



WACKER entwickelte zwei Verfahren zur Herstellung neuartiger Vorstufen für Kleb- und Dichtstoffe. Die monomeren Schlüsselkomponenten und die entsprechenden Präpolymere werden in zwei neuen Anlagen in Burghausen, Deutschland, hergestellt.

# ALPHAMÄNNCHEN SIND EINFACH BESSER

Neuartige Silan-Bausteine dienen als hochreaktive Grundlage für feste und doch elastische Verbindungen. Eine neue geschlossene Anlage von WACKER liefert die Schlüsselbausteine für den Turbokleber.

Die Türen der Zelle im Gebäude LP 2415 sind gesichert, Sensoren überwachen die Raumluft des nur 30 Quadratmeter großen Areals. Ein im Vergleich zu den bis zu drei Stockwerke hohen Kolonnen geradezu unscheinbarer, grau ummantelter Reaktor beherbergt einen Prozess, dessen verfahrenstechnische Details so raffiniert sind, dass Fotografieren hier nicht erlaubt ist. Schließlich erwartet WACKER mit dessen Hilfe in den nächsten Jahren Umsätze in zweistelliger Millionenhöhe. Die Erwartungen sind hoch – aber die Leistung ebenfalls: Mit einem völlig neuen Verfahren ist es gelungen, neuartige Vorstufen für Kleb- und Dichtstoffe zu schaffen. Diese Komponenten ermöglichen kratz feste Lacke und elastische Klebstoffe mit bisher nicht realisierbaren Produkteigenschaften.

„Wir erschließen über die besonderen Eigenschaften neue Anwendungen, die bisher nicht möglich waren“, sagt Dr. Thomas Frey, Plattform-Manager für Organofunktionelle Silane bei WACKER SILICONES in Burghausen. GENIOSIL® XL42 heißt die Substanz, die solche Erwartungen weckt. Ein „Alphamännchen“ nennen die Chemiker bei WACKER die Verbindung. Auch wenn die Parallelen zu den „Alphamännchen“ der Wissenschaftler bestechend sind – Chemiker belegen mit diesem Leitwolf-Alias aus der Verhaltensforschung ganz nüchtern Verbindungen, in denen eine funktionelle Gruppe nur durch ein Kohlenstoffatom von einem zweiten Reaktionsort

entfernt ist. Bei den  $\alpha$ -Silanen führt das zu den verheißungsvollen, völlig neuen Eigenschaften. Und die Chemiker wissen inzwischen genau, welchen Effekt sie damit erzielen. Organofunktionelle Silane sind seit mehreren Jahrzehnten in verschiedenen Beschichtungssystemen erfolgreich. Als Zwitter, als Mittler zwischen anorganischer und organischer Welt, bauen sie Brücken zwischen Metallen und polymeren Überzügen – oder vernetzen Polymere, indem sie untereinander reagieren. Die bisher kommerziell erhältlichen organofunktionellen Silane enthalten – bedingt durch den klassischen Syntheseweg über Allylchlorid – eine Propyl-Gruppe. Die organische Funktion wie etwa eine Amino- oder Methacryloxy-Gruppe, für die feste Verbindung zum organischen Substrat zuständig, ist so durch drei Kohlenstoffatome vom zentralen Silicium getrennt. Das ist zu weit entfernt, um dort noch einen nennenswerten Einfluss auf die Reaktivität auszuüben. Ganz anders bei den „Alphamännchen“: Die nahen, elektronenreichen organofunktionellen Gruppen erleichtern offenbar am Silicium das Ablösen einer Methoxy- oder Ethoxy-Gruppe, die Reaktion verläuft erheblich schneller. Das Verkleben mit einer anorganischen Oberfläche wie Metall oder das Vernetzen in einem Dichtmittel kann so selbst ohne zusätzlichen Katalysator deutlich beschleunigt werden. Die sperrigeren Ethoxy-Gruppen an Stelle der bisher vielfach üblichen Methoxy-Gruppen

## KURZFASSUNG

WACKER hat eine innovative Methode zur Herstellung neuartiger Vorstufen für Kleb- und Dichtstoffe entwickelt. Diese Komponenten ermöglichen beispielsweise kratz feste Lacke und elastische Klebstoffe mit bisher nicht realisierbaren Produkteigenschaften. Mehr als neun Millionen Euro hat das Unternehmen deshalb in den letzten eineinhalb Jahren in neue Prozesse und Anlagen investiert. So entstand am Standort Burghausen eine der modernsten NCO-Anlagen (NCO steht für Isocyanat). Neue, optimierte Produktionsverfahren sollen den organofunktionellen  $\alpha$ -Silanen zum wirtschaftlichen Durchbruch verhelfen.

