

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Oktober 2007 (25.10.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/118774 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 15/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/052968

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. März 2007 (28.03.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 017 594.8 13. April 2006 (13.04.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFMANN, Marco [DE/DE]; Sollerbauerweg 11, 81241 München (DE). EBERLE, Hans-Jürgen [DE/DE]; Alfred-Kubin-Weg 44, 81477 München (DE). WEIS, Johann [DE/DE]; Wallbergstrasse 14A, 82054 Sauerlach (DE).

(74) Anwälte: FRÄNKEL, Robert usw.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL RU COMPLEXES, PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: NEUARTIGE RU-KOMPLEXE, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to ruthenium compounds selected among the group containing ruthenium complexes which are provided with at least one η^6 -bound arene ligand and a silyl ligand in the ligand sphere thereof, ruthenium complexes that are provided with at least one η^6 -bound arene ligand, to which a silyl radical or siloxy radical is bound directly or via a spacer, in the ligand sphere thereof, and ruthenium complexes which are provided with at least one η^6 -bound arene ligand and at least one additional ligand, to which a silyl radical or siloxy radical is bound directly or via a spacer, in the ligand sphere thereof. Also disclosed are the production of said ruthenium compounds and the use thereof as catalysts in hydrosilylation.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Ruthenium-Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden und einen Silyl-Liganden aufweisen; Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden aufweisen, an den direkt oder über einen Spacer ein Silyl-oder Siloxy-Rest gebunden ist und Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden aufweisen und mindestens einen weiteren Liganden, an den direkt oder über einen Spacer ein Silyl-oder Siloxy-Rest gebunden ist, deren Herstellung und Verwendung als Katalysatoren in der Hydrosilylierung.

WO 2007/118774 A2

Neuartige Ru-Komplexe, deren Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Ru-Komplex-
Verbindungen mit silicophilen Liganden und deren Verwendung als
5 Katalysatoren in der Übergangsmetall-katalysierten
Hydrosilylierung.

Die Addition von Si-H-funktionellen Verbindungen an
Verbindungen mit aliphatischen ungesättigten Bindungen,
10 insbesondere C=C-Doppelbindungen (Hydrosilylierung) ist bereits
lange bekannt.

Über die Hydrosilylierung können Si-haltige organische
Verbindungen, Organosilane und Organopolysiloxane hergestellt
15 werden. Sie wird insbesondere in der additionsvernetzenden
Aushärtung von Organopolysiloxanen in der Silikonindustrie
verwendet, beispielsweise zur Herstellung von Elastomeren,
Abformmassen in der Dentalindustrie oder von anti-adhäsiven
Beschichtungen in der Papier- und Folienindustrie.

20 Als Katalysatoren für die Hydrosilylierungsreaktion werden am
häufigsten Platin und seine Verbindungen verwendet, wobei das
Platin entweder in metallischer Form, als auf einem
anorganischen Träger fixiertes Metall, als Platinsalz oder in
25 Form eines gegebenenfalls löslichen Platinkomplexes eingesetzt
wird.

Bis heute wird für den Großteil der industriell durchgeführten
Hydrosilylierungsreaktionen der aus US3715334 und US3775452
30 bekannte sog. „Karstedt-Katalysator“ verwendet, der überwiegend
aus einem dimeren Platin-Tetramethyl-divinyl-siloxan-Komplex
besteht, beschreibbar durch die Formel $[Pt_2(TMDVS)_3]$ (TMDVS =
Tetramethyl-divinyl-disiloxan). Der Karstedt-Katalysator wird
ausgehend von Hexachloroplatinsäure H_2PtCl_6 hergestellt, die als

alkoholische Lösung ebenfalls häufig als Hydrosilylierungskatalysator eingesetzt wird.

Da Platin eines der teuersten Edelmetalle darstellt, gab es häufig schon Bestrebungen, andere Metalle und deren Verbindungen als Katalysatoren in der Hydrosilylierung einzusetzen. So ist aus dem Stand der Technik bereits die Verwendung der anderen Platingruppenmetalle Pd, Rh, Ir, Ru in der Hydrosilylierung bekannt. Diese wurden als Alternativen zu Pt bisher jedoch vor allem als Katalysatoren zur Verwendung bei speziellen Substraten beschrieben.

So werden beispielsweise in US 2004/0092759 A1 sowie in US 5559264 Ru-Katalysatoren, wie z. B. RuCl_3 , RuBr_3 , $\text{Ru}(\text{acac})_3$, Ru/C , $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$, $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_n$ (COD = 1,5-Cyclooctadien), $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ und $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}_2$ für die Hydrosilylierung von $\text{HSi}(\text{R})_x(\text{OR})_{3-x}$ ($x = 0-2$) mit einem olefinischen Halogenid, wie Allylchlorid beschrieben.

In EP 0403706 A2 ist die Verwendung von Ru-Komplexen mit mindestens einem tertiären Phosphin-Liganden, wie beispielsweise $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4\text{H}_2$ und $\text{Ru}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_3$ als Katalysatoren zur Hydrosilylierung von Allylaminen mit SiH-funktionellen Silanen beschrieben.

US 5248802 beschreibt die Hydrosilylierung von Trichlorsilan mit olefinischen Nitrilen, wie z. B. Acrylnitril in Gegenwart von Ru-Halogen- oder Ru-Phosphin-Verbindungen, wie RuCl_3 , RuBr_3 , RuI_3 , $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Ru}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$.

In DE 2810032 A1 ist schließlich die Hydrosilylierung von Dichlorsilan mit Olefinen in Gegenwart von Ru-Komplexen, wie beispielsweise $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3$,

$\text{RuH}_3(\text{PPh}_3)_3[\text{Si}(\text{OMe})_3]$, $\text{RuH}_3(\text{PPh}_3)_3[\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Ph}]$ und $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ beschrieben.

Aber auch die Verwendung anderer Verbindungen mit
5 Übergangsmetallen, wie Ni, Co oder Fe als Katalysatoren für Hydrosilylierungen ist bereits beschrieben.

In der Regel sind diese Katalysatoren aber den gängigen Pt-Katalysatoren bezüglich der Reaktivität und Selektivität
10 deutlich unterlegen, insbesondere für die Vernetzung von Polysiloxanen über eine Hydrosilylierungsreaktion reicht die Geschwindigkeit und Selektivität der bisher für die Hydrosilylierung beschriebenen Nicht-Pt-Katalysatoren in der Regel nicht aus. Auch aus ökonomischer Sicht sind diese Systeme
15 meist nicht zwangsläufig vorteilhaft, da höhere Katalysatorkonzentrationen bei den Nicht-Platin Katalysatoren angewendet werden müssen, bzw. im Falle von Rhodium mit noch höheren Kosten als bei Platin zu rechnen ist.

20 Es bestand somit die Aufgabe, einen alternativen Hydrosilylierungskatalysator bereit zu stellen. Insbesondere bestand die Aufgabe, einen Katalysator bereit zu stellen, der sowohl aus ökonomischer Sicht als auch bezüglich der Reaktivität und Selektivität den bisher im Stand der Technik
25 beschriebenen Nicht-Platin-Hydrosilylierungskatalysatoren überlegen ist und somit eine Alternative zu den aus dem Stand der Technik bekannten Pt-Katalysatoren darstellt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch
30 eine bestimmte Klasse von Ru-Komplexverbindungen gelöst werden kann, die in ihrer Ligandensphäre einen oder mehrere silicophile Liganden sowie einen η^6 -gebundenen Arenligand aufweisen. Der η^6 -gebundene Arenligand kann dabei auch selbst den silicophilen Liganden bilden.

Unter silicophilen Liganden sind im nachfolgenden

(a) direkt an das Rutheniumzentrum gebundene bzw. koordinierte Silyl-Liganden; oder

5

(b) andere an das Rutheniumzentrum gebundene bzw. koordinierte Liganden, die wiederum Silyl- und/oder Siloxy-Substituenten tragen

10 zu verstehen.

Die in der Gruppe (b) silicophiler Liganden vorhandenen Silyl- bzw. Siloxy-Substituenten an dem an das Ruthenium koordinierten Liganden können sich dabei in α -Stellung zur

15 Koordinationsstelle des Liganden befinden oder über einen Spacer an diesen gebunden sein. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Kohlenstoff-p-gebundene (olefinische, ungesättigte) Liganden. Unter der Gruppe (b) der silicophilen Liganden sind insbesondere mit Silyl- bzw. Siloxy-Substituenten substituierte η^6 -gebundenen Arenliganden hervorzuheben, wobei die Silyl- bzw. Siloxy-Substituenten unmittelbar oder über einen zusätzlichen Spacer an das Aren gebunden sein können. Solche Substituenten stellen gleichzeitig den erfindungsgemäßen η^6 -gebundenen Arenliganden und den silicophilen Liganden vereint in einem
20 Liganden in der Ligandensphäre des Rutheniums dar.

Gleichwohl kann im Falle des Vorhandenseins von silicophilen Liganden der Gruppe (a) der erfindungsgemäß vorhandene η^6 -gebundene Arenligand optional auch zugleich ein Ligand der
30 Gruppe (b) sein.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Hydrosilylierung (Hydrosilylierungsverfahren) in Gegenwart eines Ruthenium-Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass der Ruthenium-
35 Katalysator ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend

Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden und einen Silyl- Liganden aufweisen; Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden aufweisen, an den
5 direkt oder über einen Spacer ein Silyl- oder Siloxy-Rest gebunden ist und Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden aufweisen und mindestens einen weiteren Liganden, an den direkt oder über einen Spacer ein Silyl- oder Siloxy-Rest gebunden
10 ist.

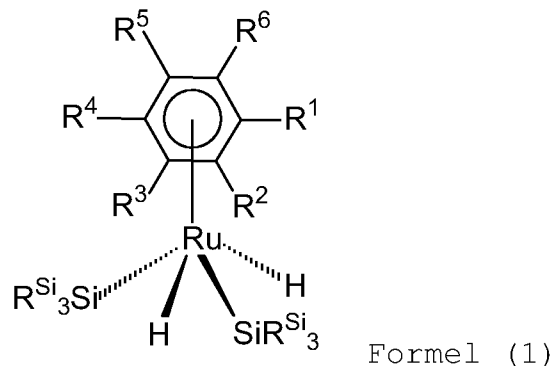
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Ruthenium-Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens
15 einen η^6 -gebundenen Arenliganden und einen Silyl-Liganden aufweisen; Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden aufweisen, an den direkt oder über einen Spacer ein Silyl- oder Siloxy-Rest gebunden ist und Ruthenium-Komplexe, die in ihrer
20 Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden aufweisen und mindestens einen weiteren Liganden, an den direkt oder über einen Spacer ein Silyl- oder Siloxy-Rest gebunden ist, als Hydrosilylierungskatalysatoren.

25 Das Rutheniumzentrum kann in diesen Komplexen prinzipiell in allen für Ruthenium-Organometall-Komplexen gängigen Oxidationsstufen vorliegen, insbesondere in den Oxidationsstufen 0, +II, +III, +IV. Bevorzugt sind Komplexe mit den Oxidationsstufen 0, +II und +IV des Rutheniums.

30 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Katalysatoren in der Hydrosilylierung zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass es sich um sehr aktive, selektive sowie universell einsetzbare Katalysatoren handelt,
35 die dennoch frei von Platin sind.

Die silicophilen Liganden des Katalysators machen die Verbindung siliconähnlich, führen also dazu, dass der Katalysator in der Regel vollständig in zu hydrosilylierende Silane, Siloxane oder Polysiloxane einmischbar ist und somit vollständig homogene Reaktionsgemische resultieren. Dies führt zu einer hohen Aktivität der Verbindungen. Verbunden mit dieser hohen Aktivität ist in der Regel weiterhin auch eine hohe Hydrosilylierungselektivität im Sinne vergleichsweise weniger Nebenreaktionen, wie Hydrierung oder dehydrogenierende Silylierung bei gleichzeitig moderaten notwendigen Katalysatorkonzentrationen.

