung reiner Verbindungen aufgrund der auftretenden Oligomerisierungsreaktionen und Quervernetzungen zum Teil nicht gelungen. Eine erfolgreiche Synthese ohne diese höhermolekularen Bestandteile könnte zudem einen positiven Effekt auf die optischen und mechanischen Dichtstoffeigenschaften mit sich bringen.

Ähnliches gilt auch für den tricyclischen Vernetzer. Die Optimierung der Synthese und die genauere Charakterisierung des Produktes sind vor allem aufgrund der bereits jetzt hervorragenden Eigenschaften des Vernetzers in der Anwendung wichtige Punkte. Möglicherweise könnten diese durch den Einsatz einer Reinsubstanz weiter verbessert werden. Zu diesem Zweck könnte auch eine bessere Rohstoffqualität für die Synthese von Vorteil sein.

Sind die Herausforderungen der Synthesen im Griff, ist zudem die systematische Erweiterung der getesteten Abgangsgruppen und Ausgangsstoffe durchaus sinnvoll. So ergeben sich aus den erfolgreich getesteten Konzepten vielfältige Möglichkeiten die Vernetzermoleküle zu variieren. Einzig die Verfügbarkeit oder Herstellbarkeit der entsprechenden Rohstoffe begrenzen hier die Möglichkeiten. Konkret bedeutet das im Falle des Tricyclus zum Beispiel die Variation der Ringgrößen, der Verwendung weiterer Heteroatome und Kombinationen daraus sowie eine Variation der Substituenten an den verbrückenden Ringen. Im Falle der Käfigstrukturen der Silatrane und deren Kohlenstoffanaloga können die Strukturen im gleichen Maße variiert werden.

Ein weiteres Konzept, das im Zuge der vorliegenden Arbeit leider nicht weiterverfolgt werden konnte, sind Härter mit Formaldoxim als Abgangsgruppe. Da die Synthese und Isolierung dieser Verbindung im zeitlichen Rahmen der Arbeit nicht erfolgreich war, bedarf es hier einer gänzlich anderen Herangehensweise. Dies kann Startpunkt für weiterführende Forschungen sein.

Auf der anderen Seite ist neben den beschriebenen Anknüpfungspunkten auf Seiten der Synthese auch die Formulierung der Dichtstoffe noch nicht ausgereizt. Dies betrifft vor allem die Optimierung von Haftung, Optik und zum Teil der Mechanik der Dichtstoffe.

Auch die Formulierung eines einkomponentigen Silicondichtstoffs mit dem Tricyclus als Vernetzer

ist vor allem durch die Emissionsfreiheit und auch aufgrund des herausragenden Haftungsprofils ein Punkt an dem weitergearbeitet werden sollte.

Zudem beinhalten die hier erarbeiteten Dichtstoffformulierungen neben den emissionsarmen bis emissionsfreien Vernetzern noch die gängigen Haftvermittler, die verschiedene Abgangsgruppen emittieren. Möglicherweise könnten die für die Vernetzer erarbeiteten Konzepte auch auf die Haftvermittler angewendet, und so die Emissionen der Dichtstoffe noch weiter reduziert werden.

Die Erforschung von emissionsreduzierten, kondensationsvernetzenden Silicondichtstoffen ist ein noch sehr junges Forschungsgebiet. Der Hintergrund einer Gesellschaft, bei der das Thema Nachhaltigkeit und Gesundheitsschutz immer mehr in den Fokus rückt, lässt für die Zukunft großes Potential für emissionsarme Produkte erwarten.

