

(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
4. August 2016 (04.08.2016)

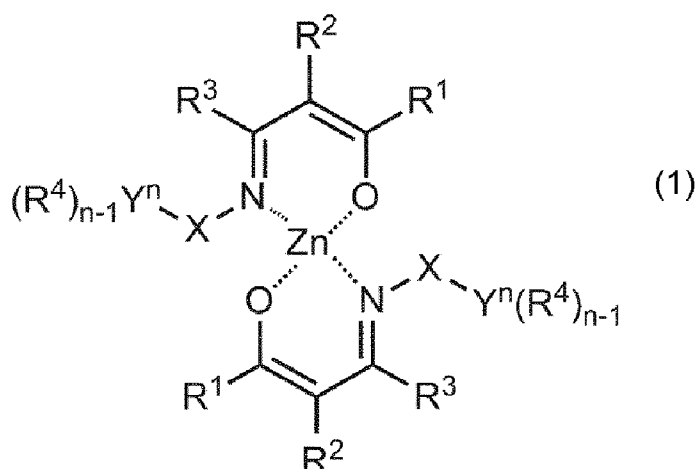


(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/120153 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 3/06 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/051271
- (22) Internationales Anmeldedatum:
22. Januar 2016 (22.01.2016)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2015 201 292.1
26. Januar 2015 (26.01.2015) DE
- (71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder: GUTACKER, Andrea; Weststrasse 13, 40597
Düsseldorf (DE). UNGER, Kerstin; Wilhelm-Haumann-
Weg 32, 46049 Oberhausen (DE). KLEIN, Johann;
Urdenbacher Acker 20 a, 40593 Düsseldorf (DE).
BOUDET, Helene; Porscheweg 5b, 40721 Hilden (DE).
KRAGL, Udo; Siebensternweg 17, 18298 Kritzmow (DE).
LUND, Henrik; Albert-Einstein-Straße 29a, 18059
Rostock (DE). MEJIA, Esteban; Albert-Einstein-Straße
29a, 18059 Rostock (DE). BAUMGARD, Jens; Arnold-
Bernhard-Strasse 24, 18057 Rostock (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: ORGANIC ZINC COMPLEXES AS CATALYSTS FOR CONDENSATION REACTIONS

(54) Bezeichnung : ORGANISCHE ZINKKOMPLEXE ALS KATALYSATOREN FÜR KONDENSATIONSREAKTIONEN



(57) Abstract: The invention relates to a zinc complex of formula (1), as defined herein, to the use of this zinc complex as a catalyst, in particular for the catalysis of a condensation reaction of organosilicon compounds. The invention also relates to preparations containing said compounds and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Zinkkomplex der Formel (1), wie hierin definiert, Verwendung dieses Zinkkomplexes als Katalysator, insbesondere zur Katalyse der Kondensationsreaktion von Organosiliziumverbindungen, Zubereitungen, die diese Verbindungen enthalten, sowie deren Verwendung.

WO 2016/120153 A1

„Organische Zinkkomplexe als Katalysatoren für Kondensationsreaktionen“

Die Erfindung betrifft organische Zinkverbindungen, die als Katalysatoren für die Kondensation von Silizium-haltigen Polymeren und Polymermischungen nützlich sind, und die bekannten, hochreaktiven Organolithiumverbindungen ersetzen können. Die beschriebenen Zinkverbindungen zeichnen sich durch gute katalytische Aktivität und Stabilität aus. Weiterhin werden Zubereitungen, die diese Katalysatoren enthalten, Verfahren zur Herstellung von funktionalisierten Polyorganosiloxanen unter Verwendung dieser Zinkverbindungen sowie deren Verwendungen beschrieben.

Silikonpolymere, insbesondere Polymethylsiloxane wie Polydimethylsiloxan (PDMS), haben große Bedeutung in Kleb-, Dicht- und Isolierstoffen. Unter diesen machen solche, die bei niedrigen Temperaturen und unter Umgebungsbedingungen vulkanisieren, einen nicht unerheblichen Marktanteil aus. Typische Formulierungen enthalten ein reaktives Polyorganosiloxan, das durch die Reaktion eines Silanol-terminierten Polyorganosiloxans mit einem Silan-Verkappungsmittel hergestellt wurde. Für diese Endgruppenverkappung (endcapping) werden typischerweise Katalysatoren benötigt, die selektiv die Endgruppenverkappung vermitteln ohne gleichzeitig das Polyorganosiloxan zu härten. Bisher wurden für die Endgruppenverkappung vor allem organische Lithium-Verbindungen, beispielsweise die in EP 0 564 253 B1 offenbarten Organolithiumverbindungen, eingesetzt, die gute Ergebnisse im Hinblick auf Aushärtungszeit und Selektivität liefern. Allerdings sind diese Verbindungen aus Gründen der Stabilität nachteilig, da sie die Formulierungen instabil machen, wenn sie nicht aufwendig entfernt oder zersetzt werden.

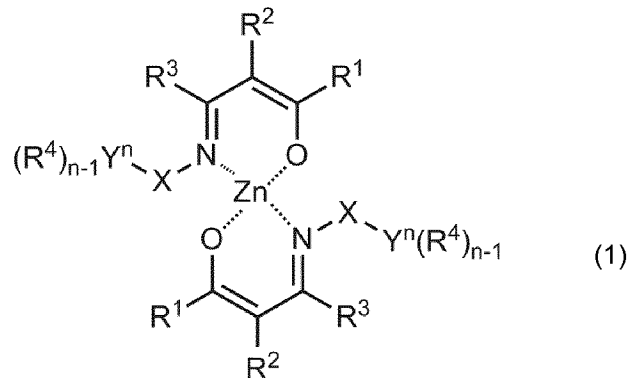
Obwohl als Ersatz für die bekannten Lithium-Verbindungen verschiedenste andere Katalysatoren bekannt sind, wie z.B. Amine, anorganische Oxide, Kaliumacetat, Organotitanderivate, Titan/Amin-Kombinationen, Carbonsäure/Amin-Kombinationen sowie Carbamate und Oxim-enthaltende organische Verbindungen, haben diese bekannten Alternativen oftmals Nachteile im Hinblick auf die Stabilität, Aktivität oder Kompatibilität.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung Alternativen zu den als Kondensationsmitteln bekannten Organolithiumverbindungen bereitzustellen, die die bekannten Nachteile überwinden.

Die vorliegende Erfindung löst die Aufgabe verbesserte Kondensationsmitteln für das Endgruppenverkappen von Polymeren, die reaktive Silanolgruppen (Si-OH Gruppen) enthalten, bereitzustellen, die die oben beschriebenen Anforderungen erfüllen, d.h. eine ausreichende katalytische Aktivität und Stabilität aufweisen und mit den verwendeten Komponenten kompatibel sind. Die Erfinder haben nämlich überraschenderweise herausgefunden, dass Zinkkomplexe mit β -

Ketoimin-Liganden die gewünschten Eigenschaften aufweisen, und daher als Kondensationskatalysatoren für die Endgruppenverknüpfung von Silanolgruppen-terminierten Polymeren geeignet sind.

In einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung daher einen Zinkkomplex der Formel (1),



wobei

jedes R^1 , R^2 und R^3 unabhängig steht für:

Wasserstoff;

einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest;

einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest;

einen substituierten oder unsubstituierten heteroalicyclischen Rest oder Heteroarylrest;

$-OR^5$, $-SR^5$, $-N(R^5)_2$, $-Si(R^5)_3$ oder $-P(R^5)_3$;

oder R^1 und R^2 oder R^2 und R^3 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen, substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen, heteroalicyclischen, Aryl- oder Heteroarylring bilden;

jedes X unabhängig für einen divalenten Rest steht, der ausgewählt wird aus:

einem substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest;

einem substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest;

einem substituierten oder unsubstituierten heteroalicyclischen Rest oder Heteroarylrest;

$-OR^5$, $-SR^5$, $-N(R^5)_2$, $-Si(R^5)_3$ und $-P(R^5)_3$;

jedes Y^n unabhängig steht für C, Si, Ge, N, P, O, S, wobei n den Oxidationszustand oder die Valenz angibt;

jedes R^4 unabhängig steht für:

Wasserstoff;

einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest;

einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest;

einen substituierten oder unsubstituierten heteroalicyclischen Rest oder Heteroarylrest;

- 3 -

-OR⁵, -SR⁵, -N(R⁵)₂, -Si(R⁵)₃ oder -P(R⁵)₃; oder

zwei R⁴ zusammen mit Yⁿ einen 5- bis 8-gliedrigen, substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen, heteroalicyclischen, Aryl- oder Heteroarylring bilden;

jedes R⁵ unabhängig steht für

Wasserstoff;

einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest;

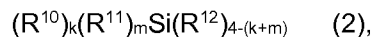
einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest;

einen substituierten oder unsubstituierten heteroalicyclischen Rest oder Heteroarylrest; und

jedes n unabhängig eine ganze Zahl von 1 bis 4, insbesondere 2, 3 oder 4 ist.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung, insbesondere Katalysatorzusammensetzung für die Polykondensation von Organosiliziumverbindungen, die die hierin beschriebenen Zinkkomplexe enthält.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines härtbaren Polymers, insbesondere eines Polyorganosiloxans, enthaltend mindestens eine, an eine Siliziumatom gebundene, endständige funktionelle Gruppe, umfassend das Umsetzen eines Silanol-terminierten Polymers, insbesondere Polydiorganosiloxans, mit mindestens einer Verbindung der Formel (2)



wobei

jedes R¹⁰ für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht oder eine Triorganosiloxan-Gruppe der Formel -O-Si(R¹³)₃, wobei jedes R¹³ unabhängig für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht;

jedes R¹¹ für eine funktionelle Gruppe der Formel -(L)_n-(F)_o steht, wobei L ein divalenter oder trivalenter Kohlenwasserstoffrest ist, der optional ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere Sauerstoffatome enthält, F ein ungesättigter C₂₋₆ Kohlenwasserstoffrest, Halogen, ein perfluorierter Kohlenwasserstoffrest, Glycidoxy, -NHR¹⁴ oder -O-C(O)-CR¹⁵=CR¹⁶R¹⁷ ist, wobei R¹⁴ Wasserstoff, C₁₋₆ Alkyl oder L-NH₂ ist, R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ unabhängig Wasserstoff, C₁₋₆ Alkyl oder Phenyl sind, n 0 oder 1 und o 1 oder 2 ist;

jedes R¹² unabhängig für eine Hydroxy- oder eine hydrolysierbare Gruppe stehen, insbesondere eine Oxim- oder/und Alkoxygruppe;

k 0, 1, 2 oder 3 ist;

m 0 oder 1 ist, wobei k+m = 0, 1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass wenn k+m=3 ist, m nicht 0 ist;

in Gegenwart eines Katalysators, wobei der Katalysator mindestens einen Zinkkomplex, wie hierin beschrieben, enthält.

