

(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
27. August 2009 (27.08.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/103604 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 7/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/051039

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Januar 2009 (30.01.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102008000353.0 20. Februar 2008 (20.02.2008) 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): **BRIEHN, Christoph** [DE/DE]; Wimmhäusl 28, 84367 Zeilarn (DE). **BORTENSCHLAGER, Martin** [DE/DE]; Dachauer Str. 17, 85232 Bergkirchen (DE).

(74) Anwälte: **FRITZ, Helmut** et al.; 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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, ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: CURABLE POLYMER MIXTURES

(54) Bezeichnung: HÄRTBARE POLYMERABMISCHUNGEN

(57) Abstract: The object of the invention is polymer mixtures (A), which can be cross-linked, and which comprise at least one compound (V), which carries at least one alkoxysilyl group of the general formula [1], $\equiv\text{Si-O-C(R}^1\text{)(R}^2\text{)(R}^3\text{)}$ [1], and a catalyst (K), which is selected from a Brönstedt acid, Brönstedt base, Lewis acid, and Lewis base, where R^1 , R^2 , R^3 have the meanings disclosed in Claim 1, wherein polymer mixtures (A) which form SiO_2 upon cross-linking are excluded. A method for curing polymer mixtures (A), the cross-linking products which are produced by heating the polymer mixtures (A), and a method for producing coatings, silane cross-linked molded bodies, and adhesives and sealants from polymer mixtures (A) are also objects of the invention.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind vernetzbare Polymerabmischungen (A), enthaltend mindestens eine Verbindung (V), welche mindestens eine Alkoxysilylgruppe der allgemeinen Formel [1], $\equiv\text{Si-O-C(R}^1\text{)(R}^2\text{)(R}^3\text{)}$ [1], trägt, sowie einen Katalysator (K), der ausgewählt wird aus einer Brönstedt-Säure, Brönstedt-Base, Lewis-Säure und Lewis-Base, wobei R^1 , R^2 , R^3 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen, wobei die Polymerabmischungen (A) ausgeschlossen sind, die bei der Vernetzung SiO_2 bilden. Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind ein Verfahren zur Härtung von Polymerabmischungen (A), die Vernetzungsprodukte, hergestellt durch Erwärmen der Polymerabmischungen (A) und ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, silanvernetzten Formkörpern und zu Kleb- und Dichtstoffen aus Polymerabmischungen (A).

WO 2009/103604 A1

Härtbare Polymerabmischungen

Die Erfindung betrifft thermisch härtbare Polymerabmischungen, ein Verfahren zur Härtung von Polymerabmischungen,

- 5 Vernetzungsprodukte, hergestellt durch Erwärmen der Polymerabmischungen und ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, silanvernetzten Formkörpern und zu Kleb- und Dichtstoffen aus den Polymerabmischungen.
- 10 Siloxane und organische Polymere, die hydrolysierbare Silylgruppen tragen und durch Kondensation der bei Zutritt von (Luft-)Feuchtigkeit gebildeten Silanolgruppen gehärtet werden, sind Stand der Technik. Nachteilig an diesen Polymeren ist die Tatsache, dass die Aushärtungsgeschwindigkeit durch die
- 15 Diffusion des Wassers zu den hydrolysierbaren Silylgruppen im zu härtenden Polymer bestimmt wird. Insbesondere die Aushärtung dicker Schichten stellt häufig einen sehr langsamen Prozess dar, der einen Einsatz dieser Polymere für eine Vielzahl von Anwendungen erschwert oder sogar unmöglich macht. Gesucht sind
- 20 daher Siloxane und organische Polymere, die auch in dicker Schicht, bevorzugt in Abwesenheit von (Luft-)Feuchtigkeit, schnell gehärtet werden können.

- Die schnelle Härtung dicker Polymerschichten in Abwesenheit von
- 25 (Luft-)Feuchtigkeit gelingt beispielsweise durch die Methode der Hydrosilylierung, bei der SiH-funktionelle Siloxane mit Vinyl-funktionellen Siloxanen oder organischen Polymeren in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators zur Reaktion gebracht werden. Nachteilig an den durch eine Hydrosilylierung härtbaren
- 30 Polymeren ist, dass es sich bei den zur Härtung benötigten Edelmetallkatalysatoren um sehr hochpreisige Rohstoffe handelt. Die hohen Kosten der Edelmetallkatalysatoren sind insbesondere problematisch, da die Katalysatoren in der Regel im Produkt

verbleiben und nicht zurück gewonnen werden können.

Vorteilhaft wäre daher ein Edelmetall-freier Vernetzungsmechanismus, der auch in Abwesenheit von (Luft-
5)Feuchtigkeit abläuft.

In der US 7 135 418 B1 wird die Abscheidung von SiO₂-Schichten auf Halbleitersubstraten durch *Atomic Layer Deposition* (ALD) bzw. *Rapid Vapor Deposition* (RVD) von Alkoxysilanolen
10 beschrieben. In einem ersten Prozessschritt wird dabei ein Halbleitersubstrat mit einem Metall-Prekursor (z.B. Trimethylaluminium) belegt. Anschließend wird die belegte Oberfläche zur Abscheidung von SiO₂ für kurze Zeit wiederholt einer Atmosphäre eines Siliciumdioxid-freisetzenden Prekursors,
15 der tert.-Pentoxysilyl-Gruppen trägt, ausgesetzt. Das Siliciumdioxid bildet sich dabei bei erhöhter Temperatur beispielsweise aus Tris(tert.-pentoxy)silanol unter Abspaltung von u.a. Wasser und Alkenen.

20 Don Tilley et al. lehren in Adv. Mater. 2001, 13, 331-335 die Herstellung von Mischoxiden durch die Thermolyse von molekularen Vorstufen, die Tris(tert.-butoxy)silyl-Gruppen tragen. Die Bildung der Mischoxide erfolgt bei Temperaturen zwischen 90 °C und 150 °C ohne Zutritt von (Luft-)Feuchtigkeit
25 unter Abspaltung von Isobutylen und Wasser.

Die Nutzung der thermischen Zersetzung von Alkoxysilanolen bzw. Alkoxysilylgruppen zur Herstellung vernetzter Siloxane und organischer Polymere wird in der Literatur nicht beschrieben.

30 In der WO 2005/035630 A1 werden tert.-Butoxy-funktionelle Siliconharze beschrieben.

In Y. Abe et al. (Bull. Chem. Soc. Japan 1969, 42, 1118-1123) werden tert.-Butoxysil(ox)ane sowie deren Kondensationsprodukte beschrieben, die sich durch unkatalysierte thermische Behandlung in hochmolekulare Verbindungen umwandeln.

5

J. Beckmann et al. beschreiben in Appl. Organomet. Chem. 2003, 17, 52-62 die Synthese und unkatalysierte thermische Kondensation von tert.-Butoxysilanolen.

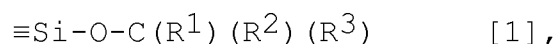
10 M. Sakata et al. lehren in J. Photopolym. Sci. Techn. 1992, 5, 181-190 die Herstellung tert.-Butoxy-funktioneller Siloxane durch Kondensation von Di(acetoxy)-di(tert.-butoxy)silan. Die Polymere werden in Gegenwart von Photosäuren durch Elektronenbestrahlung zu SiO₂ gehärtet.