11 Literatur

- (1) M. W. Tausch. *Didaktische Silicon-Dokumentation*. http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/disido_cy/de/info/nav/nav_info_de.html.
- (2) Simon, P. F. W.; Fahmi, A. *Polymere - Chemie und Strukturen: Herstellung, Charakterisierung und Werkstoffe*, 2020.
- (3) Winnacker, K.; Küchler, L.; Dittmeyer, R., Eds. *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*, [5. Aufl.]; Wiley-VCH, 2004.
- (4) Domininghaus, H.; Elsner, P.; Eyerer, P.; Hirth, T., Eds. *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen ; mit 275 Tabellen*, 8., neu bearb. und erw. Aufl.; VDI-Buch; Springer, 2012.
- (5) Pröbster, M. *Baudichtstoffe: Erfolgreich Fugen abdichten*, 3rd ed.; Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- (6) ECHA. *Substance Infocard Butanone oxime*. <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/14908/2/1>.
- (7) IFA. *Acetonoxim Stoffdatenblatt*. [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/032420.xml?f=templates\\$fn=default-doc.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/032420.xml?f=templates$fn=default-doc.htm$3.0).
- (8) ECHA. *Substance Infocard butanone, acetone, 4-methylpentan-2-one and pentan-2-one oximes and related silane compounds*. <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.287.922>.
- (9) Brook, M. A. *Silicon in organic, organometallic, and polymer chemistry*; A Wiley-Interscience Publication; Wiley, 2000.
- (10) Pujol, J.-M.; Prébet, C. Functional silanes: crosslinkers for silicone elastomers. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2003**, *17* (2), 261–275. DOI: 10.1163/156856103762302032.
- (11) Evonik Industries. *Produktinformation AEROSIL R504*.
- (12) Bele, A.; Cazacu, M.; Stiubianu, G.; Vlad, S. Silicone–barium titanate composites with increased electromechanical sensitivity. The effects of the filler morphology. *RSC Adv* **2014**, *4* (102), 58522–58529. DOI: 10.1039/C4RA09903F.
- (13) Yuan, F. Falling-film continuous preparing method of acyloxy silane. CN10247885.
- (14) Evonik Industries. *AEROSIL Ò - Fumed Silica Technical Overview* (accessed 2021-01-14).
- (15) Vrancken, K.C.; Possemiers, K.; van der Voort, P.; Vansant, E.F. Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*

Aspects **1995**, 98 (3), 235–241. DOI: 10.1016/0927-7757(95)03119-X.

(16) Oliver Meyer. Entwicklung basischer Feststoffkatalysatoren für industrielle Anwendungen. Dissertation, C. v. O Universität Oldenburg, Oldenburg, 2011 (accessed 2021-01-20).

(17) Laue, T.; Plagens, A. *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, 4., überarbeitete und erweiterte Auflage; Teubner Studienbücher Chemie; Vieweg+Teubner Verlag, 2004. DOI: 10.1007/978-3-322-96805-0.

(18) Xiao, J. Method for preparing methyltributanoximesilane used as crosslinking agent.

(19) Freeman, J. P. Less familiar reactions of oximes. *Chem. Rev.* **1973**, 73 (4), 283–292. DOI: 10.1021/cr60284a001.

(20) Weinreb, S. M.; Borstnik, K. Acetone Oxime. In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Ltd, 2001. DOI: 10.1002/047084289X.rn00765.

(21) Walton, J. C. The oxime portmanteau motif: released heteroradicals undergo incisive EPR interrogation and deliver diverse heterocycles. *Accounts of chemical research* **2014**, 47 (4), 1406–1416. DOI: 10.1021/ar500017f. Published Online: Mar. 21, 2014.

(22) Staab, H. A.; Benz, W. Darstellung von Isocyanaten. *Angew. Chem.* **1961**, 73 (2), 66. DOI: 10.1002/ange.19610730215.

(23) Rannard; Davis. The selective reaction of primary amines with carbonyl imidazole containing compounds: selective amide and carbamate synthesis. *Organic letters* **2000**, 2 (14), 2117–2120. DOI: 10.1021/ol006020n.

(24) Kim, B.; Lee, D. G.; Kim, D. Y.; Kim, H. J.; Kong, N. S.; Kim, J. C.; Noh, S. M.; Jung, H. W.; Park, Y. I. L. Thermal radical initiator derivatives based on O -imino-isourea: Synthesis, polymerization, and characterization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2016**, 54 (22), 3593–3600. DOI: 10.1002/pola.28244.

(25) Peter Nesvadba. O-Imino-iso-urea compounds and polymerizable compositions thereof.

(26) Halasya Ramanathan. Ketoxime carbonates and process for their synthesis.

(27) Soltani Rad, M.; Behrouz, S.; Dianat, M. Aqueous-Mediated Ring Opening of Epoxides with Oximes: A Rapid Entry into β -Hydroxy Oxime O -Ethers as Potential β -Adrenergic Blocking Agents. *Synthesis* **2008**, 2008 (13), 2055–2064. DOI: 10.1055/s-2008-1067122.