Eine mögliche Ausführungsform von Ru-Komplexen für die erfindungsgemäße Verwendung mit direkt an das Rutheniumzentrum gebundene bzw. koordinierte Silyl-Liganden sind Verbindungen der allgemeinen Formel (1)



20 wobei

die beiden Reste SiR^{Si}_3 gleich oder verschieden sein können und R^{Si}_3 insgesamt für einen Rest ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Trialkyl, Triaryl, Dialkylhalogen, Diarylhalogen, Alkyl(aryl)halogen, Alkyldihalogen, Aryldihalogen, Trihalogen, Dialkyl(alkoxy), Diaryl(alkoxy), Alkyl(aryl)alkoxy, Alkyl(dialkoxo), Aryl(dialkoxo), Trialkoxy, $\text{Me}(\text{OSiMe}_3)_2$, $\text{Ph}(\text{OSiMe}_3)_2$, $(\text{OSiMe}_3)_3$, $(\text{Dialkylsiloxo})_n\text{-SiMe}_3$, $(\text{Diarylsiloxo})_n\text{-}$

SiMe₃ und [Alkyl(aryl)siloxy]_n-SiMe₃, wobei n jeweils für eine Zahl von 1 bis 500 steht; und

5 die Reste R¹ bis R⁶ unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend Wasserstoff (H), Alkyl, Aryl und Alkoxy, SiR^{Si}₃ und OSiR^{Si}₃ mit der Maßgabe, dass die Alkyl-, Aryl- und Alkoxy-Reste optional wiederum mit SiR^{Si}₃ und OSiR^{Si}₃-Resten substituiert sein können und dabei R^{Si}₃ die oben genannte Bedeutung haben soll; und

10

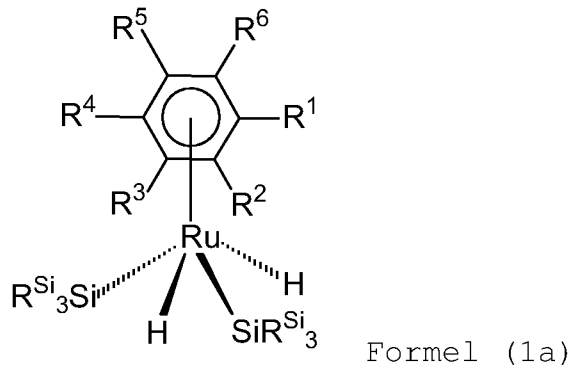
zwei benachbarte Reste R¹ bis R⁶ optional einen weiteren Ring bilden können, beispielsweise einen Naphthyl-Rest.

15 Wenn R¹ bis R⁶ in den Verbindungen der allgemeinen Formel (1) für mit SiR^{Si}₃ und OSiR^{Si}₃-Resten substituierte Reste stehen, so werden diese vorzugsweise aus der Gruppe enthaltend -(CH₂)_m-SiR^{Si}₃, -O-SiR^{Si}₃, -O(CH₂)_n-SiR^{Si}₃, -(CH₂)_m-OSiR^{Si}₃ und -O(CH₂)_m-OSiR^{Si}₃ ausgewählt, wobei m für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und R^{Si}₃ die oben genannte Bedeutung haben soll.

20

Verbindungen der allgemeinen Formel (1), in denen R^{Si}₃ insgesamt für einen Trialkyl-Rest steht, sind bereits aus dem Stand der Technik als (η⁶-Aren)Ru(H)₂(SiR₃)₂ mit η⁶-Aren = C₆H₆, C₆Me₆, *p*-Me-C₆H₄-*i*Pr und R₃ = Me₃ bzw. mit η⁶-Aren = C₆H₆ und R₃ = Et₃ aus
25 *Berry et al.*, *Organometallics* **1994**, *13*, 2551 - 2553 bekannt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel (1a)



5

wobei hier

die beiden Reste SiR^{Si_3} gleich oder verschieden sein können und
 10 R^{Si_3} insgesamt für einen Rest ausgewählt aus der Gruppe
 enthaltend Triaryl, Dialkylhalogen, Diarylhalogen,
 Alkyl(aryl)halogen, Alkyldihalogen, Aryldihalogen, Trihalogen,
 Dialkyl(alkoxy), Diaryl(alkoxy), Alkyl(aryl)alkoxy,
 Alkyl(dialkoxy), Aryl(dialkoxy), Trialkoxy, $\text{Me}(\text{OSiMe}_3)_2$,
 15 $\text{Ph}(\text{OSiMe}_3)_2$, $(\text{OSiMe}_3)_3$, $(\text{Dialkylsiloxo})_n\text{-SiMe}_3$, $(\text{Diarylsiloxo})_n\text{-SiMe}_3$ und $[\text{Alkyl(aryl)siloxo}]_n\text{-SiMe}_3$, wobei n jeweils für eine
 Zahl von 1 bis 500 steht; und

die Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus
 20 der Gruppe enthaltend Wasserstoff (H), Alkyl, Aryl und Alkoxy,
 SiR^{Si_3} und $\text{OSiR}^{\text{Si}_3}$ mit der Maßgabe, dass die Alkyl-, Aryl- und
 Alkoxy-Reste optional wiederum mit SiR^{Si_3} und $\text{OSiR}^{\text{Si}_3}$ -Resten
 substituiert sein können und dabei R^{Si_3} hier aus der oben
 genannten Gruppe und zusätzlich Trialkyl ausgewählt wird; und

25

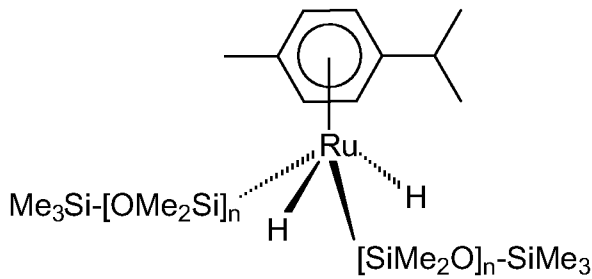
zwei benachbarte Reste R^1 bis R^6 optional einen weiteren Ring
 bilden können, beispielsweise einen Naphthyl-Rest.

Wenn R^1 bis R^6 in den Verbindungen der allgemeinen Formel (1a) für mit SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ -Resten substituierte Reste stehen, so werden diese vorzugsweise aus der Gruppe enthaltend $-(\text{CH}_2)_m\text{-SiR}^{\text{Si}}_3$, $-\text{O-SiR}^{\text{Si}}_3$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{-SiR}^{\text{Si}}_3$, $-(\text{CH}_2)_m\text{-OSiR}^{\text{Si}}_3$ und $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{-OSiR}^{\text{Si}}_3$ ausgewählt, wobei m für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und R^{Si}_3 dabei die für die allgemein Formel (1a) angegebene Bedeutung haben soll.

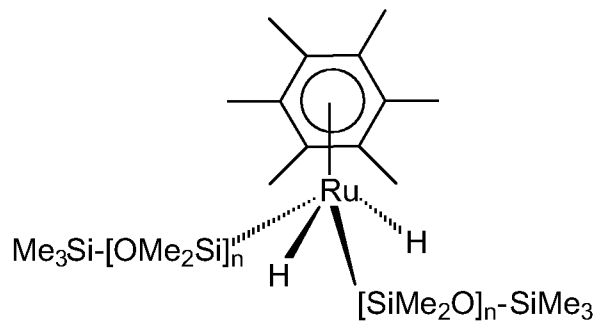
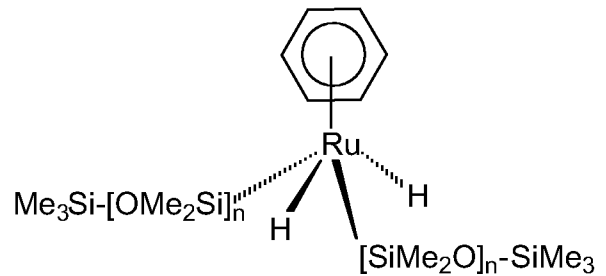
Bevorzugte Reste für SiR^{Si}_3 werden dabei ausgewählt aus der Gruppe enthaltend $\text{Me}(\text{OSiMe}_3)_2$, $(\text{Dialkylsiloxy})_n\text{-SiMe}_3$, $(\text{Diarylsiloxy})_n\text{-SiMe}_3$ und $[\text{Alkyl(aryl)siloxy}]_n\text{-SiMe}_3$, wobei n jeweils für eine Zahl von 1 bis 500 steht. Bevorzugt werden die Reste R^1 bis R^6 ausgewählt aus Wasserstoff (H) und Alkyl.

Konkrete, besonders bevorzugte Ausführungsformen für die erfindungsgemäße Verwendung bzw. für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind folgende Verbindungen der Formeln (1b), (1c) und (1d).

Formel (1b)



Formel (1c)

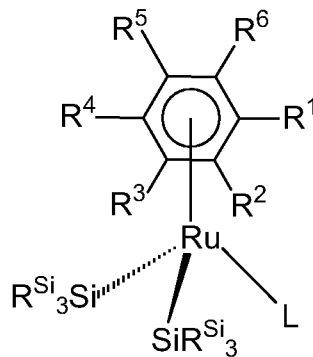


Formel (1d)

20

wobei n jeweils für eine Zahl von 1 bis 500 steht.

Eine alternative mögliche Ausführungsform von Ru-Komplexen für die erfindungsgemäße Verwendung mit direkt an das
 5 Rutheniumzentrum gebundene bzw. koordinierte Silyl-Liganden sind Verbindungen der allgemeinen Formel (2)



Formel (2)

10

wobei hier

die beiden Reste SiR^{Si}₃ gleich oder verschieden sein können und R^{Si}₃ insgesamt für einen Rest ausgewählt aus der Gruppe
 15 enthaltend Trialkyl, Triaryl, Dialkylhalogen, Diarylhalogen, Alkyl(aryl)halogen, Alkyldihalogen, Aryldihalogen, Trihalogen, Dialkyl(alkoxy), Diaryl(alkoxy), Alkyl(aryl)alkoxy, Alkyl(dialkoxy), Aryl(dialkoxy), Trialkoxy, Me(OSiMe₃)₂, Ph(OSiMe₃)₂, (OSiMe₃)₃, (Dialkylsiloxo)_n-SiMe₃, (Diarylsiloxo)_n-
 20 SiMe₃ und [Alkyl(aryl)siloxo]_n-SiMe₃, wobei n jeweils für eine Zahl von 1 bis 500 steht; und

die Reste R¹ bis R⁶ unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend Wasserstoff (H), Alkyl, Aryl und Alkoxy,
 25 SiR^{Si}₃ und OSiR^{Si}₃ mit der Maßgabe, dass die Alkyl-, Aryl- und Alkoxy-Reste optional wiederum mit SiR^{Si}₃ und OSiR^{Si}₃-Resten substituiert sein können und dabei R^{Si}₃ die oben genannte Bedeutung haben soll; und

zwei benachbarte Reste R^1 bis R^6 optional einen weiteren Ring bilden können, beispielsweise einen Naphthyl-Rest; und

L für einen neutralen 2-Elektronen-Donator-Liganden steht.

5

Bevorzugte Ausführungsformen für den neutralen 2-Elektronen-Donator-Liganden L sind dabei CO und Phosphane, insbesondere Trialkyl- oder Triaryl-Phosphane.

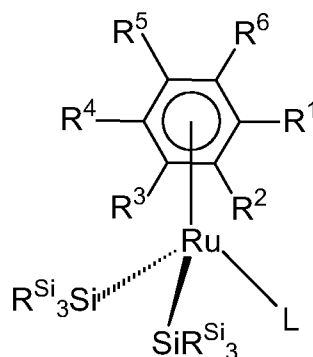
- 10 Wenn R^1 bis R^6 in den Verbindungen der allgemeinen Formel (2) für mit SiR^{Si_3} und $\text{OSiR}^{\text{Si}_3}$ -Resten substituierte Reste stehen, so werden diese vorzugsweise aus der Gruppe enthaltend $-(\text{CH}_2)_m\text{-SiR}^{\text{Si}_3}$, $-\text{O-SiR}^{\text{Si}_3}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{-SiR}^{\text{Si}_3}$, $-(\text{CH}_2)_m\text{-OSiR}^{\text{Si}_3}$ und $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{-OSiR}^{\text{Si}_3}$ ausgewählt, wobei m für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und
- 15 R^{Si_3} die oben genannte Bedeutung haben soll.

Verbindungen der allgemeinen Formel (2), in denen R^{Si_3} insgesamt für einen Trihalogen-Rest steht und $\text{L} = \text{CO}$ ist, sind bereits aus dem Stand der Technik als $(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{CO})(\text{SiCl}_3)_2$ mit $\eta^6\text{-}$

- 20 $\text{Aren} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_4$, C_6Me_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{tBu}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-tBu}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ aus *Pomeroy et al.*, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 177, C27-C28; *Chemical Communications* **1980**, 661 - 663 bekannt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel (2a)

25



Formel (2a)

wobei hier

die beiden Reste SiR^{Si}_3 gleich oder verschieden sein können und R^{Si}_3 insgesamt für einen Rest ausgewählt aus der Gruppe
5 enthaltend Trialkyl, Triaryl, Dialkylhalogen, Diarylhalogen, Alkyl(aryl)halogen, Alkyldihalogen, Aryldihalogen, Dialkyl(alkoxy), Diaryl(alkoxy), Alkyl(aryl)alkoxy, Alkyl(dialkoxy), Aryl(dialkoxy), Trialkoxy, $\text{Me}(\text{OSiMe}_3)_2$, $\text{Ph}(\text{OSiMe}_3)_2$, $(\text{OSiMe}_3)_3$, $(\text{Dialkylsiloxyl})_n\text{-SiMe}_3$, $(\text{Diarylsiloxyl})_n\text{-SiMe}_3$ und $[\text{Alkyl(aryl)siloxyl}]_n\text{-SiMe}_3$, wobei n jeweils für eine
10 Zahl von 1 bis 500 steht; und

die Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend Wasserstoff (H), Alkyl, Aryl und Alkoxy,
15 SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ mit der Maßgabe, dass die Alkyl-, Aryl- und Alkoxy-Reste optional wiederum mit SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ -Resten substituiert sein können und dabei R^{Si}_3 hier aus der oben genannten Gruppe und zusätzlich Trihalogen ausgewählt wird; und
20 zwei benachbarte Reste R^1 bis R^6 optional einen weiteren Ring bilden können, beispielsweise einen Naphthyl-Rest; und

L für einen neutralen 2-Elektronen-Donator-Liganden steht.