Noch ein weiterer Aspekt betrifft das härtbare Polymer, insbesondere Polyorganosiloxan, das durch die hierin beschriebenen Verfahren erhältlich ist sowie härtbare Zusammensetzungen, die dieses enthalten, und deren Verwendung als Kleb- oder Dichtstoff.

Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung eines Zinkkomplexes wie hierin beschrieben als Katalysator, insbesondere zur Katalyse der Kondensationsreaktion von Organosiliziumverbindungen. Mit dem Begriff „Katalysator“, wie hierin im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Zinkverbindungen verwendet, wird eine Verbindung bezeichnet, die die für die Endgruppenverkappung von Organosiliziumverbindungen erforderliche Kondensationsreaktion vermitteln kann, ohne aber die Polymer auszuhärten. Katalysatoren, die die eigentliche Aushärtung vermitteln, werden hierin als „Vulkanisationskatalysatoren“ bezeichnet.

Sofern in der vorliegenden Anmeldung auf Molekulargewichte Bezug genommen wird, beziehen sich die Angaben, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewichtsmittel, d.h. den M_w -Wert, und nicht das arithmetische Mittel. Das Molekulargewicht wird mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Tetrahydrofuran (THF) als Eluent nach DIN 55672-1:2007-08 bestimmt, vorzugsweise bei 35 °C.

„Mindestens ein“, wie hierin verwendet, bedeutet 1 oder mehr, d.h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Bezogen auf einen Inhaltsstoff bezieht sich die Angabe auf die Art des Inhaltsstoffs und nicht auf die absolute Zahl der Moleküle. „Mindestens ein Polymer“ bedeutet somit beispielsweise mindestens eine Art von Polymer, d.h. dass eine Art von Polymer oder eine Mischung mehrerer verschiedener Polymere verwendet werden kann. Zusammen mit Gewichtsangaben bezieht sich die Angabe auf alle Verbindungen der angegebenen Art, die in der Zusammensetzung/Mischung enthalten sind, d.h. dass die Zusammensetzung über die angegebene Menge der entsprechenden Verbindungen hinaus keine weiteren Verbindungen dieser Art enthält.

Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Mischung.

In den Verbindungen der Formel (1) steht jedes R^1 , R^2 und R^3 unabhängig für:

Wasserstoff;

einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;

einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest, insbesondere mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen;

einen substituierten oder unsubstituierten, insbesondere 5-6-gliedrigen heteroalicyclischen Rest oder Heteroarylrest, insbesondere mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 1 bis 4 Heteroatomen ausgewählt aus O, S und N;

$-OR^5$, $-SR^5$, $-N(R^5)_2$, $-Si(R^5)_3$ oder $-P(R^5)_3$;

oder R^1 und R^2 oder R^2 und R^3 bilden zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen, substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen, heteroalicyclischen, Aryl- oder Heteroarylring.

„Alkyl“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff einschließlich geradkettiger und verzweigtkettiger Gruppen. Vorzugsweise besitzt die Alkylgruppe 1 bis 10 Kohlenstoffatome (wenn ein numerischer Bereich z.B. "1-10" hierin angegeben wird, ist gemeint, dass diese Gruppe, in diesem Fall die Alkylgruppe, 1 Kohlenstoffatom, 2 Kohlenstoffatome, 3 Kohlenstoffatome etc. bis zu einschließlich 10 Kohlenstoffatome besitzen kann). Insbesondere kann es sich bei dem Alkyl um ein mittleres Alkyl, das 1 bis 6 Kohlenstoffatome besitzt, oder ein Niederalkyl, das 1 bis 4 Kohlenstoffatome besitzt z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl etc., handeln. Die Alkylreste können substituiert oder unsubstituiert sein. „Substituiert“, wie in diesem Zusammenhang verwendet, bedeutet, dass ein oder mehrere Kohlenstoffatom(e) und/oder Wasserstoffatom(e) des Alkylrests durch Heteroatome oder funktionelle Gruppen ersetzt sind. Durch das Ersetzen eines oder mehrerer Kohlenstoffatome durch Heteroatome werden Heteroalkylgruppen erhalten, in denen 1 oder mehrere Kohlenstoffatome durch Heteroatome, insbesondere ausgewählt aus O, S, N und Si, ersetzt sind. Beispiele für solche Heteroalkylgruppen sind, ohne Einschränkung, Methoxymethyl, Ethoxyethyl, Propoxypropyl, Methoxyethyl, Isopentoxypropyl, Ethylaminoethyl, Trimethoxypropylsilyl, etc. Funktionelle Gruppen, die Wasserstoffatome ersetzen können, werden insbesondere ausgewählt aus =O, =S, -OH, -SH, -NH₂, -NO₂, -CN, -F, -Cl, -Br, -I, -OCN, -NCO, C₃₋₈ Cycloalkyl, C₆₋₁₄ Aryl, einem 5-10 gliedrigen Heteroarylring, in dem 1 bis 4 Ringatome unabhängig Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sind, und einem 5-10 gliedrigen heteroalicyclischen Ring, in dem 1 bis 3 Ringatome unabhängig Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sind.

„Alkenyl“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf eine Alkylgruppe, wie hierin definiert, die aus mindestens zwei Kohlenstoffatomen und mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung besteht, z.B. Ethenyl, Propenyl, Butenyl oder Pentenyl und deren strukturelle Isomere wie 1- oder 2-Propenyl, 1-, 2-, oder 3-Butenyl, etc. Alkenylgruppen können substituiert oder unsubstituiert sein. Wenn sie substituiert sind, sind die Substituenten wie oben für Alkyl definiert.

„Alkinyl“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf eine Alkylgruppe, wie hierin definiert, die aus mindestens zwei Kohlenstoffatomen und mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung besteht, z. B. Ethinyl (Acetylen), Propinyl, Butinyl oder Petinyl und deren

strukturelle Isomere wie oben beschrieben. Alkynylgruppen können substituiert oder unsubstituiert sein. Wenn sie substituiert sind, sind die Substituenten wie oben für Alkyl definiert.

Ein „cycloaliphatischer Rest“ oder „Cycloalkylgruppe“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf monocyclische oder polycyclische (mehrere Ringe, die gemeinsame Kohlenstoffatome besitzen) Gruppen, insbesondere aus 3-8 Kohlenstoffatomen, in denen der Ring kein vollständiges konjugiertes pi-Elektronensystem besitzt, z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, etc. Cycloalkylgruppen können substituiert oder unsubstituiert sein. „Substituiert“, wie in diesem Zusammenhang verwendet, bedeutet, dass ein oder mehrere Wasserstoffatom(e) des Cycloalkylrests durch funktionelle Gruppen ersetzt sind. Funktionelle Gruppen, die Wasserstoffatome ersetzen können, werden insbesondere ausgewählt aus =O, =S, -OH, -SH, -NH₂, -NO₂, -CN, -F, -Cl, -Br, -I, -OCN, -NCO, C₁₋₁₀ Alkyl, C₂₋₁₀ Alkenyl, C₂₋₁₀ Alkynyl, C₃₋₈ Cycloalkyl, C₆₋₁₄ Aryl, einem 5-10 gliedrigen Heteroarylring in dem 1 bis 4 Ringatome unabhängig Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sind, und einem 5-10 gliedrigen heteroalicyclischen Ring in dem 1 bis 3 Ringatome unabhängig Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sind.

„Aryl“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf monocyclische oder polycyclische (d.h. Ringe, die benachbarte Kohlenstoffatompaaire gemeinsam haben) Gruppen, aus insbesondere 6 bis 14 Kohlenstoffringatomen die ein vollständiges konjugiertes pi-Elektronensystem besitzen. Beispiele für Arylgruppen sind Phenyl, Naphthalinyl und Anthracenyl. Arylgruppen können substituiert oder unsubstituiert sein. Wenn sie substituiert sind, sind die Substituenten wie oben für Cycloalkyl definiert.

Eine „Heteroaryl“-Gruppe, wie hierin verwendet, bezieht sich auf einen monocyclischen oder polycyclischen (d.h. Ringe, die sich ein benachbartes Ringatompaar teilen) aromatischen Ring, aus insbesondere 5 bis 10 Ringatomen, wobei ein, zwei, drei oder vier Ringatome Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sind und der Rest Kohlenstoff ist. Beispiele für Heteroarylgruppen sind Pyridyl, Pyrrolyl, Furyl, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, Pyrazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,2,4-Triazolyl, 1,2,3-Oxadiazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, 1,2,5-Oxadiazolyl, 1,3,4-Oxadiazolyl, 1,3,4-Triazinyl, 1,2,3-Triazinyl, Benzofuryl, Isobenzofuryl, Benzothienyl, Benzotriazolyl, Isobenzothienyl, Indolyl, Isoindolyl, 3H-Indolyl, Benzimidazolyl, Benzothiazolyl, Benzoxazolyl, Chinolizinyll, Chinazolinyll, Pthalazinyll, Chinoxalinyll, Cinnolinyll, Napthyridinyll, Chinolyl, Isochinolyl, Tetrazolyl, 5,6,7,8-Tetrahydrochinolyl, 5, 6, 7, 8-Tetrahydroisochinolyl, Purinyll, Pteridinyll, Pyridinyll, Pyrimidinyll, Carbazolyl, Xanthenyl oder Benzochinolyl. Heteroarylgruppen können substituiert oder unsubstituiert sein. Wenn sie substituiert sind, sind die Substituenten wie oben für Cycloalkyl definiert.