(28) Grigg, R.; Dorrity, M. J.; Heaney, F.; Malone, J. F.; Rajviroongit, S.; Sridharan, V.; Surendrakumar, S. X=Y-ZH systems as potential 1,3-dipoles. Part 34. generation of nitrones from

oximes. Tandem michael addition-1,3-dipolar cycloaddition reactions. class 2 processes utilising bifunctional michael acceptor-dipolarophile components. *Tetrahedron* **1991**, *47* (38), 8297–8322. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)91022-1.

(29) Ostas, E.; Yan, T.; Thurn-Albrecht, T.; Binder, W. H. Crystallization of Supramolecular Pseudoblock Copolymers. *Macromolecules* **2013**, *46* (11), 4481–4490. DOI: 10.1021/ma400622w.

(30) Beijer, F. H.; Sijbesma, R. P.; Vekemans, J. A. J. M.; Meijer, E. W.; Kooijman, H.; Spek, A. L. Hydrogen-Bonded Complexes of Diaminopyridines and Diaminotriazines: Opposite Effect of Acylation on Complex Stabilities. *The Journal of organic chemistry* **1996**, *61* (18), 6371–6380. DOI: 10.1021/jo960612v.

(31) Yoshida, H.; Ohtsuka, H.; Yoshida, K.; Totani, Y.; Ogata, T.; Matsumoto, K. Cyclopropenone Oximes: Preparation and Reaction with Isocyanates. *BCSJ* **1988**, *61* (12), 4347–4351. DOI: 10.1246/bcsj.61.4347.

(32) Navjeet, K. Application of different catalysts in Beckmann Rearrangement. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* **2012** (4), 1938–1946.

(33) Debnath, P. Recent Advances in the Synthesis of Amides via Oxime Rearrangements and its Applications. *COS* **2018**, *15* (5), 666–706. DOI: 10.2174/1570179415666180416151039.

(34) Furuya, Y.; Ishihara, K.; Yamamoto, H. Cyanuric chloride as a mild and active Beckmann rearrangement catalyst. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (32), 11240–11241. DOI: 10.1021/ja053441x.

(35) Hashimoto, M.; Obora, Y.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. Beckmann rearrangement of ketoximes to lactams by triphosphazene catalyst. *The Journal of organic chemistry* **2008**, *73* (7), 2894–2897. DOI: 10.1021/jo702277g. Published Online: Mar. 5, 2008.

(36) Luca, L. de; Giacomelli, G.; Porcheddu, A. Beckmann rearrangement of oximes under very mild conditions. *The Journal of organic chemistry* **2002**, *67* (17), 6272–6274. DOI: 10.1021/jo025960d.

(37) Bečka, J.; Jokl, J. Papierelektrophorese von Komplexverbindungen des Formaldoxims mit Mangan, Nickel, Eisen und Vanadin. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1971**, *36* (7), 2467–2473. DOI: 10.1135/cccc19712467.

(38) Dunstan, W. R.; Bossi, A. L. XXXV.—The preparation and properties of formaldoxime. *J. Chem. Soc., Trans.* **1898**, *73* (0), 353–361. DOI: 10.1039/CT8987300353.