15

Gegenstand der Erfindung sind vernetzbare Polymerabmischungen (**A**), enthaltend

mindestens eine Verbindung (**V**), welche mindestens eine

20 Alkoxysilylgruppe der allgemeinen Formel [1],



trägt,

25 sowie einen Katalysator (**K**), der ausgewählt wird aus einer Brönstedt-Säure, Brönstedt-Base, Lewis-Säure und Lewis-Base, wobei

R¹, **R**², **R**³ Wasserstoff, ein Halogen, einen über ein

Kohlenstoffatom gebundenen Rest, wobei die Reste **R**¹, **R**², **R**³

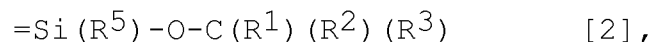
30 miteinander verbunden sein können, oder einen zweiwertigen über ein Kohlenstoffatom gebundenen Rest, der zwei Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] verbindet,

mit der Maßgabe, dass höchstens 2 der Reste R^1 , R^2 , R^3

Wasserstoff bedeuten und Alkoxysilylreste der Formel $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}^4$ ausgenommen sind und

R^4 einen unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit
5 1-12 Kohlenstoffatomen bedeuten,
wobei Polymerabmischungen (**A**) ausgeschlossen sind, die bei der Vernetzung SiO_2 bilden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung nimmt die
10 Alkoxysilylgruppe der allgemeinen Formel [1] die allgemeine Formel [2] an,



15 wobei

R^5 Wasserstoff, ein Halogen, einen unsubstituierten oder substituierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen, eine OH-Gruppe, eine $-\text{OR}^6$ -Gruppe, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^6$ -Gruppe oder einen
20 Metalloxyrest $\text{M}-\text{O}-$,

R^6 Wasserstoff, einen unsubstituierten oder substituierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen und

M ein Metallatom, dessen gegebenenfalls vorliegende freie
25 Valenzen durch Liganden abgesättigt sind, bedeuten.

Die Polymerabmischungen (**A**) können auch in dicker Schicht ohne Zutritt von (Luft-)Feuchtigkeit und in Abwesenheit hochpreisiger Edelmetallkatalysatoren durch Erwärmen gehärtet
30 werden. Insbesondere sind dazu keine hohen Temperaturen erforderlich.

In der allgemeinen Formel [1] können die Siliciumatome an den mit $\equiv\text{Si}$ bezeichneten Valenzen mit beliebigen Resten abgesättigt sein.

- 5 Die Reste $\mathbf{R}^1$, $\mathbf{R}^2$, $\mathbf{R}^3$ bedeuten insbesondere Wasserstoff, Chlor, einen unsubstituierten oder substituierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen über ein Kohlenstoffatom gebundenen Siloxanrest, eine Carbonylgruppe - $\text{C}(\text{O})\mathbf{R}^6$, eine Carbonsäureestergruppe - $\text{C}(\text{O})\text{OR}^6$, eine Cyanogruppe
10 - $\text{C}\equiv\text{N}$ oder eine Amidgruppe - $\text{C}(\text{O})\text{NR}^6_2$, wobei $\mathbf{R}^6$ die oben angegebene Bedeutung annimmt. Die Reste $\mathbf{R}^1$, $\mathbf{R}^2$, $\mathbf{R}^3$ weisen vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Ebenso bevorzugt sind hochmolekulare Reste, die (polymere) Wiederholungseinheiten aufweisen. Besonders bevorzugt stellen
15 die Reste $\mathbf{R}^1$, $\mathbf{R}^2$, $\mathbf{R}^3$ Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Vinyl-, Phenyl- oder Carboxylreste - $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ dar.

Zwei oder drei der Reste $\mathbf{R}^1$, $\mathbf{R}^2$, $\mathbf{R}^3$ können miteinander verbunden sein, beispielsweise können $\mathbf{R}^2$ und $\mathbf{R}^3$ aus einem Diol gebildet worden sein.

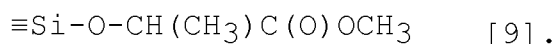
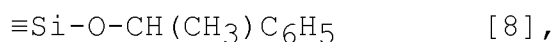
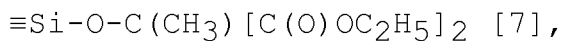
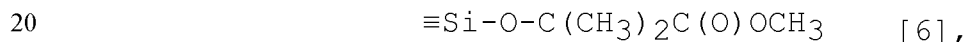
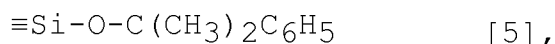
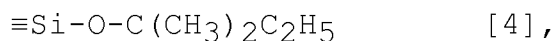
- 20 Bei den Resten $\mathbf{R}^5$ handelt es sich bevorzugt um Wasserstoff, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl, Methoxy, Ethoxy, Acetoxy, Vinyl, OH, einen Metalloxyrest - $\text{O}-\mathbf{M}$ oder einen Rest - $\text{CH}_2-\mathbf{W}$, wobei $\mathbf{W}$ ein Heteroatom, wie beispielsweise N, O, P, S, darstellt und die freien Valenzen am Heteroatom durch Alkyl-
25 bzw. Arylreste mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen abgesättigt sind.

Der Rest $\mathbf{R}^6$ bedeutet bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Vinyl oder Phenyl.

- 30 Die Reste $\mathbf{M}$ bedeuten vorzugsweise Metallatome, die ausgewählt werden aus Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Bor,

Aluminium, Zirkonium, Gallium, Eisen, Kupfer, Titan, Zink, Bismuth, Cer und Zinn. Im Falle mehrwertiger Metalle sind die freien Valenzen am Metall durch Halogenide, vorzugsweise Chlorid und Bromid, Alkoxidgruppen, vorzugsweise Methoxy-,
5 Ethoxy- oder Isopropoxyreste, Alkylreste, vorzugsweise Methyl-, Ethyl- und Phenylgruppen, Carbonsäurereste, vorzugsweise Carbonsäurereste mit 2-16 Kohlenstoffatomen oder gängige ein- und mehrzählige Komplexliganden, die typischerweise in der metallorganischen Synthese zum Einsatz kommen (z.B.
10 Acetylaceton), abgesättigt.

Bevorzugt tragen die Reste $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ in β -Position zum Sauerstoff einen Wasserstoff. Beispiele für bevorzugte Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] sind Gruppen der
15 Formeln [3]-[9],

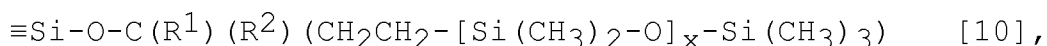


25 Bei den Verbindungen (**V**) kann es sich um hochmolekulare bzw. polymere Verbindungen (**P**) oder niedermolekulare Verbindungen (**N**) handeln.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die
30 Verbindungen (**V**) Polymere (**P**), in denen die Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] über die freien Valenzen am Siliciumatom an einen oder mehrere Polymerreste (**PR**) kovalent

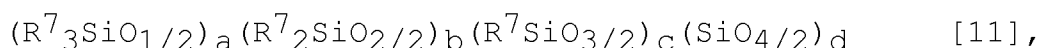
angebunden sind. Ebenso können auch die Reste R^1 , R^2 , R^3 Polymerreste (**PR**) darstellen oder enthalten, wobei diese Reste (**PR**) über einen Kohlenstoffspacer an das Kohlenstoffatom der allgemeinen Formel [1] gebunden sind.