25 Bevorzugte Ausführungsformen für einen 2-Elektronen-Donator-Liganden L sind dabei CO und Phosphane, insbesondere Trialkyl- oder Triaryl-Phosphane.

Wenn R^1 bis R^6 in den Verbindungen der allgemeinen Formel (2a)
30 für mit SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ -Resten substituierte Reste stehen, so werden diese vorzugsweise aus der Gruppe enthaltend $-(\text{CH}_2)_m\text{-SiR}^{\text{Si}}_3$, $-\text{O-SiR}^{\text{Si}}_3$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{-SiR}^{\text{Si}}_3$, $-(\text{CH}_2)_m\text{-OSiR}^{\text{Si}}_3$ und $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{-OSiR}^{\text{Si}}_3$ ausgewählt, wobei m für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und R^{Si}_3 die für die Verbindungen der allgemeinen Formel (2a)
35 angegebene Bedeutung haben soll.

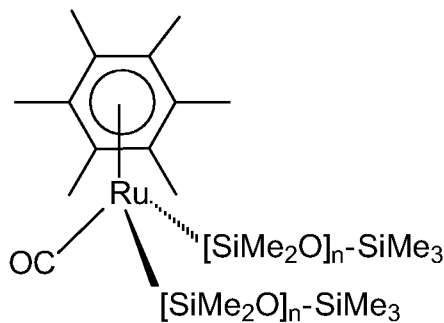
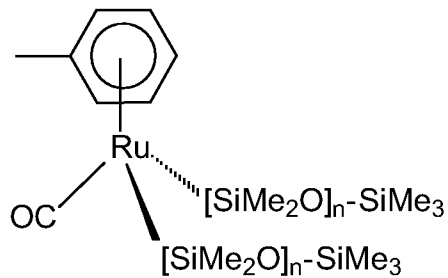
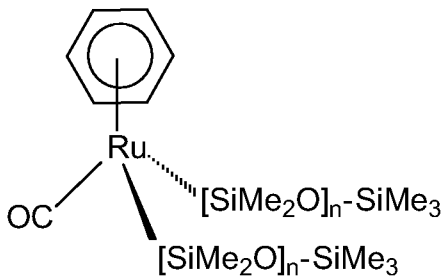
Bevorzugte Reste für SiR^{Si}_3 werden dabei ausgewählt aus der Gruppe enthaltend $\text{Me}(\text{OSiMe}_3)_2$, $(\text{Dialkylsiloxyl})_n\text{-SiMe}_3$, $(\text{Diarylsiloxyl})_n\text{-SiMe}_3$ und $[\text{Alkyl(aryl)siloxyl}]_n\text{-SiMe}_3$, wobei n jeweils für eine Zahl von 1 bis 500 steht. Bevorzugt werden die
 5 Reste R^1 bis R^6 ausgewählt aus Wasserstoff (H) und Alkyl.
 Bevorzugt wird L ausgewählt aus der Gruppe enthaltend CO, PPh_3 und PMe_3 .

Konkrete, besonders bevorzugte Ausführungsformen für die
 10 erfindungsgemäße Verwendung bzw. für die erfindungsgemäßen
 Verbindungen sind folgende Verbindungen der Formeln (2b), (2c)
 und (2d).

Formel (2b)

Formel (2c)

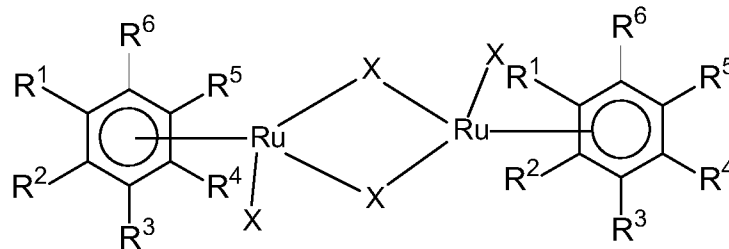
15



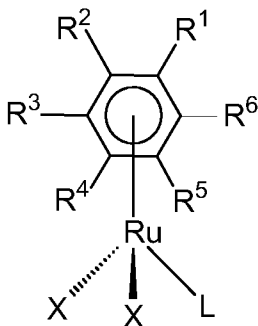
Formel (2d)

20 wobei n jeweils für eine Zahl von 1 bis 500 steht.

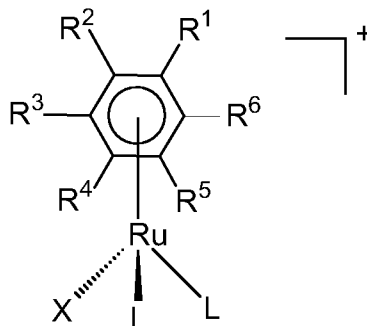
Im Falle, dass keine direkt an das Rutheniumzentrum gebundene bzw. koordinierte Silyl-Liganden vorliegen, können die erfindungsgemäßen Silyl- und/oder Siloxy-Substituenten prinzipiell an allen dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Liganden für Ruthenium als Substituenten gebunden sein. Besonders bevorzugt ist das Vorliegen der Silyl- und/oder Siloxy-Substituenten unmittelbar an den erfindungsgemäßen η^6 -gebundenen Arenliganden. Mögliche Ausführungsformen für solche Ru-Komplexe sind Verbindungen der allgemeinen Formeln (3a), (3b), (3c) und (3d)



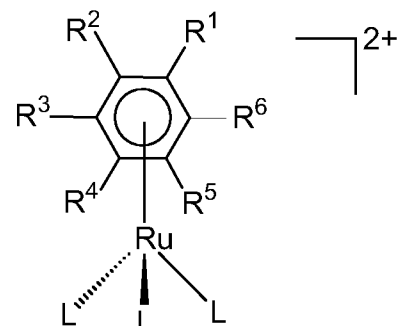
Formel (3a)



Formel (3b)



Formel (3c)



Formel (3d)

wobei

20

X für einen anionischen Liganden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Hydrid (H), Halogenid, Alkoxy, Siloxy, Acetat und Trifluoroacetat; und

L für einen neutralen 2-Elektronen-Donator-Liganden steht, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe enthaltend N-funktionelle Liganden, insbesondere Nitrile und Pyridine; P-funktionelle Liganden, insbesondere tertiäre Phosphine, wie beispielsweise
5 Trialalkyl- und Triarylphosphine, ditertiäre Phosphine, wie beispielsweise Bis-Diphenylphosphinomethan (dppm) und Bis-Diphenylphosphinoethan (dppe); tertiäre Arsine; tertiäre Stibine; O-Liganden, wie beispielsweise Aceton; S-Liganden, wie beispielsweise DMSO und C-Liganden, wie beispielsweise CO und
10 Isonitrile; und

L und X optional miteinander verknüpft und zusammen mit dem Rutheniumatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls weitere Atome enthaltenden Ring bilden können,

15

die Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend Wasserstoff (H), Alkyl, Aryl, Alkoxy Halogen, SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$, wobei die Alkyl-, Aryl- und Alkoxy-Reste optional wiederum mit SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ -Resten

20

substituiert sein können und verbunden mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R^1 bis R^6 für einen SiR^{Si}_3 , $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ oder einen mit SiR^{Si}_3 , $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ substituierten Alkyl-, Aryl- und Alkoxy-Rest steht; und

25

vorhandene SiR^{Si}_3 und/oder $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ -Reste gleich oder verschieden sein können und dabei R^{Si}_3 insgesamt für einen Rest ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Trialalkyl, Triaryl, Dialkylhalogen, Diarylhalogen, Alkyl(aryl)halogen, Alkyldihalogen, Aryldihalogen, Trihalogen, Dialkyl(alkoxy), Diaryl(alkoxy),

30

Alkyl(aryl)alkoxy, Alkyl(dialkoxy), Aryl(dialkoxy), Trialkoxy, $\text{Me}(\text{OSiMe}_3)_2$, $\text{Ph}(\text{OSiMe}_3)_2$, $(\text{OSiMe}_3)_3$, $(\text{Dialkylsiloxyl})_n\text{-SiMe}_3$, $(\text{Diarylsiloxyl})_n\text{-SiMe}_3$ und $[\text{Alkyl(aryl)siloxyl}]_n\text{-SiMe}_3$, wobei n jeweils für eine Zahl von 1 bis 500 steht.

Wenn R^1 bis R^6 in den Verbindungen der allgemeinen Formel (3a), (3b), (3c) und (3d) für mit SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ -Resten substituierte Reste stehen, so werden diese vorzugsweise aus der Gruppe enthaltend $-(\text{CH}_2)_m\text{-SiR}^{\text{Si}}_3$, $-\text{O-SiR}^{\text{Si}}_3$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{-SiR}^{\text{Si}}_3$, $-(\text{CH}_2)_m\text{-OSiR}^{\text{Si}}_3$ und $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{-OSiR}^{\text{Si}}_3$ ausgewählt, wobei m für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und R^{Si}_3 die oben genannte Bedeutung haben soll.

Vorzugsweise ist in den Verbindungen der allgemeinen Formel (3a), (3b), (3c) und (3d) ein Rest R^1 bis R^6 (im Falle von Verbindungen der allgemeinen Formel (3a) jeweils ein Rest R^1 bis R^6 pro Aren-Ligand) ein SiR^{Si}_3 , $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ oder ein mit SiR^{Si}_3 , $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ substituierten Alkyl-, Aryl- und Alkoxy-Rest, insbesondere der genannten bevorzugten Ausführungsform.

15

Im Falle von kationischen Komplexen, wie die der allgemeinen Formel (3c) und (3d), können neben Halogenid, nicht- oder schwach koordinierende Anionen, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe enthaltend BF_4^- , PF_6^- , BPh_4^- eingesetzt werden.

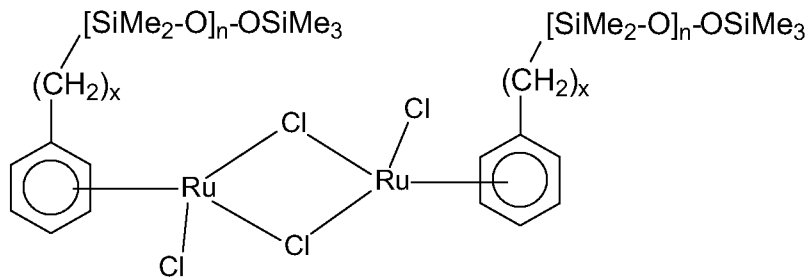
20

Eine mögliche Ausführungsform in der L und X miteinander verknüpft und zusammen mit dem Rutheniumatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, wäre ein Acetylacetonato-Ligand.

25

Eine mögliche besonders bevorzugte Ausführungsform für eine Verbindung der allgemeinen Formel (3a) ist eine Verbindung der Formel (3e)

5

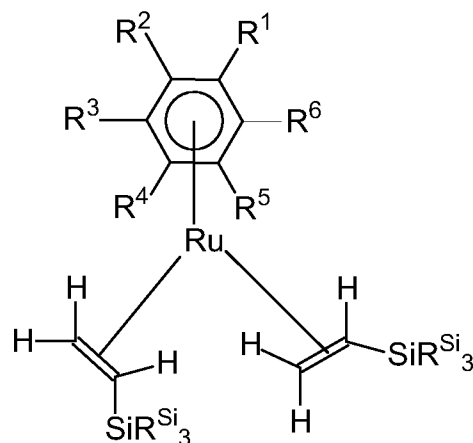


Formel (3e)

10 wobei x für eine Zahl von 0 bis 3; und

n für eine Zahl von 1 bis 500 steht.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform für erfindungsgemäße
 15 Ru-Komplexe, in denen keine direkt an das Rutheniumzentrum
 gebundene bzw. koordinierte Silyl-Liganden vorliegen, sind η^2 -
 gebundene olefinische Liganden mit Silyl-Substituenten der
 allgemeinen Formel (4)



20

Formel (4)

wobei

die beiden SiR^{Si_3} -Reste gleich oder verschieden sein können und dabei R^{Si_3} insgesamt für einen Rest ausgewählt aus der Gruppe
5 enthaltend Trialkyl, Triaryl, Dialkylhalogen, Diarylhalogen, Alkyl(aryl)halogen, Alkyldihalogen, Aryldihalogen, Trihalogen, Dialkyl(alkoxy), Diaryl(alkoxy), Alkyl(aryl)alkoxy, Alkyl(dialkoxy), Aryl(dialkoxy), Trialkoxy, $\text{Me}(\text{OSiMe}_3)_2$, $\text{Ph}(\text{OSiMe}_3)_2$, $(\text{OSiMe}_3)_3$, $(\text{Dialkylsiloxy})_n\text{-SiMe}_3$, $(\text{Diarylsiloxy})_n\text{-SiMe}_3$ und $[\text{Alkyl(aryl)siloxy}]_n\text{-SiMe}_3$, wobei n jeweils für eine
10 Zahl von 1 bis 500 steht;

und die beiden SiR^{Si_3} -Reste optional über jeweils einen Substituenten R^{Si_1} miteinander verbunden sein können; und

15

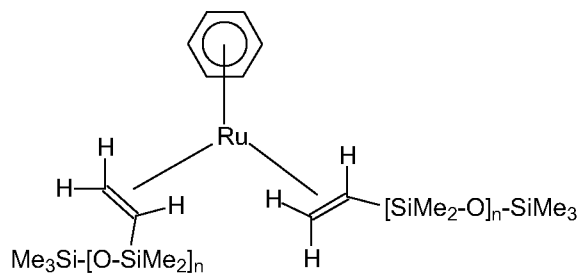
die Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend Wasserstoff (H), Alkyl, Aryl und Alkoxy, SiR^{Si_3} und $\text{OSiR}^{\text{Si}_3}$ mit der Maßgabe, dass die Alkyl-, Aryl- und Alkoxy-Reste optional wiederum mit SiR^{Si_3} und $\text{OSiR}^{\text{Si}_3}$ -Resten
20 substituiert sein können und dabei R^{Si_3} die oben genannte Bedeutung haben soll; und

zwei benachbarte Reste R^1 bis R^6 optional einen weiteren Ring bilden können, beispielsweise einen Naphthyl-Rest.

