

(12) BELGISCH UITVINDINGSOCTROOI

(47) Publicatiedatum : 11/04/2022

(21) Aanvraagnummer : BE2021/5639

(22) Indieningsdatum : 11/08/2021

(62) Afgesplitst van basisaanvraag :

(62) Indieningsdatum basisaanvraag :

(51) Internationale classificatie : C09J 183/04, C08L 83/04

(30) Voorrangsgegevens :

13/08/2020 EP 20190862.1

(73) Houder(s) :

SOUDAL
NV
2300 , TURNHOUT
België

(72) Uitvinder(s) :

GEBOES Peter
2630 AARTSELAAR
België**WOUTERS Dominique**
2275 GIERLE
België**DE BACKER Evelien**
2580 PUTTE
België**(54) Siliconenformulering omvattende een oximeverknopingsmiddel, geharde siliconenformulering en toepassingen daarvan**

(57)De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een siliconenformulering omvattende een oxime-

silaanverknopingsmiddel omvattende 2-heptanonoxime of 5-methyl-3-heptanonoxime die een aanzienlijk verbeterd vroeg scheurvormingsgedrag en/of een aanzienlijk verbeterde velvormingstijd vertoont in vergelijking met siliconenformuleringen die conventionele oxime-silaanverknopingsmiddelen gebruiken, de overeenkomstige geharde siliconenformulering, toepassingen van de geharde siliconenformulering en toepassingen van dergelijke oximeverknopingsmiddelen op het gebied van siliconenformuleringen. De onderhavige uitvinding heeft ook betrekking op een oximeverknopingsmiddel.

Siliconenformulering omvattende een oximeverknopingsmiddel, geharde siliconenformulering en toepassingen daarvan

Gebied van de uitvinding

5 **[0001]** De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een siliconenformulering omvattende een oximeverknopingsmiddel, de overeenkomstige geharde siliconenformulering, toepassingen van de geharde siliconenformulering en toepassingen van oximeverknopingsmiddelen op het gebied van siliconenformuleringen. De onderhavige uitvinding heeft ook betrekking op een

10

Stand der techniek

[0002] Bij kamertemperatuur vulkaniseerbare samenstellingen omvattende een polydiorganosiloxaan, ook wel RTV-siliconen genoemd, zijn welbekend en worden in diverse toepassingen gebruikt. De meest prominente toepassing is in de bouwsector, waar de RTV-
15 siliconen worden gebruikt als afdichtingsmiddel, kleefstof of coating. Dergelijke siliconen omvatten doorgaans een polydiorganosiloxaan met reactieve hydroxyleindgroepen als het basispolymeer in combinatie met een verknopingsmiddel en eventuele componenten zoals katalysatoren, vulstoffen, pigmenten, kleurstoffen, smeermiddelen, weekmakers, adhesiebevorderaars, verdikkingsmiddelen enz. Afhankelijk van de reactiviteit van de componenten en de gewenste houdbaarheid kan een
20 RTV-silicone worden geformuleerd als ééncomponentformulering waarbij alle ingrediënten zijn gemengd, of als een meercomponentenformulering waarbij verschillende componenten verschillende (porties) ingrediënten omvatten en vóór gebruik moeten worden gecombineerd. De meest gebruikte siliconenformuleringen zijn ééncomponent- (RTV1) of tweecomponenten (RTV2)-formuleringen, die doorgaans vocht-hardend zijn en waarin een tri- of tetrafunctioneel silaan (of het
25 overeenkomstige siloxaancondensatieproduct) als verknopingsmiddel wordt gebruikt.

[0003] De gebruiksklare vocht-hardende siliconen worden traditioneel verkocht en gebruikt met het polydiorganosiloxaan en het silaanverknopingsmiddel voorgecondenseerd in de vorm van een zogenaamd "prepolymeerpolysiloxaan" of "polysiloxaan met eindkappen". Tijdens de productie van deze vocht-hardende siliconen worden de eindstandige hydroxylgroepen van het
30 polydiorganosiloxaan omgezet met het tri- of tetrafunctionele silaan- (of het overeenkomstige siloxaancondensatieproduct ervan) verknopingsmiddel onder vorming van het zogenaamde "prepolymeer", dat vervolgens onder invloed van atmosferisch vocht door verknoping kan harden. Deze eerste reactiestap wordt ook wel aangeduid als "eindkapvorming", d.w.z. de toevoeging van een andere eindgroep aan het reactieve polydiorganosiloxaan, en het verkregen product kan
35 bijgevolg ook een "polymeer met eindkappen" worden genoemd. Omdat deze stap leidt tot de vorming van een "prepolymeer", d.w.z. een verbinding die geschikt is voor verdere polymerisatie, wordt deze reactiestap ook vaak "prepolymerisatie" genoemd. Deze stap bereidt het reactieve polymeer voor op de daaropvolgende polymerisatiereactie maar is zelf geen polymerisatiereactie.

[0004] Nadat het polysiloxaan met eindkappen uit de houder ervan is verdeeld (bv. na aanbrenging van het silicone op het gewenste substraat), vindt vocht-harding plaats. Het polymeer met eindkappen heeft twee (als het silaanverknopingsmiddel trifunctioneel was) of drie (als het silaanverknopingsmiddel tetrafunctioneel was) resterende reactieve groepen. Zonder dit aan een
5 theorie te willen ophangen, wordt aangenomen dat vocht uit de omgeving, na aanbrenging van de siliconenpasta, deze resterende reactieve groepen hydrolyseert tot nog reactievere silanolgroepen, die op hun beurt verknopingen vormen met andere polymeerketens met eindkappen. Omdat het verknopingsmiddel aan elk uiteinde van het oorspronkelijke polydiorganosiloxaan twee of drie reactieve groepen heeft aangebracht, kan op deze wijze een driedimensionale, verknoopte
10 eindstructuur worden gevormd.

[0005] De gewoonlijk gebruikte silaanverknopingsmiddelen zijn zuur (bv. ethyl-tris(acetoxy)silaan) of neutraal verknopend (bv. methyl-tris(methylethylketoxime)silaan) op basis van de vertrekkende groepen die bij hydrolyse vrijkomen. Zure verknopingsmiddelen zijn vanouds de belangrijkste groep. Gezien de potentiële aantasting van het substraat door het zuur dat bij de
15 verknoping vrijkomt, de suboptimale substraathechting en de vaak intense en onwelriekende geur, worden momenteel echter steeds meer systemen ontwikkeld die gebaseerd zijn op neutrale verknopingsmiddelen zoals oximesilanen.

[0006] Het meest voorkomende en economisch succesvolle oxime-silaanverknopingsmiddel gebruikt methylethylketoxime (MEKO). RTV-siliconen die MEKO of gelijkaardige
20 silaanverknopingsmiddelen op oximebasis gebruiken hebben echter een aantal tekortkomingen. Zo zijn veel bekende oximeverknopingsmiddelen vast of zeer viskeus bij kamertemperatuur of vormen ze snel vaste deeltjes door kristallisatie van de vertrekkende oximegroep, wat de vervaardiging van de siliconenformulering bemoeilijkt. Belangrijk is dat sommige hydrolyseproducten van oximeverknopingsmiddelen, zoals 2-butanonoxime (wat tijdens harding
25 ontstaat door hydrolyse van siloxaan met MEKO-eindkappen) in verband zijn gebracht met een kankerverwekkend effect.

[0007] Om praktisch toepasbaar te zijn, vooral bij gebruik als afdichtingsmiddel of voegmiddel, moeten RTV-siliconenformuleringen na harding niet alleen de gewenste fysische eigenschappen hebben, maar ook "verwerkbaar" zijn, bijvoorbeeld door te beschikken over een
30 geschikte velvormingstijd en weinig of bij voorkeur geen vroeg scheurvormingsgedrag te vertonen.

[0008] De velvormingstijd van een siliconenformulering staat bekend als de tijd vanaf het aanbrengen tot het begin van de oppervlakkige verharding ("velvorming") en is de tijd waarbinnen het mogelijk is het afdichtingsmiddel na het aanbrengen te manipuleren (bv. extrusie uit een houder). Het is van belang dat de velvormingstijd voldoende lang is omdat in de praktijk een
35 afdichtingsmiddel eerst in een voeg wordt aangebracht en vervolgens moet worden "gladgestreken" met een in detergens gedoopte vinger of een specifiek gereedschap.

[0009] Vroeg scheurvormingsgedrag staat bekend als het (on)vermogen van een afdichtingsmiddel om bestendig te zijn tegen vervormingen in de beginfase van de harding van het afdichtingsmiddel. In het algemeen hebben afdichtingsmiddelen met een slecht vroeg
40 scheurvormingsgedrag de neiging om in de voeg te scheuren wanneer korte tijd na het aanbrengen

van het afdichtingsmiddel vervorming van de voeg plaatsvindt. Dit kan in de praktijk gebeuren bij een temperatuurverandering in voegen waarin materialen met hoge of verschillende thermische uitzettingscoëfficiënten zijn gecombineerd, of door (menselijke) manipulatie van de voeg kort na het aanbrengen van het afdichtingsmiddel, bv. een persoon die in en uit een bad stapt dat is afgedicht, kan al een beweging van enkele mm in de voeg veroorzaken.

5 [0010] Zoals zal blijken uit de bijgevoegde voorbeelden, hebben de onderhavige uitvinders gevonden dat siliconenformuleringen die gebruik maken van bekende silaanverknopingsmiddelen op oximebasis een korte velvormingstijd en/of een groot venster voor vroege scheurvorming vertonen.

10 [0011] Bijgevolg is er behoefte aan verknopingsmiddelen die kunnen worden gebruikt in een RTV-siliconenformulering, in het bijzonder een afdichtingsmiddelformulering, die een of meer problemen uit de stand der techniek oplossen.

[0012] Het doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een silaanverknopingsmiddel en/of een siliconenformulering omvattende het verknopingsmiddel die 15 wordt gekenmerkt door een langere velvormingstijd en/of een verminderde vroegescheurvormingstijd, bijvoorbeeld in vergelijking met een bekend silaanverknopingsmiddel op oximebasis.

[0013] Een ander doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een silaanverknopingsmiddel en/of een siliconenformulering omvattende het verknopingsmiddel met 20 minder afgifte van kankerverwekkende verbindingen en bij voorkeur resulterend in een minder intense en/of korter durende onwelriekende geur bij het harden, bijvoorbeeld in vergelijking met een bekend silaanverknopingsmiddel op oximebasis.

Samenvatting van de uitvinding

25 [0014] Zoals blijkt uit de bijgevoegde voorbeelden hebben de onderhavige uitvinders verrassend gevonden dat siliconenformuleringen waarin een oxime-silaanverknopingsmiddel omvattende 2-heptanonoxime of 5-methyl-3-heptanonoxime wordt gebruikt een aanzienlijk verbeterd vroeg scheurvormingsgedrag en/of een aanzienlijk verbeterde velvormingstijd vertonen in vergelijking met siliconenformuleringen waarin conventionele oxime-silaanverknopingsmiddelen 30 worden gebruikt. Bovendien heeft het 2-heptanonoxime of 5-methyl-3-heptanonoxime dat vrijkomt tijdens het vocht-harden van de siliconenformulering een lage vluchtigheid en heeft het mogelijk minder of geen kankerverwekkende effecten en/of onwelriekende geur in vergelijking met bekende oxime-silaanverknopingsmiddelen zoals MEKO-silanen.

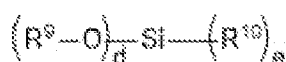
[0015] De onderhavige uitvinders hebben bovendien gevonden dat het verbeterde vroege 35 scheurvormingsgedrag en/of de verbeterde velvormingstijd kunnen worden verkregen door gebruik te maken van de oximen in de vorm van hun tri- of tetrafunctionele silanen tris(2-heptanonoxime)silanen, tetra(2-heptanonoxime)silaan, tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silanen of tetra(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan, alsmede bij gebruik van 2-heptanonoxime of 5-methyl-3-heptanonoxime als vrij oxime in combinatie met een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel. Zonder 40 dit aan een theorie te willen ophangen, menen de onderhavige uitvinders dat de combinatie van 2-

heptanonoxime of 5-methyl-3-heptanonoxime als vrij oxime met een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel resulteert in de in-situ vorming van respectievelijk een 2-heptanonoximesilaan of een 5-methyl-3-heptanonoximesilaan.

[0016] Bijgevolg wordt in een eerste aspect van de uitvinding een siliconenformulering verschaft die verkrijgbaar is door het combineren van een hydroxy-eindstandig polydiorganosiloxaan, een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, en een verbinding volgens formule (III);

waarbij de verbinding volgens formule (II) is:

10



(II),

waarbij:

d 3 of 4 is, bij voorkeur 3;

15 e 1 of 0 is, bij voorkeur 1;

d+e 4 is;

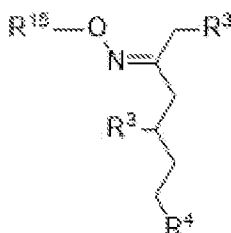
R⁹ telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en eventueel gesubstitueerde eenwaardige koolwaterstofresten met 1 tot 30 koolstofatomen,

20 bij voorkeur R⁹ telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-halogeenalkyl, C₁-C₈-aminoalkyl, C₂-C₈-alkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₄-C₈-cycloalkenyl, C₆-C₁₀-aryl, -C(O)R¹¹, -N=CR¹²R¹³ en -N=CR¹⁴, met meer voorkeur R⁹ telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-alkenyl, fenyl, -C(O)R¹¹, -N=CR¹²R¹³ en -N=CR¹⁴, met de meeste voorkeur R⁹ N=CR¹²R¹³ is;

25 R¹¹, R¹² en R¹³ zijn gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₈-alkyl, C₂-C₈-alkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₄-C₈-cycloalkenyl en C₆-C₁₀-aryl, bij voorkeur R¹¹, R¹² en R¹³ zijn gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₄-alkyl, met de meeste voorkeur R¹¹ en R¹² methyl zijn en R¹³ propyl is; R¹⁴ een tweewaardige C₂-C₈-alkylrest is, zodat -N=CR¹⁴ een cycloalkyl is; en

30 R¹⁰ is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en eventueel gesubstitueerde eenwaardige koolwaterstofresten met 1 tot 30 koolstofatomen, bij voorkeur R¹⁰ is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, methyl, ethyl, vinyl en fenyl, met meer voorkeur R¹⁰ methyl is;

en de verbinding volgens formule (III) is:



(III),

waarbij R^3 en R^4 zodanig zijn dat R^3 telkens methyl is en R^4 waterstof is, of dat R^3 telkens waterstof is en R^4 methyl is, en R^{15} is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en C_1 - C_4 -alkyl, bij voorkeur R^{15} waterstof is.