Ein „heteroalicyclischer Rest“ oder eine „Heterocycloalkylgruppe“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf einen monocyclischen oder fusionierten Ring aus 5 bis 10 Ringatomen, der ein, zwei oder drei Heteroatome enthält, die aus N, O und S ausgewählt werden, wobei der Rest der Ringatome Kohlenstoff ist. Eine „Heterocycloalkenyl“-Gruppe enthält zusätzlich ein oder mehrere Doppelbindungen. Der Ring hat jedoch kein vollständiges konjugiertes pi-Elektronensystem. Beispiele für heteroalicyclische Gruppen sind Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Morpholin, Imidazolidin, Tetrahydropyridazin, Tetrahydrofuran, Thiomorpholin, Tetrahydropyridin, und ähnliche. Heterocycloalkylgruppen können substituiert oder unsubstituiert sein. Wenn sie substituiert sind, sind die Substituenten wie oben für Cycloalkyl definiert.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung werden R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff und einem substituierten oder unsubstituierten Alkylrest. Der Alkylrest ist insbesondere ein unsubstituierter C_{1-4} Alkylrest, vorzugsweise Methyl oder Ethyl. In ganz besonders bevorzugten Ausführungsformen sind R^1 und R^3 Methyl und R^2 ist Wasserstoff. Derartige Liganden sind darstellbar durch Umsetzen eines primärenamins mit Acetylaceton, wie unten im Detail beschrieben.

In verschiedenen Ausführungsformen können R^1 und R^2 oder R^2 und R^3 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5-6-gliedrigen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen, heteroalicyclischen, Aryl- oder Heteroarylring bilden, insbesondere einen cycloaliphatischen oder heteroalicyclischen Ring.

In den Verbindungen der Formel (1) steht jedes X unabhängig für einen divalenten Rest, der ausgewählt wird aus:

einem substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyllrest;

einem substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Aryllrest;

einem substituierten oder unsubstituierten heteroalicyclischen Rest oder Heteroaryllrest;

$-OR^5$, $-SR^5$, $-N(R^5)_2$, $-Si(R^5)_3$ und $-P(R^5)_3$.

„Divalent“, wie in diesem Zusammenhang verwendet, bedeutet, dass der Rest X zwei freie Bindungen aufweist, über welche er an $-Y^n(R^4)_{n-1}$ bzw. $-N=C(R^3)-C(R^2)=C(R^1)-O$ gebunden ist, wie z.B. Methylidenyl, Phenylidenyl, etc.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung ist X ein Alkylrest der Formel $-(CHR')_p-$, wobei jedes R' H oder ein C_{1-4} Alkylrest ist und p eine ganze Zahl von 1 bis 10, insbesondere 1 bis 6, noch bevorzugter 1 bis 3 ist. In bestimmten Ausführungsformen ist X ein Alkylrest der Formel $-(CH_2)_p-$, wobei p eine ganze Zahl von 1 bis 6, insbesondere 3 ist.

In den Verbindungen der Formel (1) steht jedes Y^n unabhängig für C, Si, Ge, N, P, O, S, wobei n den Oxidationszustand oder die Valenz angibt. „Oxidationszustand“ oder „Valenz“, wie im Kontext mit Y verwendet, bezieht sich auf die Bindungen, die Y eingehen kann. So besitzen C und Si beispielsweise Valenzen von 4, wohingegen O und S eine Valenz von 2 besitzen. Ge besitzt eine Valenz von 2 oder 4, N und P von 3 oder 5. In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung ist jedes n daher unabhängig eine ganze Zahl von 1 bis 4, insbesondere 2, 3 oder 4.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung ist Y^n C, Si oder O, insbesondere C oder Si, noch bevorzugter Si.

In den Verbindungen der Formel (1) steht jedes R^4 unabhängig für:

Wasserstoff;

einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest;

einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest;

einen substituierten oder unsubstituierten heteroalicyclischen Rest oder Heteroarylrest;

$-OR^5$, $-SR^5$, $-N(R^5)_2$, $-Si(R^5)_3$ oder $-P(R^5)_3$; oder

zwei R^4 bilden zusammen mit Y^n einen 5- bis 8-gliedrigen, substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen, heteroalicyclischen, Aryl- oder Heteroarylring;

mit der Maßgabe, dass

- (1) wenn Y^n O oder S ist, R^4 nicht $-OR^5$, $-SR^5$ oder $-N(R^5)_2$ ist;
- (2) wenn Y^n Si, Ge oder P ist, R^4 nicht H, $-Si(R^5)_3$ oder $-P(R^5)_3$ ist;

In verschiedenen Ausführungsformen ist R^4 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und $-OR^5$.

In den Verbindungen der Formel (1) steht jedes R^5 unabhängig für

Wasserstoff;

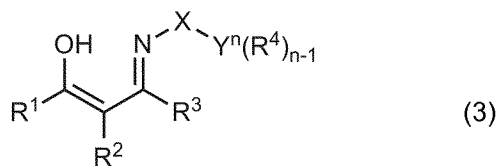
einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest;

einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest;

einen substituierten oder unsubstituierten heteroalicyclischen Rest oder Heteroarylrest.

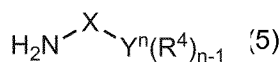
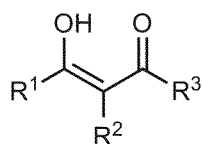
In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung wird der Rest $-Y^n(R^4)_{n-1}$ ausgewählt aus Silylgruppen, insbesondere Dialkylalkoxysilyl, Alkyldialkoxysilyl, Trialkoxysilyl, Trialkylsilyl, wobei Alkyl bzw. Alkoxy C_{1-4} Alkyl bzw. Alkoxy sind. Ganz besonders bevorzugt sind Triethoxysilyl und Trimethoxysilyl.

Die Zinkkomplexe der Formel (1) sind darstellbar durch Umsetzen von Diorganozinkverbindungen, wie insbesondere Diethylzink, mit zwei Äquivalenten des Liganden der Formel (3)



wobei $\text{R}^1\text{-R}^4$, Y^n und n wie oben definiert sind, in einem geeigneten Lösungsmittel unter Schutzgas und in Abwesenheit von Wasser bei Raumtemperatur.

Die Liganden der Formel (3) sind darstellbar durch Umsetzen von 1,3-Dicarbonylverbindungen der Formel (4), insbesondere Acetylaceton, mit primären Aminen der Formel (5)



(4)

(5)

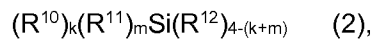
wobei $\text{R}^1\text{-R}^4$, Y^n und n wie oben definiert sind, wie beispielsweise beschrieben in Lee et al. (Adv. Synth. Catal. 2009, 351, 2912-20) und Jin & Lee (Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 1119-1122).

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung Zusammensetzungen, die die erfindungsgemäßen Zinkkomplexe enthalten. Bei diesen Zusammensetzungen kann es sich beispielsweise um Katalysatorzusammensetzungen handeln. Diese können die Zinkverbindungen, wie hierin beschrieben, beispielsweise in Kombination mit weiteren aktiven Inhaltsstoffen oder Hilfsstoffen, wie z.B. Lösungsmitteln enthalten.

Die hierin beschriebenen Zinkverbindungen der Formel (1) sind insbesondere als Katalysatoren für die Funktionalisierung von Organopolysiloxanen mit endständigen Silanolgruppen mit Alkoxysilanen, die eine oder mehrere funktionelle Gruppen tragen, d.h. das sogenannte Endcapping, geeignet.

Die beschriebenen Zinkverbindungen sind bei Standardbedingungen (25°C, 1013 mbar) flüssige Verbindungen und daher hinsichtlich ihrer Aktivität und Effizienz bisher verwendeten festen Katalysatoren überlegen.

In verschiedenen Ausführungsformen betrifft die Erfindung daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines härtbaren Polymers, insbesondere eines Polyorganosiloxans, enthaltend mindestens eine, an eine Siliziumatom gebundene, endständige funktionelle Gruppe, umfassend das Umsetzen eines Silanol-terminierten Polymers, insbesondere Polydiorganosiloxans, mit mindestens einer Verbindung der Formel (2)



wobei

jedes R^{10} für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht oder eine Triorganosiloxan-Gruppe der Formel $-O-Si(R^{13})_3$, wobei jedes R^{13} unabhängig für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht;

jedes R^{11} für eine funktionelle Gruppe der Formel $-(L)_n-(F)_o$ steht, wobei L ein divalenter oder trivalenter Kohlenwasserstoffrest ist, der optional ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere Sauerstoffatome enthält, F ein ungesättigter C_{2-6} Kohlenwasserstoffrest, Halogen, ein perfluorierter Kohlenwasserstoffrest, Glycidoxy, $-NHR^{14}$ oder $-O-C(O)-CR^{15}=CR^{16}R^{17}$ ist, wobei R^{14} Wasserstoff, C_{1-6} Alkyl oder $-NH_2$ ist, R^{15} , R^{16} und R^{17} unabhängig Wasserstoff, C_{1-6} Alkyl oder Phenyl sind, n 0 oder 1 und o 1 oder 2 ist;

jedes R^{12} unabhängig für eine Hydroxy- oder eine hydrolysierbare Gruppe stehen, insbesondere eine Oxim- oder/und Alkoxygruppe;

k 0, 1, 2 oder 3 ist;

m 0 oder 1 ist, wobei $k+m = 0, 1, 2$ oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass wenn $k+m=3$ ist, m nicht 0 ist;

in Gegenwart eines Katalysators, wobei der Katalysator mindestens einen Zinkkomplex wie hierin definiert enthält.

Das härtbare Polymer ist vorzugsweise ein feuchtigkeitshärtbares Polymer. Das härtbare Polymer das mit den erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar ist, enthält vorzugsweise endständige Alkoxysilylgruppen. Diese können optional mit Vinyl- und bevorzugt Acrylatfunktionalitäten oder Epoxyfunktionalitäten kombiniert werden, um eine doppelte Photo- und Feuchtigkeitsvernetzung zu erlauben. Ein solches Beispiel ist das Reaktionsprodukt aus Vinyltrimethoxysilan mit einem Polydimethylsiloxan mit endständigem Silanol in Gegenwart einer katalytischen Menge der hierin beschriebenen Zinkkatalysatoren.

Für das Polymergerüst des härtbaren Polymers gibt es keine besonderen Einschränkungen und es können alle bekannten Polymere mit verschiedenen Arten von Hauptkettengerüst verwendet werden. In verschiedenen Ausführungsformen ist das Polymer daher ausgewählt aus Alkydharzen, (Meth)Acrylaten und (Meth)Acrylamiden sowie deren Salzen, Phenolharzen, Polyalkylenen, Polyamiden, Polycarbonaten, Polyolen, Polyethern, Polyestern, Polyurethanen, Vinylpolymeren, Siloxanen sowie Copolymeren bestehend aus mindestens zwei der vorgenannten Polymerklassen.

Besonders bevorzugt werden allerdings Siloxane und hier insbesondere Polydiorganosiloxane, noch bevorzugter Polydimethylsiloxane (PDMS) eingesetzt.