- 5 Dabei können als Polymerreste (**PR**) sämtliche organischen Polymeren und Organopolysiloxane zum Einsatz kommen. Beispiele für geeignete Polymere, in unverzweigter und verzweigter Form, sind Polyolefine, z.B. Polyethylen, Polystyrol, Polypropylene, Polyether, Polyester, Polyamide, Polyvinylacetate,
- 10 Polyvinylalkohole, Polyurethane, Polyacrylate, Epoxidharze, Polymethacrylate sowie Organopolysiloxane, wie lineare, verzweigte und cyclische Organopolysiloxane und Organopolysiloxanharze und deren Copolymere.
- Beispiele für Polymere (**P**), in denen die Polymerreste (**PR**)
- 15 kovalent an die freien Valenzen am Siliciumatom der Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] angebunden sind, sind Polyethylene oder Polyvinylacetate, die kettenständig Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] tragen.
- Beispiele für Polymere (**P**), in denen die Polymerreste (**PR**) den
- 20 Resten R^1 , R^2 , R^3 entsprechen oder Teil der Reste R^1 , R^2 , R^3 darstellen, sind Polysiloxane der allgemeinen Formel [10],



- 25 wobei x eine ganze Zahl zwischen 10 und 100 darstellt und die mit $\equiv\text{Si}$ bezeichneten freien Valenzen des Siliciumatoms mit beliebigen Resten abgesättigt sind.

- Bevorzugte Polymere (**P**) sind lineare, verzweigte und cyclische
- 30 Organopolysiloxane der allgemeinen Formel [11],



wobei

R⁷ die Bedeutung des Restes **R⁵** und mindestens ein Rest **R⁷** die Bedeutung $-O-C(R^1)(R^2)(R^3)$ annimmt,

a, **b**, **c** und **d** einen ganzzahligen Wert von größer oder gleich 0 bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe aus **a** + **b** + **c** mindestens 1 ist und

R¹, **R²**, **R³** und **R⁵** die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können.

Die Reste **R⁷** bedeuten bevorzugt eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Octyl-, Phenyl-, OH-Gruppe, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Acetoxy oder eine Gruppe $-O-C(R^1)(R^2)(R^3)$.

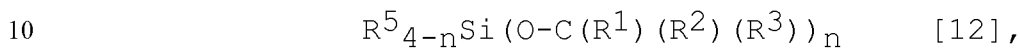
Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren (P) um lineare Siloxane, die in terminaler oder lateraler Position Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] tragen.

Zur Herstellung der Alkoxysilyl-funktionellen Polymere (P) können gängige, dem Fachmann geläufige Syntheseverfahren zum Einsatz kommen. Beispielsweise können Alkoxysilyl-funktionelle Polyethylene durch koordinative Polymerisation z.B. mittels Ziegler-Natta- oder Metallocen-Katalysatoren oder radikalische Pfropfung eines vinylfunktionellen Alkoxysilans, das Gruppen der allgemeinen Formel [1] trägt, auf ein Polyethylen erhalten werden. Die Herstellung eines Alkoxysilyl-funktionellen Polyvinylacetats kann beispielsweise durch radikalische Polymerisation eines vinylfunktionellen Alkoxysilans, das Gruppen der allgemeinen Formel [1] trägt, mit Vinylacetat erhalten werden. Zur Herstellung eines Alkoxysilan-

modifizierten Polymethacrylats, das Gruppen der allgemeinen Formel [1] trägt, kann ein methacrylfunktionelles Alkoxysilan mit einem Methacrylat copolymerisiert werden. Die Herstellung von Alkoxysilan-funktionellen Polyurethanen ist beispielsweise

durch Umsetzung eines Isocyanat-funktionellen Prepolymers mit einem aminofunktionellen Alkoxysilan, das Gruppen der allgemeinen Formel [1] trägt, möglich.

- 5 Alkoxysilyl-funktionelle Polymere (**P**) können beispielsweise durch Reaktion eines α,ω -SiOH-funktionellen Siloxans oder SiOH-funktionellen Siliconharzes mit Silanen der allgemeinen Formel [12],



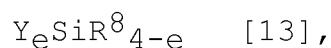
oder deren Hydrolyse- und Kondensationsprodukten, wobei

n die Werte 1, 2 oder 3 und

- 15 **R¹**, **R²**, **R³** und **R⁵** die oben genannten Bedeutungen aufweisen,

oder Kondensation der Silane der allgemeinen Formel [12] oder Cokondensation der Silane der allgemeinen Formel [12] mit den Silanen der allgemeinen Formel [13],

20



oder deren Hydrolyse- und Kondensationsprodukten, wobei

- 25 **Y** Wasserstoff, eine OH-Gruppe, Halogen, eine Alkoxygruppe mit 1-12 Kohlenstoffatomen, einen Carboxylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen,

R⁸ einen gegebenenfalls Heteroatom-substituierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen bedeuten und

30

e die Werte 1, 2, 3 und 4 annehmen kann,

oder das dem Fachmann bekannte Verfahren der Äquilibrierung

eines Organopolysiloxans der allgemeinen Formel [11] mit einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel [12] oder deren Hydrolyse- oder Kondensationsprodukten erhalten werden.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Verbindungen (**V**) um niedermolekulare Verbindungen (**N**), die mindestens eine Gruppe der allgemeinen Formel [1] tragen. Typischerweise liegen die niedermolekularen Verbindungen (**N**) in Form von Silanen der vorstehenden allgemeinen Formel [12] vor.
- 10 Bevorzugt kommen als Verbindungen (**N**) die Substanzen der Formeln [14]-[25],

	$\text{XSi}(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3$	[14],
	$\text{X}_2\text{Si}(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$	[15],
15	$\text{X}_3\text{Si}(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)$	[16],
	$\text{XSi}(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$	[17],
	$\text{X}_2\text{Si}(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	[18],
	$\text{X}_3\text{Si}(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5)$	[19],
	$\text{XSi}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5))_3$	[20],
20	$\text{X}_2\text{Si}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5))_2$	[21],
	$\text{X}_3\text{Si}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5))$	[22],
	$\text{XSi}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_3$	[23],
	$\text{X}_2\text{Si}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_2$	[24],
	$\text{X}_3\text{Si}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)$	[25],

25

und deren Hydrolyse- und Kondensationsprodukte zum Einsatz, wobei

- X** Cl, OH, Methyl, Ethyl, Vinyl, Phenyl, einen Carboxylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen, einen Alkoxyrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen Metalloxyrest M-O- bedeuten und
- 30 **M** die oben genannten Bedeutungen annimmt.

Die Verbindungen (**V**) enthalten im Mittel 1 bis 10000 Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] pro Molekül. Handelt es sich bei der Verbindung (**V**) um eine niedermolekulare Verbindung (**N**), so ist die Anzahl der Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] bevorzugt gleich 1. Die Anzahl der Reste -O-C(R¹)(R²)(R³) pro Alkoxysilylgruppe beträgt 1, 2, 3 oder 4. Besonders bevorzugt beträgt die Anzahl 2 oder 3.

Handelt es sich bei den Verbindungen (**V**) um Polymere (**P**), so liegt die Anzahl der Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] bevorzugt bei 1 bis 10000. Besonders bevorzugt liegt die Anzahl der Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] bei 5 bis 1000. Dabei beträgt die Anzahl der Reste -O-C(R¹)(R²)(R³) pro Alkoxysilylgruppe 1, 2 oder 3. Besonders bevorzugt beträgt die Anzahl 2 oder 3.

Des Weiteren können die Polymerabmischungen (**A**) organische Polymere und Siloxane enthalten. Bevorzugt sind Polymere und Siloxane, die Gruppen tragen, welche durch Reaktion mit Wasser SiOH-Gruppen ausbilden oder eine Kondensationsreaktion mit SiOH-tragenden Molekülen eingehen können. Beispiele für derartige organische Polymere und Siloxane sind SiOH-funktionelle Siliconöle und Siliconharze sowie Siloxane und organische Polymere, die hydrolysierbare Si-OAlkyl-Gruppen, wie sie beispielsweise in der DE 10 2006 022 095 A1 beschrieben sind, tragen.