5 **[0017]** In een ander aspect van de uitvinding wordt een gehard siliconenelastomeer verschaft dat verkrijgbaar is door harding van de siliconenformulering zoals hierin beschreven, bij voorkeur verkrijgbaar door vocht-harding van de siliconenformulering zoals hierin beschreven.

[0018] In een ander aspect van de uitvinding wordt de toepassing verschaft van de hierin verschaft siliconenformulering of het hierin verschaft geharde siliconenelastomeer als afdichtingsmiddel, voegmiddel of kleefstof, bij voorkeur als afdichtingsmiddel.

10 **[0019]** In een ander aspect van de uitvinding worden verschillende toepassingen van een verbinding volgens formule (III) zoals hierin beschreven, verschaft.

[0020] In een ander aspect van de uitvinding worden werkwijzen verschaft voor de bereiding van de siliconenformuleringen zoals hierin beschreven, omvattende de stappen van:

- 15 (i) het verschaffen van ten minste één hydroxy-eindstandig polydiorganosiloxaan zoals hierin beschreven;
- (ii) het verschaffen van een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) zoals hierin beschreven en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, en een verbinding volgens formule (III) zoals hierin beschreven;
- (iii) eventueel het verschaffen van andere ingrediënten; en
- 20 (iv) het combineren van de ingrediënten die in stap (i), (ii) en eventueel (iii) zijn verschaft.

Gedetailleerde beschrijving

[0021] Er wordt verwezen naar stoffen, componenten of ingrediënten die aanwezig zijn op het moment vlak voordat deze voor het eerst in contact worden gebracht, vermengd of gemengd met een of meer andere stoffen, componenten of ingrediënten in overeenstemming met de onderhavige beschrijving. Een stof, component of ingrediënt kan een identiteit, eigenschap of karakter krijgen door een chemische reactie of transformatie gedurende het in contact brengen, het vermengen of het mengen, indien uitgevoerd in overeenstemming met deze beschrijving met gebruik van gezond verstand en de gewone deskundigheid van een gemiddelde chemicus. Tenzij hierin anders is aangegeven, hebben de definities van stoffen, componenten of ingrediënten en de relatieve hoeveelheden ervan betrekking op de samenstelling zoals deze wordt bereid op het moment dat de ingrediënten voor het eerst met elkaar in contact worden gebracht, tenzij uitdrukkelijk anders is aangegeven. Het is de vakman bijvoorbeeld bekend dat het in contact brengen van een hydroxy-eindstandig polydiorganosiloxaan zoals hierin beschreven met een silaanverknopingsmiddel zoals hierin beschreven kan leiden tot de vorming van eindkappen op het polydiorganosiloxaan. Zoals elders in dit document wordt uitgelegd, wordt eindkapvorming gewoonlijk doelbewust uitgevoerd door vermenging van het polydiorganosiloxaan met het verknopingsmiddel en eventueel een katalysator vóór toevoeging van de overige ingrediënten. Telkens wanneer in de onderhavige beschrijving wordt verwezen naar een samenstelling of de

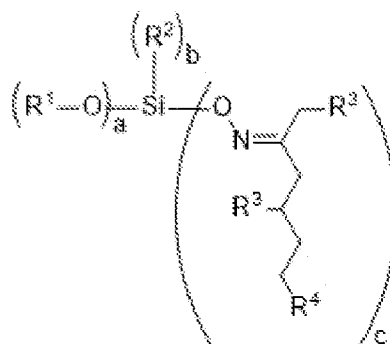
25

30

35

bereiding van een samenstelling omvattende een hydroxy-eindstandig polydiorganosiloxaan, een verknopingsmiddel en eventueel andere ingrediënten, omvat dit uitdrukkelijk, tenzij anders is aangegeven, samenstellingen waarbij het hydroxy-eindstandige polydiorganosiloxaan eindkappen heeft die zijn gevormd met een verknopingsmiddel of met het verknopingsmiddel waarnaar in de samenstelling wordt verwezen.

[0022] In een eerste aspect verschaft de uitvinding een siliconenformulering omvattende een hydroxy-eindstandig polydiorganosiloxaan en een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan:



(I),

10

waarbij:

a 0, 1, 2 of 3 is;

b 0 of 1 is;

c 1, 2, 3 of 4 is;

15 a+b+c 4 is;

waarbij R¹ en R² telkens afzonderlijk zijn gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en eventueel gesubstitueerde eenwaardige koolwaterstofresten met 1 tot 30 koolstofatomen; en R³ en R⁴ zodanig zijn dat R³ telkens methyl is en R⁴ waterstof is, of dat R³ telkens waterstof is en R⁴ methyl is.

20

Verknopingsmiddel volgens formule (I)

[0023] Zoals eerder uiteengezet en zoals blijkt uit de voorbeelden, hebben de onderhavige uitvinders gevonden dat siliconenformuleringen waarin een verknopingsmiddel wordt gebruikt dat is gekozen uit silanen volgens formule (I) verscheidene bijzondere en voordelige eigenschappen bezitten, zoals een verminderd of zelfs geen vroeg scheurvormingsgedrag, een langere velvormingstijd, minder vorming van gevaarlijke (bv. kankerverwekkende) verbindingen of geur tijdens het harden.

[0024] Zoals bekend is bij de vakman kunnen silaanverknopingsmiddelen als zodanig worden gebruikt, of kunnen zij (gedeeltelijk) worden gehydrolyseerd en/of gecondenseerd onder vorming van overeenkomstige polysiloxanen met korte ketens. Dergelijke hydrolyse en/of condensatie treedt vaak al in zekere mate op door interactie van het silaanverknopingsmiddel met sporenhoeveelheden water vóór, tijdens of na de bereiding van de siliconenformulering. Het zal de vakman zal dan ook duidelijk zijn dat de hierin beschreven silaanverknopingsmiddelen kunnen

30

worden verschaft als zodanig of in de vorm van een hydrolyse- of condensatieproduct daarvan. In uitvoeringsvormen die zeer de voorkeur verdienen is het eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan gekozen uit silanen volgens formule (I).

- 5 **[0025]** In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding wordt de siliconenformulering omvattende een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan zoals hierin beschreven, verschaft, waarbij
- R^1 telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C_1 - C_8 -alkyl, C_1 - C_8 -halogeenalkyl, C_1 - C_8 -aminoalkyl, C_2 - C_8 -alkenyl, C_3 - C_8 -cycloalkyl, C_4 - C_8 -cycloalkenyl, C_6 - C_{10} -aryl, -
- 10 $C(O)R^5$, $-N=CR^6R^7$ en $-N=CR^8$;
- R^5 , R^6 en R^7 zijn gekozen uit de groep bestaande uit C_1 - C_8 -alkyl, C_2 - C_8 -alkenyl, C_3 - C_8 -cycloalkyl, C_4 - C_8 -cycloalkenyl en C_6 - C_{10} -aryl;
- R^8 een tweewaardige C_2 - C_8 -alkylrest is, zodat $-N=CR^8$ een cycloalkyl is; en
- R^2 is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_4 -alkenyl en fenyl.
- 15 **[0026]** In een uitvoeringsvorm volgens de uitvinding die bijzondere voorkeur verdient, wordt de siliconenformulering omvattende een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan zoals hierin beschreven, verschaft, waarbij
- a 0 is;
- 20 b 0 of 1 is, bij voorkeur 1;
- c 3 of 4 is, bij voorkeur 3;
- a+b+c 4 is;
- R^2 is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_4 -alkenyl en fenyl, bij voorkeur
- R^2 is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, methyl, ethyl, vinyl en fenyl, met meer voorkeur
- 25 R^2 methyl is; en
- R^3 en R^4 zodanig zijn dat R^3 telkens methyl is en R^4 waterstof is, of dat R^3 telkens waterstof is en R^4 methyl is.
- Zoals de vakman op basis van de onderhavige beschrijving zal begrijpen, komt deze uitvoeringsvorm overeen met het gebruik van de oximen volgens de uitvinding als een trifunctioneel
- 30 tris(2-heptanonoxime)silaan, een trifunctioneel tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan of als de tetrafunctionele silanen tetra(2-heptanonoxime)silaan of tetra(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan. Bovendien hebben de uitvinders gevonden dat het gebruik van deze oximen in de vorm van hun trifunctionele methylsilanen (d.w.z. R^2 is methyl) als bijkomend voordeel heeft dat de velvormingstijd langer is in vergelijking met de overeenkomstige vinylsilanen (d.w.z. R^2 is vinyl) en dat de geharde
- 35 siliconen niet kleverig zijn. Dit laatste is met name een probleem bij de overeenkomstige fenylsilanen (d.w.z. R^2 is fenyl) die na harding nog lange tijd kleverig blijven.
- [0027]** Bijgevolg wordt in een uitvoeringsvorm volgens de uitvinding die zeer de voorkeur verdient de siliconenformulering omvattende een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, zoals hierin beschreven,
- 40 verschaft, waarbij het eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en

hydrolyse- of condensatieproducten daarvan een tris(2-heptanonoxime)silaan is, bij voorkeur een tris(2-heptanonoxime)silaan gekozen uit de groep bestaande uit methyl-tris(2-heptanonoxime)silaan, vinyl-tris(2-heptanonoxime)silaan en fenyl-tris(2-heptanonoxime)silaan, met de meeste voorkeur methyl-tris(2-heptanonoxime)silaan.

5 **[0028]** In een uitvoeringsvorm volgens de uitvinding die zeer de voorkeur verdient wordt de siliconenformulering omvattende een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, zoals hierin beschreven, verschaft, waarbij het eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan een tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan is, bij voorkeur een
10 tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan gekozen uit de groep bestaande uit methyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan, vinyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan en fenyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan, met de meeste voorkeur methyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan.

[0029] In een uitvoeringsvorm volgens de uitvinding die zeer de voorkeur verdient wordt de siliconenformulering omvattende een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens
15 formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, zoals hierin beschreven, verschaft, waarbij het eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan tetra(2-heptanonoxime)silaan is.

[0030] In een uitvoeringsvorm volgens de uitvinding die zeer de voorkeur verdient wordt de siliconenformulering omvattende een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens
20 formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, zoals hierin beschreven, verschaft, waarbij het eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan tetra(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan is.

[0031] In een uitvoeringsvorm volgens de uitvinding die bijzondere voorkeur verdient wordt de siliconenformulering omvattende een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens
25 formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, zoals hierin beschreven, verschaft, waarbij:

a 2 of 3 is;

b 0 of 1 is;

c 1 of 2 is;

30 a+b+c 4 is;

R¹ telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-alkenyl, fenyl, -C(O)R⁵, -N=CR⁶R⁷ en -N=CR⁸;

R⁵, R⁶ en R⁷ zijn gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₈-alkyl, C₃-C₈-cycloalkyl en fenyl;

R⁸ een tweewaardige C₅-alkylrest is, zodat -N=CR⁸ cyclohexyl is; en

35 R² is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-alkenyl en fenyl; en

R³ en R⁴ zodanig zijn dat R³ telkens methyl is en R⁴ waterstof is, of dat R³ telkens waterstof is en R⁴ methyl is.

Zoals de vakman op basis van de onderhavige beschrijving zal begrijpen, komt deze uitvoeringsvorm overeen met het gebruiken van 2-heptanonoxime of 5-methyl-3-heptanonoxime
40 als vrij oxime in combinatie met een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel. Zonder dit aan een

theorie te willen ophangen, menen de onderhavige uitvinders dat de combinatie van 2-heptanonoxime of 5-methyl-3-heptanonoxime als vrij oxime met een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel resulteert in de in-situvorming van respectievelijk een 2-heptanonoximesilaan of -siloxaan of een 5-methyl-3-heptanonoximesilaan of -siloxaan.

5 **[0032]** De onderhavige uitvinders hebben gevonden dat de combinatie van 2-heptanonoxime of 5-methyl-3-heptanonoxime als vrij oxime met een oxime-silaan- of -siloxaanverknopingsmiddel bijzonder voordelig is. Zoals geïllustreerd in de voorbeelden, is gebleken dat de combinatie met 2-pentanoximesilanen (ook wel methylpropylketoximosilanen genoemd) de meeste voorkeur verdient, daar dit resulteert in een siliconenformulering met een langere veltvormingstijd, betere
10 vroege scheurvormingseigenschappen en betere mechanische eigenschappen (elasticiteitsmodulus, breukrek en/of shore A-hardheid). Bijgevolg wordt in voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding een siliconenformulering omvattende een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, zoals hierin beschreven, verschaft, waarbij:

15 a 2 of 3 is;

b 0 of 1 is;

c 1 of 2 is;

a+b+c 4 is;

R² is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-alkenyl en fenyl; en

20 R³ en R⁴ zodanig zijn dat R³ telkens methyl is en R⁴ waterstof is, of dat R³ telkens waterstof is en R⁴ methyl is;

R¹ -N=CR⁶R⁷ is; en

R⁶ en R⁷ zijn gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₈-alkyl, bij voorkeur R⁶ methyl is en R⁷ propyl is.

25 **[0033]** In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding wordt de siliconenformulering omvattende een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, zoals hierin beschreven, verschaft, waarbij de totale hoeveelheid silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan in het bereik ligt van 0,1 tot 15 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur in het
30 bereik van 0,5 tot 10 gew.%, met meer voorkeur in het bereik van 1 tot 6 gew.%.

[0034] In uitvoeringsvormen volgens de uitvinding die zeer de voorkeur verdienen wordt de siliconenformulering zoals hierin beschreven verschaft, waarbij het hydroxy-eindstandige polydiorganosiloxaan ten minste gedeeltelijk eindkappen heeft die met het eerste verknopingsmiddel zijn gevormd.

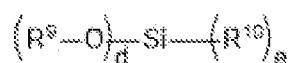
35

Tweede verknopingsmiddel

[0035] De siliconenformuleringen volgens de uitvinding kunnen een of meer bijkomende verknopingsmiddelen omvatten. In sommige uitvoeringsvormen volgens de uitvinding wordt de siliconenformulering omvattende een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens

formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, zoals hierin beschreven, verschaft die voorts een tweede silaan- of siloxaanverknopingsmiddel omvat.