Im November vergangenen Jahres begann in der NCO-Anlage in Burghausen zunächst der Probetrieb. Seit Anfang dieses Jahres stellt WACKER dort bereits spezifikationsgerechte Komponenten her.



Dr. Thomas Frey, Plattform-Manager für Organofunktionelle Silane bei WACKER SILICONES (rechts) erklärt im Labor seinen Kollegen das Fließbild der Präpolymeranlage.

spalten bei der Vernetzung Ethanol ab statt Methanol – solche  $\alpha$ -Silane können endlich auch dort wirken, wo wegen der Toxizität kein Methanol freigesetzt werden darf, aber trotzdem eine rasche Aushärtung oder Verklebung notwendig ist. Schnell aushärtend sollen Klebstoffe sein, fest und im Idealfall trotzdem elastisch – diese sich scheinbar widersprechenden Eigenschaften vereinen die silanterminierten Polyether, die WACKER gerade unter dem Markennamen GENIOSIL® STP-E auf dem Markt eingeführt hat. Die Technik dahinter ist einzigartig – und sichert WACKER zusammen mit einer Patentlaufzeit von noch mehr als 15 Jahren in einigen wichtigen Prozessschritten eine hervorragende Marktposition.

**Ein Prozess ohne Pumpen** Schon den ersten Schritt auf dem Weg zum XL42 beherrscht bisher nur WACKER im industriellen Maßstab: die direkte Chlorierung von Methylchlorsilan. Ein einen Meter langer Stahlzylinder beherbergt einen Ringspaltreaktor, in dem eine UV-Lampe die Energie für die Fotochlorierung liefert. Flüssiges Chlor löst sich im Vorprodukt Methylchlorsilan, reagiert an der UV-Lampe zum entsprechenden Chlormethylchlorsilan und spaltet dabei Chlorwasser-

stoff ab. Dieses gasförmige Nebenprodukt treibt den Prozess – dieser verfahrenstechnische Kniff erlaubt es, völlig ohne störungsanfällige Pumpen auszukommen. Die energieverzehrende, endotherme Reaktion macht den Kreislauf außerdem inhärent sicher: Schaltet man die UV-Lampe aus, schläft die Reaktion sofort ein, der Kreislauf kommt zum Stillstand. Nicht zuletzt die bei WACKER FINE CHEMICALS schon vorhandene Infrastruktur macht den Prozess so attraktiv. Die Mehrproduktanlage operiert die meiste Zeit des Jahres mit Ketonen und chloriert diese für Feinchemie-Anwendungen, beispielsweise als Vorstufen für die Synthese pharmazeutischer Wirkstoffe. Derzeit steht noch ausreichend Anlagenkapazität zur Produktion der Chlormethylchlorsilane zur Verfügung. „Wir brauchen davon derzeit etwa 30 bis 50 Tonnen im Jahr, Tendenz stark steigend“, erklärt Thomas Frey. „Die Markteinführung wird zeigen, wie es weitergeht.“ Im Jahr 2009 werde es notwendig, die Chlorierung zu erweitern – das sieht jedenfalls der derzeitige Businessplan vor. „Die Verbesserung der Auslastung bedeutet eine klassische Win-win-Situation für die Geschäftsbereiche.“