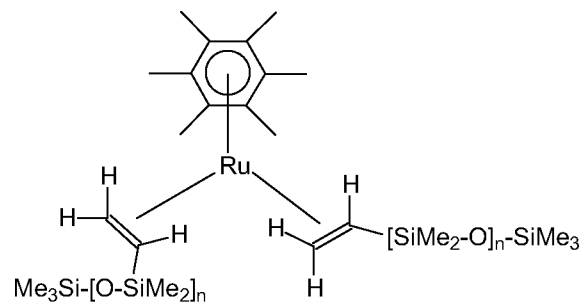
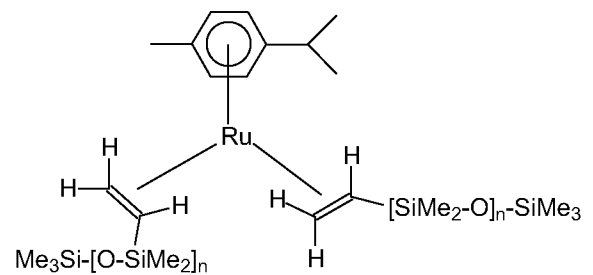
25

Mögliche bevorzugte Ausführungsformen sind Verbindungen der allgemeinen Formeln (4a), (4b) und (4c)

Formel (4a)



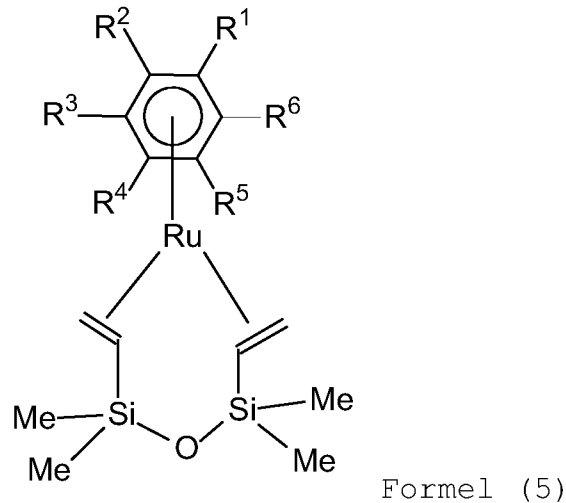
Formel (4b)



Formel (4c)

10 wobei n für eine Zahl von 1 bis 500 steht.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform in der beide SiR^{Si}_3 -
 Reste optional über jeweils einen Substituenten R^{Si} über ein
 Sauerstoffatom miteinander verbunden sind und so einen
 15 zweizähligen Divinyl-Siloxan-Liganden ausbilden, sind
 Verbindungen der allgemeinen Formel (5)



wobei

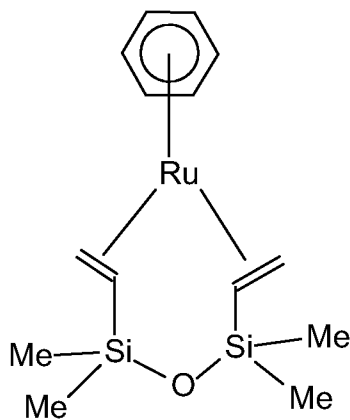
- 5 die Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend Wasserstoff (H), Alkyl, Aryl, Alkoxy SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$, wobei die Alkyl-, Aryl- und Alkoxy-Reste optional wiederum mit SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ -Resten substituiert sein können; und
- 10 dabei R^{Si}_3 insgesamt für einen Rest ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Trialkyl, Triaryl, Dialkylhalogen, Diarylhalogen, Alkyl(aryl)halogen, Alkyldihalogen, Aryldihalogen, Trihalogen, Dialkyl(alkoxy), Diaryl(alkoxy), Alkyl(aryl)alkoxy,
- 15 Alkyl(dialkoxy), Aryl(dialkoxy), Trialkoxy, $\text{Me}(\text{OSiMe}_3)_2$, $\text{Ph}(\text{OSiMe}_3)_2$, $(\text{OSiMe}_3)_3$, $(\text{Dialkylsiloxyl})_n\text{-SiMe}_3$, $(\text{Diarylsiloxyl})_n\text{-SiMe}_3$ und $[\text{Alkyl(aryl)siloxyl}]_n\text{-SiMe}_3$, wobei n jeweils für eine Zahl von 1 bis 500 steht; und
- 20 zwei benachbarte Reste R^1 bis R^6 optional einen weiteren Ring bilden können, beispielsweise einen Naphthyl-Rest.

Wenn R^1 bis R^6 in den Verbindungen der allgemeinen Formeln (4) und (5) für mit SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ -Resten substituierte Reste

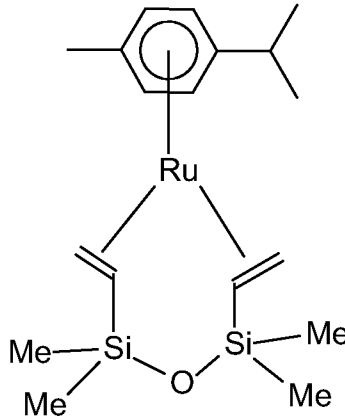
25 stehen, so werden diese vorzugsweise aus der Gruppe enthaltend $-(\text{CH}_2)_m\text{-SiR}^{\text{Si}}_3$, $-\text{O-SiR}^{\text{Si}}_3$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{-SiR}^{\text{Si}}_3$, $-(\text{CH}_2)_m\text{-OSiR}^{\text{Si}}_3$ und -

$O(CH_2)_m-OSiR^{Si}_3$ ausgewählt, wobei m für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und R^{Si}_3 die jeweils oben genannte Bedeutung haben soll.

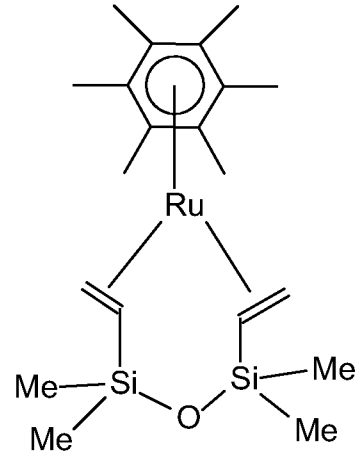
- 5 Mögliche bevorzugte Ausführungsformen sind Verbindungen der Formeln (5a), (5b) und (5c).



Formel (5a)



Formel (5b)



Formel (5c)

10

Die folgenden Angaben gelten für sämtliche hierin genannten Ausführungsformen gleichermaßen, insbesondere für die Verbindungen der allgemeinen Formeln (1), (1a), (1b), (1c), (1d), (2), (2a), (2b), (2c), (2d), (3a), (3b), (3c), (3d), (3e), (4), (4a), (4b), (4c), (5), (5a), (5b) und (5c).

15

Besonders bevorzugt sind für die erfindungsgemäße Verwendung bzw. für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren neutrale Komplexe.

20

Besonders bevorzugt sind Komplexe, bei denen R^{Si}_3 für einen Rest ausgewählt aus der Gruppe enthaltend $Me(OSiMe_3)_2-$, $Ph(OSiMe_3)_2-$, $(OSiMe_3)_3-$, $(Dialkylsiloxy)_n-SiMe_3-$, $(diarylsiloxy)_n-SiMe_3-$ und $[alkyl(aryl)siloxy]_n-SiMe_3-$ Rest steht, wobei n eine Zahl von 1 bis 500 ist, da diese Komplexe eine hohe Ähnlichkeit zu Siloxanen aufweisen. Besonderer Vorteil solcher Ru-Verbindungen

25

ist deren gute Löslichkeit in Polysiloxanen, wie sie bei der Vernetzungsreaktion von Siliconen eingesetzt werden.

n steht im allgemeinen für eine Zahl von 1 bis 500. Bevorzugt ist n eine Zahl von 1 bis 250, besonders bevorzugt eine Zahl von 10 bis 200.

Bevorzugt werden die Reste R^1 bis R^6 aus der Gruppe enthaltend Wasserstoff (H), Alkyl und mit SiR^{Si}_3 -Resten substituierte Alkyl-Reste ausgewählt, wobei R^{Si}_3 wiederum aus den oben genannten bevorzugten Resten ausgewählt wird.

Die Synthese der erfindungsgemäßen Ru-Komplexe kann durch die dem Fachmann aus dem Stand der Technik grundsätzlich bekannten Standardverfahren erfolgen.

Erfindungsgemäße Verbindungen, die in ihrer Ligandensphäre unmittelbar einen Silyl-Liganden aufweisen (direkte Ru-Si-Bindung), insbesondere solche Verbindungen der allgemeinen Formeln (1) und (2), können entweder über

(a) oxidative Addition von SiH-funktionellen Silanen und Siloxanen an geeignete Aren-Ru-Vorstufen erhalten werden (beispielsweise nach J.Y. Corey, J. Braddock-Wilking, Chem. Rev. 1999, 99, 175 - 292); oder

(b) oxidative Addition von SiH-funktionellen Silanen und Siloxanen an geeignete Ru-Vorstufen und nachfolgenden Ligand/Aren-Austausch, wie in Science of Synthesis, 2001, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, Band 1, S. 931 - 936 beschrieben, erhalten werden.

Erfindungsgemäße Verbindungen, die in ihrer Ligandensphäre Liganden aufweisen, die wiederum Silyl- und/oder Siloxy-Substituenten tragen, insbesondere solche Verbindungen der allgemeinen Formeln (3) bis (5) können entweder durch Umsetzung gängiger Ruthenium-Precursoren - gegebenenfalls unter

gleichzeitiger Reduktion der Ru-Vorstufe mit einem geeigneten Reduktionsmittel, insbesondere Zink, Magnesium und Ethanol (mit Na_2CO_3) - mit entsprechenden Liganden, in die über Standardverfahren der siliciumorganischen Chemie entsprechende

5 Substituenten eingeführt worden sind, insbesondere über Metathesereaktionen unter Einsatz von Grignard-Reagenzien, Lithiumorganylen, Hydrosilylierungen oder Birch-Reduktionen. Die Herstellung von Ruthenium-Vinyl-Silan- oder Siloxan-

10 Verbindungen der allgemeinen Formel (4) und (5) kann auch über Ligandenaustauschprozesse mit den entsprechenden Vinyl-Silanen und -Siloxanen, gegebenenfalls unter Reduktion der Ru-Vorstufe mit einem geeigneten Reduktionsmittel, insbesondere Zink, Magnesium und Ethanol (mit Na_2CO_3) erfolgen.

15 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren, insbesondere solche der allgemeinen Formeln (1) bis (5), werden im allgemeinen in einer Menge eingesetzt, so dass sich ein Ru-Gehalt von 10 - 1000 ppm, bevorzugt 50 - 500 ppm, bezogen auf die Gesamtmasse der reagierenden Substrate ergibt.

20

Die Hydrosilylierungsreaktionen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgen im allgemeinen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur, insbesondere 20°C , und 200°C , bevorzugt zwischen 50°C und 160°C , und einem Druck von

25 900 bis 1100 hPa. Es können aber auch höhere oder niedrigere Temperaturen und Drücke angewendet werden.

Die Hydrosilylierungsreaktionen können entweder an Luft oder unter einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff, Argon) durchgeführt

30 werden, bevorzugt ist die Reaktion unter Inertgasatmosphäre.