- [0036]** In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding wordt de siliconenformulering omvattende een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, zoals hierin beschreven, verschaft die voorts een tweede silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan omvat



(II),

10 waarbij:

d 3 of 4 is, bij voorkeur 3;

e 1 of 0 is, bij voorkeur 1;

d+e 4 is;

R⁹ telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en eventueel gesubstitueerde eenwaardige koolwaterstofresten met 1 tot 30 koolstofatomen,

15 bij voorkeur R⁹ telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-halogeenalkyl, C₁-C₈-aminoalkyl, C₂-C₈-alkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₄-C₈-cycloalkenyl, C₆-C₁₀-aryl, -C(O)R¹¹, -N=CR¹²R¹³ en -N=CR¹⁴, met meer voorkeur R⁹ telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-alkenyl, fenyl, -C(O)R¹¹, -N=CR¹²R¹³ en -N=CR¹⁴, met

20 de meeste voorkeur R⁹ N=CR¹²R¹³ is;

R¹¹, R¹² en R¹³ zijn gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₈-alkyl, C₂-C₈-alkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₄-C₈-cycloalkenyl en C₆-C₁₀-aryl, bij voorkeur R¹¹, R¹² en R¹³ zijn gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₄-alkyl, met de meeste voorkeur R¹¹ en R¹² methyl zijn en R¹³ propyl is;

R¹⁴ een tweewaardige C₂-C₈-alkylrest is, zodat -N=CR¹⁴ een cycloalkyl is; en

25 R¹⁰ is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en eventueel gesubstitueerde eenwaardige koolwaterstofresten met 1 tot 30 koolstofatomen, bij voorkeur R¹⁰ is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, methyl, ethyl, vinyl en fenyl, met meer voorkeur R¹⁰ methyl is.

- [0037]** Zoals zal blijken uit de bijgevoegde voorbeelden, hebben de onderhavige uitvinders gevonden dat de combinatie van een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, zoals hierin beschreven, met een tweede silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit tris-(methylpropylketoximo)methylsilaan, tris-(methylpropylketoximo)vinylsilaan en tris-(methylpropylketoximo)fenylsilaan, in het bijzonder tris-(methylpropylketoximo)methylsilaan bijzonder voordelig is en het mogelijk maakt een formulering te verschaffen met een voldoende lange velvormingstijd, weinig of geen vroege scheurvorming en goede mechanische eigenschappen. Vergelijkbare formuleringen waarin conventionele verknopingsmiddelen zoals methyl-tris(acetonoximo)silaan of methyl-tris(methylethylketoximo)silaan als tweede silaan- of siloxaanverknopingsmiddel worden gebruikt, bleken inferieure eigenschappen te bezitten, met name met betrekking tot de velvormingstijd en/of

de mechanische eigenschappen en/of grotere hoeveelheden van het eerste verknopingsmiddel waren vereist om bevredigende eigenschappen te vertonen.

[0038] In uitvoeringsvormen volgens de uitvinding wordt de siliconenformulering omvattende een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, zoals hierin beschreven, verschaft die voorts een tweede silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan omvat, waarbij het silaan volgens formule (II) is gekozen uit de groep bestaande uit methyltrimethoxysilaan, chloormethyltrimethoxysilaan, ethyltrimethoxysilaan, propyltrimethoxysilaan, vinyltrimethoxysilaan, methyltriethoxysilaan, vinyltriethoxysilaan, fenyltriethoxysilaan, methyltri-propoxysilaan, fenyltri-propoxysilaan, tetramethoxysilaan, tetraethoxysilaan, tetra-n-propoxysilaan, tetra-n-butoxysilaan, 2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilaan, 2-aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilaan, N-fenylaminomethyltrimethoxysilaan, 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilaan, bis-(N-methylacetamido)methylethoxysilaan, tris-(methylethylketoximo)methylsilaan, tris-(methylethylketoximo)vinylsilaan, tris-(methylethylketoximo)fenylsilaan, tris-(methylpropylketoximo)methylsilaan, tris-(methylpropylketoximo)vinylsilaan, tris-(methylpropylketoximo)fenylsilaan, N,N-bis-(triethoxysilylpropyl)amine, N,N-bis-(trimethoxysilylpropyl)amine, 1,2-bis-(triethoxysilyl)ethaan en combinaties daarvan, bij voorkeur gekozen uit de groep bestaande uit tris-(methylpropylketoximo)methylsilaan, tris-(methylpropylketoximo)vinylsilaan en tris-(methylpropylketoximo)fenylsilaan, met de meeste voorkeur tris-(methylpropylketoximo)methylsilaan.

[0039] In uitvoeringsvormen volgens de uitvinding die zeer de voorkeur verdienen wordt de siliconenformulering zoals hierin beschreven verschaft die een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) zoals hierin beschreven en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan en een tweede silaan- of siloxaanverknopingsmiddel volgens formule (II) zoals hierin beschreven en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan omvat, waarbij de gewichtsverhouding van het tweede verknopingsmiddel tot het eerste verknopingsmiddel in het bereik van 0,5 tot 20 ligt, bij voorkeur in het bereik van 2 tot 15, met meer voorkeur in het bereik van 6 tot 12, met de meeste voorkeur in het bereik van 8 tot 10.

[0040] In uitvoeringsvormen volgens de uitvinding die zeer de voorkeur verdienen wordt de siliconenformulering zoals hierin beschreven verschaft die een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) zoals hierin beschreven en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan en een tweede silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) zoals hierin beschreven en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan omvat, waarbij de gewichtsverhouding van het tweede verknopingsmiddel tot het eerste verknopingsmiddel in het bereik van 0,5 tot 20 ligt, bij voorkeur in het bereik van 2 tot 15, met meer voorkeur in het bereik van 6 tot 12, met de meeste voorkeur in het bereik van 8 tot 10; en waarbij de totale hoeveelheid silaan- of siloxaanverknopingsmiddelen in het bereik ligt van 2-8 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur in het bereik van 4-6 gew.%, met de meeste voorkeur in het bereik van 4,5-5,5 gew.%.

[0041] Zoals de vakman op basis van de onderhavige beschrijving zal begrijpen, zal de siliconenformulering bij in-situbereiding van het eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan door het combineren van 2-heptanonoxime of 5-methyl-3-heptanonoxime als vrij oxime in combinatie met een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel onvermijdelijk een tweede silaan- of siloxaanverknopingsmiddel omvatten (d.w.z. het niet-omgezette gedeelte van het silaan- of siloxaanverknopingsmiddel dat is gebruikt om het silaan volgens formule (I) te genereren).

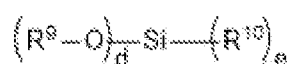
[0042] In uitvoeringsvormen volgens de uitvinding die zeer de voorkeur verdienen wordt de hierin beschreven siliconenformulering verschaft die een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) zoals hierin beschreven en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan en een tweede silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) zoals hierin beschreven en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan omvat, waarbij het hydroxy-eindstandige polydiorganosiloxaan ten minste gedeeltelijk eindkappen heeft die met het eerste verknopingsmiddel en het tweede verknopingsmiddel zijn gevormd. Met meer voorkeur hebben in hoofdzaak alle eindstandige hydroxygroepen van het polydiorganosiloxaan eindkappen die met het eerste verknopingsmiddel of het tweede verknopingsmiddel zijn gevormd.

Siliconenformulering verkrijgbaar door het combineren van vrij oxime en silaanverknopingsmiddel

[0043] Zoals hierboven uiteengezet, hebben de onderhavige uitvinders gevonden dat het verbeterde vroege scheurvormingsgedrag en/of de verbeterde velvormingstijd ook kan worden verkregen door 2-heptanonoxime of 5-methyl-3-heptanonoxime als vrij oxime in combinatie met een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel te gebruiken. Zonder dit aan een theorie te willen ophangen, zijn de onderhavige uitvinders van mening dat de combinatie van 2-heptanonoxime of 5-methyl-3-heptanonoxime als vrij oxime met een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel resulteert in de in-situvorming van respectievelijk een silaan dat 2-heptanonoxime draagt of een silaan dat 5-methyl-3-heptanonoxime draagt.

[0044] Bijgevolg wordt in een ander aspect van de uitvinding een siliconenformulering verschaft die verkrijgbaar is door het combineren van een hydroxy-eindstandig polydiorganosiloxaan, een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, en een verbinding volgens formule (III);

waarbij de verbinding volgens formule (II) is:



(II),

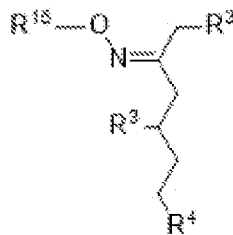
35 waarbij:

d 3 of 4 is, bij voorkeur 3;

e 1 of 0 is, bij voorkeur 1;

d+e 4 is;

- R⁹ telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en eventueel gesubstitueerde eenwaardige koolwaterstofresten met 1 tot 30 koolstofatomen, bij voorkeur R⁹ telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-halogeenalkyl, C₁-C₈-aminoalkyl, C₂-C₈-alkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₄-C₈-cycloalkenyl, C₆-C₁₀-aryl, -C(O)R¹¹, -N=CR¹²R¹³ en -N=CR¹⁴, met meer voorkeur R⁹ telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-alkenyl, fenyl, -C(O)R¹¹, -N=CR¹²R¹³ en -N=CR¹⁴, met de meeste voorkeur R⁹ N=CR¹²R¹³ is;
- R¹¹, R¹² en R¹³ zijn gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₈-alkyl, C₂-C₈-alkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₄-C₈-cycloalkenyl en C₆-C₁₀-aryl, bij voorkeur R¹¹, R¹² en R¹³ zijn gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₄-alkyl, met de meeste voorkeur R¹¹ en R¹² methyl zijn en R¹³ propyl is;
- R¹⁴ een tweewaardige C₂-C₈-alkylrest is, zodat -N=CR¹⁴ een cycloalkyl is; en
- R¹⁰ is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en eventueel gesubstitueerde eenwaardige koolwaterstofresten met 1 tot 30 koolstofatomen, bij voorkeur R¹⁰ is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, methyl, ethyl, vinyl en fenyl, met meer voorkeur R¹⁰ methyl is;
- en de verbinding volgens formule (III) is:



(III),

waarbij:

- R³ en R⁴ zodanig zijn dat R³ telkens methyl is en R⁴ waterstof is, of dat R³ telkens waterstof is en R⁴ methyl is; en
- R¹⁵ is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en C₁-C₄-alkyl, bij voorkeur R¹⁵ waterstof is.

[0045] Vergelijkbaar met wat hierin eerder uiteengezet is, hebben de uitvinders gevonden dat het combineren van deze vrije oximen en een silaanverknopingsmiddel met formule (II) dat een methylsilaan is (d.w.z. R¹⁰ is methyl) het bijkomende voordeel heeft dat de velvormingstijd langer is in vergelijking met de overeenkomstige vinylsilanen (d.w.z. R¹⁰ is vinyl) en dat de geharde siliconen niet kleverig zijn. Dit laatste is met name een probleem met de overeenkomstige fenylsilanen (d.w.z. R¹⁰ is fenyl) die na harding nog lange tijd kleverig blijven.

[0046] In uitvoeringsvormen volgens de uitvinding wordt de siliconenformulering verkrijgbaar door het combineren van een hydroxy-eindstandig polydiorganosiloxaan, een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, en een verbinding volgens formule (III) verschaft, waarbij het silaan volgens formule (II) is gekozen uit de groep bestaande uit methyltrimethoxysilaan, chloormethyltrimethoxysilaan, ethyltrimethoxysilaan, propyltrimethoxysilaan, vinyltrimethoxysilaan, methyltriethoxysilaan, vinyltriethoxysilaan, fenyltriethoxysilaan, methyltripropoxysilaan, fenyltripropoxysilaan, tetramethoxysilaan, tetraethoxysilaan, tetra-n-propoxysilaan, tetra-n-

butoxysilaan, 2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilaan, 2-aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilaan, N-fenylaminomethyltrimethoxysilaan, 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilaan, bis-(N-methylacetamido)methylethoxysilaan, tris-(methylethylketoximo)methylsilaan, tris-(methylethylketoximo)vinylsilaan, tris-(methylethylketoximo)fenylsilaan, tris-(methylpropylketoximo)methylsilaan, tris-(methylpropylketoximo)vinylsilaan, tris-(methylpropylketoximo)fenylsilaan, N,N-bis-(triethoxysilylpropyl)amine, N,N-bis-(trimethoxysilylpropyl)amine, 1,2-bis-(triethoxysilyl)ethaan en combinaties daarvan, bij voorkeur gekozen uit de groep bestaande uit tris-(methylpropylketoximo)methylsilaan, tris-(methylpropylketoximo)vinylsilaan en tris-(methylpropylketoximo)fenylsilaan, met de meeste voorkeur tris-(methylpropylketoximo)methylsilaan.

[0047] Het combineren van het hydroxy-eindstandige polydiorganosiloxaan, het silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, en de verbinding volgens formule (III) kan worden uitgevoerd op elke conventionele wijze, zoals door vermengen, mengen of roeren, bij voorkeur onder een vochtvrije atmosfeer. Zoals de vakman zal begrijpen, moet de stap van het combineren van het hydroxy-eindstandige polydiorganosiloxaan, het silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, en de verbinding volgens formule (III) niet worden opgevat als strikt beperkt tot deze ingrediënten. In het geval dat de siliconenformulering bijkomende ingrediënten omvat (bv. katalysatoren of vulstoffen zoals hierin besproken), kan de stap van het combineren van eventuele andere ingrediënten omvatten om een siliconenformulering te verkrijgen zoals hierin beschreven.

[0048] De volgorde van combineren is niet bijzonder beperkt. In voorkeursuitvoeringsvormen worden eerst het silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, en de verbinding volgens formule (III) gecombineerd, om zo een verknopingsmiddel-voormengsel te vormen, dat vervolgens wordt gecombineerd met het hydroxy-eindstandige polydiorganosiloxaan en andere eventuele verdere ingrediënten.

[0049] In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding wordt de siliconenformulering verkrijgbaar door het combineren van een hydroxy-eindstandig polydiorganosiloxaan, een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, en een verbinding volgens formule (III) verschaft, waarbij de totale hoeveelheid silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan en verbindingen volgens formule (III) in het bereik van 0,1 tot 15 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering) ligt, bij voorkeur in het bereik van 2 tot 8 gew.%, met meer voorkeur in het bereik van 4-6 gew.%, met meer voorkeur in het bereik van 4,5-5,5 gew.%.

[0050] In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding ligt de gewichtsverhouding van de totale hoeveelheid silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan tot verbindingen volgens formule (III) in het bereik van 0,5 tot 20, bij voorkeur in het bereik van 2 tot 15, met meer voorkeur in het bereik van 6 tot 12, met de meeste voorkeur in het bereik van 8 tot 10.