Die genannten Materialien werden dann im Folgenden durch Feuchtigkeitsvernetzung oder doppelte Feuchtigkeits- und Photovernetzung ausgehärtet.

Um ein härtpbares Polymer mit endständigem Alkoxysilyl und optional Vinyl- oder Acrylatfunktionalität herzustellen, wird ein Silanol-terminiertes Polymer mit einem Silan, das mindestens zwei Alkoxygruppen und optional zusätzlich mindestens eine Epoxy-, Vinyl- oder Acrylatgruppe enthält, in Gegenwart einer katalytischen Menge der hierin beschriebenen Zinkverbindungen umgesetzt, wobei das Silan mit der endständigen Silanolgruppe durch eine Kondensationsreaktion zwischen der Hydroxylgruppe und einer Alkoxygruppe verknüpft wird, wodurch sich ein härtpbares Polymer mit endständigem Alkoxysilyl und optional Epoxy-, Vinyl- oder Acrylatfunktionalität ergibt.

Das Silanol-terminierte Polymer weist mindestens eine terminal Silanolgruppe, vorzugsweise mindestens zwei terminale Silanolgruppen auf. Bei verzweigten Polymeren weist es bevorzugt an jedem Ende eine Silanolgruppe auf. „Silanolgruppe“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf die Gruppe Si-OH, d.h. eine Hydroxylgruppe, die direkt an ein Siliziumatom gebunden ist.

In den Verbindungen der Formel (2) wird R¹⁰ in verschiedenen Ausführungsformen ausgewählt aus Methyl, Ethyl und Phenyl, insbesondere Methyl.

In verschiedenen Ausführungsformen wird R¹¹ ausgewählt aus:

-CH=CH₂, -CH₂-Cl, -(CH₂)₃-Cl, -CH₂-O-C(O)-CH=CH₂, -CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CH₂, -(CH₂)₃-O-C(O)-CH=CH₂, -(CH₂)₃-O-C(O)-C(CH₃)=CH₂, -(CH₂)₂-Phenyl-CH=CH₂, -CH(CH₃)-Phenyl-CH=CH₂, -(CH₂)₂-Phenyl-CH₂-Cl, -CH(CH₃)-Phenyl-CH₂-Cl, -(CH₂)₃-NH₂, -(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH₂ und -(CH₂)₃-SH.

In verschiedenen Ausführungsformen ist R¹² ausgewählt aus Methoxy und Ethoxy. R¹² kann aber auch eine Oximgruppe sein. „Oximgruppen“, wie hierin verwendet, schließt Ketoxime und Aldoxime ein und bezeichnet allgemein Gruppen, die die funktionelle Gruppe R'₂C=N-O- enthalten, wobei das Sauerstoffatom an das Siliziumatom gebunden ist und R' H oder jede andere Gruppe, vorzugsweise Alkylgruppe, sein kann.

In verschiedenen Ausführungsformen ist k 0, 1 oder 2, m ist 0 oder 1, und k+m = 0, 1 oder 2.

In bevorzugten Ausführungsformen steht R¹⁰ für Methyl, Ethyl oder Phenyl, insbesondere Methyl, R¹¹ steht für eine Gruppe ausgewählt aus:

-CH=CH₂, -CH₂-Cl, -(CH₂)₃-Cl, -CH₂-O-C(O)-CH=CH₂, -CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CH₂, -(CH₂)₃-O-C(O)-CH=CH₂, -(CH₂)₃-O-C(O)-C(CH₃)=CH₂, -(CH₂)₂-Phenyl-CH=CH₂, -CH(CH₃)-Phenyl-CH=CH₂, -(CH₂)₂-Phenyl-CH₂-Cl, -CH(CH₃)-Phenyl-CH₂-Cl, -(CH₂)₃-NH₂, -(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH₂ und -(CH₂)₃-SH; R¹² ist ausgewählt aus Methoxy und Ethoxy; k ist 0, 1 oder 2, m ist 0 oder 1, und k+m = 0, 1 oder 2.

Die Verbindung der Formel (2) wird daher beispielsweise ausgewählt aus: Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, [2-(o,m,p-Chlormethylphenyl)ethyl]trimethoxysilan und Mischungen davon, [1-(o,m,p-Chlormethylphenyl)ethyl]trimethoxysilan und Mischungen davon, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, [3-(2-Aminoethyl)aminopropyl]trimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, und Mischungen der vorgenannten.

In den beschriebenen Verfahren wird die Verbindung der Formel (2) insbesondere in einer Menge eingesetzt, die sicherstellt, dass im Wesentlichen alle Silanol-Endgruppen verkappt werden. D.h. sie wird üblicherweise in Mengen eingesetzt, so dass das molare Verhältnis von Verbindung der Formel (2) zu Silanol-Endgruppen mindestens 1:1, vorzugsweise 1:1 bis 1,5:1 ist.

In den Verfahren wird das Silanol-terminierte Polymer typischerweise in Mengen von 30 bis 90 Gew.-%, die Verbindung der Formel (2) (Vernetzer) in Mengen von 2,5 bis 7 Gew.-% und der Zinkkatalysator in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-% eingesetzt.

Die mit den beschriebenen Verfahren erhältlichen härtbaren Polymere, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind, können dann zu einer durch Feuchtigkeit vernetzbaren Zusammensetzung formuliert werden, die üblicherweise zusätzlich noch mindestens einen Feuchtigkeitsvernetzungs-katalysator (Vulkanisationskatalysator), wie z.B. organische Zinn- oder Titanverbindungen oder einen Aminkatalysator, sowie optional verschiedene Zusatz- und Hilfsstoffe enthält. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch eine Zubereitung, die die erfindungsgemäße härtbare Zusammensetzung enthält. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zubereitung enthält diese ferner mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend Weichmacher, Stabilisatoren, Antioxidantien, Füllstoffe, Reaktivverdünner, Trockenmittel, Haftvermittler, UV-Stabilisatoren,

rheologische Hilfsmittel und/oder Lösungsmittel. In solchen Zubereitungen kann die Menge des reaktiven, härtbaren Polymers a) 30 bis 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung betragen. Die Menge an Vernetzungskatalysator c) kann 2,5 bis 7 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung betragen. Haftvermittler können beispielsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung eingesetzt werden.

Um härtbar zu sein, enthält das Polymer endständige Silizium-haltige Gruppen, in der eine eine hydrolysierbare Gruppe an das Siliziumatom gebunden ist, und die dazu in der Lage ist, durch Bildung einer Siloxanbindung zu vernetzen. Diese Vernetzungsreaktion kann durch einen Feuchtigkeitsvernetzungs-katalysator beschleunigt werden. Die hydrolysierbare Gruppe des härtbaren Polymers ist, wie oben beschrieben, insbesondere eine Alkoxygruppe, optional in Kombination mit einer Epoxy-, Vinyl- oder (Meth)Acrylatgruppe.

Die hierin beschriebenen härtbaren Zusammensetzungen und Zubereitungen können als Kleb- und Dichtstoffe verwendet werden. Die derartige Verwendung ist ebenfalls Bestandteil der Erfindung.

Es ist denkbar, dass die Viskosität des erfindungsgemäßen Kleb- oder Dichtstoffs für bestimmte Anwendungen zu hoch ist. Diese kann man dann in der Regel durch Verwendung eines Reaktivverdünners auf einfache und zweckmäßige Weise verringern einstellen, ohne dass es zu Entmischungerscheinungen (z.B. Weichmacherwanderung) in der ausgehärteten Masse kommt.

Vorzugsweise weist der Reaktivverdünner mindestens eine funktionelle Gruppe auf, die nach der Applikation z.B. mit Feuchtigkeit oder Luftsauerstoff reagiert. Beispiele für derartige Gruppen sind Silylgruppen, Isocyanatgruppen, vinylisch ungesättigte Gruppen und mehrfach ungesättigte Systeme.

Als Reaktivverdünner kann man alle Verbindungen, die mit dem Kleb- oder Dichtstoff unter Verringerung der Viskosität mischbar sind und über mindestens eine mit dem Bindemittel reaktive Gruppe verfügen, einsetzen.

Die Viskosität des Reaktivverdünners beträgt bevorzugt weniger als 20.000 mPas, besonders bevorzugt etwa 0,1 – 6.000 mPas, ganz besonders bevorzugt 1 – 1000 mPas (Brookfield RVT, 23 °C, Spindel 7, 10 U/min).

Als Reaktivverdünner kann man z.B. folgende Stoffe einsetzen: mit Isocyanatosilanen umgesetzte Polyalkylenglykole (z.B. Synalox 100-50B, DOW), Carbamatopropyltrimethoxysilan, Alkyltrimethoxysilan, Alkyltriethoxysilan, wie Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan sowie Vinyltrimethoxysilan (XL 10, Wacker), Vinyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan,

Phenyltriethoxysilan, Octyltrimethoxysilan, Tetraethoxysilan, Vinyltrimethoxymethylsilan (XL12, Wacker), Vinyltriethoxysilan (GF56, Wacker), Vinyltriacetoxysilan (GF62, Wacker), Isooctyltrimethoxysilan (IO Trimethoxy), Isooctyltriethoxysilan (IO Triethoxy, Wacker), N-Trimethoxysilylmethyl-O-methylcarbammat (XL63, Wacker), N-Dimethoxy(methyl)silylmethyl-O-methyl-carbammat (XL65, Wacker), Hexadecyltrimethoxysilan, 3-Octanoylthio-1-propyltriethoxysilan und Teilhydrolysate dieser Verbindungen.

Ferner sind ebenfalls folgende Polymere von Kaneka Corp. als Reaktivverdünner einsetzbar: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010, und MS SAX 350.

Ebenso kann man silanmodifizierte Polyether verwenden, die sich z.B. aus der Umsetzung von Isocyanatosilan mit Synalox Typen ableiten.

Weiterhin kann man als Reaktivverdünner Polymere einsetzen, die aus einem organischen Grundgerüst durch Pfropfen mit einem Vinylsilan oder durch Umsetzung von Polyol, Polyisocyanat und Alkoxysilan herstellbar sind.

Unter einem Polyol wird eine Verbindung verstanden, die im Molekül eine oder mehrere OH - Gruppen enthalten kann. Die OH -Gruppen können sowohl primär als auch sekundär sein.