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Verwendung der Ruthenium-Katalysatoren kann allgemein in allen Hydrosilylierungsreaktionen, die dem Fachmann aus dem Stand der

35 Technik bekannt sind und beispielsweise in Walter Noll „Chemie

und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH,
Weinheim/Bergstr. 1968; Bogdan Marciniec, „Comprehensive
Handbook on Hydrosilylation", Oxford: Pergamon Press, 1992
beschrieben sind, erfolgen und allgemein in allen aus dem Stand
5 der Technik bekannten hydrosilylierbaren, insbesondere
vernetzbaaren Zusammensetzungen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Verwendung der Katalysatoren bzw. das
erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl für die Synthese
10 niedermolekularer Verbindungen als auch für das Härten
höhermolekularer Verbindungen geeignet, insbesondere von
Polymeren mit ungesättigten Gruppen, insbesondere mit
Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

15 Insbesondere werden solche Hydrosilylierungsreaktionen
katalysiert, in denen C=C-funktionelle Polysiloxane mit SiH-
funktionellen Polysiloxanen oder C=C-funktionellen
Organosilanen mit SiH-funktionellen Organosilanen umgesetzt
werden.

20 Bevorzugt sind vor allem die Umsetzung von vinyl-endständigen
Polydimethylsiloxanen mit SiH-funktionellen Polysiloxanen der
allgemeinen Formel $\text{Me}_3\text{SiO} - [\text{Si}(\text{H})(\text{Me})\text{O}]_x - \text{SiMe}_3$, wobei x hier für
eine Zahl von 1 bis 500 steht, insbesondere für 1 bis 100 sowie
25 von Si-Vinyl-funktionellen Organosilanen mit Si-H-funktionellen
Organosilanen.

Als konkrete Beispiele für Si-vinyl-funktionelle Organosilane,
die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bzw. unter der
30 erfindungsgemäßen Verwendung der Katalysatoren hydrosilyliert
werden können, seien genannt Vinyltrimethyl-silan, Vinyl-
triethoxysilan, Vinyl-methyl-diethoxysilan, Vinyl-methyl-
dimethoxysilan, Vinyltrichlorsilan.

Als konkrete Beispiele für SiH-funktionelle Organosilane seien genannt $\text{HSi}(\text{OR}')_3$, wobei R' hier für einen Alkyl-Rest steht, $\text{HSi}(\text{Me})_{3-x}\text{Cl}_x$, wobei x hier für eine Zahl von 1 bis 3 steht und HSiR''_3 , wobei R'' hier für einen Alkyl oder Aryl-Rest steht.

5

Die Erfindung betrifft weiterhin hydrosilylierbare Zusammensetzungen, enthaltend

(A) eine Verbindung mit wenigstens einer aliphatisch ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung,

10

(B) eine Verbindung mit wenigstens einer Silizium-Wasserstoff-Bindung und

(D) eine Ruthenium-Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass die Ruthenium-Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden und einen Silyl- Liganden aufweisen; Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden aufweisen, an den direkt oder über einen Spacer ein Silyl- oder Siloxy-Rest gebunden ist und Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden aufweisen und mindestens einen weiteren Liganden, an den direkt oder über einen Spacer ein Silyl- oder Siloxy-Rest gebunden ist.

20

25

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der hydrosilylierbaren Zusammensetzungen handelt es sich um Polyorganosiloxanmassen, enthaltend

(A) Polyorganosiloxane, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

(B) Polyorganosiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen oder anstelle von (A) und (B)

(C) Polyorganosiloxane, die SiC-gebundene Reste mit
5 aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, und

(D) eine Ruthenium-Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass die Ruthenium-Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe
10 enthaltend Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden und einen Silyl-Liganden aufweisen; Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden aufweisen, an den direkt oder über einen Spacer ein Silyl- oder
15 Siloxy-Rest gebunden ist und Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden aufweisen und mindestens einen weiteren Liganden, an den direkt oder über einen Spacer ein Silyl- oder Siloxy-Rest gebunden ist.

20

Die Ruthenium-Verbindung der Komponente (D) fungiert dabei jeweils als Hydrosilylierungskatalysator (Ruthenium-Katalysator). Vorzugsweise werden Verbindungen der allgemeinen Formel (1) bis (5) eingesetzt, insbesondere eine oder mehrere
25 der oben genannten konkreten Ausführungsformen.

Hydrosilylierbare Zusammensetzungen bedeutet dabei insbesondere vernetzbare Zusammensetzungen.

30 Die zu den hydrosilylierbaren Zusammensetzungen beschriebenen Komponenten (A), (B) bzw. (C) entsprechen den in dem erfindungsgemäßen Verfahren umzusetzenden Verbindungen (Reaktanden). Sowohl den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wie auch dem erfindungsgemäßen Verfahren und der Verwendung

liegen die selben erfindungsgemäßen Ruthenium-Katalysatoren zu Grunde.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Hydrosilylierung wird durch
5 Energiezufuhr, insbesondere durch Wärmezufuhr durchgeführt.
Gleiches gilt für die erfindungsgemäßen hydrosilylierbaren
Zusammensetzungen.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen hydrosilylierbaren
10 Zusammensetzungen Verbindungen mit wenigstens einer aliphatisch
ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, die ausgewählt
werden aus der Gruppe enthaltend Vinyl-funktionelle
Organosilane und Vinyl-endständige Polydimethylsiloxane und
Verbindungen mit wenigstens einer Silizium-Wasserstoff-Bindung,
15 die ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend SiH-
funktionelle Polysiloxane und Si-H-funktionelle Organosilane.

Die Erfindung betrifft ebenfalls Siliconelastomere erhältlich
20 durch Vernetzung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen
hydrosilylierbaren Zusammensetzungen, insbesondere der
beschriebenen Polyorganosiloxanmassen.

Die Erfindung betrifft ebenfalls Beschichtungen, insbesondere
25 anti-adhäsive Beschichtungen, beispielsweise zum Herstellen von
Trenn-, Abdeck- und Mitläuferpapieren erhältlich durch
Vernetzung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen
hydrosilylierbaren Zusammensetzungen, insbesondere der
beschriebenen Polyorganosiloxanzusammensetzungen.

30 Die Erfindung betrifft ebenfalls mit dem erfindungsgemäßen
Verfahren hergestellte Polysiloxan- oder Organosilan-
Zusammensetzungen, die beispielsweise zum Herstellen von
Dentalabdrücken, Klebstoffen, Release-Liner, Flachdichtungen,
35 Dichtungsmittel und Beschichtungen verwendbar sind.

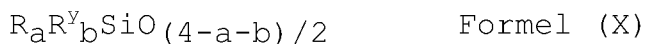
Die in den erfindungsgemäßen Massen eingesetzten Verbindungen (A) und (B) bzw. (C) werden bekanntermaßen so gewählt, dass eine Vernetzung möglich ist. So weist beispielsweise Verbindung (A) mindestens zwei aliphatisch ungesättigte Reste auf und Siloxan (B) mindestens drei Si-gebundene Wasserstoffatome, oder Verbindung (A) weist mindestens drei aliphatisch ungesättigte Reste auf und Siloxan (B) mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome, oder aber anstelle von Verbindung (A) und (B) wird Siloxan (C) eingesetzt, welches aliphatisch ungesättigte Reste und Si-gebundene Wasserstoffatome in den oben genannten Verhältnissen aufweist.

Bei der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindung (A) kann es sich auch um siliciumfreie organische Verbindungen mit vorzugsweise mindestens zwei aliphatisch ungesättigten Gruppen sowie um Organosiliciumverbindungen mit vorzugsweise mindestens zwei aliphatisch ungesättigten Gruppen handeln. Beispiele für organische Verbindungen, die in den erfindungsgemäßen Massen als Komponente (A) eingesetzt werden können, sind 1,3,5-Trivinyl-cyclohexan, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 7-Methyl-3-methylen-1,6-octadien, 2-Methyl-1,3-butadien, 1,5-Hexadien, 1,7-Octadien, 4,7-Methylen-4,7,8,9-tetrahydroinden, Methylcyclopentadien, 5-Vinyl-2-norbornen, Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien, 1,3-Diisopropenylbenzol, vinylgruppenhaltiges Polybutadien, 1,4-Divinylcyclohexan, 1,3,5-Triallylbenzol, 1,3,5-Trivinylbenzol, 1,2,4-Trivinylcyclohexan, 1,3,5-Triisopropenylbenzol, 1,4-Divinylbenzol, 3-Methyl-heptadien-(1,5), 3-Phenyl-hexadien-(1,5), 3-Vinyl-hexadien-(1,5) und 4,5-Dimethyl-4,5-diethyl-octadien-(1,7), N,N'-Methylen-bis-(acrylsäureamid), 1,1,1-Tris(hydroxy-methyl)-propan-triacrylat, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)-propan-trimethacrylat, Tripropylenglykol-diacrylat, Diallylether, Di-allylamin, Diallylcarbonat, N,N'-Diallylharnstoff, Triallyl-amin, Tris(2-methylallyl)amin, 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin, Triallyl-s-

triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion, Diallylmalonsäureester, Polyethylenglykol Diacrylat, Polyethylenglykol Dimethacrylat, Poly-(propylenglykol)methacrylat.

- 5 Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Siliconmassen als Bestandteil (A) jedoch eine aliphatisch ungesättigte Organosiliciumverbindung, wobei alle bisher in additionsvernetzenden Massen verwendeten, aliphatisch ungesättigten Organosiliciumverbindungen eingesetzt werden
 10 können, wie auch beispielsweise Silicon-Blockcopolymeren mit Harnstoffsegmenten, Silicon-Blockcopolymeren mit Amid-Segmenten und/oder Imid-Segmenten und/oder Ester-Amid-Segmenten und/oder Polystyrol-Segmenten und/oder Silarylen-Segmenten und/oder Carboran-Segmenten und Silicon-Pfropfcopolymeren mit Ether-
 15 Gruppen.

- Als Organosiliciumverbindungen (A), die SiC-gebundene Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen, werden vorzugsweise lineare oder verzweigte
 20 Organopolysiloxane aus Einheiten der durchschnittlichen allgemeinen Formel (X)



- 25 eingesetzt, wobei hierin

- R gleich oder verschieden sein kann und einen von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien, organischen Rest bedeutet,
 30 R^y gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, SiC-gebundenen Kohlenwasserstoffrest mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung bedeutet,
 a 0, 1, 2 oder 3 ist und
 35 b 0, 1 oder 2 ist

mit der Maßgabe, dass die Summe $a + b$ kleiner oder gleich 3 ist und im Durchschnitt mindestens 2 Reste R^y je Molekül vorliegen.

5 Beim Rest R in der allgemeinen Formel (X) kann es sich um ein- oder mehrwertige Reste handeln, wobei die mehrwertigen Reste, wie bivalente, trivalente und tetravalente Reste, dann mehrere, wie etwa zwei, drei oder vier Siloxy-Einheiten der allgemeinen Formel (X) miteinander verbinden.

10

R umfasst insbesondere die einwertigen Reste -F, -Cl, -Br, -OR^x, -CN, -SCN, -NCO und SiC-gebundene, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die mit Sauerstoffatomen oder der Gruppe -C(O)- unterbrochen sein können, sowie
15 zweiwertige, beidseitig gemäß der allgemeinen Formel (X) Si-gebundene Reste. R^x steht dabei allgemein für Wasserstoff oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt für Wasserstoff, Alkylreste und Arylreste.

20

Beispiele für Rest R^x sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie
25 der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopropyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste, ungesättigte Reste,
30 wie der Allyl-, 5-Hexenyl-, 7-Octenyl-, Cyclohexenyl- und Styrylrest, Arylreste, wie Phenylreste, o-,m-,p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste, Aralkylreste, wie der Benzylrest und der α - und β -Phenylethylrest.

Beispiele für halogenierte Reste R^x sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2',-Hexafluor-isopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-,m-, und p-Chlorphenylrest.

5

Bevorzugt handelt es sich bei R^x um Wasserstoff, Alkylreste und Arylreste, wobei Wasserstoff, der Methyl- und der Ethylrest besonders bevorzugt sind.

- 10 Falls es sich bei Rest R um SiC-gebundene, substituierte Kohlenwasserstoffreste handelt, sind als Substituenten Halogenatome, phosphorhaltige Reste, Cyanoreste, $-OR^x$, $-NR^x-$, $-NR^x_2$, $-NR^x-C(O)-NR^x_2$, $-C(O)-NR^x_2$, $-C(O)-R^x$, $-C(O)OR^x$, $-SO_2-Ph$ und $-C_6F_5$ mit R^x gleich der oben genannten Bedeutung und Ph gleich
- 15 Phenylrest bevorzugt.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest,

- 20 Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-
- 25 Octadecylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methyl-cyclohexylreste, Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest, Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste, und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -
- 30 Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluor-isopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest, $-(CH_2)_n-N(R^x)C(O)NR^x_2$,

35

$-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{NR}^x_2$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{R}^x$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{OR}^x$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{NR}^x_2$,
 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^x-(\text{CH}_2)_m-\text{NR}^x_2$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-$
 R^x , $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$,
 $-(\text{CH}_2)_n-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OR}^x$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_2-\text{Ph}$ und $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{F}_5$, wobei R^x
 5 eine oben dafür angegebene Bedeutung hat, n und m hier gleiche
 oder verschiedene ganze Zahlen zwischen 0 und 10 sind und Ph
 den Phenylrest bezeichnet.