Polydiorganosiloxaan (basispolymeer)

- [0051]** Volgens de uitvinding kan het hydroxy-eindstandige polydiorganosiloxaan dat in de hierin beschreven siliconenformuleringen is opgenomen elk lineair of vertakt polydiorganosiloxaan zijn dat conventioneel in siliconenformuleringen wordt gebruikt en is dit niet bijzonder beperkt.
- 5 **[0052]** In uitvoeringsvormen volgens de uitvinding omvat het hydroxy-eindstandige polydiorganosiloxaan herhalende diorganosiloxaaneenheden met de structuur $[-SiR^aR^b-O-]_n$, waarbij n zodanig is dat de dynamische viscositeit bij 25 °C van het resulterende polymeer in het bereik ligt van 100 tot 500.000 mPa·s en waarbij R^a en R^b onafhankelijk zijn gekozen uit de groep bestaande uit methyl ethyl, propyl, butyl, fenyl, methylfenyl, ethylfenyl, vinyl, allyl, cyclohexyl, tolyl, 10 isopropyl, chloorpropyl, 3,3,3-trifluorpropyl, chloorfenyl, bèta-(perfluorbutyl)ethyl en chloorcyclohexyl, waarbij R^a en R^b bij voorkeur onafhankelijk van elkaar zijn gekozen uit de groep bestaande uit methyl, ethyl, fenyl, vinyl of 3,3,3-trifluorpropyl, waarbij R^a en R^b bij voorkeur methyl zijn.
- [0053]** In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding is het hydroxy-eindstandige polydiorganosiloxaan een hydroxy-eindstandig polydialkylsiloxaan, bij voorkeur een hydroxy-eindstandig polydimethylsiloxaan.
- 15 **[0054]** In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding heeft het hydroxy-eindstandige polydiorganosiloxaan een dynamische viscositeit bij 25 °C van ten minste 200 mPa·s, bij voorkeur ten minste 2000 mPa·s, met meer voorkeur ten minste 10.000 mPa·s.
- 20 **[0055]** In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding heeft het hydroxy-eindstandige polydiorganosiloxaan een dynamische viscositeit bij 25 °C van minder dan 350.000 mPa·s, bij voorkeur minder dan 200.000 mPa·s, met meer voorkeur minder dan 130.000 mPa·s.
- [0056]** Bijgevolg is in uitvoeringsvormen volgens de uitvinding die zeer de voorkeur verdienen het hydroxy-eindstandige polydiorganosiloxaan een hydroxy-eindstandig polydialkylsiloxaan, bij voorkeur een hydroxy-eindstandig polydimethylsiloxaan, met een dynamische viscositeit bij 25 °C 25 in het bereik van 200-350.000 mPa·s, met meer voorkeur 2000-200.000 mPa·s, met de meeste voorkeur 10.000-130.000 mPa·s.
- [0057]** De bepaling van de dynamische viscositeit van polysiloxanen is bekend bij de vakman. Een voorkeurswerkwijze voor het bepalen van de dynamische viscositeit van het hydroxy-eindstandige polydiorganosiloxaan is die volgens DIN53019-1 (2008).
- 30 **[0058]** In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding is het hydroxy-eindstandige polydiorganosiloxaan zoals hierin beschreven aanwezig in een hoeveelheid van meer dan 10 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur meer dan 20 gew.%, met meer voorkeur meer dan 30 gew.%.
- 35 **[0059]** In uitvoeringsvormen volgens de uitvinding ligt de totale hoeveelheid van hydroxy-eindstandige polydiorganosiloxanen die aanwezig zijn in de siliconenformulering in het bereik van 20-95 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur 25-90 gew.%, met meer voorkeur 30-80 gew.%.

Katalysator

- 5 **[0060]** Volgens de uitvinding kunnen de hierin beschreven siliconenformuleringen voorts een katalysator omvatten. De katalysator kan elke katalysator zijn die conventioneel in siliconenformuleringen wordt gebruikt, zoals organische basen, metaalcomplexen, aminen en/of carbenen en is niet bijzonder beperkt.
- [0061]** Voorbeelden van geschikte organische basen zijn guanidine of amidinen, zoals C₁-C₄-alkylamidinen.
- 10 **[0062]** Voorbeelden van geschikte metaalcomplexen, bij voorkeur organometaalcomplexen, zijn metaalcomplexen waarbij het metaal is gekozen uit de groep bestaande uit Al, Bi, Co, Fe, Ga, La, Mn, Pb, Pd, Pt, Rh, Sc, Sn, Sr, Ti, Tl, Y, Zn en Zr, met meer voorkeur waarbij het metaal is gekozen uit de groep bestaande uit Ti(IV), Sn(II), Sn(IV), Bi(III), Zn(II) en Zr(IV). Geschikte complexvormende groepen omvatten bijvoorbeeld alkylgroepen, zoals C₁-C₂₀-alkylgroepen, en carboxylaten, zoals C₂-C₂₀-carboxylaten.
- 15 **[0063]** Voorbeelden van geschikte aminen omvatten secundaire aminen en tertiaire aminen, zoals diazabicyclo-undecenen.
- [0064]** Geschikte katalysatoren zijn bijvoorbeeld de katalysatoren die verkrijgbaar zijn onder de merknaam TIB KAT®, zoals typen 216, 217, 218, 219, 221, 223, 226, 229, 232, 233, 248, 318 en 417 van de firma TIB Chemicals AG.
- 20 **[0065]** In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een katalysator omvatten die een organometaal-katalysator is, waarbij het metaal is gekozen uit de groep bestaande uit Al, Bi, Co, Fe, Ga, La, Mn, Pb, Pd, Pt, Rh, Sc, Sn, Sr, Ti, Tl, Y, Zn en Zr, met meer voorkeur een katalysator omvatten die een organotinverbinding is, met meer voorkeur een organotinverbinding die is gekozen uit de groep bestaande uit dimethyltin-di-2-ethylhexanoaat, dimethyltin-dilauraat, di-n-butyltin-diacetaat, di-n-butyltin-di-2-ethylhexanoaat, di-n-butyltin-dicaprylaat, di-n-butyltin-di-2,2-dimethyloctanoaat, di-n-butyltin-dilauraat, di-n-butyltin-distearaat, di-n-butyltin-dimaleaat, di-n-butyltin-dioleaat, di-n-octyltin-di-2-ethylhexanoaat, di-n-octyltin-di-2,2-dimethyloctanoaat, di-n-octyltin-dimaleaat, di-n-octyltin-dilauraat, di-n-butyltinoxide en di-n-octyltinoxide, met de meeste voorkeur di-n-octyltinoxide.
- 30 **[0066]** In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een katalysator zoals hierin beschreven omvatten, bij voorkeur een organometaal-katalysator zoals hierin beschreven, waarbij de katalysator aanwezig is in een hoeveelheid van meer dan 0,01 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur meer dan 0,05 gew.%, met meer voorkeur meer dan 0,1 gew.%.
- 35 **[0067]** In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een katalysator zoals hierin beschreven omvatten, waarbij de katalysator aanwezig is in een hoeveelheid van minder dan 10 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur minder dan 5 gew.%, met meer voorkeur minder dan 1 gew.%.

[0068] In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een katalysator zoals hierin beschreven omvatten, waarbij de katalysator aanwezig is in een hoeveelheid in het bereik van 0,01-10 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur in het bereik van 0,05-5 gew.%, met
5 meer voorkeur in het bereik van 0,1-1 gew.%.

[0069] Volgens de uitvinding bedraagt de totale gecombineerde hoeveelheid metaalkatalysatoren die aanwezig is minder dan 10 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur minder dan 5 gew.%.

10 Vulstof

[0070] Volgens de uitvinding kunnen de hierin beschreven siliconenformuleringen voorts een vulstof omvatten. De vulstof kan elke vulstof zijn die conventioneel in siliconenformuleringen wordt gebruikt en is niet bijzonder beperkt. Zoals hierin gebruikt, wordt bedoeld dat de term vulstof zowel versterkende vulstoffen (bv. pyrogene silica, geprecipiteerd calciumcarbonaat of roet) als niet-
15 versterkende vulstoffen (bv. gemalen calciumcarbonaat) omvat. Vulstoffen kunnen ook fungeren als reologiemodificatoren en omgekeerd (bijv. pyrogene silica).

[0071] Volgens voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een vulstof die ook een verdikkingsmiddel is omvatten. Een voorkeursvulstof die ook een verdikkingsmiddel is, is silica, ook wel kiezelzuur
20 genoemd. Kiezelzuur is een zwak zuur afgeleid van siliciumdioxide, SiO_2 , met als algemene formule $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, waarbij n kan verschillen. Kiezelzuur verdient de voorkeur omdat het bindt/interactie heeft met de hoofdketen van het polymeer, waardoor de fysische en mechanische eigenschappen van het eindproduct aanzienlijk worden verbeterd. De uitvinders hebben gevonden dat verscheidene vormen van silica als verdikkingsmiddel kunnen worden gebruikt, maar pyrogene
25 silica ("fumed" of "pyrogenic" silica) verdient de voorkeur vanwege het superieure effect op de mechanische eigenschappen van het uiteindelijke geharde product (zoals de scheursterkte). Geschikte vulstoffen die als verdikkingsmiddel fungeren zijn bijvoorbeeld verkrijgbaar als HDK® V15, V15A, N20, H13L, H15, H18 van de firma Wacker, als Cabosil® L-90, LM-150, M-5, TS-610, TS-622 van de firma Cabott, als Aerosil® 130, 150, 200, R972, R974 van Evonik.

[0072] In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een vulstof omvatten die is gekozen uit de groep bestaande uit minerale vulstoffen, metaaloxidevulstoffen, vliegias, bodemas, roet en combinaties daarvan, bij voorkeur gekozen uit de groep bestaande uit krijt, calciumhydroxide; natuurlijke,
35 gemalen of geprecipiteerde calciumcarbonaten; dolomieten; pyrogene silica; roet; gecalcineerde kaolienen; boehmiet; klei; talk, aluminiumsilicaten; magnesiumaluminiumsilicaten; zirkoniumsilicaten; fijngemalen kwarts; fijngemalen cristobaliet; diatomeeënaarde; mica; ijzeroxiden; titaanoxiden; zirkoniumoxide en combinaties daarvan, met meer voorkeur gekozen uit de groep bestaande uit krijt, dolomiet, pyrogene silica en combinaties daarvan.

[0073] De vulstof kan oppervlakte-gemodificeerd zijn. Oppervlaktemodificatie van vulstoffen
40 is bekend bij de vakman. Voorkeursoppervlaktemodificaties omvatten oppervlaktebehandeling met

een vetzuur (bv. stearinezuur) of een silaan (bv. een alkoxy-silaan). De vulstof kan een versterkende vulstof zijn met een BET-oppervlakte van 90 tot 300 m²/g, bij voorkeur 100 tot 200 m²/g, met meer voorkeur 130 tot 170 m²/g. De vulstof kan een niet-versterkende vulstof of een semi-versterkende vulstof zijn die een BET-oppervlakte heeft van 2 tot 90 m²/g, bij voorkeur 2 tot 50 m²/g, met meer voorkeur 2 tot 10 m²/g.

[0074] In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een vulstof zoals hierin beschreven omvatten, waarbij de vulstof aanwezig is in een hoeveelheid van meer dan 1 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur meer dan 3 gew.%, met meer voorkeur meer dan 5 gew.%.

[0075] In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een vulstof zoals hierin beschreven omvatten, waarbij de vulstof aanwezig is in een hoeveelheid van minder dan 60 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur minder dan 50 gew.%, met meer voorkeur minder dan 30 gew.%.

[0076] In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een vulstof zoals hierin beschreven omvatten, waarbij de vulstof aanwezig is in een hoeveelheid in het bereik van 1-60 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur in het bereik van 3-50 gew.%, met meer voorkeur in het bereik van 5-30 gew.%.

[0077] Volgens de uitvinding is de totale gecombineerde hoeveelheid vulstoffen die aanwezig zijn minder dan 60 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur minder dan 50 gew.%.

Adhesiebevorderaar

[0078] Volgens de uitvinding kunnen de hierin beschreven siliconenformuleringen voorts een adhesiebevorderaar omvatten. De adhesiebevorderaar kan elke adhesiebevorderaar zijn die conventioneel in siliconenformuleringen wordt gebruikt en is niet bijzonder beperkt.

[0079] In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een organosilaan-adhesiebevorderaar omvatten die is gekozen uit de groep bestaande uit aminosilanen, alkoxy-silanen en epoxysilanen, bij voorkeur gekozen uit de groep bestaande uit aminoalkyltrialkoxysilanen, aminoalkylalkyldialkoxysilanen, bis(alkyltrialkoxysilyl)aminen, tris(alkyltrialkoxysilyl)aminen, tris(alkyltrialkoxysilyl)cyanuaraten, tris(alkyltrialkoxysilyl)isocyanuaraten, alkoxy-eindstandige polydimethylsiloxanen omvattende aminoalkylzijkgroepen (zoals ethoxy-eindstandig (3-aminopropyl)(methyl)polysiloxaan), hydroxy-eindstandig polydimethylsiloxaan dat N-(3-trimethoxysilyl)propylcyclohexaanamine-eindkappen heeft, condensatieproducten van elk van de genoemde silanen en combinaties daarvan. Bij voorkeur is de alkylgroep een C₁-C₄-alkyl en is de alkoxygroep een C₁-C₄-alkoxy.

[0080] In uitvoeringsvormen volgens de uitvinding die zeer de voorkeur verdienen worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een adhesiebevorderaar omvatten

die is gekozen uit de groep bestaande uit 3-aminopropyltriethoxysilaan, 3-aminopropyltrimethoxysilaan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilaan, 3-(2-aminoethylamino)propyltriacetoxysilaan, N-(3-trimethoxysilylpropyl)diethyleentriamine, bis-(3-methoxysilylpropyl)-amine, aminoethylaminopropylmethyldimethoxysilaan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl(dimethoxymethyl)silaan, N-(n-butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilaan, N-(n-butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilaan, 3-aminopropylmethyldiethoxysilaan, aminoethylaminotrimethoxysilaan, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilaan, 3-glycidoxypropyltriethoxysilaan, gamma-ureïdopropyltrimethoxysilaan, 3-aminopropyl(methyl)silsesquioxanen en combinaties daarvan.

10 **[0081]** Geschikte adhesiebevorderaars kunnen bijvoorbeeld worden gevonden in de productfamilies die worden aangeboden als Geniosil® van de firma Wacker, als Silquest® van Momentive Performance Materials en als Dynasytan® van Evonik.

[0082] In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een adhesiebevorderaar zoals hierin beschreven
15 omvatten, waarbij de adhesiebevorderaar aanwezig is in een hoeveelheid van meer dan 0,01 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur meer dan 0,05 gew.%, met meer voorkeur meer dan 0,1 gew.%.

[0083] In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een adhesiebevorderaar zoals hierin beschreven
20 omvatten, waarbij de adhesiebevorderaar aanwezig is in een hoeveelheid van minder dan 10 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur minder dan 5 gew.%, met meer voorkeur minder dan 3 gew.%.

[0084] In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een adhesiebevorderaar zoals hierin beschreven
25 omvatten, waarbij de adhesiebevorderaar aanwezig is in een hoeveelheid in het bereik van 0,01-10 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur in het bereik van 0,05-5 gew.%, met meer voorkeur in het bereik van 0,1-2 gew.%.