- (39) K. A. Jensen. ON FORMALDEHYDE O-METHYLOXIME AND ITS TRIMER 1, 3, 5-TRIMETHOXYHEXAHYDRO-1, 3, 5-TRIAZINE. *Acta Chemica Scandinavia*, 1977, 28–30.
- (40) Šindelář, K.; Holubek, J.; Ryska, M.; Dlabáč, A.; Metyšová, J.; Svátek, E.; Hrubantová, M.; Protiva, J.; Protiva, M. Tricyclic psychotropic agents containing two chalcogen atoms in the central ring: Derivatives of 11H-dibenz[b,f]-1,4-oxathiepin. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1982**, 47 (3), 967–983. DOI: 10.1135/cccc19820967.
- (41) Vijn, R. J.; Arts, H. J.; Green, R.; Castelijns, A. M. Synthesis of Alkyl- and Aryl-Substituted Pyridines from (α,β -Unsaturated) Imines or Oximes and Carbonyl Compounds. *Synthesis* **1994**, 1994 (06), 573–578. DOI: 10.1055/S-1994-25526.
- (42) Parker, D. D.; Buyle, A.; Hall, P. H. K. Synthesis and polymerization studies of formaldehyde oxime and its derivatives. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38 (10), 1866–1872. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(20000515)38:10<1866:AID-POLA740>3.0.CO;2-A.
- (43) Scholl, R. Das einfachste normale Oxim $H_2C:NOH$ und sein Polymeres. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, 24 (1), 573–581. DOI: 10.1002/cber.189102401106.
- (44) 2nd German-Danish Symposium on Organic Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13 (5), 347–352. DOI: 10.1002/anie.197403471.
- (45) Příbyl, M.; Slovák, Z. Analyse von Paraformaldehyd. *Z. Anal. Chem.* **1964**, 202 (1), 23–28. DOI: 10.1007/BF00480165.
- (46) Türk, O. *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe: Grundlagen - Werkstoffe - Anwendungen ; mit 128 Tabellen*; Springer Vieweg, 2014.
- (47) Ulbrich, K. The conversion of furan derivatives from renewable resources into valuable building blocks and their application in synthetic chemistry, Universität Regensburg, 2015.
- (48) Barr, J. B.; Wallon, S. B. The chemistry of furfuryl alcohol resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **1971**, 15 (5), 1079–1090. DOI: 10.1002/app.1971.070150504.
- (49) Puri, J. K.; Singh, R.; Chahal, V. K. Silatranes: a review on their synthesis, structure, reactivity and applications. *Chemical Society reviews* **2011**, 40 (3), 1791–1840. DOI: 10.1039/b925899j. Published Online: Dec. 20, 2010.
- (50) Grebneva, E. A.; Albanov, A. I.; Trofimova, O. M.; Voronkov, M. G. Boratrane method of silatrane synthesis. *Russ J Gen Chem* **2011**, 81 (1), 147–148. DOI: 10.1134/S1070363211010257.
- (51) Voronkov, M. G.; Kuznetsova, G. A. Direct synthesis of 1-organylsilatranes from organyltrichlorosilanes and tris(2-hydroxyethyl)amine. *Russ J Gen Chem* **2009**, 79 (5), 925–927.

DOI: 10.1134/s1070363209050107.

- (52) Yoshitake, M.; Nakamura, A. Silicone rubber composition.
- (53) Yoshitake, M. Silatrane derivative, method for manufacturing same, adhesion promoter and curable silicone compositions.
- (54) Ookoshi, M.; Yoshitake, M. Silatrane derivative and curable silicone composition containing same.
- (55) Fujisawa, T.; Ushio, Y.; Sutho, M.; Taniguchi, Y.; Nakanshi, K. Hot-melt silicone adhesive.
- (56) Urtane, I. P.; Zelchan, G. I.; Lukevics, E. Synthese der cyclischen siliciumorganischen Ester von Diethanolaminen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1985** (520), 179–195.
- (57) Sixt, T.; Neuhauser, F. Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren Massen auf der Basis von Organosiliciumverbindungen: Patentschrift.
- (58) Ostendorf, D.; Scheim, U.; Schöley, P. Vernetzbare Massen auf der Basis von Organosiliciumverbindungen: Offenlegungsschrift.
- (59) J. W. Rathke; J. W. Guyer; J.G. Verkade. Synthesis of 2,6,7-Trioxa-4-Phosphabicyclo[2,2,2]octane Systems. *Journal of Organic Chemistry* **1970**, 35 (7), 2310–2312.
- (60) Andreas Langreiter. Synthese und Charakterisierung modifizierter Azasilacyclopentane und deren Einsatz als Haftvermittler in Silicondichtstoffen. Masterarbeit, TH Nürnberg Georg-Simon-Ohm, Nürnberg, 2018.
- (61) Zakerinasab, B.; Nasser, M. A.; Hassani, H. Sulfamic acid supported on cellulose as a biodegradable and recyclable heterogeneous catalyst for the synthesis of tetrahydrobenzo xanthene derivatives. *ICC* **2016**, 4 (Issue 2, pp. 133-235, Serial No. 11), 214–225.