Beispiele für R gleich zweiwertige, beidseitig gemäß der
 10 allgemeinen Formel (X) Si-gebundene Reste sind solche, die sich
 von den voranstehend für Rest R genannten einwertigen
 Beispielen dadurch ableiten, dass eine zusätzliche Bindung
 durch Substitution eines Wasserstoffatoms erfolgt. Beispiele
 für derartige Reste sind $-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,
 15 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-$
 $(\text{CH}_2)_n-$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-$, $-(\text{CH}_2\text{O})_m-$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-$, $-(\text{CH}_2)_n-$
 $\text{O}_x-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}_x-(\text{CH}_2)_n-$, wobei x 0 oder 1 ist, m und n die
 voranstehend genannte Bedeutung haben sowie Ph gleich
 Phenylrest ist.

20 Bevorzugt handelt es sich bei Rest R um einen einwertigen, von
 aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien,
 SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders
 25 bevorzugt um einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-
 Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien, SiC-gebundenen
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
 insbesondere um den Methyl- oder Phenylrest.

30 Bei Rest R^y kann es sich um beliebige, einer Anlagerungsreaktion
 (Hydrosilylierung) mit einer SiH-funktionellen Verbindung
 zugängliche Gruppen handeln.

Falls es sich bei Rest R^y um SiC-gebundene, substituierte
 35 Kohlenwasserstoffreste handelt, sind als Substituenten

Halogenatome, Cyanoreste und $-OR^x$ bevorzugt, wobei R^x die oben genannte Bedeutung hat.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^y um Alkenyl- und
5 Alkynylgruppen mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, wie Vinyl-,
Allyl-, Methallyl-, 1-Propenyl-, 5-Hexenyl-, Ethinyl-,
Butadienyl-, Hexadienyl-, Cyclopentenyl-, Cyclopentadienyl-,
Cyclohexenyl-, Vinylcyclohexylethyl-, Divinylcyclohexylethyl-,
10 Norbornenyl-, Vinylphenyl- und Styrylreste, wobei Vinyl-,
Allyl- und Hexenylreste besonders bevorzugt verwendet werden.

Das Molekulargewicht des Bestandteils (A) kann in weiten
Grenzen variieren, etwa zwischen 10^2 und 10^6 g/mol. So kann es
sich bei dem Bestandteil (A) beispielsweise um ein relativ
15 niedermolekulares alkenylfunktionelles Oligosiloxan, wie 1,3-
Divinyl-tetramethyldisiloxan, handeln, jedoch auch um ein über
kettenständige oder endständige Si-gebundene Vinylgruppen
verfügendes hochpolymeres Polydimethylsiloxan, z. B. mit einem
Molekulargewicht von 10^5 g/mol (mittels NMR bestimmtes
20 Zahlenmittel). Auch die Struktur der den Bestandteil (A)
bildenden Moleküle ist nicht festgelegt; insbesondere kann die
Struktur eines höhermolekularen, also oligomeren oder polymeren
Siloxans linear, cyclisch, verzweigt oder auch harzartig,
netzwerkartig sein. Lineare und cyclische Polysiloxane sind
25 vorzugsweise aus Einheiten der Formel $R_3SiO_{1/2}$, $R^yR_2SiO_{1/2}$,
 $R^yRSiO_{2/2}$ und $R_2SiO_{2/2}$ zusammengesetzt, wobei R und R^y die
vorstehend angegebene Bedeutung haben. Verzweigte und
netzwerkartige Polysiloxane enthalten zusätzlich
trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Einheiten, wobei
30 solche der Formeln $RSiO_{3/2}$, $R^ySiO_{3/2}$ und $SiO_{4/2}$ bevorzugt sind.
Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher,
den Kriterien des Bestandteils (A) genügender Siloxane
eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt als Komponente (A) ist die Verwendung vinylfunktioneller, im wesentlichen linearer Polydiorganosiloxane mit einer Viskosität von 0,01 bis 500 000 Pa·s, besonders bevorzugt von 0,1 bis 100 000 Pa·s, jeweils bei 5 25°C.

Als Organosiliciumverbindung (B) können alle hydrogenfunktionellen Organosiliciumverbindungen eingesetzt werden, die auch bisher in additionsvernetzbaaren Massen eingesetzt worden sind. 10

Als Organopolysiloxane (B), die Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, werden vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der durchschnittlichen allgemeinen Formel (XI)

15 $R_c H_d SiO_{(4-c-d)/2}$ Formel (XI)

eingesetzt, worin hier

20 R gleich oder verschieden sein kann und die oben angegebene Bedeutung hat,
c 0, 1, 2 oder 3 ist und
d 0, 1 oder 2 ist,

25 mit der Maßgabe, dass die Summe von c + d kleiner oder gleich 3 ist und im Mittel mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäß eingesetzte 30 Organopolysiloxan (B) Si-gebundenen Wasserstoff im Bereich von 0,04 bis 1,7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Organopolysiloxans (B).

Das Molekulargewicht des Bestandteils (B) kann ebenfalls in 35 weiten Grenzen variieren, etwa zwischen 10^2 und 10^6 g/mol. So

kann es sich bei dem Bestandteil (B) beispielsweise um ein relativ niedermolekulares SiH-funktionelles Oligosiloxan, wie Tetramethyldisiloxan, handeln, jedoch auch um ein über kettenständige oder endständige SiH-Gruppen verfügendes

5 hochpolymeres Polydimethylsiloxan oder ein SiH-Gruppen aufweisendes Siliconharz. Auch die Struktur der den Bestandteil (B) bildenden Moleküle ist nicht festgelegt; insbesondere kann die Struktur eines höhermolekularen, also oligomeren oder polymeren SiH-haltigen Siloxans linear, cyclisch, verzweigt

10 oder auch harzartig, netzwerkartig sein. Lineare und cyclische Polysiloxane sind vorzugsweise aus Einheiten der Formel $R_3SiO_{1/2}$, $HR_2SiO_{1/2}$, $HRSiO_{2/2}$ und $R_2SiO_{2/2}$ zusammengesetzt, wobei R die vorstehend angegebene Bedeutung haben. Verzweigte und netzwerkartige Polysiloxane enthalten zusätzlich

15 trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Einheiten, wobei solche der Formeln $RSiO_{3/2}$, $HSiO_{3/2}$ und $SiO_{4/2}$ bevorzugt sind. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher, den Kriterien des Bestandteils (B) genügender Siloxane eingesetzt werden. Insbesondere können die den Bestandteil (B)

20 bildenden Moleküle zusätzlich zu den obligaten SiH-Gruppen ggf. zugleich auch aliphatisch ungesättigte Gruppen enthalten. Besonders bevorzugt ist die Verwendung niedermolekularer SiH-funktioneller Verbindungen, wie Tetrakis(dimethyl-siloxy)silan und Tetramethylcyclotetrasiloxan, sowie höhermolekularer, SiH-

25 haltiger Siloxane, wie Poly(hydrogenmethyl)siloxan und Poly(dimethylhydrogenmethyl)siloxan mit einer Viskosität bei 25°C von 10 bis 10 000 mPa·s, oder analoge SiH-haltige Verbindungen, bei denen ein Teil der Methylgruppen durch 3,3,3-Trifluorpropyl- oder Phenylgruppen ersetzt ist.

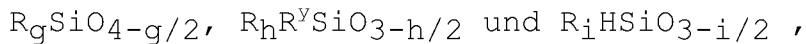
30 Bestandteil (B) ist vorzugsweise in einer solchen Menge in den erfindungsgemäßen vernetzbaren Silicongesamtmassen enthalten, dass das Molverhältnis von SiH-Gruppen zu aliphatisch ungesättigten Gruppen bei 0,1 bis 20, besonders bevorzugt

35 zwischen 1,0 und 5,0, liegt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten (A) und (B) sind handelsübliche Produkte bzw. nach in der Chemie gängigen Verfahren herstellbar.

5 Anstelle von Komponente (A) und (B) können die erfindungsgemäßen Massen Organopolysiloxane (C), die aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, enthalten.

10 Falls Siloxane (C) eingesetzt werden, handelt es sich vorzugsweise um solche aus Einheiten der Formeln



15 wobei hier

R und R^y die oben angegebene Bedeutung haben,

g 0, 1, 2 oder 3 ist,

h 0, 1 oder 2 ist und

20 i 0, 1 oder 2 ist,

mit der Maßgabe, dass je Molekül mindestens 2 Reste R^y und mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome vorliegen.

Beispiele für Organopolysiloxane (C) sind solche aus $\text{SiO}_{4/2-}$,
 25 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2-}$, $\text{R}_2\text{R}^y\text{SiO}_{1/2-}$ und $\text{R}_2\text{HSiO}_{1/2-}$ -Einheiten, sogenannte MQ-Harze, wobei diese Harze zusätzlich $\text{RSiO}_{3/2-}$ und $\text{R}_2\text{SiO-}$ Einheiten enthalten können, sowie lineare Organopolysiloxane im wesentlichen bestehend aus $\text{R}_2\text{R}^y\text{SiO}_{1/2-}$, $\text{R}_2\text{SiO-}$ und RHSiO- Einheiten mit R und R^y gleich der oben genannten Bedeutung.

30

Die Organopolysiloxane (C) besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 0,01 bis 500 000 Pa·s, besonders bevorzugt 0,1 bis 100 000 Pa·s, jeweils bei 25°C.

Organopolysiloxane (C) sind nach in der Chemie gängigen Methoden herstellbar.

5 Außer den Komponenten (A) bis (D) können die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen noch alle weiteren Stoffe enthalten, die auch bisher zur Herstellung von additionsvernetzba- ren Massen eingesetzt wurden.

10 Beispiele für verstärkende Füllstoffe, die als Komponente (E) in den erfindungsgemäßen Massen eingesetzt werden können, sind pyrogene oder gefällte Kieselsäuren mit BET-Oberflächen von mindestens 50 m²/g sowie Ruße und Aktivkohlen wie Furnace-Ruß und Acetylen-Ruß, wobei pyrogene und gefällte Kieselsäuren mit BET-Oberflächen von mindestens 50 m²/g bevorzugt sind.

15 Die genannten Kieselsäurefüllstoffe können hydrophilen Charakter haben oder nach bekannten Verfahren hydrophobiert sein. Beim Einmischen hydrophiler Füllstoffe ist die Zugabe eines Hydrophobierungsmittels erforderlich.

20 Der Gehalt der erfindungsgemäßen vernetzbaren Masse an aktiv verstärkendem Füllstoff (E) liegt im Bereich von 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise bei 0 bis 50 Gew.-%.

25 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, insbesondere die Polyorganosiloxanmassen können wahlweise als Bestandteil (F) weitere Zusätze zu einem Anteil von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,0001 bis 40 Gew.-%, enthalten. Diese Zusätze können z. B. inaktive Füllstoffe, harzartige
30 Polyorganosiloxane, die von den Siloxanen (A), (B) und (C) verschieden sind, Dispergierhilfsmittel, Lösungsmittel, Haftvermittler, Pigmente, Farbstoffe, Weichmacher, organische Polymere, Hitzestabilisatoren usw. sein. Hierzu zählen Zusätze, wie Quarzmehl, Diatomeenerde, Tone, Kreide, Lithopone, Ruße,
35 Graphit, Metalloxide, Metallcarbonate, -sulfate, Metallsalze

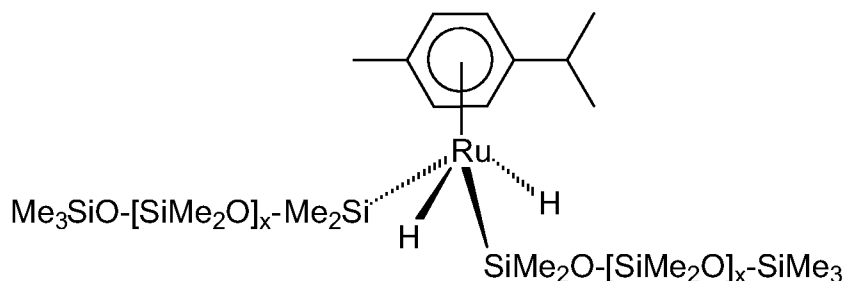
von Carbonsäuren, Metallstäube, Fasern, wie Glasfasern, Kunststofffasern, Kunststoffpulver, Farbstoffe, Pigmente usw. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, insbesondere der Organopolysiloxanmassen, kann nach bekannten
5 Verfahren erfolgen, wie beispielsweise durch gleichmäßige Vermischung der einzelnen Komponenten. Die Reihenfolge dabei ist beliebig, vorzuziehen ist jedoch die gleichmäßige Vermischung des erfindungsgemäßen Ruthenium-Katalysators (D) mit einer Mischung aus (A) und (B) bzw. (C), gegebenenfalls (E)
10 und (F). Der erfindungsgemäß eingesetzte Ruthenium-Katalysator (D) kann dabei als Festsubstanz oder als sog. Batch - gleichmäßig mit einer geringen Menge (A) oder (A) mit (E) vermischt - eingearbeitet werden. Die Vermischung erfolgt dabei, abhängig von der Viskosität von (A), beispielsweise mit
15 einem Rührer, in einem Dissolver, auf einer Walze oder in einem Knetter.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der erfindungsgemäßen Verwendung, des erfindungsgemäßen Verfahrens
20 und der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und sind in keinster Weise als Einschränkung zu betrachten.