Zu den geeigneten aliphatischen Alkoholen zählen beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol und höhere Glykole, sowie andere polyfunktionelle Alkohole. Die Polyole können zusätzlich weitere funktionelle Gruppen wie z.B. Ester, Carbonate, Amide enthalten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugten Reaktivverdünner wird die entsprechende Polyolkomponente jeweils mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat umgesetzt. Als mindestens difunktionelles Isocyanat kommt grundsätzlich jedes Isocyanat mit mindestens zwei Isocyanatgruppen in Frage, in der Regel sind jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen mit zwei bis vier Isocyanatgruppen, insbesondere mit zwei Isocyanatgruppen bevorzugt.

Vorzugsweise weist die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Reaktivverdünner vorliegende Verbindung mindestens eine Alkoxysilylgruppe auf, wobei unter den Alkoxysilylgruppen die Di- und Trialkoxysilylgruppen bevorzugt sind.

Als Polyisocyanate zur Herstellung eines Reaktivverdünners eignen sich beispielsweise Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethoxybutandiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, Bis(2-

isocyanato-ethyl)fumarat, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat, Hexahydro-1,3- oder -1,4-phenylendiisocyanat, Benzidindiisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder deren partiell oder vollständig hydrierte Cycloalkylderivate, beispielsweise vollständig hydriertes MDI (H12-MDI), alkylsubstituierte Diphenylmethandiisocyanate, beispielsweise Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat sowie deren partiell oder vollständig hydrierte Cycloalkylderivate, 4,4'-Diisocyanatophenylperfluorethan, Phthalsäure-bis-isocyanatoethylester, 1-Chlormethylphenyl-2,4- oder -2,6-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,4- oder -2,6-diisocyanat, 3,3-Bis-chlormethylether-4,4'-diphenyldiisocyanat, schwefelhaltige Diisocyanate, wie sie durch Umsetzung von 2 mol Diisocyanat mit 1 mol Thiodiglykol oder Dihydroxydihexylsulfid erhältlich sind, die Di- und Triisocyanate der Di- und Trimerfettsäuren, oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Diisocyanate, in Frage.

Ebenso kann man als Polyisocyanate sind drei- oder höherwertige Isocyanate, wie sie beispielsweise durch Oligomerisierung von Diisocyanaten, insbesondere durch Oligomerisierung der oben genannten Isocyanate, erhältlich sind, einsetzen. Beispiele für solche drei- und höherwertigen Polyisocyanate sind die Tri-isocyanurate von HDI oder IPDI oder deren Gemische oder deren gemischte Triisocyanurate sowie Polyphenylmethylenpolyisocyanat, wie es durch Phosgenierung von Anilin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten erhältlich ist.

Zur Reduzierung der Viskosität der erfindungsgemäßen Zubereitung lassen sich neben oder anstatt eines Reaktivverdünners auch Lösungsmittel und / oder Weichmacher einsetzen.

Als Lösungsmittel eignen sich aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ketone, Ether, Ester, Esteralkohole, Ketoalkohole, Ketoether, Ketoester und Etherester.

Die hierin beschriebene Zubereitung kann ferner hydrophile Weichmacher enthalten. Diese dienen zur Verbesserung der Feuchtigkeitsaufnahme und damit zur Verbesserung der Reaktivität bei niedrigen Temperaturen. Als Weichmacher geeignet sind beispielsweise Ester der Abietinsäure, Adipinsäureester, Azelainsäureester, Benzoesäureester, Buttersäureester, Essigsäureester, Ester höherer Fettsäuren mit etwa 8 bis etwa 44 C-Atomen, epoxidierter Fettsäuren, Fettsäureester und Fette, Glykolsäureester, Phosphorsäureester, Phthalsäureester, von 1 bis 12 C-Atomen enthaltenden linearen oder verzweigten Alkoholen, Propionsäureester, Sebacinsäureester, Sulfonsäureester,

Thiobuttersäureester, Trimellithsäureester, Zitronensäureester sowie Ester auf Nitrocellulose- und Polyvinylacetat-Basis, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon.

Beispielsweise eignen sich von den Phthalsäureestern Dioctylphthalat, Dibutylphthalat, Diisoundecylphthalat oder Butylbenzylphthalat, von den Adipaten Dioctyladipat, Diisodecyladipat, Diisodecylsuccinat, Dibutylsebacat oder Butyloleat.

Ebenfalls als Weichmacher geeignet sind die reinen oder gemischten Ether monofunktionaler, linearer oder verzweigter C₄₋₁₆-Alkohole oder Gemische aus zwei oder mehr verschiedenen Ethern solcher Alkohole, beispielsweise Dioctylether (erhältlich als Cetiol OE, Fa. Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

Ferner eignen sich als Weichmacher endgruppenverschlossene Polyethylenglykole. Beispielsweise Polyethylen- oder Polypropylenglykoldi-C₁₋₄-alkylether, insbesondere die Dimethyl- oder Diethylether von Diethylenglykol oder Dipropylenglykol, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon.

Besonders bevorzugt als Weichmacher sind jedoch endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, wie Polyethylen- oder Polypropylenglykoldialkylether, wobei der Alkylrest ein bis vier C-Atome trägt, und insbesondere die Dimethyl- und Diethylether von Diethylenglykol und Dipropylenglykol. Insbesondere mit Dimethyldiethylenglykol wird eine auch unter ungünstigeren Auftragsbedingungen (geringe Luftfeuchtigkeit, niedrige Temperatur) eine akzeptable Aushärtung erreicht. Für weitere Einzelheiten zu Weichmachern wird auf die einschlägige Literatur der Technischen Chemie verwiesen.

Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Weichmacher geeignet sind Diurethane, welche sich beispielsweise durch Umsetzung von Diolen mit OH-Endgruppen mit monofunktionalen Isocyanaten herstellen lassen, indem die Stöchiometrie so gewählt wird, dass im Wesentlichen alle freien OH-Gruppen abreagieren. Gegebenenfalls überschüssiges Isocyanat kann anschließend beispielsweise durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Eine weitere Methode zur Herstellung von Diurethanen besteht in der Umsetzung von monofunktionalen Alkoholen mit Diisocyanaten, wobei möglichst sämtliche NCO-Gruppen abreagieren.

Die hierin beschriebene Zubereitung kann außerdem bis zu etwa 20 Gew.-% an üblichen Haftvermittlern (Tackifier) enthalten. Als Haftvermittler geeignet sind beispielsweise Harze, Terpen-Oligomere, Cumaron-/Inden-Harze, aliphatische, petrochemische Harze und modifizierte Phenolharze. Geeignet sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise Kohlenwasserstoffharze, wie sie durch Polymerisation von Terpenen, hauptsächlich α - oder β -Pinen, Dipenten oder Limonen

gewonnen werden. Die Polymerisation dieser Monomere erfolgt in der Regel kationisch unter Initiierung mit Friedel-Crafts-Katalysatoren. Zu den Terpenharzen werden beispielsweise auch Copolymere aus Terpenen und anderen Monomeren, beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, Isopren und dergleichen, gerechnet. Die genannten Harze finden beispielsweise als Haftvermittler für Haftklebstoffe und Beschichtungsmaterialien Verwendung. Ebenfalls geeignet sind die Terpen-Phenol-Harze, die durch säurekatalysierte Addition von Phenolen an Terpene oder Kolophonium hergestellt werden. Terpen-Phenol-Harze sind in den meisten organischen Lösemitteln und Ölen löslich und mit anderen Harzen, Wachsen und Kautschuk mischbar. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Zusatzstoff im oben genannten Sinne geeignet sind die Kolophoniumharze und deren Derivate, beispielsweise deren Ester.

Ferner kann die hierin beschriebene Zubereitung weiterhin bis zu etwa 7 Gew.-%, insbesondere bis zu etwa 5 Gew.-% Antioxidantien enthalten.

Die hierin beschriebene Zubereitung kann bis zu etwa 2 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 Gew.-% an UV-Stabilisatoren enthalten. Als UV-Stabilisatoren besonders geeignet sind die sogenannten Hindered Amine Light Stabilisators (HALS). Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn ein UV-Stabilisator eingesetzt wird, der eine Silylgruppe trägt und beim Vernetzen bzw. Aushärten in das Endprodukt eingebaut wird. Hierzu besonders geeignet sind die Produkte Lowilite 75, Lowilite 77 (Fa. Great Lakes, USA). Ferner können auch Benzotriazole, Benzophenone, Benzoate, Cyanacrylate, Acrylate, sterisch gehinderte Phenole, Phosphor und / oder Schwefel zugegeben werden.

Häufig ist es sinnvoll, die erfindungsgemäßen Zubereitungen durch Trockenmittel weiter gegenüber eindringender Feuchtigkeit zu stabilisieren, um die Lagerbarkeit (shelf-life) noch weiter zu erhöhen.

Eine solche Verbesserung der Lagerbarkeit lässt sich beispielsweise durch den Einsatz von Trockenmitteln erreichen. Als Trockenmittel eignen sich alle Verbindungen, die mit Wasser unter Bildung einer gegenüber den in der Zubereitung vorliegenden reaktiven Gruppen inerten Gruppe reagieren, und hierbei möglichst geringe Veränderungen ihres Molekulargewichts eingehen. Weiterhin muss die Reaktivität der Trockenmittel gegenüber in die Zubereitung eingedrungener Feuchtigkeit höher sein, als die Reaktivität der Gruppen des in der Zubereitung vorliegenden erfindungsgemäßen silylgruppentragenden Polymers

Als Trockenmittel eignen sich beispielsweise Isocyanate.

Vorteilhafterweise werden als Trockenmittel Silane eingesetzt. Beispielsweise Vinylsilane wie 3-Vinylpropyltriethoxysilan, Oximsilane wie Methyl-O,O',O''-butan-2-on-trioximosilan oder

O,O',O'',O'''-Butan-2-ontetraoximosilan (CAS Nr. 022984-54-9 und 034206-40-1) oder Benzamidosilane wie Bis(N-methylbenzamido)methylethoxysilan (CAS Nr. 16230-35-6) oder Carbamatosilane wie Carbamatomethyltrimethoxysilan. Aber auch die Verwendung von Methyl-, Ethyl- oder Vinyltrimethoxysilan, Tetramethyl- oder -ethylethoxysilan ist möglich. Hinsichtlich Effizienz und Kosten sind hier Vinyltrimethoxysilan und Tetraethoxysilan besonders bevorzugt

Ebenfalls als Trockenmittel geeignet sind die oben genannten Reaktivverdünner, sofern sie ein Molekulargewicht (M_n) von weniger als etwa 5.000 g/mol aufweisen und über Endgruppen verfügen, deren Reaktivität gegenüber eingedrungener Feuchtigkeit mindestens genauso groß, bevorzugt größer ist, als die Reaktivität der reaktiven Gruppen des erfindungsgemäßen silylgruppentragenden Polymers.