Bevorzugte Katalysatoren (**K**) sind Lewis-Säuren und Brönstedt-Säuren. Beispiele für geeignete Lewis-Säuren sind Zinn, Zinnoxid sowie Zinnverbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat (DBTL), Titan, Titanoxid sowie Titanverbindungen, wie z.B. Titan(IV)isopropanolat, Kupfer, Kupferoxid sowie Kupferverbindungen, wie z.B. Kupfer(I)trifluormethansulfonat,

Eisen, Eisenoxid sowie Eisenverbindungen, wie z.B.

Eisen(III)chlorid, Eisen(III)acetylacetonat, Mangan, Manganoxid sowie Manganverbindungen, wie z.B. Mangan(II)acetylacetonat, Aluminium, Aluminiumoxid sowie Aluminiumverbindungen, wie z.B.

- 5 Aluminium(III)chlorid, Aluminium(III)isopropanolat, Trimethylaluminium, Bor, Boroxid sowie Borverbindungen, wie z.B. Bortrichlorid, Zirkonium, Zirkoniumoxid sowie Zirkoniumverbindungen, wie z.B. Zr(IV)acetylacetonat, Gallium, Galliumoxid sowie Galliumverbindungen, z.B.
- 10 Gallium(III)acetylacetonat, Cer, Ceroxid sowie Cerverbindungen, wie z.B. Cer(III)chlorid und Zink, Zinkoxid sowie Zinkverbindungen, wie z.B. Zinklaurinat bzw. Zinkpivalat.

Beispiele für geeignete Brönstedt-Säuren sind Carbonsäuren, wie beispielsweise Laurinsäure, Sulfonsäuren, wie beispielsweise

- 15 Trifluormethansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und Dodecylbenzolsulfonsäure, Mineralsäuren, wie beispielsweise Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure. Zudem eignen sich auch Verbindungen, die bei Bestrahlung mit energiereicher Strahlung, wie beispielsweise UV-Licht oder

- 20 Elektronenstrahlung, unter Zersetzung Protonen freisetzen.

Beispielhaft seien für derartige Verbindungen

Diaryliodoniumverbindungen, wie beispielsweise {4-[(2-Hydroxytetradecyl)-oxy]-phenyl}phenyliodonium-hexafluoroantimonat, Diphenyliodoniumnitrat, Bis(4-tert.-

- 25 butylphenyl)iodonium-p-toluolsulfonat, Bis(4-tert.-butylphenyl)iodonium-trifluormethansulfonat,

Triarylsulfoniumverbindungen, wie beispielsweise 4-

(Thiophenoxyphenyl)-diphenylsulfonium-hexafluoroantimonat, (4-Bromphenyl)diphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat und N-

- 30 Hydroxynaphthalimidetrifluormethansulfonat sowie 2-(4-Methoxystyryl)-4,6-bis(trichlormethyl)-1,3,5-triazin genannt.

Insbesondere kommen Katalysatoren (**K**) zum Einsatz, die eine

Kondensation zwischen zwei Silanolgruppen, zwischen einer Silanolgruppe und einer Alkoxysilylgruppe, zwischen einer Silanolgruppe und einer Si-Cl-Gruppe bzw. zwischen einer Alkoxysilylgruppe oder Si-Cl-Gruppe und Wasser beschleunigen.

5 Zudem können Mischungen verschiedener Katalysatoren (**K**) zum Einsatz kommen. Der Katalysator (**K**) wird bevorzugt in einer Konzentration von mindestens 10 ppm, besonders bevorzugt mindestens 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymerabmischung (**A**), eingesetzt. Der Katalysator (**K**) wird
10 bevorzugt in einer Konzentration von höchstens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 10 Gew.-%, insbesondere höchstens 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymerabmischung (**A**) eingesetzt.

15 Die Polymerabmischungen (**A**) können lösungsmittelfrei oder auch lösungsmittelhaltig sein. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind Benzine, n-Heptan, Benzol, Toluol, Xylole, halogenierte Alkane mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Ether, Ester wie beispielsweise Ethylacetat, Ketone wie beispielsweise
20 Methylethylketon, Amide wie beispielsweise Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Polymerabmischungen (**A**) lösungsmittelfrei. In einer weiteren bevorzugten Ausführung der Erfindung liegen die Polymerabmischungen (**A**) in Form wässriger Emulsionen oder
25 Dispersionen vor.

Des Weiteren können die Polymerabmischungen (**A**) Additive (**W**), z.B. Verlaufshilfsmittel, Wasserfänger, Fungizide, Flammenschutzmittel, Dispergierhilfsmittel, Farbstoffe,
30 Weichmacher, Hitzestabilisatoren, Mittel zur Einstellung der Trennkraft, Anti-Misting-Additive wie sie beispielsweise in der WO 2006/133769 beschrieben sind, Duftstoffe, oberflächenaktive Substanzen, Haftvermittler, Fasern, wie beispielsweise

Glasfasern, Kunststofffasern, Lichtschutzmittel wie UV-Absorber und Radikalfänger und partikuläre Füllstoffe, wie beispielsweise Russ, Pigmente wie z.B. Eisenoxidschwarz, Quarz, Talk, pyrogene Kieselsäure, Kreiden oder Aluminiumoxid, 5
enthalten. Besonders bevorzugt kommen als Additive (**W**) gefällte und pyrogene Kieselsäuren, sowie Gemische derselben, zum Einsatz. Die spezifische Oberfläche dieser Füllstoffe sollte mindestens 50 m²/g betragen oder vorzugsweise im Bereich von 100 bis 400 m²/g gemäß der Bestimmung nach der BET-Methode 10
liegen. Die genannten Kieselsäurefüllstoffe können hydrophilen Charakter haben oder nach bekannten Verfahren hydrophobiert sein. Der Gehalt an Additiven (**W**) in den Polymerabmischungen (**A**) liegt typischerweise im Bereich von 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise bei 0 bis 50 Gew.-%.

15
Zudem können die Polymerabmischungen (**A**) Verbindungen (**I**) enthalten, die unter thermischem Einfluss oder durch Bestrahlung mit UV-Licht freie Radikale bilden. Beispiele für diese Verbindungen (**I**) sind dem Fachmann bekannte thermische 20
und photochemische Polymerisationsinitiatoren, wie sie beispielsweise im „Handbook of Free Radical Initiators“ von E. T. Denisov, T. G. Denisova und T. S. Pokidova, Wiley-Verlag, 2003, beschrieben sind.

25
Beispiele für thermische Initiatoren (**I**) sind tert.-Butylperoxid, tert.-Butyl-peroxopivalat, tert.-Butyl-peroxo-2-ethylhexanoat, Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, Azobisisobutyronitril, tert.-Butyl-peroxobenzoat, oder Cumylhydroperoxid. Beispiele für Photoinitiatoren (**I**) sind 30
Benzophenon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon, 1-Hydroxy-cyclohexylphenylketon oder Methylbenzoylformiat.

Zur Herstellung der Polymerabmischungen (**A**) können die einzelnen Komponenten in beliebiger Reihenfolge miteinander vermischt werden. Die Herstellung der Polymerabmischungen (**A**) kann dabei in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Weise
5 erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Härtung der Polymerabmischungen (**A**), wobei die Polymerabmischungen (**A**) für 1 s bis 48 h auf 5 °C bis 300 °C
10 erwärmt werden. Enthalten die Polymerabmischungen (**A**) als Verbindungen (**V**) Polymere (**P**), deren Polymerreste (**PR**) Organopolysiloxane sind, so wird die Härtung bevorzugt bei einer Temperatur von 5 °C bis 190 °C durchgeführt. Enthalten die Polymerabmischungen (**A**) als Verbindungen (**V**) dagegen
15 niedermolekulare Verbindungen (**N**) oder Polymere (**P**), deren Polymerreste (**PR**) organische Polymerreste darstellen, so erfolgt die Härtung bei 5 °C bis 300 °C.