[0085] Volgens de uitvinding is de totale gecombineerde hoeveelheid adhesiebevorderaars die aanwezig zijn minder dan 15 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de
30 siliconenformulering), bij voorkeur minder dan 10 gew.%.

Weekmaker

[0086] Volgens de uitvinding kunnen de hierin beschreven siliconenformuleringen voorts een weekmaker omvatten. De weekmaker kan elke weekmaker zijn die conventioneel in
35 siliconenformuleringen wordt gebruikt en is niet bijzonder beperkt. Voorkeursweekmakers zijn siliconenoliën, die geheel of gedeeltelijk kunnen worden vervangen door C₁₀-C₃₀-koolwaterstoffen.

[0087] Bijgevolg worden in voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een weekmaker omvatten die een lineair of vertakt polydialkylsiloxaan is dat twee of minder hydrolyseerbare Si-O bindingen bevat, bij
40 voorkeur een weekmaker die een trialkylsilyl-eindstandig polydialkylsiloxaan is, bij voorkeur een

trimethylsilyl-eindstandig polydimethylsiloxaan. Het lineaire of vertakte polydialkylsiloxaan heeft bij voorkeur een dynamische viscositeit bij 25 °C in het bereik van 1-10.000 mPa·s, bij voorkeur een viscositeit in het bereik van 10-12.500 mPa·s.

5 **[0088]** In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een koolwaterstofweekmaker bestaande uit een of meer C₁₀-C₃₀-koolwaterstoffen, bij voorkeur bestaande uit een of meer C₁₀-C₂₀-koolwaterstoffen omvatten. Bij voorkeur omvat de koolwaterstofweekmaker < 10 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering) aromaten, bij voorkeur minder dan 3 gew.% aromaten.

10 **[0089]** Dergelijke producten worden bijvoorbeeld aangeboden als Exxsol® D60, D80, D100, D120 of D140 of als Isopar® H, J, K, L, M, N of V van de firma ExxonMobil Chemical of Ketrul® D100, Hydroseal® G232H, G240H, G3H, G250H, G270H, G400H, G310H, G315H, G340H van de firma Total of Shellsol® D60, D80, D100 van de firma Shell, Pilot® 261, 291, 321, 400, 600, 900 van de firma Petrochem Carless of Nyflex® 8120, 8131, 800 van de firma Nynas.

15 **[0090]** In uitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een weekmaker omvat die een poly(alkyleen)glycol met alkyleindkappen is, bij voorkeur polyethyleen- of polypropyleenglycol met C₁-C₄-eindkappen.

20 **[0091]** In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een weekmaker zoals hierin beschreven omvatten, waarbij de weekmaker aanwezig is in een hoeveelheid van meer dan 1 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur meer dan 3 gew.%, met meer voorkeur meer dan 5 gew.%.

25 **[0092]** In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een weekmaker zoals hierin beschreven omvatten, waarbij de weekmaker aanwezig is in een hoeveelheid van minder dan 40 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur minder dan 35 gew.%, met meer voorkeur minder dan 30 gew.%.

30 **[0093]** In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft die voorts een weekmaker zoals hierin beschreven omvatten, waarbij de weekmaker aanwezig is in een hoeveelheid in het bereik van 1-60 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur in het bereik van 10-50 gew.%, met meer voorkeur in het bereik van 20-35 gew.%, betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering.

35 **[0094]** Volgens de uitvinding is de totale gecombineerde hoeveelheid weekmakers die aanwezig zijn minder dan 50 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur minder dan 35 gew.%.

Diversen

[0095] Zoals de vakman zal begrijpen, kunnen de hierin beschreven siliconenformuleringen nog andere ingrediënten omvatten (zoals biociden, pigmenten, enz.) en is de gecombineerde

hoeveelheid van alle ingrediënten die in de siliconenformuleringen worden gebruikt 100 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering).

[0096] In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschaft, waarbij de totale gecombineerde hoeveelheid silaan- of siloxaanverknopingsmiddel dat aanwezig is in het bereik ligt van 0,1 tot 15 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur in het bereik van 0,5 tot 10 gew.%, met meer voorkeur in het bereik van 1 tot 6 gew.%.

[0097] In uitvoeringsvormen volgens de uitvinding die zeer de voorkeur verdienen zijn de hierin verschaft siliconenformuleringen bij kamertemperatuur (bijv. 23 °C) vulkaniseerbaar, bij voorkeur onder invloed van vocht en bijgevolg vocht-hardend. In uitvoeringsvormen volgens de uitvinding die nog meer de voorkeur verdienen zijn de hierin verschaft siliconenformuleringen vocht-hardende, bij kamertemperatuur vulkaniseerbare (RTV1) ééncomponent-siliconenaafdichtingsformuleringen.

[0098] Zoals de vakman zal begrijpen, kunnen de hierin beschreven siliconenformuleringen worden verschaft als ééncomponent- of meercomponentensystemen (bv. tweecomponentensystemen). De hierin beschreven siliconenformuleringen zijn bij voorkeur ééncomponentensystemen.

[0099] Het is wel te verstaan dat, in geval de hierin beschreven siliconenformuleringen worden verschaft als een meercomponentensysteem, de relatieve hoeveelheden van de ingrediënten zoals gedefinieerd in de gehele onderhavige beschrijving worden berekend op basis van de totale formulering alsof de verschillende componenten zijn gecombineerd.

[0100] Voorbeeld 2 van US5359108 beschrijft een siliconenformulering bestaande uit hydroxy-eindstandig PDMS gecombineerd met methyl-tris(2-heptanonoxime)silaan, vinyl-tris(2-heptanonoxime)silaan of tetra(2-heptanonoxime)silaan. In sommige uitvoeringsvormen volgens de uitvinding omvatten de hierin verschaft siliconenformuleringen geen methyl-tris(2-heptanonoxime)silaan, vinyl-tris(2-heptanonoxime)silaan of tetra(2-heptanonoxime)silaan.

[0101] De onderhavige uitvinders hebben gevonden dat hoewel silaan- of siloxaanverknopingsmiddelen omvattende ten minste één vinylgroep (bv. tris(alkoxy)vinylsilaan of tris(alkoxime)vinylsilaan) kunnen worden gebruikt ter verbetering van het vroege scheurvormingsgedrag van bekende oxime-silaan- of -siloxaanverknopingsmiddelen, de siliconenformulering volgens de onderhavige uitvinding minder of zelfs geen silaan- of siloxaanverknopingsmiddelen omvattende ten minste één vinylgroep vereisen om vrij te zijn van vroege scheurvorming. Het is dus niet alleen zo dat de samenstellingen volgens de onderhavige uitvinding de velvormingstijd verlengen, het vroege scheurvormingsgedrag verbeteren en een of meer mechanische eigenschappen verbeteren, zoals elders hierin uiteen wordt gezet, het is met deze samenstellingen ook mogelijk een kleinere hoeveelheid silaan- of siloxaanverknopingsmiddelen omvattende ten minste één vinylgroep te gebruiken, hetgeen bijkomende voordelen oplevert, zoals een kostenverlaging en minder of geen gatering tijdens eindkapvorming (wat een typisch probleem is bij vinylsilanen). Bijgevolg worden in voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding de hierin beschreven siliconenformuleringen

verschafft die minder dan 4 gew.% silaan- of siloxaanverknopingsmiddelen omvattende ten minste één vinylgroep (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur minder dan 1 gew.%, met meer voorkeur minder dan 0,1 gew.% omvatten. In een uitvoeringsvorm die zeer de voorkeur verdient is de siliconenformulering in hoofdzaak vrij van een vinyl-gesubstitueerd silaan- of siloxaanverknopingsmiddel. Evenzo kan het gebruik van fenylsilanen worden vermeden, zodat in voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding de hierin beschreven siliconenformuleringen worden verschafft die minder dan 4 gew.% silaan- of siloxaanverknopingsmiddelen omvattende ten minste één fenylgroep (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering) omvatten, bij voorkeur minder dan 1 gew.%, met meer voorkeur minder dan 0,1 gew.%. In een uitvoeringsvorm die zeer de voorkeur verdient is de siliconenformulering in hoofdzaak vrij van een fenyl-gesubstitueerd silaan- of siloxaanverknopingsmiddel. Bij voorkeur worden de hierin beschreven siliconenformuleringen verschafft met silaan- of siloxaanverknopingsmiddel met een lage vinylsubstitutiegraad en silaan- of siloxaanverknopingsmiddel met een lage fenylsubstitutiegraad.

15 **[0102]** Volgens voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden bovendien de hierin beschreven siliconenformuleringen verschafft met één of beide van de volgende kenmerken:

- een velvormingstijd van meer dan 10 minuten, bij voorkeur meer dan 15 minuten; en
- een eindtijd van vroege scheurvorming van minder dan 30 minuten, bij voorkeur minder dan 20 minuten, met meer voorkeur minder dan 10 minuten, en bij voorkeur geen vroege scheurvorming.

20 **[0103]** Volgens de uitvinding wordt de velvormingstijd bepaald volgens de volgende werkwijze, uitgevoerd bij kamertemperatuur (ongeveer 23 °C) en ongeveer 50% relatieve vochtigheid:

- een 2 mm dikke siliconenafdichtingsmiddelfilm wordt aangebracht op een PE-folie van 25 400 µm;
- met regelmatige tussenpozen, zoals om de minuut, wordt de bovenkant van de film zachtjes aangeraakt met een vinger (of een ander gebruiksvoorwerp, zoals een houten eetstokje), de vinger of het gebruiksvoorwerp wordt weggenomen en de velvorming wordt beoordeeld;
- er is geen sprake van velvorming als aan de vinger (of een ander gebruiksvoorwerp) 30 siliconenmateriaal kleeft en er uit het oppervlak een scherpe piek van siliconenmateriaal steekt nadat de vinger of het gebruiksvoorwerp is weggenomen; en
- er is sprake van velvorming als aan de vinger (of een ander gebruiksvoorwerp) geen siliconenmateriaal kleeft en er uit het oppervlak geen scherpe piek van siliconenmateriaal steekt nadat de vinger of het gebruiksvoorwerp is weggenomen.

35 **[0104]** Volgens de uitvinding wordt de vroege scheurvormingstijd bepaald volgens de volgende werkwijze, uitgevoerd bij kamertemperatuur (ongeveer 23 °C) en ongeveer 50% relatieve vochtigheid:

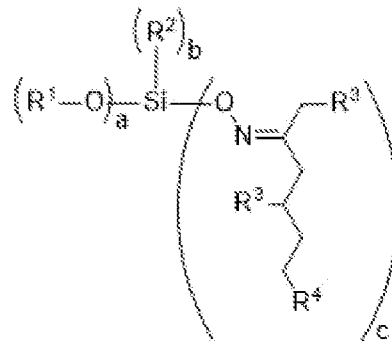
- een 2 mm dikke siliconenafdichtingsmiddelfilm wordt aangebracht op een PE-folie van 400 µm in een breedte van 5 cm en een lengte van 25 cm;

- om de 5 minuten wordt de film gedurende 5 seconden 180° om de dwarsas (d.w.z. de gebogen baan langs de lengteas) gebogen met het siliconenafdichtingsmiddel aan de buitenkant, waardoor een buiglijn ontstaat;
- de afstand tussen de verschillende buiglijnen is 2 cm, waarbij de eerste buiglijn zich op ten minste 2 cm van de boven- of onderrand van de film bevindt;
- het tijdstip waarop voor het eerst met het blote oog waarneembare barsten of scheuren in de buiglijn zichtbaar worden, is de "begintijd vroege scheurvorming" en het tijdstip waarop er geen verdere scheuren of scheuren verschijnen, is de "eindtijd vroege scheurvorming"; en
- de vroege scheurvormingstijd is het verschil tussen de "eindtijd vroege scheurvorming" en de "begintijd vroege scheurvorming".

Indien er na 30 minuten testen geen met het blote oog waarneembare scheuren of scheuren in de buiglijn ontstaan, wordt het systeem beschouwd als geen vroege scheurvorming vertonend.

Verbindingen met formule (I)

- 15 **[0105]** Zoals in de hele beschrijving uiteen wordt gezet, hebben de onderhavige uitvinders gevonden dat de bepaalde silanen omvattende 2-heptanonoxime of 5-methyl-3-heptanonoxime nuttig zijn als verknopingsmiddel in siliconenformuleringen, in het bijzonder siliconenafdichtingsmiddelformuleringen. Bijgevolg verschaft in een ander aspect de onderhavige uitvinding een oxime-silaan- of -siloxaanverknopingsmiddel dat is gekozen uit silanen volgens
- 20 formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan:



(I),

waarbij:

- a 0, 1, 2 of 3 is;
- 25 b 0 of 1 is;
- c 1, 2, 3 of 4 is;
- a+b+c 4 is;

waarbij R¹ en R² telkens afzonderlijk zijn gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en eventueel gesubstitueerde eenwaardige koolwaterstofresten met 1 tot 30 koolstofatomen; en

- 30 R³ en R⁴ zodanig zijn dat R³ telkens methyl is en R⁴ waterstof is, of dat R³ telkens waterstof is en R⁴ methyl is;

met dien verstande dat het silaan volgens formule (I) niet methyl-tris(2-heptanonoxime)silaan, vinyl-tris(2-heptanonoxime)silaan of tetra(2-heptanonoxime)silaan is.

[0106] In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding wordt het oxime-silaan- of -siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan verschaft, waarbij:

5 R^1 telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C_1 - C_8 -alkyl, C_1 - C_8 -halogeenalkyl, C_1 - C_8 -aminoalkyl, C_2 - C_8 -alkenyl, C_3 - C_8 -cycloalkyl, C_4 - C_8 -cycloalkenyl, C_6 - C_{10} -aryl, - $C(O)R^5$, $-N=CR^6R^7$ en $-N=CR^8$;

R^5 , R^6 en R^7 zijn gekozen uit de groep bestaande uit C_1 - C_8 alkyl, C_2 - C_8 -alkenyl, C_3 - C_8 -cycloalkyl, C_4 - C_8 -cycloalkenyl en C_6 - C_{10} -aryl;

R^8 een tweewaardige C_2 - C_8 -alkylrest is, zodat $-N=CR^8$ een cycloalkyl is; en

10 R^2 is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_4 -alkenyl en fenyl, met dien verstande dat het silaan volgens formule (I) niet methyl-tris(2-heptanonoxime)silaan, vinyl-tris(2-heptanonoxime)silaan of tetra(2-heptanonoxime)silaan is.