**Ein Haus im Haus** Bei WACKER ist es mittlerweile ohne Probleme möglich, Bereichsgrenzen zu überschreiten. Mehr als neun Millionen Euro hat WACKER in den letzten ein- einhalb Jahren in neue Prozesse und Anlagen investiert, die die Grundlage für den wirtschaftlichen Durchbruch der organofunktionellen  $\alpha$ -Silane bilden. Das Filetstück ist eine völlig neu konzipierte Thermolyse: Nach der Fotochlorierung und weiteren Zwischenschritten muss aus einem Carbaminsäuremethylester noch Methanol abgespalten werden, um zum Schlüsselprodukt XL42, genauer zum Isocyanatomethylidimethoxymethylsilan, zu gelangen. Dieses hochgiftige Isocyanat entsteht in der neuen Technikumsanlage im Forschungsgebäude LP 2415 – mit einer Produktionskapazität, die die erwartete Nachfrage der nächsten Jahre decken soll. Mit dieser Thermolyse betreten die Ingenieure bei WACKER Neuland – für die



#### GLOSSAR

**Allylchlorid** ... chemisch auch 3-Chlorpropen, ist eine farblose, giftige, stechend riechende Flüssigkeit, die in verschiedenen Synthesen als Baustein eingesetzt wird, so zur Herstellung von Kosmetika und Pharmazeutika, von Farbstoffen oder Grundstoffen für die Kunststoffindustrie.

**Methacryloxy-Gruppe** ... ist ein chemischer Rest, der eine reaktive Doppelbindung enthält. Über diese Doppelbindung kann das Silan an bestimmte Polymere angebunden werden.

**Methoxy-Gruppe** ... ist der einfachste Alkoholat-Rest  $\text{CH}_3\text{O}$ - abgeleitet vom Methanol.

**Ethoxy-Gruppe** ... ist entsprechend vom Ethanol abgeleitet.

**Methylchlorsilane** ... sind farblose, stechend riechende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeiten, mit denen sich viele anorganische Oberflächen (Glas, Keramiken, Pigmente) wasserabweisend ausrüsten lassen. Ihr Haupteinsatzgebiet ist jedoch die Herstellung von Siliconen.

**Chlormethylchlorsilan** ... enthält ein reaktives Chloratom, welches durch eine Methylengruppe ( $-\text{CH}_2$ -Gruppe) an das Silicium gebunden ist. Damit ist die Verbindung die wesentliche Vorstufe zur Herstellung der „Alphamännchen“.

#### KONTAKT

Mehr Informationen zum Thema erhalten Sie von **Dr. Thomas Frey**  
Tel. +49 8677 83-4845  
thomas.frey@wacker.com

## GLOSSAR

**Thermolyse** ... ist die Spaltung einer chemischen Bindung durch Hitze.

**Carbaminsäuremethylester** ... heißen chemisch exakt Carbaminsäuremethylester oder Carbamate. Hier ist der Ester ein Zwischenprodukt auf dem Weg zum XL42.

**Isocyanatomethyl-dimethoxymethylsilan** ... ist der neuartige, bei WACKER industriell hergestellte Silan-Baustein – hochreaktive Grundlage für feste und doch elastische Verbindungen.

**Carbamate** ... siehe Carbaminsäuremethylester

**Toluol** ... ist ein gängiges Lösungsmittel in chemischen Labors und Industrieanlagen, es dient beispielsweise auch als Lösungsmittel in Druckfarben.

**Methanol** ... auch Methylalkohol dient gleichfalls als Lösungsmittel. Nicht zu verwechseln mit Ethanol, dem trinkbaren Alkohol (Ethanol oder Ethylalkohol).

**difunktional beziehungsweise trifunktional** ... ist eine Verbindung dann, wenn sie zwei beziehungsweise drei hydrolysierbare Alkoholatgruppen enthält.

**Präpolymere** ... sind hochmolekulare Vorstufen für Klebstoffe.

## SILANE

Als Silane bezeichnet man die Gruppe verzweigter und unverzweigter Verbindungen zwischen Silicium und Wasserstoff. Silicium bildet wie Kohlenstoff eine große Anzahl von Wasserstoffverbindungen  $Si_nH_{2n+2}$  analog den Kohlenwasserstoffen. Die Verbindungsklasse bezeichnet man als Silane:

Das einfachste Silan entspricht dem Methan und besteht nur aus einem Siliciumatom mit vier Wasserstoffatomen:  $SiH_4$ . Ersetzt man ein Wasserstoffatom durch eine Methyl-Gruppe ( $CH_3$ ), so erhält man das Methylsilan  $CH_3-SiH_3$ . Lässt man Chlor oder Chlorwasserstoff auf die Silane einwirken, werden einige der Wasserstoffatome durch Chloratome ersetzt. Diese erhaltenen Verbindungen bezeichnet man als Methylchlorosilane.