Schließlich können als Trockenmittel auch Alkylorthoformiate oder -orthoacetate eingesetzt werden, bsw. Methyl- oder Ethylorthoformiat, Methyl- oder Ethylorthoacetat,

Die erfindungsgemäßen Kleb- und Dichtstoffe enthalten in der Regel etwa 0 bis etwa 6 Gew.-% Trockenmittel.

Die hierin beschriebene Zubereitung kann zusätzlich Füllstoffe enthalten. Hier eignen sich beispielsweise Kreide, Kalkmehl, gefällte und/oder pyrogene Kieselsäure, Zeolithe, Bentonite, Magnesiumcarbonat, Kieselgur, Tonerde, Ton, Talg, Titanoxid, Eisenoxid, Zinkoxid, Sand, Quartz, Flint, Glimmer, Glaspulver und andere gemahlene Mineralstoffe. Weiterhin können auch organische Füllstoffe eingesetzt werden, insbesondere Ruß, Graphit, Holzfasern, Holzmehl, Sägespäne, Zellstoff, Baumwolle, Pulpe, Baumwolle, Hackschnitzel, Häcksel und Spreu. Ferner können auch Kurzfasern wie Glasfaser, Glasfilament, Polyacrylnitril, Kohlefaser, Kevlarfaser oder auch Polyethylenfasern zugesetzt werden. Aluminiumpulver ist ebenfalls als Füllstoff geeignet.

Die pyrogenen und/oder gefällten Kieselsäuren weisen vorteilhaft eine BET-Oberfläche von 10 bis 90 m^2/g auf. Bei Ihrer Verwendung bewirken sie keine zusätzliche Erhöhung der Viskosität der erfindungsgemäßen Zubereitung, tragen aber zu einer Verstärkung der gehärteten Zubereitung bei.

Es ist ebenso denkbar, pyrogene und/oder gefällte Kieselsäuren mit einer höheren BET-Oberfläche, vorteilhafterweise mit 100 – 250 m^2/g , insbesondere 110 – 170 m^2/g , als Füllstoff einzusetzen. Aufgrund der höheren BET-Oberfläche, kann man den gleichen Effekt, z.B. Verstärkung der gehärteten Zubereitung, bei einem geringeren Gewichtsanteil Kieselsäure erzielen. Somit kann man weitere Stoffe einsetzen, um die hierin beschriebene Zubereitung hinsichtlich anderer Anforderungen zu verbessern.

Ferner eignen sich als Füllstoffe Hohlkugeln mit einer mineralischen Hülle oder einer Kunststoffhülle. Dies können beispielsweise Glashohlkugeln sein, die unter den Handelsbezeichnungen Glass Bubbles® kommerziell erhältlich sind. Hohlkugeln auf Kunststoffbasis, z.B. Expancel® oder Dualite®, werden beispielsweise in der EP 0 520 426 B1 beschrieben. Diese sind aus anorganischen oder organischen Stoffen zusammengesetzt, jede mit einem Durchmesser von 1 mm oder weniger, bevorzugt von 500 µm oder weniger.

Für manche Anwendungen sind Füllstoffe bevorzugt, die den Zubereitungen Thixotropie verleihen. Solche Füllstoffe werden auch als rheologische Hilfsmittel beschrieben, z. B. hydrogenisiertes Rizinusöl, Fettsäureamide oder quellbare Kunststoffe wie PVC. Um gut aus einer geeigneten Dosiervorrichtung (z. B. Tube) auspressbar zu sein, besitzen solche Zubereitungen eine Viskosität von 3.000 bis 15.000, vorzugsweise 40.000 bis 80.000 mPas oder auch 50.000 bis 60.000 mPas.

Die Füllstoffe werden vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung eingesetzt.

Die Herstellung der Zubereitung erfolgt nach bekannten Verfahren durch inniges Vermischen der Bestandteile in geeigneten Dispergieraggregaten, z. B. einem Schnellmischer.

Die Zusammensetzung oder Zubereitung kann als Klebstoff, Dichtmasse, Spachtelmasse und zur Herstellung von Formteilen verwendet werden. Ein weiteres Anwendungsgebiet der Zusammensetzungen ist die Verwendung als Dübel-, Loch- oder Risspachtelmasse.

Die Zusammensetzungen und Zubereitungen eignen sich also zum Verkleben von Kunststoffen, Metallen, Glas, Keramik, Holz, Holzwerkstoffen, Papier, Papierwerkstoffen, Gummi und Textilien, zum Verkleben von Fußböden, Abdichten von Bauwerksteilen, Fenstern, Wand- und Bodenbelägen sowie Fugen im allgemeinen. Hierbei können die Materialien jeweils mit sich selbst oder beliebig untereinander verklebt werden.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, die Erfindung ist aber nicht darauf beschränkt.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung des Zinkkomplexes

Frisch destilliertes Acetylaceton (26,0312 g, 260 mmol) wurde in 350 mL wasserfreiem Ethanol gelöst. Über einen Zeitraum von 60 Minuten wurden 55,342 g 3-Aminopropyltriethoxysilan zu der gerührten Lösung bei Raumtemperatur zugetropft. Die Mischung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt, um die Vollständigkeit der Reaktion sicherzustellen. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels GC-MS überwacht. Das Lösungsmittel und der Überschuss an Acetylaceton wurden dann unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde bei 10^{-3} mbar und 130°C destilliert, wobei das Produkt C als eine leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten wurde (Ausbeute 67-75%), die mittels ^1H , ^{13}C , ^{13}C -DEPT und ^{29}Si -NMR, Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und GC-MS charakterisiert wurde.

Diethylzink wurde als 1M Lösung in Hexan verwendet. Toluol wurde über Natrium/Benzophenon getrocknet und unter Inertbedingungen destilliert.

Unter Argonatmosphäre und Ausschluss von Wasser wurde Produkt C (9,104 g, 30 mmol) in einen Schlenk Kolben eingewogen und in 100 mL getrocknetem Toluol gelöst. 15 mL einer 1 M Diethylzink-Lösung in Hexan wurden über 15 Minuten bei Raumtemperatur zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Lösung für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Der Fortschritt der Reaktion kann anhand des entstehenden Ethangases mittels eines Gasblasenzählers verfolgt werden. Die Reaktion ist abgeschlossen wenn kein Ethangas mehr beobachtet werden kann. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt bei 120°C unter Hochvakuum bei 10^{-3} mbar getrocknet. Das Produkt wurde als leicht gelbliche Flüssigkeit mit einer Ausbeute von etwa 80% erhalten und mittels ^1H , ^{13}C , ^{13}C -DEPT und ^{29}Si -NMR, Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert.

Beispiel 2: Herstellung eines Zinkkomplex-katalysierten Vinyltrimethoxysilyl-terminierten Polydimethylsiloxans

Ein 1,5 l Mischer ausgerüstet mit einem mechanischen Rührwerk, Heiz-/Kühl-Möglichkeit und einem Thermometer wurde mit 5,4 mmol eines α,ω -Hydroxyl-terminierten Polydimethylsiloxans (Viskosität: 80000 mPas) beladen. Die Flüssigkeit wurde auf 50°C erhitzt und mit Stickstoff entgast. Dann wurden 0,17 mmol des Zinkkatalysators aus Beispiel 1 zugegeben. Nach 3 Minuten Rühren wurden 142,6 mmol Vinyltrimethoxysilan zugesetzt. Die Mischung wurde für 30 Minuten bei 50°C unter Stickstoff gehalten und dann für mehrere Minuten bei 50°C unter Vakuum entgast, um alle flüchtigen Komponenten zu entfernen und Vinyltrimethoxysilyl-terminiertes Polydimethylsiloxan zu erhalten.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel): Herstellung eines Lithiummethanolat-katalysierten Vinyldimethoxysilyl-terminierten Polydimethylsiloxans

Ein 1,5 l Mischer ausgerüstet mit einem mechanischen Rührwerk, Heiz-/Kühl-Möglichkeit und einem Thermometer wurde mit 5,4 mmol eines α,ω -Hydroxyl-terminierten Polydimethylsiloxans (Viskosität: 80000 mPas) beladen. Die Flüssigkeit wurde auf 50°C erhitzt und mit Stickstoff entgast. Dann wurden 2,7 mmol Lithiummethanolat zugegeben. Nach 3 Minuten Rühren wurden 142,6 mmol Vinyltrimethoxysilan zugesetzt. Die Mischung wurde für 30 Minuten bei 50°C unter Stickstoff gehalten und dann für mehrere Minuten bei 50°C unter Vakuum entgast, um alle flüchtigen Komponenten zu entfernen und Vinyldimethoxysilyl-terminiertes Polydimethylsiloxan zu erhalten.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel): Herstellung eines gestoppten Lithiummethanolat-katalysierten Vinyldimethoxysilyl-terminierten Polydimethylsiloxans

Ein 1,5 l Mischer ausgerüstet mit einem mechanischen Rührwerk, Heiz-/Kühl-Möglichkeit und einem Thermometer wurde mit 5,4 mmol eines α,ω -Hydroxyl-terminierten Polydimethylsiloxans (Viskosität: 80000 mPas) beladen. Die Flüssigkeit wurde auf 50°C erhitzt und mit Stickstoff entgast. Dann wurden 2,7 mmol Lithiummethanolat zugegeben. Nach 3 Minuten Rühren wurden 142,6 mmol Vinyltrimethoxysilan zugesetzt. Die Mischung wurde für 30 Minuten bei 50°C unter Stickstoff gehalten. Der Katalysator wurde dann durch Verwendung von Trockeneis inaktiviert und die Mischung danach für mehrere Minuten bei 50°C unter Vakuum entgast, um alle flüchtigen Komponenten zu entfernen und Vinyldimethoxysilyl-terminiertes Polydimethylsiloxan zu erhalten.

Beispiel 5: Stabilitätsexperiment

Um die Stabilität des Präpolymers aus den Beispielen 2-4 zu testen wurde die Viskosität des verkappten Polymers bei Raumtemperatur und bei 70°C über die Zeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Viskositätsmessungen (in mPas)

	Beispiel 2		Beispiel 3		Beispiel 4	
Wochen	Raumtemperatur	70°C	Raumtemperatur	70°C	Raumtemperatur	70°C
1	76200	70000	82800	30000	55600	50600
4	75300	61200	53200	7000	57200	32600
6	74600	55000	49200	5400	57000	29400

Beispiel 6: Härtbare Silikonzusammensetzung

Die Mischungen aus den Beispielen 2-4 wurden verwendet, um eine härtbare Silikonzusammensetzung gemäß Tabelle 2 zu formulieren.