[0107] In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding wordt het oxime-silaan- of -siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan verschaft, waarbij:

a 0 is;

b 0 of 1 is, bij voorkeur 1;

c 3 of 4 is, bij voorkeur 3;

a+b+c 4 is;

20 R^2 is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_4 -alkenyl en fenyl, bij voorkeur R^2 is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, methyl, ethyl, vinyl en fenyl, met meer voorkeur R^2 methyl is; en

R^3 en R^4 zodanig zijn dat R^3 telkens methyl is en R^4 waterstof is.

[0108] In uitvoeringsvormen volgens de uitvinding die zeer de voorkeur verdienen wordt het oxime-silaan- of -siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan verschaft, waarbij:

a 0 is;

b 1 is;

c 3 is;

30 a+b+c 4 is;

R^2 is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_4 -alkenyl en fenyl, bij voorkeur

R^2 is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, methyl, ethyl, vinyl en fenyl, met meer voorkeur R^2 methyl is; en

R^3 en R^4 zodanig zijn dat R^3 telkens methyl is en R^4 waterstof is.

35 **[0109]** Bijgevolg wordt in uitvoeringsvormen volgens de uitvinding die zeer de voorkeur verdienen het oxime-silaan- of -siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, bij voorkeur gekozen uit silanen volgens formule (I) verschaft, waarbij het silaan volgens formule (I) een tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan, bij voorkeur methyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan, vinyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan

or fenyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan, met de meeste voorkeur methyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan is.

- [0110]** In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding wordt het oxime-silaan- of -siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan verschaft, waarbij:
- 5 a 2 of 3 is;
 b 0 of 1 is;
 c 1 of 2 is;
 a+b+c 4 is;
- 10 R^1 telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_4 -alkenyl, fenyl, - $C(O)R^5$, $-N=CR^6R^7$ en $-N=CR^8$;
 R^5 , R^6 en R^7 zijn gekozen uit de groep bestaande uit C_1 - C_8 -alkyl, C_3 - C_8 -cycloalkyl en fenyl;
 R^8 een tweewaardige C_5 -alkylrest is, zodat $-N=CR^8$ cyclohexyl is;
 R^2 is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_4 -alkenyl en fenyl; en
- 15 R^3 en R^4 zodanig zijn dat R^3 telkens methyl is en R^4 waterstof is, of dat R^3 telkens waterstof is en R^4 methyl is.

- [0111]** In uitvoeringsvormen volgens de uitvinding die meer de voorkeur verdienen wordt het oxime-silaan- of -siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan verschaft, waarbij:
- 20 a 2 of 3 is;
 b 0 of 1 is;
 c 1 of 2 is;
 a+b+c 4 is;
- R^2 is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_4 -alkenyl en fenyl;
- 25 R^3 en R^4 zodanig zijn dat R^3 telkens methyl is en R^4 waterstof is, of dat R^3 telkens waterstof is en R^4 methyl is;
 R^1 $-N=CR^6R^7$ is; en
 R^6 en R^7 zijn gekozen uit de groep bestaande uit C_1 - C_8 -alkyl, bij voorkeur R^6 methyl is en R^7 propyl is.

30

Geharde siliconenformulering

- [0112]** In een ander aspect van de uitvinding wordt een geharde siliconenformulering verschaft die verkrijgbaar is door harding van een siliconenformulering zoals hierin beschreven, bij voorkeur door vocht-harding van een siliconenformulering zoals hierin beschreven. In een voorkeursuitvoeringsvorm volgens de uitvinding wordt een geharde siliconenformulering verschaft die verkrijgbaar is door harding van een siliconenformulering zoals hierin beschreven bij een
- 35 temperatuur in het bereik van 5-40 °C, bij voorkeur door vocht-harding van een siliconenformulering zoals hierin beschreven bij een temperatuur in het bereik van 5-40 °C.

[0113] In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding wordt een geharde siliconenformulering zoals hierin beschreven verschaft die een, twee, drie of vier van de volgende kenmerken heeft:

- Elasticiteitsmodulus in het bereik van 0,15-0,5 MPa;
- 5 • Treksterkte van 0,8-2 MPa;
- Breukrek van 500-1500%; en
- Shore A-hardheid van 8-20;

waarbij de elasticiteitsmodulus, de treksterkte en de breukrek worden bepaald overeenkomstig DIN53504 (2017-03) onder gebruikmaking van een filmdikte van 2 mm en harding gedurende 10 1 week bij kamertemperatuur (23 °C) en de shore A-hardheid wordt bepaald overeenkomstig ISO868 (2003) met een filmdikte van 6 mm.

Toepassing van de siliconenformulering

[0114] In een ander aspect van de uitvinding wordt de toepassing verschaft van de 15 siliconenformulering hierin beschreven, of de geharde siliconenformulering zoals hierin beschreven, als afdichtingsmiddel, voegmiddel of kleefstof, bij voorkeur als afdichtingsmiddel.

Toepassing van de silanen volgens formule (I)

[0115] In een ander aspect van de uitvinding wordt de toepassing verschaft van een 20 verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan zoals hierin beschreven om het vroege scheurvormingsgedrag te verbeteren en/of de velvormingstijd van een siliconenformulering te verlengen.

[0116] De uitvinding verschaft ook de toepassing van een verknopingsmiddel gekozen uit 25 silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan zoals hierin beschreven om de hoeveelheid vinylsilaan die in een siliconenformulering wordt gebruikt te verminderen.

[0117] De uitvinding verschaft ook de toepassing van een verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan zoals hierin beschreven om de kankerverwekkendheid van een siliconenformulering te verminderen, bij voorkeur met behoud of verbetering van vroeg scheurvormingsgedrag en/of verlenging van de velvormingstijd.

30 **[0118]** De uitvinding verschaft ook de toepassing van een verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan zoals hierin beschreven om de onwelriekende geur die wordt veroorzaakt door het harden van een siliconenformulering te verminderen, bij voorkeur met behoud of verbetering van vroeg scheurvormingsgedrag en/of de velvormingstijd.

35 **[0119]** Volgens de voorkeursuitvoeringsvormen voor het hierin beschreven verknopingsmiddel hebben de hierin beschreven toepassingen bij voorkeur betrekking op het gebruik van:

- een tris(2-heptanonoxime)silaan, bij voorkeur een tris(2-heptanonoxime)silaan gekozen uit de groep bestaande uit methyl-tris(2-heptanonoxime)silaan, vinyl-tris(2-

heptanonoxime)silaan en fenyl-tris(2-heptanonoxime)silaan, met de meeste voorkeur methyl-tris(2-heptanonoxime)silaan; en/of

- een tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan, bij voorkeur een tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan gekozen uit de groep bestaande uit methyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan, vinyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan en fenyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan, met de meeste voorkeur methyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan.

Toepassing van vrije oximen

10 **[0120]** Een ander aspect van de uitvinding verschaft de toepassing van een verbinding volgens formule (III) zoals hierin beschreven om vroeg scheurvormingsgedrag te verbeteren en/of de velvormingstijd van een siliconenformulering omvattende een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel te verlengen.

15 **[0121]** De uitvinding verschaft ook de toepassing van een verbinding volgens formule (III) zoals hierin beschreven om de hoeveelheid vinylsilaan te verminderen die wordt gebruikt in een siliconenformulering omvattende een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel.

20 **[0122]** De uitvinding verschaft ook de toepassing van een verbinding volgens formule (III) zoals hierin beschreven om de kankerverwekkendheid van een siliconenformulering omvattende een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel te verminderen, bij voorkeur met behoud of verbetering van vroeg scheurvormingsgedrag en/of verlenging van de velvormingstijd.

25 **[0123]** De uitvinding verschaft ook de toepassing van een verbinding volgens formule (III) zoals hierin beschreven om de onwelriekende geur die wordt veroorzaakt door het harden van een siliconenformulering omvattende een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel te verminderen, bij voorkeur met behoud of verbetering van vroeg scheurvormingsgedrag en/of verlenging van de velvormingstijd.

30 **[0124]** In voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding worden deze toepassingen van een verbinding volgens formule (III) verschaft, waarbij het silaan- of siloxaanverknopingsmiddel dat in de siliconenformulering wordt omvat is gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan zoals hierin beschreven.

Werkwijzen voor de bereiding van de siliconenformulering

[0125] In een ander aspect van de uitvinding worden werkwijzen verschaft voor de bereiding van de siliconenformuleringen zoals hierin beschreven, omvattende de stappen van:

- (i) het verschaffen van ten minste één hydroxy-eindstandig polydiorganosiloxaan zoals hierin beschreven;
- (ii) het verschaffen van een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, en een verbinding volgens formule (III) zoals hierin beschreven;
- (iii) eventueel het verschaffen van andere ingrediënten; en

(iv) het combineren van de ingrediënten die in stap (i), (ii) en eventueel (iii) zijn verschaft.

[0126] Het combineren van de ingrediënten die in stap (i) en (ii) zijn verschaft kan op elke conventionele wijze worden uitgevoerd, zoals door vermengen, mengen of roeren, bij voorkeur onder een vochtvrije atmosfeer. Zoals de vakman zal begrijpen, moet de werkwijze niet worden opgevat als strikt beperkt tot deze ingrediënten. In het geval dat de siliconenformulering bijkomende ingrediënten omvat (bv. katalysatoren of vulstoffen zoals hierin besproken), kan stap (iii) het combineren van eventuele andere ingrediënten omvatten om een siliconenformulering zoals hierin beschreven te verkrijgen.

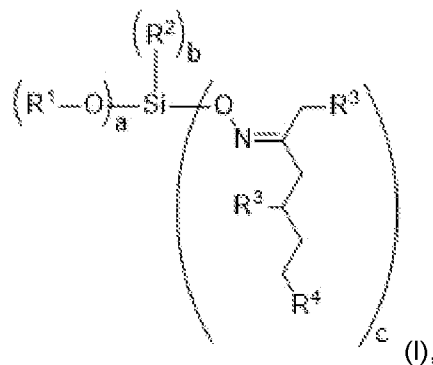
[0127] De volgorde van combineren is niet bijzonder beperkt. In voorkeursuitvoeringsvormen worden eerst de verbindingen die in stap (ii.2) zijn verschaft gecombineerd, om zo een verknopingsmiddel-voormengsel te vormen, dat vervolgens wordt gecombineerd met de verbinding die in stap (i) is verschaft en andere eventuele verdere ingrediënten die in stap (iii) zijn verschaft.

[0128] Zoals in de voorbeelden wordt geïllustreerd, verdient het de voorkeur de ingrediënten die in stap (i) en (ii) zijn verschaft te combineren vóór toevoeging van eventuele andere ingrediënten zoals katalysatoren, weekmakers, adhesiebevorderaars, enz. Deze werkwijze resulteert in de zogenaamde eindkapvorming op het siloxaanbasispolymeer met het verknopingsmiddel en zorgt voor een efficiëntere harding van de resulterende siliconenformulering.

[0129] In voorkeursuitvoeringsvormen omvat de werkwijze voor de bereiding van de siliconenformuleringen zoals hierin beschreven voorts een stap van:
 (v) het verpakken van de siliconenformulering in een luchtdichte houder, zoals een buis van aluminiumfolie of kunststof.

[0130] De uitvinding heeft voorts betrekking op de volgende uitvoeringsvormen (A)-(P).

[0131] (A) Een siliconenformulering omvattende een hydroxy-eindstandig polydiorganosiloxaan, een katalysator en een eerste verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan



waarbij:

- a 0, 1, 2 of 3 is;
 b 0 of 1 is;
 c 1, 2, 3 of 4 is;
 a+b+c 4 is;

R¹ en R² telkens afzonderlijk zijn gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en eventueel gesubstitueerde eenwaardige koolwaterstofresten met 1 tot 30 koolstofatomen; R³ en R⁴ zodanig zijn dat R³ telkens methyl is en R⁴ waterstof is, of dat R³ telkens waterstof is en R⁴ methyl is; en waarbij de katalysator een organometalkatalysator is die aanwezig is in een hoeveelheid van 0,01-
5 10 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering).

(B) De siliconenformulering volgens uitvoeringsvorm (A), waarbij R¹ telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-halogeenalkyl, C₁-C₈-aminoalkyl, C₂-C₈-alkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₄-C₈-cycloalkenyl, C₆-C₁₀-aryl, -C(O)R⁵, -N=CR⁶R⁷ en -N=CR⁸; R⁵, R⁶ en R⁷ zijn gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₈-alkyl, C₂-C₈-alkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl,
10 C₄-C₈-cycloalkenyl en C₆-C₁₀-aryl; R⁸ een tweewaardige C₂-C₈-alkylrest is, zodat -N=CR⁸ een cycloalkyl is; en R² is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-alkenyl en fenyl.

(C) De siliconenformulering volgens uitvoeringsvorm (B), waarbij:

- a 0 is;
- 15 b 0 of 1 is, bij voorkeur 1;
- c 3 of 4 is, bij voorkeur 3;
- a+b+c 4 is;

R² is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-alkenyl en fenyl, bij voorkeur R² is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, methyl, ethyl, vinyl en fenyl, met meer voorkeur
20 R² methyl is; en R³ en R⁴ zodanig zijn dat R³ telkens methyl is en R⁴ waterstof is, of dat R³ telkens waterstof is en R⁴ methyl is.

(D) De siliconenformulering volgens een der uitvoeringsvormen (A)-(C), bij voorkeur volgens uitvoeringsvorm (C), omvattende een tweede silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan:



waarbij:

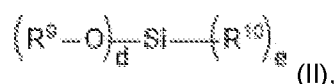
- d 3 of 4 is, bij voorkeur 3;
- e 1 of 0 is, bij voorkeur 1;
- d+e 4 is;
- 30 R⁹ telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en eventueel gesubstitueerde eenwaardige koolwaterstofresten met 1 tot 30 koolstofatomen, bij voorkeur R⁹ telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-halogeenalkyl, C₁-C₈-aminoalkyl, C₂-C₈-alkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₄-C₈-cycloalkenyl, C₆-C₁₀-aryl, -C(O)R¹¹, -N=CR¹²R¹³ en -N=CR¹⁴, met meer voorkeur R⁹ telkens afzonderlijk is gekozen uit de
35 groep bestaande uit C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-alkenyl, fenyl, -C(O)R¹¹, -N=CR¹²R¹³ en -N=CR¹⁴, met de meeste voorkeur R⁹ N=CR¹²R¹³ is; R¹¹, R¹² en R¹³ zijn gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₈-alkyl, C₂-C₈-alkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₄-C₈-cycloalkenyl en C₆-C₁₀-aryl, bij voorkeur R¹¹, R¹² en R¹³ zijn gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₄-alkyl, met de meeste voorkeur R¹¹ en R¹² methyl zijn en R¹³ propyl is; R¹⁴ een tweewaardige C₂-C₈-alkylrest is, zodat -N=CR¹⁴ een

cycloalkyl is; en R¹⁰ is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en eventueel gesubstitueerde eenwaardige koolwaterstofresten met 1 tot 30 koolstofatomen, bij voorkeur R¹⁰ is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, methyl, ethyl, vinyl en fenyl, met meer voorkeur R¹⁰ methyl is;

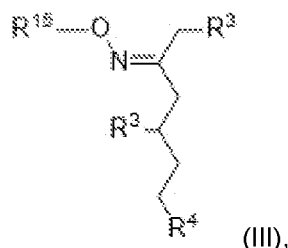
(E) De siliconenformulering volgens uitvoeringsvorm (D), waarbij de gewichtsverhouding van het tweede verknopingsmiddel tot het eerste verknopingsmiddel in het bereik van 0,5 tot 20 ligt, bij voorkeur in het bereik van 2 tot 15, met meer voorkeur in het bereik van 6 tot 12, met de meeste voorkeur in het bereik van 8 tot 10; en waarbij de totale hoeveelheid silaan- of siloxaanverknopingsmiddelen in het bereik van 2 tot 8 gew.% ligt (betrokken op het totale gewicht van de formulering), bij voorkeur in het bereik van 4-6 gew.%, met de meeste voorkeur in het bereik van 4,5-5,5 gew.%.