Zu den meistverwendeten Silanen in der chemischen Industrie zählen die Alkoxysilane. Hier sind eine oder mehrere Wasserstoffatome durch einen so genannten Alkoholatbaustein ersetzt: einen organischen Rest („R“), der über ein Sauerstoffatom als Brücke angebunden ist.

Organofunktionelle Silane sind Siliciumverbindungen, bei denen (mindestens) einer der vier Bindungspartner eine substituierte organische Gruppe („X“) ist – eine Kohlenwasserstoffkette mit einer reaktiven Endgruppe. Mit dieser Endgruppe können organofunktionelle Silane an weitere organische Komponenten binden und so beispielsweise organische Polymere vernetzen.

Anlage gibt es kein Vorbild, der Prozess wurde erstmals großtechnisch umgesetzt und enthält zahlreiche verfahrenstechnisch einzigartige Lösungen. Umso mehr freut sich Dr. Frey über die rasche und problemlose Inbetriebnahme: „Dank der hervorragenden und reibungslosen Abwicklung durch unsere Ingenieurtechnik wurde die Anlage in nur 15 Monaten errichtet. Im November begannen wir mit dem Probetrieb, seit Ende Januar erhalten wir schon ein spezifikationsgerechtes Produkt.“ Ein

elektrisch beheizter Dünnschichtverdampfer bringt das Ausgangsprodukt auf etwa 300 Grad Celsius, in der Gasphase im darüber liegenden Rohrreaktor spaltet Methanol ab, eine Reihe von Kolonnen trennt die verschiedenen Komponenten. Stickstoff als Trägergas verdünnt die Mischung und verhindert, dass die gerade getrennten Komponenten wieder miteinander reagieren. Bei 500 Grad würde die Spaltung noch schneller ablaufen, allerdings gibt es da viele störende Nebenprodukte. „Wir haben jetzt den Prozess auf vergleichsweise niedrige Temperatur optimiert. Das bringt zwar im ersten Durchlauf nur 70 Prozent Ausbeute, aber viele mögliche Nebenprodukte entstehen gar nicht, so dass wir das noch nicht vollständig abreagierte Caramat vor den Reaktor zurückführen können.“

Das Isocyanat allerdings ist hochgiftig und sensibilisierend, deshalb sind besondere Sicherheitsvorkehrungen notwendig. Ein Haus im Haus beherbergt die 15 Meter hohe Thermolyseanlage, mit abgesicherten Türen und Schleusen. Kein Mensch darf sich während des Betriebes im Inneren aufhalten. Trotzdem wurden alle erdenklichen Störfälle auch gemeinsam mit der Feuerwehr während des Probetriebs durchgespielt – bis hin zur Bergung von Verunglückten mit vollem Atemschutz. Die Mitarbeiter trainierten mit einer vergleichsweise ungefährlichen Mischung aus Toluol und Methanol jeden Handgriff und überprüften die Dichtigkeit der speziellen Nut-Feder-Verbindungen, die auch nur dort eingebaut sind, wo nicht geschweißt werden konnte. Deshalb ist die Thermolyse technisch völlig dicht.