Tabelle 2

Bestandteil	Gew.-%
Präpolymer	37
Weichmacher (100 mPas)	11
Pyrogene Kieselsäure	5,5
Gecoatete Kreide (Omya BLP3)	42
Vulkanisationskatalysator (Tetra-n-butyl-titanat)	1,5
Vinyltrimethoxysilan (Trocknungsmittel)	3

Die hergestellten Formulierungen wurden hinsichtlich Härtungsgeschwindigkeit, Hautbildungszeit, Härte, Dehnbarkeit und Dehnung untersucht. Alle Tests wurden für das frisch formulierte Silikon und nach 3 und 6 Wochen Alterung bei 40°C/80% Luftfeuchtigkeit bzw. 50°C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Mechanische Eigenschaften

	Formulierung mit Präpolymer aus Bsp. 2	Formulierung mit Präpolymer aus Bsp. 3	Formulierung mit Präpolymer aus Bsp. 4
Shore A 1d/7d			
Frisch	30/35	31/31	28/35
3 Wochen gealtert	25/37	7/32	7/34
6 Wochen gealtert	15/25	4/15	7/16
Hautbildungszeit (min)			
Frisch	10	8	10
3 Wochen gealtert	15	37	26
6 Wochen gealtert	15	20	15
Durchhärtungsvolumen (mm/24h)			
Frisch	1,8	1,6	1,5
3 Wochen gealtert	1,5	2,9	2,1
6 Wochen gealtert	1,3	3,3	2,8
F-max (Dehnbarkeit; N/mm ²)			
Frisch	1,7	1,3	1,5
3 Wochen gealtert	1,4	1,0	1,4
6 Wochen gealtert	1,2	0,7	1,0
Dehnbarkeit beim Bruch			

(%)			
Frisch	503	405	483
3 Wochen gealtert	509	493	570
6 Wochen gealtert	519	462	496

Messung der Hautbildungszeit

Die Bestimmung der Hautbildungszeit erfolgt im Normklima ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, relative Luftfeuchte $50 \pm 5 \%$). Die Temperatur des Dichtstoffes muss $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ betragen, der Dichtstoff ist mindestens 24h im Labor vorzulagern. Der Dichtstoff wird auf ein Blatt Papier aufgebracht und mit einem Ziehspachtel zu einem Fell ausgezogen (Dicke ca. 2 mm, Breite ca. 7 cm). Stoppuhr sofort starten. In Intervallen die Oberfläche leicht mit der Fingerspitze berühren und Finger wieder wegziehen - so stark auf die Oberfläche drücken, dass ein Abdruck auf der Oberfläche bei Erreichen der Hautbildungszeit verbleibt. Die Hautbildungszeit ist erreicht, wenn keine Dichtmasse mehr an der Fingerspitze haften bleibt. Die Hautbildungszeit wird in Minuten angegeben.

Messung der Shore A Härte

Die Durchführung erfolgt gemäß an ISO 868.

Messung der Härtungstiefe

Ein Dichtstoffstrang mit einer Höhe von 10 mm (± 1 mm) und einer Breite von 20 mm (± 2 mm) wird mit einem entsprechenden Spachtel auf ein Kunststoffkartenblatt appliziert. Nach einer Lagerung von 24 Stunden bei Normklima ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, relative Luftfeuchte $50 \pm 5 \%$), wird ein Stück aus dem Strang herausgeschnitten und die Dicke der ausgehärteten Schicht mit einer Schieblehre gemessen. Die Härtungstiefe wird in [mm / 24 h] angegeben.

Messung der mechanischen Eigenschaften (Zugversuch)

Mit dem Zugversuch werden die Bruchkraft, Bruchdehnung und Dehnungswerte (E-Module) in Anlehnung an DIN 53504 ermittelt.

Abweichung zur Norm: Als Probekörper werden Schulterstäbe mit folgenden Dimensionen verwendet: Dicke: 2 ± 0.2 mm; Breite des Stegs: $10 \pm 0,5$ mm; Länge des Stegs: ca. 45 mm; Gesamtlänge: 9 cm. Die Prüfung erfolgt bei im Normklima ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \pm 5 \%$ rel. Luftfeuchtigkeit). Die Prüfung erfolgt nach 7 Tagen Aushärtung.

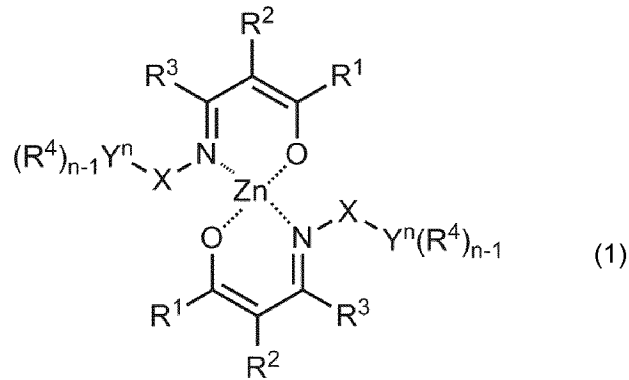
Durchführung: Von der Dichtmasse wird ein 2mm dicker Film ausgezogen. Der Film wird für 7 Tage im Normklima gelagert und dann die Schulterstäbe herausgestanzt. Für jede Bestimmung sind je drei Schulterstäbe herzustellen. Die Prüfung ist im Normklima durchzuführen. Die Prüflinge sind müssen vorher mindestens 20 Minuten an die Prüftemperatur angeglichen (d.h. gelagert) werden. Vor der Messung ist die Dicke der Probekörper an mindestens 3 Stellen bei RT mit einer Schieblehre zu messen, d.h. bei den Schulterstäben sind innerhalb der Anfangsmesslänge vorzugsweise die Enden und die Mitte zu vermessen. Bei elastischen Materialien empfiehlt es sich

zusätzlich noch quer über den Steg. Der Mittelwert ist in das Messprogramm einzugeben. Die Probekörper sind so in die Zugprüfmaschine einzuspannen, so dass die Längsachse mit der mechanischen Achse der Zugprüfmaschine übereinstimmt und eine möglichst große Fläche der Stabköpfe erfasst wird, ohne dass der Steg eingeklemmt wird. Mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50mm/min wird der Schulterstab auf eine Vorspannung von <0,1 MPa gespannt. Dann erfolgt die Aufnahme der Kraft-Längenänderungskurve mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mm/min. Auswertung: Folgende Werte sind der Messung zu entnehmen: Bruchkraft in [N/mm²], Bruchdehnung in [%] und E-Modul bei 100% Dehnung in [N/mm²].

Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem erfindungsgemäße Katalysator signifikant höhere und stabilere Shore A Härten sowie vergleichbare mechanische Eigenschaften wie mit den Lithium-basierten Verbindungen vor und nach der Alterung erreichbar sind, sowie stabilere Hautbildungszeiten.

Patentansprüche

1. Zinkkomplex der Formel (1),



wobei

jedes R^1 , R^2 und R^3 unabhängig steht für:

Wasserstoff;

einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest;

einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest;

einen substituierten oder unsubstituierten heteroalicyclischen Rest oder Heteroarylrest;

$-OR^5$, $-SR^5$, $-N(R^5)_2$, $-Si(R^5)_3$ oder $-P(R^5)_3$;

oder R^1 und R^2 oder R^2 und R^3 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen, substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen, heteroalicyclischen, Aryl- oder Heteroarylring bilden;

jedes X unabhängig für einen divalenten Rest steht, der ausgewählt wird aus:

einem substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest;

einem substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest;

einem substituierten oder unsubstituierten heteroalicyclischen Rest oder Heteroarylrest;

$-OR^5$, $-SR^5$, $-N(R^5)_2$, $-Si(R^5)_3$ und $-P(R^5)_3$;

jedes Y^n unabhängig steht für C, Si, Ge, N, P, O, S, wobei n den Oxidationszustand oder die Valenz angibt;

jedes R^4 unabhängig steht für:

Wasserstoff;

einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest;

einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest;
 einen substituierten oder unsubstituierten heteroalicyclischen Rest oder Heteroarylrest; oder

$-OR^5$, $-SR^5$, $-N(R^5)_2$, $-Si(R^5)_3$ oder $-P(R^5)_3$; oder

zwei R^4 zusammen mit Y^n einen 5- bis 8-gliedrigen, substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen, heteroalicyclischen, Aryl- oder Heteroarylring bilden mit der Maßgabe, dass

(3) wenn Y^n O oder S ist, R^5 nicht $-OR^5$, $-SR^5$ oder $-N(R^5)_2$ ist;

(4) wenn Y^n Si oder P ist, R^5 nicht $-Si(R^5)_3$ oder $-P(R^5)_3$ ist;

jedes R^5 unabhängig steht für

Wasserstoff;

einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylrest;

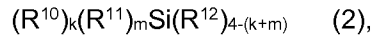
einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest;

einen substituierten oder unsubstituierten heteroalicyclischen Rest oder Heteroarylrest; und

jedes n unabhängig eine ganze Zahl von 1 bis 4, insbesondere 2, 3 oder 4 ist.

2. Zinkkomplex gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 und R^3 ausgewählt werden aus Wasserstoff und einem substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, insbesondere R^1 und R^3 Methyl sind und R^2 Wasserstoff ist.
3. Zinkkomplex gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass X ein Alkylrest der Formel $-(CH_2)_p-$ ist, wobei p eine ganze Zahl von 1 bis 6, insbesondere 3 ist.
4. Zinkkomplex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Y^n Si ist.
5. Zinkkomplex gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R^4-OR^5 ist, wobei R^5 C₁₋₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl ist.
6. Zusammensetzung, insbesondere Katalysatorzusammensetzung für die Polykondensation von Organosiliziumverbindungen, enthaltend mindestens einen Zinkkomplex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Verfahren zur Herstellung eines härtbaren Polymers, insbesondere eines Polyorganosiloxans, enthaltend mindestens eine, an eine Siliziumatom gebundene, endständige funktionelle Gruppe, umfassend das Umsetzen eines Silanol-terminierten Polymers, insbesondere Polydiorganosiloxans, mit mindestens einer Verbindung der Formel (2)

- 27 -



wobei

jedes R^{10} für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht oder eine Triorganosiloxan-Gruppe der Formel $-O-Si(R^{13})_3$, wobei jedes R^{13} unabhängig für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht;

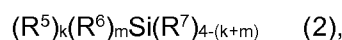
jedes R^{11} für eine funktionelle Gruppe der Formel $-(L)_n-(F)_o$ steht, wobei L ein divalenter oder trivalenter Kohlenwasserstoffrest ist, der optional ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere Sauerstoffatome enthält, F ein ungesättigter C_{2-6} Kohlenwasserstoffrest, Halogen, ein perfluorierter Kohlenwasserstoffrest, Glycidoxy, $-NHR^{14}$ oder $-O-C(O)-CR^{15}=CR^{16}R^{17}$ ist, wobei R^{14} Wasserstoff, C_{1-6} Alkyl oder $L-NH_2$ ist, R^{15} , R^{16} und R^{17} unabhängig Wasserstoff, C_{1-6} Alkyl oder Phenyl sind, n 0 oder 1 und o 1 oder 2 ist; jedes R^{12} unabhängig für eine Hydroxy- oder eine hydrolysierbare Gruppe stehen, insbesondere eine Oxim- oder/und Alkoxygruppe;

k 0, 1, 2 oder 3 ist;

m 0 oder 1 ist, wobei $k+m = 0, 1, 2$ oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass wenn $k+m=3$ ist, m nicht 0 ist;

in Gegenwart eines Katalysators, wobei der Katalysator mindestens einen Zinkkomplex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.