Vorzugsweise werden die Polymerabmischungen (**A**) zur Härtung auf eine Temperatur von mindestens 50 °C, insbesondere mindestens
20 80 °C gebracht. Vorzugsweise werden die Polymerabmischungen (**A**) zur Härtung auf eine Temperatur von höchstens 180 °C, insbesondere höchstens 150 °C gebracht.

Als Energiequellen für die Vernetzung der Polymerabmischungen
25 (**A**) durch Erwärmen werden vorzugsweise Öfen, z.B.

Umlufttrockenschränke, Heizkanäle, beheizte Walzen, beheizte Platten, Infrarot-Wärmestrahler oder Mikrowellen verwendet. Die Polymerabmischungen (**A**) können auch durch Bestrahlen mit Ultraviolettlicht oder Elektronenstrahlung vernetzt werden.

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens erfolgt die Härtung durch thermische Zersetzung der Alkoxysilylgruppe der allgemeinen Formel [1] unter Bildung von

Silanolgruppen $\equiv\text{Si-OH}$ und eine anschließende Kondensation der Silanolgruppen. Bei der thermischen Zersetzung der Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] können als weitere Spaltprodukte vinyl-funktionelle Verbindungen freigesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens kommen Polymerabmischungen (**A**) zum Einsatz, die im Zuge der Härtung keine flüchtigen organischen oder anorganischen Verbindungen freisetzen. Derartige Polymerabmischungen liegen beispielsweise vor, wenn die Reste **R¹**, **R²** oder **R³** der Verbindungen (**V**) nichtflüchtige Polymerreste darstellen oder enthalten und auch die übrigen Bestandteile der Abmischung (**A**) unter den Bedingungen der Härtung nichtflüchtig sind.

Ebenso gelangt man zu derartigen Polymerabmischungen (**A**), die im Zuge der Härtung keine flüchtigen organischen oder anorganischen Verbindungen freisetzen, indem die bei der Härtung aus den Verbindungen (**V**) gebildeten Spaltprodukte unter den Härtungsbedingungen zu nichtflüchtigen Verbindungen polymerisiert werden. Beispielsweise führt die Härtung einer Polymerabmischung (**A**), die als niedermolekulare Verbindung (**N**) Tris(1-phenylethoxy)vinylsilan enthält, zur Abspaltung von Styrol, das unter den Härtungsbedingungen zu Polystyrol polymerisiert werden kann.

Besonders bevorzugt erfolgt die Härtung der Polymerabmischung (**A**) ohne Zutritt von (Luft-)Feuchtigkeit.

Die Polymerabmischungen (**A**) können als 1-komponentige (1K) oder 2-komponentige (2K) Systeme verarbeitet werden. In Form eines 1K-Systems ist die Polymerabmischung (**A**) lagerfähig. Zur Härtung wird die Abmischung (**A**) ohne Zugabe weiterer Komponenten wie beschrieben erhitzt. Im Falle eines 2K-Systems

ist die Polymerabmischung (**A**) nicht lagerfähig bzw. die Topfzeit der Polymerabmischung (**A**) ist stark eingeschränkt. Die Verbindung (**V**) und der Katalysator (**K**) müssen getrennt voneinander gelagert und transportiert werden und dürfen erst kurz vor der Verarbeitung zusammen mit weiteren Komponenten zur Polymerabmischung (**A**) vermischt werden.

Die Polymerabmischungen (**A**) sowie die daraus hergestellten Vernetzungsprodukte können für alle Zwecke eingesetzt werden, für die vernetzte Siloxane, insbesondere elastomere Siloxane, Siliconharze und vernetzte organische Polymere typischerweise eingesetzt werden.

Insbesondere geeignet sind die Polymerabmischungen (**A**) zur Beschichtung von textilen Flächengebilden, wie z.B. Geweben, Vliesen, Gestricken, Gelegen, Wirkwaren, Filzen oder Kettwirkwaren. Die textilen Flächengebilde können dabei gefertigt sein aus Naturfasern, wie Baumwolle, Wolle, Seide etc., oder auch aus Kunstfasern wie Polyester, Polyamid, Aramid etc. Auch aus Mineralfasern, wie z.B. Glas oder Silikaten oder Metallfasern können die Textilien gefertigt sein. Eine bevorzugte Anwendung ist die Nutzung der Polymerabmischungen (**A**) zur Beschichtung von Airbag-Geweben.

Desweiteren können die Polymerabmischungen (**A**) auch zum Beschichten von Oberflächen aus mineralischen Stoffen wie z.B. Steinen, Ziegeln, Platten, Beton, Putzen, Kunststoffen, Naturstoffen oder Metallen verwendet werden.

Insbesondere stellen die Polymerabmischungen (**A**) Beschichtungsmaterialien dar, die für hitzbeständige Überzüge auf Metallen geeignet sind. In Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung können die gehärteten Beschichtungsmaterialien bis zu einer Temperatur von 700 °C eingesetzt werden. Als

Anwendungen für derartige Hochtemperaturbeschichtungen seien beispielhaft Auspuff-, Grill-, Motorenteil-, Topf- und Pfannen-, Backblech, Herd- und Waffeleisenlackierungen genannt.

Ebenso können die gehärteten Polymerabmischungen (**A**) die Korrosionsbeständigkeit der beschichteten Materialien verbessern.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit der Polymerabmischungen (**A**) ist die Herstellung von gehärteten Polymerbeschichtungen auf Papier, Kunststofffolien (z.B. Polyethylenfolien, Polypropylenfolien, Polyesterfolien), Holz, Kork, silikatischen und metallischen Substraten sowie sonstigen polymeren Substraten, wie z.B. Polycarbonat, Polyurethan, Polyamid und Polyester.

Bei dem eingesetzten Papier kann es sich um minderwertige Papiersorten, wie saugfähige Papiere, einschließlich rohem, d.h. nicht mit Chemikalien und/oder polymeren Naturstoffen vorbehandeltes Kraftpapier mit einem Gewicht von 60 bis 150 g/m², ungeleimte Papiere, Papiere mit niedrigem Mahlgehalt, holzhaltige Papiere, nicht satinierte oder nicht kalandrierte Papiere, Papiere, die durch die Verwendung eines Trockenglättzylinders bei ihrer Herstellung ohne weitere aufwendige Maßnahmen auf einer Seite glatt sind, unbeschichtete Papiere oder aus Papierabfällen hergestellte Papiere handeln.

Bei dem Papier kann es sich aber auch um hochwertige Papiersorten handeln, wie saugarme Papiere, geleimte Papiere, Papiere mit hohem Mahlgrad, holzfreie Papiere, kalandrierte oder satinierte Papiere, Pergaminpapiere, pergamentisierte Papiere oder vorbeschichtete Papiere.

Die mit den gehärteten Polymerabmischungen (**A**) beschichteten Papiere und Folien eignen sich beispielsweise zum Herstellen von Trenn-, Abdeck- und Mitläuferpapieren, einschließlich Mitläuferpapieren, die bei der Herstellung von z.B. Gieß- oder

Dekorfolien oder von Schaumstoffen eingesetzt werden. Sie eignen sich weiterhin zur Herstellung von Trenn-, Abdeck- und Mitläuferpapieren, -folien und -tüchern für die Ausrüstung der Rückseiten von selbstklebenden Bändern oder selbstklebenden Folien oder der beschrifteten Seiten von selbstklebenden Etiketten.