„Wir haben es geschafft, ein Produkt in den Griff zu bekommen, das bisher nicht zu handhaben war.“ Dr. Frey ist zuversichtlich, dass sich die Investitionen auszahlen werden. Von den Gesamtkosten entfielen allein 1,2 Millionen Euro auf die Sicherheitstechnik. Wie handhabt man solch ein Produkt? Um es zu transportieren, zu lagern und weiterzuverarbeiten, füllen die Mitarbeiter das Isocyanat in 66 Liter fassende Fässer – alles läuft über tropffreie Kupplungen in hermetisch

dichten Handschuhkästen ab, in so genannten Glove-Boxes. Nur ausgewählte Kunden, die über entsprechend sichere Einrichtungen verfügen, erhalten das Isocyanat. Nicht zu unterschätzen ist ein wichtiger Zusatznutzen der Anlage, die auch noch ein weiteres, ähnliches Produkt liefert: „Neben dem Alphamännchen GENIOSIL® XL42 haben wir uns so als zuverlässiger Anbieter für das trifunktionelle Propyl-NCO-Silan GENIOSIL® GF40 etabliert, das bisher als absolute Spezialität gehandelt wurde.“

### Polyurethanchemie ohne gefährliches Isocyanat

Gefahrlos zu handhaben ist dagegen das Präpolymer GENIOSIL® STP-E, das bei der anschließenden Umsetzung der Isocyanatosilane XL42 oder GF40 mit einem Polyether wie Polypropylenglykol entsteht. Die Polymeranlage ist seit Februar in Betrieb. Diese Präpolymere ermöglichen praktisch eine Polyurethanchemie ohne Isocyanat – im Gegensatz zu klassischen Polyurethanen härten sie über die Alkoxy-Gruppen aus. Die eigentliche Isocyanat-Reaktion hat das Präpolymer schon hinter sich. „Wir verfolgen somit einen zweigleisigen Ansatz“, unterstreicht Dr. Frey. „Wir vermarkten sowohl die Silane wie auch die damit hergestellten Präpolymere – je nachdem, was der Kunde gerade braucht. Wir bieten zurzeit vier unterschiedliche Präpolymere an, nämlich die Kombinationen der beiden Isocyanatosilane mit je zwei unterschiedlichen Polyethern. Damit können wir die charakteristischen Eigenschaften wie Mechanik, Elastizität und Rückstellvermögen in einem weiten Bereich einstellen und gewissermaßen maßschneidern.“ Gerade auf dem Gebiet der elastischen Kleb- und Dichtstoffe, aber auch in Beschichtungen eröffnen sich für difunktionelle Vernetzersilane wie GENIOSIL® XL42 große Chancen. Über die Variation der Alkoxy-Gruppen im Silan erlauben sie es, die Vernetzungsdichte gezielt einzustellen. Denn im Gegensatz zu den klassischen organofunktionellen Silanen, die eine Propylkette enthalten, reagieren die



**α-Silane sind unter anderem in Kleb- und Dichtstoffen, Lacken und Beschichtungen enthalten. Die ersten Produktmuster, die mit den neuartigen Silanen hergestellt wurden, erfüllen alle Erwartungen.**

kürzeren „Alphamännchen“ auch dann schon schnell genug, wenn nur zwei Methoxy-Gruppen am Silicium hängen. Zwei Verzweigungen anstelle von dreien bedeutet ein weniger dichtes Netzwerk, das damit deutlich elastischer ist – und beim Aushärten ein Drittel weniger flüchtige Alkohole freisetzt.

Bei den Herstellern von Kleb- und Dichtstoffen, von Lacken und Beschichtungen wurden GENIOSIL® GF40 und XL42 gut aufgenommen. Einer der Marktführer bei Klebstoffen entwickelt beispielsweise einen neuen Klebstoff auf der Basis von GENIOSIL® XL42. Die ersten Produktmuster zeigen die erwarteten Eigenschaften – im Gegensatz zu klassischen spröden Sekundenklebern erhält man damit elastische Verbindungen, denen auch Vibrationen nichts ausmachen. Für Klebstoffe ist dies ein weiterer wichtiger Schritt auf dem Weg, Schrauben und Nieten zu ersetzen – im Automobil- und Flugzeugbau, aber auch Hand- und Heimwerker werden in Zukunft immer häufiger statt in die Schraubenkiste einfach zur Tube greifen. ←

## LINKS

### Technische Beiträge zur „European Coatings Show 2005“:

„Alpha-Silanes from WACKER Improve Scratch Resistance of Coatings and Bonding Properties of Adhesives“ und „The Use of Silanes in Sealants – Part I“ (auf Englisch)

www.specialchem4adhesives.com