(F) De siliconenformulering volgens een der uitvoeringsvormen (A)-(E), waarbij het hydroxy-eindstandige polydiorganosiloxaan ten minste gedeeltelijk eindkappen heeft die met het eerste verknopingsmiddel zijn gevormd.

(G) Een siliconenformulering die verkrijgbaar is door het combineren van een hydroxy-eindstandig polydiorganosiloxaan, een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, en een verbinding volgens formule (III); waarbij de verbinding volgens formule (II) is:



waarbij d, e, R⁹ en R¹⁰ de betekenis volgens uitvoeringsvorm (D) hebben; en de verbinding volgens formule (III) is:



waarbij R³ en R⁴ de betekenis volgens uitvoeringsvorm (A) hebben en R¹⁵ is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en C₁-C₄ alkyl, bij voorkeur R¹⁵ waterstof is.

(H) De siliconenformulering volgens een der uitvoeringsvormen (A)-(G), voorts omvattende 1-60 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur in het bereik van 3-50 gew.%, met meer voorkeur in het bereik van 5-30 gew.% van een vulstof gekozen uit de groep bestaande uit minerale vulstoffen, metaaloxidevulstoffen, vliegias, bodemas, roet en combinaties daarvan, bij voorkeur gekozen uit de groep bestaande uit calciumhydroxide; natuurlijke, gemalen of geprecipiteerde calciumcarbonaten; dolomieten; pyrogene silica; roet; gecalcineerde kaoliënen; boehmiet; klei; talk, aluminiumsilicaten; magnesiumaluminiumsilicaten; zirkoniumsilicaten; fijngemalen kwarts; fijngemalen cristobaliet; diatomeeënaarde; mica; ijzeroxiden; titaanoxiden; zirkoniumoxide, met meer voorkeur gekozen uit de groep bestaande uit dolomiet en pyrogene silica.

- (I) De siliconenformulering volgens een der uitvoeringsvormen (A)-(H) met één of beide van de volgende kenmerken:
- een velvormingstijd van meer dan 10 minuten, bij voorkeur meer dan 15 minuten; en
 - een eindtijd van vroege scheurvorming van minder dan 30 minuten, bij voorkeur minder dan 5 20 minuten, met meer voorkeur minder dan 10 minuten, met de meeste voorkeur geen vroege scheurvorming.
- (J) Een gehard siliconenelastomeer dat verkrijgbaar is door harding van de siliconenformulering volgens een der uitvoeringsvormen (A)-(I), bij voorkeur verkrijgbaar door vocht-harding van de siliconenformulering volgens een der uitvoeringsvormen (A)-(I).
- 10 (K) Toepassing van de siliconenformulering volgens een der uitvoeringsvormen (A)-(J) als afdichtingsmiddel, voegmiddel of kleefstof, bij voorkeur als afdichtingsmiddel.
- (L) Toepassing van een verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan volgens een der uitvoeringsvormen (A)-(C), bij voorkeur een verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of 15 condensatieproducten daarvan volgens uitvoeringsvorm (C) ter
- verbetering van vroeg scheurvormingsgedrag van een siliconenformulering;
 - verlenging van de velvormingstijd van een siliconenformulering;
 - vermindering van de gebruikte hoeveelheid vinylsilaan in een siliconenformulering;
 - vermindering van de kankerverwekkendheid van een siliconenformulering, bij voorkeur met 20 behoud of verbetering van vroeg scheurvormingsgedrag en/of de velvormingstijd;
 - vermindering van de onwelriekende geur die wordt veroorzaakt door het harden van een siliconenformulering, bij voorkeur met behoud of verbetering van vroeg scheurvormingsgedrag en/of de velvormingstijd.
- (M) Toepassing van een verbinding volgens formule (III) volgens uitvoeringsvorm (G) ter
- 25 • verbetering van vroeg scheurvormingsgedrag van een siliconenformulering omvattende een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel;
- verlenging van de velvormingstijd van een siliconenformulering omvattende een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel;
 - vermindering van de gebruikte hoeveelheid vinylsilaan in een siliconenformulering 30 omvattende een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel;
 - vermindering van de kankerverwekkendheid van een siliconenformulering omvattende een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel, bij voorkeur met behoud of verbetering van vroeg scheurvormingsgedrag en/of verlenging van de velvormingstijd;
 - vermindering van de onwelriekende geur die wordt veroorzaakt door het harden van een 35 siliconenformulering omvattende een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel, bij voorkeur met behoud of verbetering van vroeg scheurvormingsgedrag en/of verlenging van de velvormingstijd.
- (N) Een werkwijze voor de bereiding van een siliconenformulering volgens een der uitvoeringvormen (A)-(I), omvattende de stappen van:
- 40 (i) het verschaffen van ten minste een hydroxy-eindstandig polydiorganosiloxaan;

- (ii) het verschaffen van ten minste een van het volgende:
- (ii.1) een verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan volgens een der uitvoeringsvormen (A)-(C), bij voorkeur een verknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan volgens uitvoeringsvorm (C); en
- (ii.2) een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan volgens uitvoeringsvorm (G), en een verbinding volgens formule (III) volgens uitvoeringsvorm (G); en
- (iii) het combineren van de ingrediënten die in stap (i) en (ii) zijn verschaft.
- (O) Een oxime-silaan- of -siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (I) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan volgens uitvoeringsvorm (A), met dien verstande dat het silaan volgens formule (I) niet methyl-tris(2-heptanonoxime)silaan, vinyl-tris(2-heptanonoxime)silaan of tetra(2-heptanonoxime)silaan is.
- (P) Het oxime-silaan- of -siloxaanverknopingsmiddel volgens uitvoeringsvorm (O), waarbij het silaan volgens formule (I) een tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan is, bij voorkeur methyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan, vinyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan of fenyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan, met de meeste voorkeur methyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan.

[0132] Het is wel te verstaan dat, voor een goed begrip van dit document en de conclusies ervan, het werkwoord "omvatten" en de vervoegingen ervan worden gebruikt in de niet-beperkende betekenis van het woord, om aan te geven dat items die op het woord volgen zijn inbegrepen, maar dat niet specifiek vermelde items niet zijn uitgesloten. Bovendien sluit verwijzing naar een element met het onbepaalde lidwoord "een" niet de mogelijkheid uit dat meer dan één van het element aanwezig is, tenzij de context duidelijk vereist dat er slechts één van de elementen aanwezig is. Het onbepaalde lidwoord "een" betekent dus gewoonlijk "ten minste één".

[0133] De termen eerste, tweede, derde en dergelijke in de beschrijving en in de conclusies worden gebruikt om onderscheid te maken tussen vergelijkbare elementen en niet noodzakelijk om een opeenvolgende of chronologische volgorde te beschrijven. De termen zijn onder passende omstandigheden onderling verwisselbaar en de uitvoeringsvormen van de beschrijving kunnen in andere volgordes werken dan hierin beschreven of geïllustreerd.

[0134] Bovendien moeten de verscheidene uitvoeringsvormen, ook al worden ze "de voorkeur verdienend" of "voorkeursuitvoeringsvorm" genoemd, worden opgevat als voorbeeldmanieren waarop de uitvinding kan worden uitgevoerd en niet als een beperking van de reikwijdte van de uitvinding.

[0135] De uitvinding zal verder worden geïllustreerd aan de hand van de volgende voorbeelden, die niet bedoeld zijn om de reikwijdte van de uitvinding op enigerlei wijze te beperken.

Voorbeelden

[0136] Er werd een reeks van vocht-hardende ééncomponent (RTV1)-

siliconenaafdichtingsmiddelformuleringen omvattende verschillende oximeverknopingsmiddelen bereid. Het effect van het oximeverknopingsmiddel op de mechanische eigenschappen, de velvormingstijd en het vroege scheurvormingsgedrag van de siliconenformulering werd geëvalueerd.

5 **[0137]** De elasticiteitsmodulus, treksterkte en breukrek zijn bepaald overeenkomstig DIN53504 (2017-03) onder gebruikmaking van een filmdikte van 2 mm en harding gedurende 1 week bij kamertemperatuur (23°C) en de shore A-hardheid is bepaald overeenkomstig ISO868 (2003) onder gebruikmaking van een filmdikte van 6 mm. De vroegescheurvormingstijd en de velvormingstijd zijn bepaald volgens de eerder beschreven werkwijzen.

10 Als er na 30 minuten testen geen met het blote oog waarneembare barsten of scheuren in de buiglijn ontstaan, vertoont het systeem geen vroege scheurvorming.

[0138] De afdichtingsmiddelformuleringen omvatten de volgende ingrediënten: hydroxyl-eindstandig polydimethylsiloxaan (PDMS) met een dynamische viscositeit bij 25 °C van 80.000 mPa·s, PDMS-siliconenolie met een dynamische viscositeit bij 25 °C van 1000 mPa·s, een
15 oximeverknopingsmiddel zoals uiteengezet in de volgende tabellen, hydrofiele pyrogene silica met een oppervlakte van 150 m²/g (vulstof en thixotroop middel), aminopropyl-tris-methoxysilaan (AMMO) (adhesiebevorderaar) en dioctyltinoxide (DOTO) (katalysator).

[0139] De volgende oximeverknopingsmiddelen en oximen werden gebruikt:

- Me(MEKO)₃Si: methyl-tris(methylethylketoximo)silaan = methyl-tris(2-n-
20 butanonoxime)silaan
- Me(ACO)₃Si: methyl-tris(acetonoximo)silaan = methyl-tris(2-propanonoxime)silaan
- Me(2PO)₃Si: methyl-tris(2-pentanonoximo)silaan
- Vinyl(2PO)₃Si: vinyl-tris(2-pentanonoximo)silaan
- Ph(2PO)₃Si: fenyl-tris(2-pentanonoximo)silaan
- 25 • Me(MIBKO)₃Si: methyl-tris(methylisobutylketoximo)silaan = methyl-tris(4-methyl-2-pentanonoxime)silaan
- Me(MAKO)₃Si: methyl-tris(methylamylketoximo)silaan = methyl-tris(2-heptanonoxime)silaan
- Me(trem)₃Si: methyl-tris(tremoneoximo)silaan = methyl-tris(5-methyl-3-heptanonoxime)silaan
- 30 • Me(MiAKO)₃Si: methyl-tris(methylisoamylketoximo)silaan = methyl-tris(5-methyl-2-hexanonoxime)silaan
- MAKO: methylamylketonoxime = 2-heptanonoxime (vrij oxime)
- MEKO: methylethylketoximo = 2-butanonoxime (vrij oxime).

[0140] De siliconenformuleringen werden bereid met een snelmenger met de volgende
35 mengstappen:

- het hydroxyl-eindstandige PDMS en de siliconenolie werden gecombineerd en het mengsel werd gedurende 30 seconden bij 3000 tpm gemengd (mengsel 1);
- het verknopingsmiddel (verknopingsmiddel 1) werd aan mengsel 1 toegevoegd en het mengsel werd gedurende 30 seconden bij 3000 tpm gemengd (mengsel 2) en het
40 resulterende mengsel 2 werd gedurende 10 minuten bij 25 °C bewaard;

- in geval er een tweede verknopingsmiddel werd opgenomen, werd dit tweede verknopingsmiddel (verknopingsmiddel 2) aan mengsel 2 toegevoegd en gedurende 30 seconden bij 3000 tpm gemengd (mengsel 3) en het resulterende mengsel 3 werd gedurende 2 minuten bij 25 °C bewaard;
- 5 • de hydrofiele hydrogene silica werd toegevoegd aan respectievelijk mengsel 2 of mengsel 3 en het mengsel werd gedurende 30 seconden bij 3000 tpm gemengd (mengsel 4);
- de adhesiebevorderaar (AMMO) werd toegevoegd aan mengsel 4 en het mengsel werd gedurende 30 seconden bij 3000 tpm gemengd (mengsel 5);
- 10 • de katalysator (DOTO) werd aan mengsel 5 toegevoegd en het mengsel werd gedurende 30 seconden bij 3000 tpm gemengd.

[0141] Zoals uit de onderstaande tabellen blijkt, hebben de formuleringen omvattende $\text{Me}(\text{MAKO})_3\text{Si}$ of $\text{Me}(\text{trem})_3\text{Si}$ een langere velvormingstijd en vertonen zij weinig of geen scheurvormingsgedrag. Voorts is gebleken dat een combinatie van $\text{Me}(\text{MAKO})_3\text{Si}$ en $\text{Me}(\text{2PO})_3\text{Si}$, afzonderlijk of als voorgemengd mengsel toegevoegd aan de siliconenformulering, eveneens

15 resulteert in een siliconenformulering die een langere velvormingstijd heeft en/of weinig of geen scheurvormingsgedrag vertoont en bovendien een hogere shore A-hardheid heeft in vergelijking met $\text{Me}(\text{MAKO})_3\text{Si}$ alleen. Bovendien werd verrassend geconstateerd dat zelfs bij gebruik als vrij oxime een mengsel van $\text{Me}(\text{2PO})_3\text{Si}$ en MAKO resulteert in een siliconenformulering die een langere velvormingstijd heeft en/of geen scheurvormingsgedrag vertoont. De maximale spanning

20 zoals vermeld in de volgende tabellen wordt hier elders ook aangeduid als de treksterkte.