Die Polymerabmischungen (**A**) eignen sich auch für die Ausrüstung von Verpackungsmaterial, wie solchem aus Papier, Pappschachteln, Metallfolien und Fässern, die beispielsweise für die Lagerung und/oder den Transport von klebrigen Gütern, wie Klebstoffen und klebrigen Lebensmitteln bestimmt sind. Ein weiteres Beispiel für die Anwendung der mit den vernetzten Polymerabmischungen (**A**) beschichteten Oberflächen ist die Ausrüstung von Trägern zum Übertragen von Haftklebeschichten beim sogenannten „Transfer-Verfahren“.

Zum Aufbringen der Polymerabmischungen (**A**) auf die genannten Oberflächen kommen dem Fachmann geläufige Verfahren, wie z.B. Rakelverfahren, Tauchverfahren, Extrusionsverfahren, Spritz- oder Sprühverfahren sowie Schleuderverfahren, zum Einsatz. Auch alle Arten von Rollenbeschichtungen, wie Gravurwalzen, Pflatschen oder ein Auftrag über Mehrwalzensysteme sowie Siebdruck sind möglich.

Die Schichtdicke auf den zu beschichtenden Oberflächen beträgt vorzugsweise 0,005 bis 1000 µm, besonders bevorzugt 0,5 bis 80 µm.

Die Polymerabmischungen (**A**) eignen sich ebenfalls als Abformmassen und zur Herstellung von Formkörpern. So können Polymerabmischungen (**A**), die ein Alkoxysilan-funktionelles Polyolefin als Verbindung (**V**) enthalten, beispielsweise zur Herstellung von Kabelummantelungen und Rohren eingesetzt werden. Ebenso können Polymerabmischungen (**A**) zur Herstellung

von Siliconformkörpern Verwendung finden.

Ebenso können die Polymerabmischungen (**A**) als Kleb-, Dicht- und Fugendichtstoffe oder Verkittungsmassen sowie als

5 Schmelzkleber, eingesetzt werden. Einsatzmöglichkeiten liegen beispielsweise im Fensterbau, bei der Herstellung von Aquarien oder Vitrinen sowie für die Isolierung von elektrischen oder elektronischen Vorrichtungen. Als Untergründe sind dabei typischerweise mineralische Untergründe, Metalle, Kunststoffe,
10 Glas und Keramiken geeignet.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

15

Soweit nicht anders angegeben sind alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20 °C.

20 **Beispiel 1: Härtung einer Polymerabmischung**

Eine Mischung enthaltend 1,60 g (0,533 mmol) eines α,ω -SiOH terminierten Polydimethylsiloxans ($M_w = 3000$ g/mol), 0,15 g (0,495 mmol) Tris(tert.-pentoxy)silanol [CAS Nr. 17906-35-3] und eine Lösung von 6 mg Cu(I)trifluormethylsulfonat-Toluol-Komplex [CAS 48209-28-5] in 0,2 mL Ethylacetat wird unter
25 Feuchtigkeitsschluss auf 140 °C erwärmt. Nach 1 min erhält man ein gehärtetes Polymer, das in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF, Ethylacetat und Toluol unlöslich ist.

30 **Beispiel 2: Herstellung eines tert.-Butoxysilyl-funktionellen Siloxans**

Zu einer Lösung von 2,50 g (10 mmol) Natrium-tris(tert.-butoxy)silanolat in 10 mL Cyclohexan werden 1,02 g (5 mmol)

1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisiloxan getropft und das Gemisch für 3 h auf 80 °C erwärmt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält 2,6 g eines farblosen Öls.

5

Beispiel 3: Härtung einer Polymerabmischung

Eine Mischung enthaltend 9,00 g tert.-Butoxysilyl-funktionelles Siloxan aus Beispiel 2 und 0,50 g Aluminiumisopropylat werden für 1 h auf 150 °C erwärmt. Aus der flüssigen Mischung bildet sich ein unschmelzbarer Feststoff, der in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF, Ethylacetat und Toluol unlöslich ist.

10

Beispiel 4: Härtung einer Polymerabmischung

Eine Mischung enthaltend 0,26 g eines Bis[(3-methyldimethoxysilyl)propyl]-polypropylenoxids [CAS Nr. 75009-88-0], 0,12 g (0,40 mmol) Tris(tert.-pentoxy)silanol [CAS Nr. 17906-35-3] und eine Lösung von 11 mg Cu(I)trifluormethylsulfonat-Toluol-Komplex [CAS 48209-28-5] in 0,2 mL Ethylacetat wird unter Feuchtigkeitsausschluss auf 130 °C erwärmt. Nach 10 min erhält man ein klebfreies durchvernetztes Polymer, das sich in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF, Ethylacetat und Toluol nicht mehr lösen lässt.

20

Beispiel 5: Synthese von Tris(tert.-butoxy)vinylsilan

Zu einer Lösung von 191 ml (1,30 mol) Vinyltrichlorsilan in 2100 ml Hexan werden bei 0 °C innerhalb von 6 h 574 g Kalium-tert.-butylat gegeben. Das Gemisch wird für 2 h bei Raumtemperatur und für 15 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhält 63 g eines farblosen Öls (Siedepunkt 75 °C, 3 mbar).

30

Beispiel 6: Herstellung und thermische Härtung eines thermisch vernetzbaren Polyethylens

Eine Mischung enthaltend 2,70 g Polyethylen ($M_n = 1600$ g/mol, $M_w = 4000$ g/mol), 0,27 g Vinyl-tris(tert.-butoxy)silan und 20 μ L tert.-Butylperoxybenzoat wird für 4 h auf 120 °C erwärmt. Zur Härtung des durch Abkühlen auf Raumtemperatur erhaltenen farblosen Tris(tert.-butoxy)silan-funktionellen Polyethylens werden 0,50 g des Polymers mit 8 mg Cu(I)trifluormethylsulfonat-Toluol-Komplex [CAS 48209-28-5] bzw. 10 mg Dodecylbenzolsulfonsäure für 10 min auf 180 °C erhitzt. Dabei wandelt sich die Schmelze in einen unschmelzbaren Feststoff um.

Beispiel 7. Herstellung eines tert.-Butoxysilyl-funktionellen Siliconöls

Zu einer Lösung von 20,0 g Di(tert.-butoxy)diacetoxysilan in 300 mL Methylisobutylketon werden 15,0 g Triethylamin und 1,2 mL Wasser gegeben. Das Gemisch wird für 4 h auf 60 °C erwärmt. Nach Zugabe von 2,00 mL Trimethylchlorsilan und 2,00 mL Triethylamin wird das Gemisch für 1 h auf 80 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen. Nach Waschen der Lösung mit Wasser, Trocknen der organischen Phase mittels Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 9,30 g eines farblosen Öls.

Beispiel 8. Härtung einer Polymerabmischung

Eine Lösung von 10 mg Cu(I)trifluormethylsulfonat-Toluol-Komplex [CAS 48209-28-5] in 0,2 mL Ethylacetat wird in eine Mischung von 1,00 g des in Beispiel 7 beschriebenen Siloxans und 10,0 g eines α,ω -SiOH terminierten Polydimethylsiloxans ($M_w = 6000$ g/mol) gerührt. Durch Erwärmen der Mischung für 5 min auf 140 °C wird ein farbloser Feststoff erhalten, der sich in

gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF, Ethylacetat und Toluol nicht mehr lösen lässt.