Beispiele

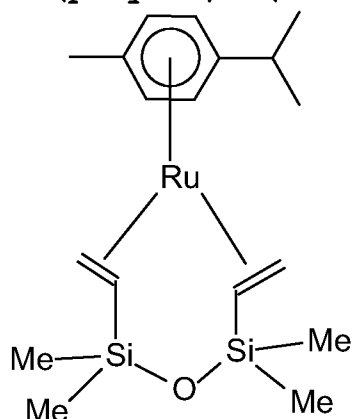
Herstellung der Katalysatoren

- 5 **Beispiel 1: Synthese von $(p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{H})_2[(\text{SiMe}_2\text{O})_x\text{SiMe}_3]_2$ ($x \approx 14$)**



- 10 Ein Gemisch aus 50 mg (0.08 mmol) $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ in 10 ml Tetrahydrofuran wird mit 740 mg (ca. 0.67 mmol) $\text{HMe}_2\text{Si}-[\text{O}-\text{SiMe}_2]_x-\text{OSiMe}_3$ versetzt und 15 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen,
- 15 über Florisil filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Es verbleibt ein braunes Öl. Ausbeute 243 mg (62 %).
- $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 5.52 (s, br, 4 H, C_6H_4), 2.44 [sept, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.01 (s, 3 H, CH_3), 1.11 [d, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 0.70 [s, 12 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si-Ru}$], 0.24 - 0.17 [$(\text{CH}_3)_2\text{Si-O}$, SiMe_3], -13.18
- 20 ppm (s, 2 H, H-Ru).

Beispiel 2: Synthese von $(p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{h}^4\text{-TMDVS})$



Eine Mischung aus 995 mg (1.63 mmol) [(p-Cymol)RuCl₂]₂, 958 mg (9.03 mmol) Na₂CO₃ (wasserfrei) und 5.75 g (30.8 mmol) Divinyltetramethyldisiloxan in 50 ml Ethanol wird 4 h bei 90°C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 50 ml n-Heptan versetzt, 1 h bei 40°C extrahiert und im warmen Zustand über einen vorgewärmten Filter über Celite abfiltriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 5 ml eingeeengt und einer Säulenchromatographie über Al₂O₃ (neutral, Aktivitätsstufe I, Fließmittel n-Pentan) unterworfen. Das Eindampfen der eluierten gelben Zone liefert ein gelb-oranges Öl. Ausbeute 346 mg (25 %).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): d = 4.39 (s, br, 4 H, C₆H₄), 3.84 - 2.64 (m, 6 H, H₂C=CH-Si), 2.30 [sept, 1 H, CH(CH₃)₂], 1.79 (s, 3 H, CH₃), 1.07 [d, 6 H, (CH₃)₂CH], 0.46 (s, 6 H, CH₃Si), 0.38 ppm (s, 6 H, CH₃Si).

Untersuchung der katalytischen Eigenschaften

20

Beispiel 3: Hydrosilylierung von HMe₂SiO-[SiMe₂O]_x-SiMe₂H (x ≈ 13) (H-Polymer 13) mit 3-Vinylheptamethyltrisiloxan und dem Katalysator (p-Cymol)Ru(H)₂[(SiMe₂O)_x-SiMe₃]₂ (aus Beispiel 1) bei 160°C

25

Ein Gemisch aus 2,5 g (ca. 2.63 mmol) H-Polymer 13 und 1,44 g (5.78 mmol) 3-Vinylheptamethyltrisiloxan wird mit 28.4 mg (p-Cymol)Ru(H)₂[(SiMe₂O)_x-SiMe₃]₂ (ca. 300 ppm Ru) versetzt (erhältlich durch ein Verfahren gemäß Beispiel 1) und bei 30 160°C gerührt. Die Analytik der Hydrosilylierungsreaktion (Umsatz, Selektivität, Ausbeute) erfolgt per ¹H-NMR.

Reaktionszeit	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]
15 Min.	89	91	81
1 h	97	89	87

Vergleichsbeispiel 1: Ru-Aren-Katalysator ohne Si-substituierten Ligand; Hydrosilylierung von HMe₂SiO-[SiMe₂O]_x-SiMe₂H (x ≈ 13) (H-Polymer 13) mit 3-Vinylheptamethyltrisiloxan und dem Katalysator [(p-Cymol)RuCl₂]₂ bei 160°C

Ein Gemisch aus 2,51 g (ca. 2.63 mmol) H-Polymer 13 und 1,44 g (5.78 mmol) 3-Vinylheptamethyltrisiloxan wird mit 4.6 mg [(p-Cymol)RuCl₂]₂ (384 ppm Ru) versetzt und bei 160°C gerührt. Die Analytik der Hydrosilylierungsreaktion (Umsatz, Selektivität, Ausbeute) erfolgt per ¹H-NMR.

Reaktionszeit	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]
15 Min.	84	63	53
1 h	93	66	61

15

Vergleichsbeispiel 2: Pt-Katalysator; Hydrosilylierung von HMe₂SiO-[SiMe₂O]_x-SiMe₂H (x ≈ 13) (H-Polymer 13) mit 3-Vinylheptamethyltrisiloxan und dem Karstedt-Katalysator Pt₂(TVDMS)₃ bei 120°C

20

Ein Gemisch aus 2,51 g (ca. 2.63 mmol) H-Polymer 13 und 1,44 g (5.78 mmol) 3-Vinylheptamethyltrisiloxan wird mit 19 µl einer Lösung (2 % Pt) des Karstedt-Katalysators in Xylol (96 ppm Pt) versetzt und bei 120°C gerührt. Die Analytik der Hydrosilylierungsreaktion (Umsatz, Selektivität, Ausbeute) erfolgt per ¹H-NMR.

25

	Umsatz	Selektivität	Ausbeute
Reaktionszeit	[%]	[%]	[%]
15 Min.	100	91	91

Beispiel 4: Hydrosilylierung von $\text{HMe}_2\text{SiO}-[\text{SiMe}_2\text{O}]_x-\text{SiMe}_2\text{H}$ ($x \approx 13$) (H-Polymer 13) mit 3-Vinylheptamethyltrisiloxan und dem Katalysator (*p*-Cymol)Ru(h^4 -TMDVS) (aus Beispiel 2) bei 120°C

Ein Gemisch aus 2,5 g (ca. 2.63 mmol) H-Polymer 13 und 1,44 g (5.78 mmol) 3-Vinylheptamethyltrisiloxan wird mit 5.1 mg (*p*-Cymol)Ru(h^4 -TMDVS) (ca. 300 ppm Ru) versetzt (erhältlich durch ein Verfahren gemäß Beispiel 2) und bei 120°C gerührt. Die Analytik der Hydrosilylierungsreaktion (Umsatz, Selektivität, Ausbeute) erfolgt per $^1\text{H-NMR}$.

	Umsatz	Selektivität	Ausbeute
Reaktionszeit	[%]	[%]	[%]
15 Min.	67	73	49
1 h	94	72	68

Beispiel 5: Vernetzung eines α,ω -Divinyl-polydimethylsiloxans mit einem SiH-funktionellen Polysiloxan bei 120°C

10 g eines α,ω -Divinyl-polydimethylsiloxans, Viskosität $\eta = 500$ mPa·s (Wacker-interner Name VIPO 500) werden mit dem Ru-Katalysator (300 ppm Ru bezogen auf die Gesamtmasse des Ansatzes) versetzt, in einem Rundkolben intensiv vermischt und mit 250 mg eines SiH-funktionellen Polysiloxans der Formel $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{Si}(\text{H})\text{Me-O}]_{48}-\text{SiMe}_3$ (Wacker-interner Name Vernetzer V24) versetzt und nochmals intensiv vermischt.

Der Ansatz wird in einem vortemperierten Ölbad bei 120°C und 500 U/Min. gerührt. Es wird die Zeit bestimmt, bis der Gelierungsvorgang soweit fortgeschritten ist, dass ein Rühren

mit einem „Magnetrührfisch“ nicht mehr in vollem Umfang möglich ist.

Katalysator	Gelierungszeit
$(p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)_2$	11 Min. 20 s
$(p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{H})_2[(\text{SiMe}_2\text{O})_x\text{-SiMe}_3]_2$	8 Min. 20 s
$(p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{h}^4\text{-TMDVS})$	4 Min. 10 s
Vergleichsbeispiel	
$[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$	38 Min.
$[\text{Pt}_2(\text{TMDVS})_3]$, „Karstedt-Katalysator“ (100 ppm Pt)	< 5 s

5 **Beispiel 6: Vernetzung eines α,ω -Divinyl-polydimethylsiloxans mit einem SiH-funktionellen Polysiloxan in dünnen Schichten bei 120°C**

Der Ansatz aus Beispiel 3 wird mit einem Drahrakel (60 μ) als
10 Schicht auf einen Glasobjektträger aufgezogen und auf einer Heizbank bei 120°C temperiert.

Die Qualität der Vernetzung wird per rub-off-Test bestimmt, der nach bestimmten Zeiten durchgeführt wird, wobei eine Benotung nach folgenden Kriterien erfolgt:

15

6: flüssiges System

5: flüssiges System mit anvernetzten Zonen

4: vernetzte Schicht, nach 1 Fingerrieb zerstört

3: vernetzte Schicht, nach 2 - 4 Fingerrieben zerstört

20 2: vernetzte Schicht, nach > 4 Fingerrieben zerstört

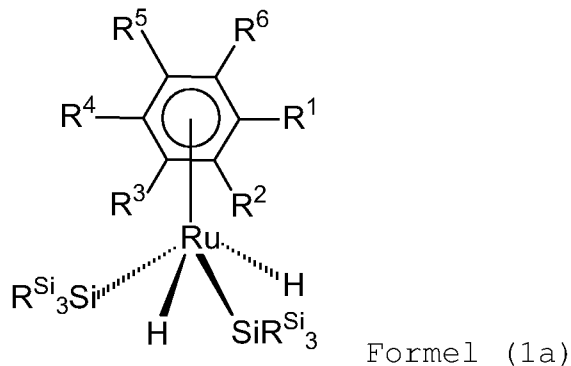
1: vernetzte Schicht, die durch Fingerriebe nicht mehr zerstört werden kann

Katalysator	Objektträger
(p-Cymol) Ru (H) ₂ [(SiMe ₂ O) _x -SiMe ₃] ₂	1 Min.: 5 5 Min.: 4 10 Min.: 3 20 Min.: 2
(p-Cymol) Ru (H) ₂ (SiEt ₃) ₂	1 Min.: 6 5 Min.: 5 10 Min.: 4 20 Min.: 3
Vergleichsbeispiele	
[(p-Cymol) RuCl ₂] ₂	1 Min.: 6 5 Min.: 5 10 Min.: 5 20 Min.: 5
Ru (CO) ₃ (PPh ₃) ₂	1 - 20 Min.: 6

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (1a)

5



10 wobei hier

die beiden Reste SiR^{Si_3} gleich oder verschieden sein können und R^{Si_3} insgesamt für einen Rest ausgewählt aus der Gruppe

enthaltend Triaryl, Dialkylhalogen, Diarylhalogen,

15 Alkyl(aryl)halogen, Alkyldihalogen, Aryldihalogen, Trihalogen,

Dialkyl(alkoxy), Diaryl(alkoxy), Alkyl(aryl)alkoxy,

Alkyl(dialkoxy), Aryl(dialkoxy), Trialkoxy, $\text{Me}(\text{OSiMe}_3)_2$,

$\text{Ph}(\text{OSiMe}_3)_2$, $(\text{OSiMe}_3)_3$, $(\text{Dialkylsiloxo})_n\text{-SiMe}_3$, $(\text{Diarylsiloxo})_n\text{-SiMe}_3$ und $[\text{Alkyl(aryl)siloxo}]_n\text{-SiMe}_3$, wobei n jeweils für eine

20 Zahl von 1 bis 500 steht; und

die Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend Wasserstoff (H), Alkyl, Aryl und Alkoxy,

SiR^{Si_3} und $\text{OSiR}^{\text{Si}_3}$ mit der Maßgabe, dass die Alkyl-, Aryl- und

25 Alkoxy-Reste optional wiederum mit SiR^{Si_3} und $\text{OSiR}^{\text{Si}_3}$ -Resten

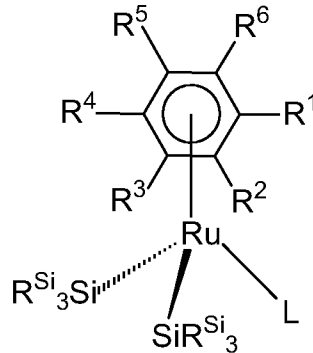
substituiert sein können und dabei R^{Si_3} hier aus der oben

genannten Gruppe und zusätzlich Trialkyl ausgewählt wird; und

zwei benachbarte Reste R^1 bis R^6 optional einen weiteren Ring bilden können.