8. Härtbares Polymer, insbesondere Polyorganosiloxan, erhältlich gemäß dem Verfahren nach Anspruch 7.
9. Härtbare Zusammensetzung enthaltend das härtbare Polymer gemäß Anspruch 8.
10. Verwendung eines Zinkkomplexes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 als Katalysator, insbesondere zur Katalyse der Kondensationsreaktion von Organosiliziumverbindungen.
11. Verwendung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die katalysierte Reaktion die Endgruppen-Verkappung eines Silanol-terminierten Polymers mit mindestens einer Verbindung der Formel (2)



wobei

jedes R^5 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht oder eine Triorganosiloxan-Gruppe der Formel $-O-Si(R^8)_3$, wobei jedes R^8 unabhängig für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht;

jedes R^6 für eine funktionelle Gruppe der Formel $-(L)_n-(F)_o$ steht, wobei L ein divalenter oder trivalenter Kohlenwasserstoffrest ist, der optional ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere Sauerstoffatome enthält, F ein ungesättigter C_{2-6} Kohlenwasserstoffrest,

- 28 -

Halogen, ein perfluorierter Kohlenwasserstoffrest, $-\text{NHR}^9$ oder $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}^{10}=\text{CR}^{11}\text{R}^{12}$ ist, wobei R^9 Wasserstoff, C_{1-6} Alkyl oder $\text{L}-\text{NH}_2$ ist, R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig Wasserstoff, C_{1-6} Alkyl oder Phenyl sind, n 0 oder 1 und o 1 oder 2 ist; jedes R^7 unabhängig für eine Hydroxy- oder eine hydrolysierbare Gruppe stehen, insbesondere eine Oxim- oder/und Alkoxygruppe; k 0, 1, 2 oder 3 ist; m 0 oder 1 ist, wobei $k+m = 0, 1, 2$ oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass wenn $k+m=3$ ist, m nicht 0 ist; ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/051271

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F3/06 C08L83/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KIMBERLY A. GERLING ET AL: "Synthesis and structures of bis-ligated zinc complexes supported by tridentate ketoimines that initiate L-lactide polymerization", DALTON TRANSACTIONS: THE INTERNATIONAL JOURNAL FOR INORGANIC, ORGANOMETALLIC AND BIOINORGANIC CHEMISTRY, vol. 43, no. 43, 26 September 2014 (2014-09-26), pages 16498-16508, XP055264938, GB ISSN: 1477-9226, DOI: 10.1039/C4DT01607F scheme 1; page 16499; compounds 1-8	1,2,6,10
X	CN 101 723 966 A (SHANGHAI INST CERAMICS) 9 June 2010 (2010-06-09) claim 3	1,3-6
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 April 2016	04/05/2016

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Duval, Eric
--	---------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/051271

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	A. D. GARNOVSKII ET AL: "Tribochemically active chelate complexes of salicylideneimines", RUSSIAN JOURNAL OF COORDINATION CHEMISTRY, vol. 35, no. 2, 1 February 2009 (2009-02-01), pages 120-127, XP055266055, US ISSN: 1070-3284, DOI: 10.1134/S1070328409020067 table 1; compounds ZN-II-b-j -----	1,3,6,10
X	ESIN ISPIR ET AL: "The d 10 Metal Chelates Derived from Schiff Base Ligands Having Silane: Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Studies of Cadmium(II) and Zinc(II) Complexes", SYNTHESIS AND REACTIVITY IN INORGANIC, METAL-ORGANIC NANO-METAL CHEMISTRY, vol. 36, no. 8, 1 September 2006 (2006-09-01), pages 627-631, XP055265565, US ISSN: 1553-3174, DOI: 10.1080/15533170600910553 figure 2 -----	1,3-6
X	STARIKOV A G ET AL: "Effect of ligand environment on the mechanism of enantiomerization of BeII, ZnII, and CuII bischelate complexes", RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE, vol. 58, no. 3, 1 April 2010 (2010-04-01), pages 513-521, XP019794858, ISSN: 1573-9171 scheme 1 figure 4 -----	1,2,6
X	EP 0 564 253 A1 (LOCTITE CORP [US]) 6 October 1993 (1993-10-06) cited in the application	8,9
A	example 1 ----- -/--	1-7,10, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/051271

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	JUDY AZAR AMIR REZA ET AL: "Novel magnetic nanomaterials: Synthesis, characterization and study of their catalytic application", MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 168, 20 November 2015 (2015-11-20), pages 85-94, XP029358613, ISSN: 0254-0584, DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2015.11.004 page 86, paragraph 2.4.3 figure 1	1,3-6
X,P	----- MIRELA-FERNANDA ZALTARIOV ET AL: "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of new Cu(II) and Zn(II) complexes with Schiff bases derived from trimethylsilyl-propyl-p-aminobenzoate", POLYHEDRON., vol. 100, 1 November 2015 (2015-11-01), pages 121-131, XP055265525, GB ISSN: 0277-5387, DOI: 10.1016/j.poly.2015.07.030 page 125; compound 5 -----	1,4,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/051271

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 101723966	A	09-06-2010	NONE

EP 0564253	A1	06-10-1993	CA 2092944 A1 01-10-1993
		DE 69322428 D1	21-01-1999
		DE 69322428 T2	08-07-1999
		EP 0564253 A1	06-10-1993
		ES 2124770 T3	16-02-1999
		HK 1004228 A1	17-03-2000
		JP H069783 A	18-01-1994
		JP 3486200 B2	13-01-2004
		US 5300608 A	05-04-1994

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07F3/06 C08L83/04 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F C08L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KIMBERLY A. GERLING ET AL: "Synthesis and structures of bis-ligated zinc complexes supported by tridentate ketoimines that initiate L-lactide polymerization", DALTON TRANSACTIONS: THE INTERNATIONAL JOURNAL FOR INORGANIC, ORGANOMETALLIC AND BIOINORGANIC CHEMISTRY, Bd. 43, Nr. 43, 26. September 2014 (2014-09-26), Seiten 16498-16508, XP055264938, GB ISSN: 1477-9226, DOI: 10.1039/C4DT01607F scheme 1; Seite 16499; Verbindungen 1-8 -----	1,2,6,10
X	CN 101 723 966 A (SHANGHAI INST CERAMICS) 9. Juni 2010 (2010-06-09) Anspruch 3 ----- -/--	1,3-6
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
18. April 2016		04/05/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Duval, Eric

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	A. D. GARNOVSKII ET AL: "Tribochemically active chelate complexes of salicylideneimines", RUSSIAN JOURNAL OF COORDINATION CHEMISTRY, Bd. 35, Nr. 2, 1. Februar 2009 (2009-02-01), Seiten 120-127, XP055266055, US ISSN: 1070-3284, DOI: 10.1134/S1070328409020067 Tabelle 1; Verbindungen ZN-II-b-j -----	1,3,6,10
X	ESIN ISPIR ET AL: "The d 10 Metal Chelates Derived from Schiff Base Ligands Having Silane: Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Studies of Cadmium(II) and Zinc(II) Complexes", SYNTHESIS AND REACTIVITY IN INORGANIC, METAL-ORGANIC NANO-METAL CHEMISTRY, Bd. 36, Nr. 8, 1. September 2006 (2006-09-01), Seiten 627-631, XP055265565, US ISSN: 1553-3174, DOI: 10.1080/15533170600910553 Abbildung 2 -----	1,3-6
X	STARIKOV A G ET AL: "Effect of ligand environment on the mechanism of enantiomerization of BeII, ZnII, and CuII bischelate complexes", RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE, Bd. 58, Nr. 3, 1. April 2010 (2010-04-01), Seiten 513-521, XP019794858, ISSN: 1573-9171 scheme 1 Abbildung 4 -----	1,2,6
X	EP 0 564 253 A1 (LOCTITE CORP [US]) 6. Oktober 1993 (1993-10-06) in der Anmeldung erwähnt -----	8,9
A	Beispiel 1 -----	1-7,10, 11
	-/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	<p>JUDY AZAR AMIR REZA ET AL: "Novel magnetic nanomaterials: Synthesis, characterization and study of their catalytic application", MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, Bd. 168, 20. November 2015 (2015-11-20), Seiten 85-94, XP029358613, ISSN: 0254-0584, DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2015.11.004 Seite 86, Absatz 2.4.3 Abbildung 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,3-6
X,P	<p>MIRELA-FERNANDA ZALTARIOV ET AL: "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of new Cu(II) and Zn(II) complexes with Schiff bases derived from trimethylsilyl-propyl-p-aminobenzoate", POLYHEDRON., Bd. 100, 1. November 2015 (2015-11-01), Seiten 121-131, XP055265525, GB ISSN: 0277-5387, DOI: 10.1016/j.poly.2015.07.030 Seite 125; Verbindung 5</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,4,6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/051271

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 101723966	A	09-06-2010	KEINE

EP 0564253	A1	06-10-1993	CA 2092944 A1 01-10-1993
		DE 69322428 D1	21-01-1999
		DE 69322428 T2	08-07-1999
		EP 0564253 A1	06-10-1993
		ES 2124770 T3	16-02-1999
		HK 1004228 A1	17-03-2000
		JP H069783 A	18-01-1994
		JP 3486200 B2	13-01-2004
		US 5300608 A	05-04-1994