Beispiel 9. Herstellung eines tert.-Butoxysilyl-funktionellen Siliconöls

Zu einer Lösung von 190 g eines α,ω -SiOH terminierten Polydimethylsiloxans ($M_w = 6000$ g/mol) in 1500 mL Methylisobutylketon werden 43,0 g Triethylamin und anschließend 50,0 g Di(tert.-butoxy)diacetoxysilan gegeben und das Gemisch auf 60 °C erwärmt. Nach 1 h werden 15,0 mL Wasser und nach einer weiteren Stunde eine Mischung aus 15,0 mL Trimethylchlorsilan und 15 mL Triethylamin zugegeben. Nach einer weiteren Stunde wird das Gemisch auf Raumtemperatur gekühlt und der gebildete Niederschlag abfiltriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase mittels Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 215 g eines farblosen Öls.

Beispiel 10. Härtung einer Polymerabmischung

Die Härtung des in Beispiel 9 beschriebenen tert.-Butoxy-funktionellen Siliconöls kann thermisch oder durch UV-Strahlung erfolgen:

Eine Lösung von 0,03 g Triphenylsulfonium-trifluormethansulfonat in 0,5 mL Aceton wird mit 5,00 g des in Beispiel 9 beschriebenen Siloxans gemischt. Das Gemisch wird mittels eines Rakels in einer Schichtdicke von ca. 100 μm auf eine Glasplatte aufgebracht. Nach Abdampfen des Acetons wird die Beschichtung durch UV-Bestrahlung (40 s, UVA-Cube® der Dr. Höhnle AG, Strahlungsdichte: 150 mW/cm²) gehärtet. Man erhält eine klebfreie Beschichtung, die sich in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF, Ethylacetat und Toluol nicht mehr lösen

lässt.

Eine Lösung von 0,10 g Dodecylbenzolsulfonsäure in 0,5 mL Ethylacetat wird mit 5,00 g des in Beispiel 9 beschriebenen Siloxans gemischt. Das Gemisch wird mittels eines Rakels in
5 einer Schichtdicke von ca. 100 µm auf eine Glasplatte aufgebracht. Erhitzen des Films auf 140 °C für 5 min führt zur Bildung einer klebfreien Beschichtung, die sich in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF, Ethylacetat und Toluol nicht mehr lösen lässt.

10

Beispiel 11. Herstellung eines tert.-Butoxysilyl-funktionellen Siliconharzes

Zu einer Lösung von 300 g eines Siliconharzes (Harz der Zusammensetzung $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0,1}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0,4}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0,5}(\text{O}_{1/2}\text{L})_{0,4}$ mit L unabhängig voneinander Wasserstoff bzw.
15 Ethylrest; $M_w = 3000$ g/mol; OH-Gruppengehalt von 5,0 Gew.-%) in 1000 mL Methylisobutylketon werden 26,0 g Triethylamin und anschließend 30,0 g Di(tert.-butoxy)diacetoxysilan gegeben und das Gemisch auf 60 °C erwärmt. Nach 1 h werden 9,00 mL Wasser
20 und nach einer weiteren Stunde eine Mischung aus 15,0 mL Trimethylchlorsilan und 15 mL Triethylamin zugegeben. Nach einer weiteren Stunde wird das Gemisch auf Raumtemperatur gekühlt und der gebildete Niederschlag abfiltriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in
25 Ethylacetat aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Durch Trocknen der organischen Phase mittels Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 305 g eines farblosen Feststoffs.

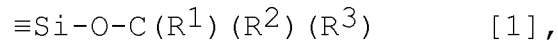
30 Beispiel 12. Härtung einer Polymerabmischung

Zu einer Lösung von 10 g des in Beispiel 11 beschriebenen Siliconharzes in 10 mL Ethylacetat werden 0,5 g Cu(I)trifluormethylsulfonat-Toluol-Komplex [CAS 48209-28-5]

gegeben. Das Gemisch wird mittels eines Rakels in einer Schichtdicke von ca. 100 μm auf eine Glasplatte aufgebracht. Erhitzen des Gemischs auf 140 °C für 5 min führt zur Bildung einer klebfreien Beschichtung, die sich in gängigen organischen
5 Lösungsmitteln wie THF, Ethylacetat und Toluol nicht mehr lösen lässt.

Patentansprüche

1. Vernetzbare Polymerabmischungen (**A**), enthaltend
mindestens eine Verbindung (**V**), welche mindestens eine
5 Alkoxysilylgruppe der allgemeinen Formel [1],



trägt,

10 sowie einen Katalysator (**K**), der ausgewählt wird aus einer
Brönstedt-Säure, Brönstedt-Base, Lewis-Säure und Lewis-
Base,
wobei

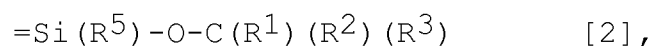
R¹, **R**², **R**³ Wasserstoff, ein Halogen, einen über ein

15 Kohlenstoffatom gebundenen Rest, wobei die Reste **R**¹, **R**², **R**³
miteinander verbunden sein können, oder einen zweiwertigen
über ein Kohlenstoffatom gebundenen Rest, der zwei
Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] verbindet,
mit der Maßgabe, dass höchstens 2 der Reste **R**¹, **R**², **R**³

20 Wasserstoff bedeuten und Alkoxysilylreste der Formel $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}^4$ ausgenommen sind und

R⁴ einen unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit
1-12 Kohlenstoffatomen bedeuten,
wobei Polymerabmischungen (**A**) ausgeschlossen sind, die bei
25 der Vernetzung SiO_2 bilden.

2. Vernetzbare Polymerabmischungen (**A**) nach Anspruch 1, bei
denen die Alkoxysilylgruppe der allgemeinen Formel [1] die
allgemeine Formel [2] annimmt,



wobei

R⁵ Wasserstoff, ein Halogen, einen unsubstituierten oder substituierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen, eine OH-Gruppe, eine -OR⁶-Gruppe, -OC(O)R⁶-Gruppe oder einen Metalloxyrest M-O-,

R⁶ einen unsubstituierten oder substituierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen und

M ein Metallatom, dessen gegebenenfalls vorliegende freie Valenzen durch Liganden abgesättigt sind, bedeuten.

3. Vernetzbare Polymerabmischungen (**A**) nach Anspruch 1 oder 2, bei denen die Reste **R¹**, **R²**, **R³** Wasserstoff, Chlor, einen unsubstituierten oder substituierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen über ein Kohlenstoffatom gebundenen Siloxanrest, eine Carbonylgruppe -C(O)R⁶, eine Carbonsäureestergruppe -C(O)OR⁶, eine Cyanogruppe -C≡N oder eine Amidgruppe -C(O)NR⁶₂, bedeuten und der Rest **R⁶** Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Vinyl oder Phenyl bedeutet.

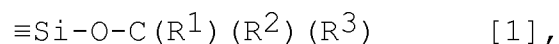
4. Vernetzbare Polymerabmischungen (**A**) nach Anspruch 1 bis 3, bei denen die Verbindungen (**V**) Polymere (**P**) sind, in denen die Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] über die freien Valenzen am Siliciumatom an einen oder mehrere Polymerreste (**PR**) kovalent angebunden sind oder die Reste **R¹**, **R²**, **R³** Polymerreste (**PR**) darstellen oder enthalten, wobei diese Reste (**PR**) über einen Kohlenstoffspacer an das Kohlenstoffatom der allgemeinen Formel [1] gebunden sind.