2. Verbindungen der allgemeinen Formel (2a)

5



Formel (2a)

10 wobei hier

die beiden Reste SiR^{Si}_3 gleich oder verschieden sein können und R^{Si}_3 insgesamt für einen Rest ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Trialkyl, Triaryl, Dialkylhalogen, Diarylhalogen, Alkyl(aryl)halogen, Alkyldihalogen, Aryldihalogen, Dialkyl(alkoxy), Diaryl(alkoxy), Alkyl(aryl)alkoxy, Alkyl(dialkoxy), Aryl(dialkoxy), Trialkoxy, $\text{Me}(\text{OSiMe}_3)_2$, $\text{Ph}(\text{OSiMe}_3)_2$, $(\text{OSiMe}_3)_3$, $(\text{Dialkylsiloxo})_n\text{-SiMe}_3$, $(\text{Diarylsiloxo})_n\text{-SiMe}_3$ und $[\text{Alkyl(aryl)siloxo}]_n\text{-SiMe}_3$, wobei n jeweils für eine Zahl von 1 bis 500 steht; und

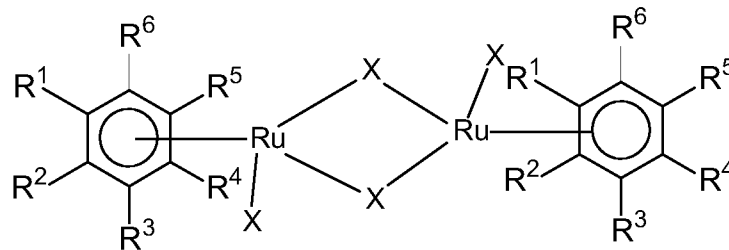
die Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend Wasserstoff (H), Alkyl, Aryl und Alkoxy, SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ mit der Maßgabe, dass die Alkyl-, Aryl- und Alkoxy-Reste optional wiederum mit SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ -Resten substituiert sein können und dabei R^{Si}_3 hier aus der oben genannten Gruppe und zusätzlich Trihalogen ausgewählt wird; und

zwei benachbarte Reste R¹ bis R⁶ optional einen weiteren Ring bilden können; und

L für einen neutralen 2-Elektronen-Donator-Liganden steht.

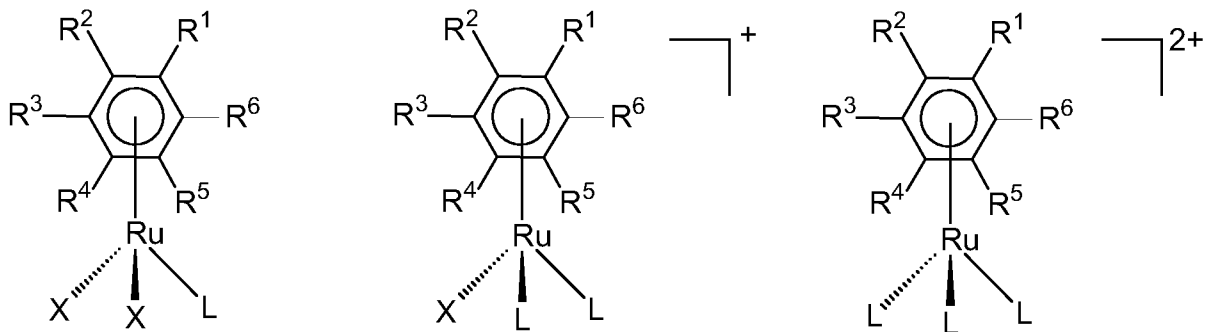
5

3. Verbindungen der allgemeinen Formeln (3a), (3b), (3c) und (3d)



Formel (3a)

10



Formel (3b)

Formel (3c)

Formel (3d)

15

wobei

X für einen beliebigen anionischen Liganden; und

20 L für einen beliebigen neutralen 2-Elektronen-Donator-Liganden steht; und

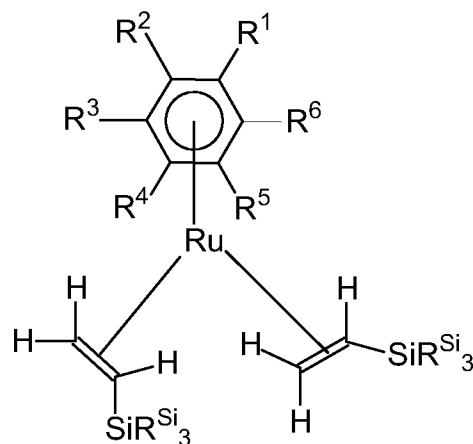
L und X optional miteinander verknüpft und zusammen mit dem Rutheniumatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls
25 weitere Atome enthaltenden Ring bilden können,

die Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend Wasserstoff (H), Alkyl, Aryl, Alkoxy Halogen, SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$, wobei die Alkyl-, Aryl- und Alkoxy-Reste optional wiederum mit SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ -Resten

- 5 substituiert sein können und verbunden mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R^1 bis R^6 für einen SiR^{Si}_3 , $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ oder einen mit SiR^{Si}_3 , $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ substituierten Alkyl-, Aryl- und Alkoxy-Rest steht; und
- 10 vorhandene SiR^{Si}_3 und/oder $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ -Reste gleich oder verschieden sein können und dabei R^{Si}_3 insgesamt für einen Rest ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Trialkyl, Triaryl, Dialkylhalogen, Diarylhalogen, Alkyl(aryl)halogen, Alkyldihalogen, Aryldihalogen, Trihalogen, Dialkyl(alkoxy), Diaryl(alkoxy),
- 15 Alkyl(aryl)alkoxy, Alkyl(dialkoxy), Aryl(dialkoxy), Trialkoxy, $\text{Me}(\text{OSiMe}_3)_2$, $\text{Ph}(\text{OSiMe}_3)_2$, $(\text{OSiMe}_3)_3$, $(\text{Dialkylsiloxo})_n\text{-SiMe}_3$, $(\text{Diarylsiloxo})_n\text{-SiMe}_3$ und $[\text{Alkyl(aryl)siloxo}]_n\text{-SiMe}_3$, wobei n jeweils für eine Zahl von 1 bis 500 steht.

20

4. Verbindungen der allgemeinen Formel (4)



Formel (4)

25

wobei

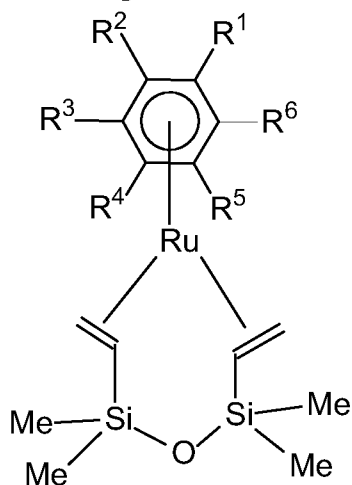
die beiden SiR^{Si}_3 -Reste gleich oder verschieden sein können und dabei R^{Si}_3 insgesamt für einen Rest ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Trialkyl, Triaryl, Dialkylhalogen, Diarylhalogen, Alkyl(aryl)halogen, Alkyldihalogen, Aryldihalogen, Trihalogen, Dialkyl(alkoxy), Diaryl(alkoxy), Alkyl(aryl)alkoxy, Alkyl(dialkoxy), Aryl(dialkoxy), Trialkoxy, $\text{Me}(\text{OSiMe}_3)_2$, $\text{Ph}(\text{OSiMe}_3)_2$, $(\text{OSiMe}_3)_3$, $(\text{Dialkylsiloxo})_n\text{-SiMe}_3$, $(\text{Diarylsiloxo})_n\text{-SiMe}_3$ und $[\text{Alkyl(aryl)siloxo}]_n\text{-SiMe}_3$, wobei n jeweils für eine Zahl von 1 bis 500 steht;

und die beiden SiR^{Si}_3 -Reste optional über jeweils einen Substituenten R^{Si} miteinander verbunden sein können; und

die Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend Wasserstoff (H), Alkyl, Aryl und Alkoxy, SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ mit der Maßgabe, dass die Alkyl-, Aryl- und Alkoxy-Reste optional wiederum mit SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ -Resten substituiert sein können und dabei R^{Si}_3 die oben genannte Bedeutung haben soll; und

zwei benachbarte Reste R^1 bis R^6 optional einen weiteren Ring bilden können.

5. Verbindungen der allgemeinen Formel (5)



Formel (5)

wobei

5 die Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend Wasserstoff (H), Alkyl, Aryl, Alkoxy SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$, wobei die Alkyl-, Aryl- und Alkoxy-Reste optional wiederum mit SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ -Resten substituiert sein können; und

10 dabei R^{Si}_3 insgesamt für einen Rest ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Trialkyl, Triaryl, Dialkylhalogen, Diarylhalogen, Alkyl(aryl)halogen, Alkyldihalogen, Aryldihalogen, Trihalogen, Dialkyl(alkoxy), Diaryl(alkoxy), Alkyl(aryl)alkoxy, Alkyl(dialkoxy), Aryl(dialkoxy), Trialkoxy, $\text{Me}(\text{OSiMe}_3)_2$,
15 $\text{Ph}(\text{OSiMe}_3)_2$, $(\text{OSiMe}_3)_3$, $(\text{Dialkylsiloxyl})_n\text{-SiMe}_3$, $(\text{Diarylsiloxyl})_n\text{-SiMe}_3$ und $[\text{Alkyl(aryl)siloxyl}]_n\text{-SiMe}_3$, wobei n jeweils für eine Zahl von 1 bis 500 steht; und

zwei benachbarte Reste R^1 bis R^6 optional einen weiteren Ring
20 bilden können.

6. Verbindungen nach den Ansprüchen 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass wenn R^1 bis R^6 für mit SiR^{Si}_3 und $\text{OSiR}^{\text{Si}}_3$ -Resten substituierte Reste stehen, diese aus der Gruppe
25 enthaltend $-(\text{CH}_2)_n\text{-SiR}^{\text{Si}}_3$, $-\text{O-SiR}^{\text{Si}}_3$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{-SiR}^{\text{Si}}_3$, $-(\text{CH}_2)_m\text{-OSiR}^{\text{Si}}_3$ und $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{-OSiR}^{\text{Si}}_3$ ausgewählt werden, wobei m für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und R^{Si}_3 ansonsten jeweils die Bedeutung gemäß Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5 haben soll.

30 7. Verfahren zur Hydrosilylierung in Gegenwart eines Ruthenium-Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass der Ruthenium-Katalysator ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden und einen Silyl-Liganden
35 aufweisen; Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre

mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden aufweisen, an den direkt oder über einen Spacer ein Silyl- oder Siloxy-Rest gebunden ist und Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden aufweisen und mindestens einen weiteren Liganden, an den direkt oder über einen Spacer ein Silyl- oder Siloxy-Rest gebunden ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Ansprüche 1 bis 6 eingesetzt werden und R^{Si_3} in einer Verbindung nach Anspruch 1 zusätzlich für Trialkyl und in einer Verbindung nach Anspruch 2 zusätzlich für Trihalogen stehen kann.

9. Verwendung von Ruthenium-Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden und einen Silyl-Liganden aufweisen; Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden aufweisen, an den direkt oder über einen Spacer ein Silyl- oder Siloxy-Rest gebunden ist und Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden aufweisen und mindestens einen weiteren Liganden, an den direkt oder über einen Spacer ein Silyl- oder Siloxy-Rest gebunden ist, als Hydrosilylierungskatalysatoren.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Ansprüche 1 bis 6 eingesetzt werden und R^{Si_3} in einer Verbindung nach Anspruch 1 zusätzlich für Trialkyl und in einer Verbindung nach Anspruch 2 zusätzlich für Trihalogen stehen kann.

11. Hydrosilylierbare Zusammensetzungen, enthaltend

(A) eine Verbindung mit wenigstens einer aliphatisch ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung,

5

(B) eine Verbindung mit wenigstens einer Silizium-Wasserstoff-Bindung und

(D) eine Ruthenium-Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass die
10 Ruthenium-Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden und einen Silyl- Liganden aufweisen; Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden aufweisen, an den
15 direkt oder über einen Spacer ein Silyl- oder Siloxy-Rest gebunden ist und Ruthenium-Komplexe, die in ihrer Ligandensphäre mindestens einen η^6 -gebundenen Arenliganden aufweisen und mindestens einen weiteren Liganden, an den direkt oder über einen Spacer ein Silyl- oder Siloxy-Rest gebunden
20 ist.

12. Hydrosilylierbare Zusammensetzungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Ruthenium-Verbindung in der
Komponente (D), Ruthenium-Verbindungen nach den Ansprüchen 1
25 bis 6 eingesetzt werden und R^{Si}_3 in einer Verbindung nach Anspruch 1 zusätzlich für Trialkyl und in einer Verbindung nach Anspruch 2 zusätzlich für Trihalogen stehen kann.

13. Siliconelastomere erhältlich durch Vernetzung der
30 hydrosilylierbaren Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 11 und 12.

14. Beschichtungen erhältlich durch Vernetzung der
hydrosilylierbaren Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 11 und
35 12.