5. Vernetzbare Polymerabmischungen (**A**) nach Anspruch 4, bei

denen die Polymerreste (**PR**) ausgewählt werden aus Polyolefinen, Polyethern, Polyestern, Polyamiden, Polyvinylacetaten, Polyvinylalkoholen, Polyurethanen, Polyacrylaten, Epoxidharzen, Polymethacrylaten sowie Organopolysiloxanen und deren Copolymeren.

6. Vernetzbare Polymerabmischungen (**A**) nach Anspruch 1 bis 3, bei denen die Verbindungen (**V**) niedermolekulare Verbindungen (**N**) sind, die mindestens eine Gruppe der allgemeinen Formel [1] tragen.

7. Verfahren zur Härtung von Polymerabmischungen (**A**), enthaltend mindestens eine Verbindung (**V**), welche mindestens eine Alkoxysilylgruppe der allgemeinen Formel [1],



trägt,

sowie einen Katalysator (**K**), der ausgewählt wird aus einer Brönstedt-Säure, Brönstedt-Base, Lewis-Säure und Lewis-Base, wobei

R¹, R², R³ Wasserstoff, ein Halogen, einen über ein

Kohlenstoffatom gebundenen Rest, wobei die Reste **R¹, R², R³** miteinander verbunden sein können, oder einen zweiwertigen über ein Kohlenstoffatom gebundenen Rest, der zwei Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] verbindet, mit der Maßgabe, dass höchstens 2 der Reste **R¹, R², R³**

Wasserstoff bedeuten und Alkoxysilylreste der Formel $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}^4$ ausgenommen sind und

R⁴ einen unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit

1-12 Kohlenstoffatomen bedeuten,

wobei Polymerabmischungen (**A**) ausgeschlossen sind, die bei der Vernetzung SiO_2 bilden,

wobei die Polymerabmischungen (**A**) für 1 s bis 48 h auf 5 °C bis 300 °C erwärmt werden.

8. Vernetzungsprodukte, hergestellt durch Erwärmen der Polymerabmischungen (**A**) gemäß Anspruch 1 bis 6 für 1 s bis 48 h auf eine Temperatur von 5 °C bis 300 °C.

9. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, silanvernetzten Formkörpern und zu Kleb- und Dichtstoffen aus Polymerabmischungen (**A**) gemäß Anspruch 1 bis 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/051039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F7/00

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

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, 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	WO 2006/049368 A (TIOCHEM CO LTD [KR]; HANWHA POLYDREAMER CO LTD [KR]; NOH CHANG SUP [KR] 11 May 2006 (2006-05-11) claims 1-10; examples 1,2 -----	1-9
X	DATABASE WPI Week 200527 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-256261 XP002524291 & JP 2005 068191 A (JAPAN SCI & TECHNOLOGY AGENCY) 17 March 2005 (2005-03-17) abstract -----	1-9
X	WO 2004/058858 A (DOW CORNING [US]; CHAPMAN BRIAN DOUGLAS [US]; DURFEE LOREN DEAN [US];) 15 July 2004 (2004-07-15) claims 1-13; examples 1-3 ----- -/--	1-9

☒ 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 document 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

20 April 2009

Date of mailing of the international search report

07/05/2009

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

Glomm, Bernhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/051039

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 200444 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-462780 XP002524292 & JP 2004 115705 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 15 April 2004 (2004-04-15) abstract -----	1-9
X	EP 1 138 738 A (GEN ELECTRIC [US]) 4 October 2001 (2001-10-04) claims 1-16; examples 1-11 -----	1-9
X	DE 198 60 361 A1 (ESPE DENTAL AG [DE]) 29 June 2000 (2000-06-29) claims 1-11; examples 1-9 -----	1-9
X	WO 2005/035630 A (DOW CORNING [US]; XU SHIHE [US]) 21 April 2005 (2005-04-21) cited in the application claims 1-11; examples 1-4 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/051039

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006049368	A	11-05-2006	NONE	
JP 2005068191	A	17-03-2005	JP 3993143 B2	17-10-2007
WO 2004058858	A	15-07-2004	AT 410464 T AU 2003293583 A1 CN 1729231 A EP 1576034 A1 ES 2314273 T3 JP 2006511645 T KR 20050085810 A	15-10-2008 22-07-2004 01-02-2006 21-09-2005 16-03-2009 06-04-2006 29-08-2005
JP 2004115705	A	15-04-2004	JP 4107032 B2	25-06-2008
EP 1138738	A	04-10-2001	DE 60111989 D1 DE 60111989 T2 JP 2001279224 A US 6296944 B1	25-08-2005 24-05-2006 10-10-2001 02-10-2001
DE 19860361	A1	29-06-2000	AT 221094 T AU 753359 B2 AU 3042800 A CA 2355049 A1 WO 0042092 A1 EP 1141094 A1 ES 2180341 T3 US 6624236 B1	15-08-2002 17-10-2002 01-08-2000 20-07-2000 20-07-2000 10-10-2001 01-02-2003 23-09-2003
WO 2005035630	A	21-04-2005	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07F7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07F

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/049368 A (TIOCHEM CO LTD [KR]; HANWHA POLYDREAMER CO LTD [KR]; NOH CHANG SUP [KR]) 11. Mai 2006 (2006-05-11) Ansprüche 1-10; Beispiele 1,2	1-9
X	DATABASE WPI Week 200527 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-256261 XP002524291 & JP 2005 068191 A (JAPAN SCI & TECHNOLOGY AGENCY) 17. März 2005 (2005-03-17) Zusammenfassung	1-9
X	WO 2004/058858 A (DOW CORNING [US]; CHAPMAN BRIAN DOUGLAS [US]; DURFEE LOREN DEAN [US];) 15. Juli 2004 (2004-07-15) Ansprüche 1-13; Beispiele 1-3	1-9
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. April 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2009

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

Glomm, Bernhard

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 200444 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-462780 XP002524292 & JP 2004 115705 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 15. April 2004 (2004-04-15) Zusammenfassung -----	1-9
X	EP 1 138 738 A (GEN ELECTRIC [US]) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) Ansprüche 1-16; Beispiele 1-11 -----	1-9
X	DE 198 60 361 A1 (ESPE DENTAL AG [DE]) 29. Juni 2000 (2000-06-29) Ansprüche 1-11; Beispiele 1-9 -----	1-9
X	WO 2005/035630 A (DOW CORNING [US]; XU SHIHE [US]) 21. April 2005 (2005-04-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-11; Beispiele 1-4 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/051039

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2006049368	A	11-05-2006	KEINE		
JP 2005068191	A	17-03-2005	JP	3993143 B2	17-10-2007
WO 2004058858	A	15-07-2004	AT	410464 T	15-10-2008
			AU	2003293583 A1	22-07-2004
			CN	1729231 A	01-02-2006
			EP	1576034 A1	21-09-2005
			ES	2314273 T3	16-03-2009
			JP	2006511645 T	06-04-2006
			KR	20050085810 A	29-08-2005
JP 2004115705	A	15-04-2004	JP	4107032 B2	25-06-2008
EP 1138738	A	04-10-2001	DE	60111989 D1	25-08-2005
			DE	60111989 T2	24-05-2006
			JP	2001279224 A	10-10-2001
			US	6296944 B1	02-10-2001
DE 19860361	A1	29-06-2000	AT	221094 T	15-08-2002
			AU	753359 B2	17-10-2002
			AU	3042800 A	01-08-2000
			CA	2355049 A1	20-07-2000
			WO	0042092 A1	20-07-2000
			EP	1141094 A1	10-10-2001
			ES	2180341 T3	01-02-2003
			US	6624236 B1	23-09-2003
WO 2005035630	A	21-04-2005	KEINE		