	Voorbeeld 1	Voorbeeld 2	Voorbeeld 3	Vergelijkings- voorbeeld 4
	Me(MAKO) ₃ Si	Me(MAKO) ₃ Si	Me(trem) ₃ Si	Me(MiAKO) ₃ Si
PDMS met OH-functionaliteit (80.000 mPa·s; g)	65	65	65	65
PDMS (1000 mPa·s; g)	21,5	21,5	21,5	21,5
Verknopingsmiddel (g)	5	7,1	5	5
Hydrofiële pyrogene silica (g)	8	8	8	8
AMMO (g)	0,4	0,4	0,4	0,4
DOTO (g)	0,3	0,3	0,3	0,3
Velvormingstijd (min)	18	18	23	13
Start vroege scheurvorming (min)	/	/	/	10
Einde vroege scheurvorming (min)	/	/	/	35
Elasticiteitsmodulus (MPa, DIN 53504)	0,19	0,18	0,20	0,24
Max. spanning (MPa, DIN 53504)	1,07	1,05	1,27	1,53
Breukrek (%; DIN 53504)	1200	1270	1250	1230
Shore A	12	12	10	14

	Vergelijkings- voorbeeld 5	Vergelijkings- voorbeeld 6	Vergelijkings- voorbeeld 7	Vergelijkings- voorbeeld 8
	Me(ACO) ₃ Si	Me(MEKO) ₃ Si	Me(2PO) ₃ Si	Me(MIBKO) ₃ Si
PDMS met OH-functionaliteit (80.000 mPa·s; g)	65	65	65	65
PDMS (1000 mPa·s; g)	21,5	21,5	21,5	21,5
Verknopingsmiddel (g)	5	5	5	5
Hydrofiële pyrogene silica (g)	8	8	8	8
AMMO (g)	0,4	0,4	0,4	0,4
DOTO (g)	0,3	0,3	0,3	0,3
Velvormingstijd (min)	5	5	7	13
Start vroege scheurvorming (min)	10	10	10	10
Einde vroege scheurvorming (min)	50	45	35	30
Elasticiteitsmodulus (MPa, DIN 53504)	0,37	0,30	0,29	0,24
Max. spanning (MPa, DIN 53504)	1,52	1,61	1,65	1,42
Breukrek (%; DIN 53504)	900	1100	1130	1210
Shore A	23	19	16	16

	Voorbeeld 9	Voorbeeld 10	Voorbeeld 11	Voorbeeld 12
verknopingsmiddel 1	Me(MAKO) ₃ Si	Me(MAKO) ₃ Si	Me(MAKO) ₃ Si	Me(MAKO) ₃ Si
verknopingsmiddel 2	Me(2PO) ₃ Si	Me(2PO) ₃ Si	Me(2PO) ₃ Si	Me(2PO) ₃ Si
PDMS met OH-functionaliteit (80.000 mPa·s; g)	65	65	65	65
PDMS (1000 mPa·s; g)	21,5	21,5	21,5	21,5
Oximeverknopingsmiddel 1 (g)	0,1	0,3	0,5	1
Oximeverknopingsmiddel 2 (g)	4,9	4,7	4,5	4
Hydrofiele pyrogene silica (g)	8	8	8	8
AMMO (g)	0,4	0,4	0,4	0,4
DOTO (g)	0,3	0,3	0,3	0,3
Velvormingstijd (min)	8	9	12	14
Start vroege scheurvorming (min)	15	10	/	/
Einde vroege scheurvorming (min)	25	15	/	/
Elasticiteitsmodulus (MPa, DIN 53504)	0,25	0,26	0,27	0,26
Max. spanning (MPa, DIN 53504)	1,57	1,38	1,50	1,40
Breukrek (%; DIN 53504)	1160	1150	1120	1130
Shore A	13	14	17	16

	Voorbeeld 13	Voorbeeld 14	Voorbeeld 15 ^a	Voorbeeld 16 ^a
verknopingsmiddel 1	Me(MAKO) ₃ Si	Me(MAKO) ₃ Si	Me(MAKO) ₃ Si/ Me(2PO) ₃ Si (Verhouding 10/90)	Me(MAKO) ₃ Si/ Me(2PO) ₃ Si (Verhouding 40/60)
verknopingsmiddel 2	Me(2PO) ₃ Si	Me(2PO) ₃ Si	/	/
PDMS met OH-functionaliteit (80.000 mPa·s; g)	65	65	65	65
PDMS (1000 mPa·s; g)	21,5	21,5	21,5	21,5
verknopingsmiddel 1 (g)	2	3	5	5
verknopingsmiddel 2 (g)	3	2	/	/
Hydrofiele pyrogene silica (g)	8	8	8	8
AMMO (g)	0,4	0,4	0,4	0,4
DOTO (g)	0,3	0,3	0,3	0,3
Velvormingstijd (min)	20	20	8	12
Start vroege scheurvorming (min)	/	/	10	/
Einde vroege scheurvorming (min)	/	/	20	/
Elasticiteitsmodulus (MPa, DIN 53504)	0,23	0,23	0,25	0,23
Max. spanning (MPa, DIN 53504)	1,30	1,20	1,48	1,20
Breukrek (%; DIN 53504)	1190	1190	1310	1170
Shore A	16	14	14	14

^aDe twee verknopingsmiddelen worden eerst gemengd en als mengsel (verknopingsmiddel 1) aan de siliconenformulering toegevoegd.

	Voorbeeld 17 ^a	Voorbeeld 18 ^a	Voorbeeld 19 ^a
Verknopingsmiddel 1	Me(MAKO) ₃ Si/ Me(2PO) ₃ Si (Verhouding 60/40)	Me(2PO) ₃ Si/ MAKO (Verhouding 5/0,5)	Me(2PO) ₃ Si/ MAKO (Verhouding 5/3)
PDMS met OH-functionaliteit (80.000 mPa·s; g)	65	65	65
PDMS (1000 mPa·s; g)	21,5	21,5	21,5
Verknopingsmiddel 1 (g)	5	5	5
Hydrofiële pyrogene silica (g)	8	8	8
AMMO (g)	0,4	0,4	0,4
DOTO (g)	0,3	0,3	0,3
Velvormingstijd (min)	18	8	14
Start vroege scheurvorming (min)	/	15	/
Einde vroege scheurvorming (min)	/	25	/
Elasticiteitsmodulus (MPa, DIN 53504)	0,22	0,25	0,17
Max. spanning (MPa, DIN 53504)	1,20	1,41	0,99
Breukrek (%; DIN 53504)	1170	1320	1100
Shore A	14	15	10

^aDe twee verknopingsmiddelen worden eerst gemengd en als mengsel (verknopingsmiddel 1) aan de siliconenformulering toegevoegd).

	Voorbeeld 20	Voorbeeld 21 ^a	Vergelijkingsvoorbeeld 22 ^a
verknopingsmiddel 1	Me(MAKO) ₃ Si/	Me(ACO)Si/ MAKO Verhouding (5/0,5)	Me(2PO) ₃ Si/ MEKO (Verhouding 5/0,5)
verknopingsmiddel 2	Me(ACO) ₃ Si	/	/
PDMS met OH-functionaliteit (80.000 mPa·s; g)	65	65	65
PDMS (1000 mPa·s; g)	21,5	21,5	21,5
verknopingsmiddel 1 (g)	0,5	5	5
verknopingsmiddel 2 (g)	4,5	/	/
Hydrofiële pyrogene silica (g)	8	8	8
AMMO (g)	0,4	0,4	0,4
DOTO (g)	0,3	0,3	0,3
Velvormingstijd (min)	3	7	6
Start vroege scheurvorming (min)	/	/	10
Einde vroege scheurvorming (min)	/	/	50
Elasticiteitsmodulus (MPa, DIN 53504)	0,38	0,38	0,33
Max. spanning (MPa, DIN 53504)	1,16	1,33	1,44
Breukrek (%; DIN 53504)	440	600	890
Shore A	20	17	14

^aDe twee verknopingsmiddelen worden eerst gemengd en als mengsel (verknopingsmiddel 1) aan de siliconenformulering toegevoegd).

	Vergelijkingsvoorbeeld 23	Vergelijkingsvoorbeeld 24 ^a
verknopingsmiddel 1		
	Vinyl(2PO) ₃ Si	Ph(2PO) ₃ Si
PDMS met OH-functionaliteit (80.000 mPa·s; g)	65	65
PDMS (1000 mPa·s; g)	21,5	21,5
verknopingsmiddel 1 (g)	5	5
Hydrofiële pyrogene silica (g)	8	8
AMMO (g)	0,4	0,4
DOTO (g)	0,3	0,3
Velvormingstijd (min)	3	18
Start vroege scheurvorming (min)	5	/
Einde vroege scheurvorming (min)	10	/
Elasticiteitsmodulus (MPa, DIN 53504)	0,35	0,30
Max. spanning (MPa, DIN 53504)	1,45	1,40
Breukrek (%; DIN 53504)	740	960
Shore A	19	16

^aDe siliconenformulering wordt kleverig na harding.

	Voorbeeld 25	Vergelijkings- voorbeeld 26	Voorbeeld 27	Vergelijkings- voorbeeld 28
verknopingsmiddel 1	Me(MAKO) ₃ Si	Me(MEKO) ₃ Si	Me(MAKO) ₃ Si	Me(MEKO) ₃ Si
PDMS met OH-functionaliteit (80.000 mPa·s; g)	65	65	34	34
PDMS (1000 mPa·s; g)	/	/	26	26
Koolwaterstofweekmaker	21,5	21,5	/	/
verknopingsmiddel 1 (g)	5	5	5	5
Hydrofiële pyrogene silica (g)	8	8	4,3	4,3
Gecoat CaCO ₃ (g)	/	/	30	30
AMMO (g)	0,4	0,4	0,4	0,4
DOTO (g)	0,3	0,3	0,3	0,3
Velvormingstijd (min)	14	6	18	10
Start vroege scheurvorming (min)	15	5	10	5
Einde vroege scheurvorming (min)	30	45	35	60
Elasticiteitsmodulus (MPa, DIN 53504)	0,24	0,40	0,21	0,30
Max. spanning (MPa, DIN 53504)	1,14	1,38	1,03	1,12
Breukrek (%; DIN 53504)	880	610	1130	1000
Shore A	11	18	10	21

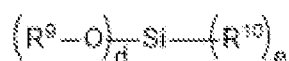
5 **[0142]** Alle gebruikte verbindingen behalve Me(trem)₃Si zijn in de handel verkrijgbaar en

werden verkregen van diverse leveranciers van chemische stoffen.

[0143] $\text{Me}(\text{trem})_3\text{Si}$ werd als volgt gesynthetiseerd: een rondbodemkolf van twee liter met drie halzen, voorzien van een thermometer, een bovenroerder en een vultrechter, werd gevuld met 436,8 g (3,05 mol) 5-methyl-3-heptanonoxime en 1000 ml hexaan. Terwijl de inhoud in de kolf werd
5 geroerd, werd in een tijdsduur van 30 minuten druppelsgewijs 74,5 g (0,5 mol) methyltrichloorsilaan uit de vultrechter toegevoegd. Tijdens de toevoeging werd de reactietemperatuur gehandhaafd op 35-41 °C. Nadat de toevoeging was voltooid, liet men het reactiemengsel gedurende 10 minuten staan. De bovenste fase, die hexaan en het product bevatte, werd met een scheitrechter gescheiden van de zware onderste fase van 5-methyl-3-heptanonoximehydrochloride. De bovenste
10 fase werd geneutraliseerd met ammoniakgas door de ammoniak gedurende 10 minuten door de vloeistof te laten borrelen. Vast ammoniumchloride werd afgefiltreerd en hexaan werd uit het filtraat verwijderd door destillatie onder verminderde druk, en dit gaf 214,9 g (91,5%) van een kleurloze vloeistof.

Conclusies

1. Siliconenformulering die verkrijgbaar is door het combineren van een hydroxy-eindstandig polydiorganosiloxaan, een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan, en een verbinding volgens formule (III);
 5 waarbij de verbinding volgens formule (II) is:



10

(II),

waarbij:

d 3 of 4 is, bij voorkeur 3;

e 1 of 0 is, bij voorkeur 1;

d+e 4 is;

15

R⁹ telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en eventueel gesubstitueerde eenwaardige koolwaterstofresten met 1 tot 30 koolstofatomen,

bij voorkeur R⁹ telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-halogeenalkyl, C₁-C₈-aminoalkyl, C₂-C₈-alkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₄-C₈-cycloalkenyl, C₆-C₁₀-aryl, -C(O)R¹¹, -N=CR¹²R¹³ en -N=CR¹⁴, met meer voorkeur R⁹

20

telkens afzonderlijk is gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-alkenyl, fenyl, -C(O)R¹¹, -N=CR¹²R¹³ en -N=CR¹⁴, met de meeste voorkeur R⁹ N=CR¹²R¹³ is;

R¹¹, R¹² en R¹³ zijn gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₈-alkyl, C₂-C₈-alkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₄-C₈-cycloalkenyl en C₆-C₁₀-aryl, bij voorkeur R¹¹, R¹² en R¹³ zijn gekozen uit de groep bestaande uit C₁-C₄-alkyl, met de meeste voorkeur R¹¹ en R¹² methyl zijn en R¹³ propyl is;

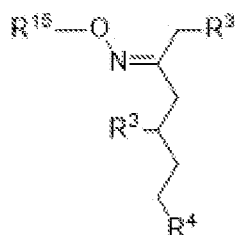
25

R¹⁴ een tweewaardige C₂-C₈-alkylrest is, zodat -N=CR¹⁴ een cycloalkyl is; en

R¹⁰ is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en eventueel gesubstitueerde eenwaardige koolwaterstofresten met 1 tot 30 koolstofatomen, bij voorkeur R¹⁰ is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, methyl, ethyl, vinyl en fenyl, met meer voorkeur R¹⁰ methyl is;

30

en waarbij de verbinding volgens formule (III) is:



(III),

waarbij:

R³ en R⁴ zodanig zijn dat R³ telkens methyl is en R⁴ waterstof is, of dat R³ telkens waterstof is en R⁴ methyl is; en

R¹⁵ is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en C₁-C₄-alkyl, bij voorkeur R¹⁵ waterstof is.

5

2. Siliconenformulering volgens conclusie 1, voorts omvattende 1-60 gew.% (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur in het bereik van 3-50 gew.%, met meer voorkeur in het bereik van 5-30 gew.% van een vulstof gekozen uit de groep bestaande uit minerale vulstoffen, metaaloxidevulstoffen, vliegias, bodemas, roet en combinaties daarvan, bij voorkeur gekozen uit de groep bestaande uit calciumhydroxide; natuurlijke, gemalen of geprecipiteerde calciumcarbonaten; dolomieten; pyrogene silica; roet; gecalcineerde kaoliënen; boehmiet; klei; talk, aluminiumsilicaten; magnesiumaluminiumsilicaten; zirkoniumsilicaten; fijngemalen kwarts; fijngemalen cristobaliet; diatomeeënaarde; mica; ijzeroxiden; titaanoxiden; zirkoniumoxide, met meer voorkeur gekozen uit de groep bestaande uit dolomiet en pyrogene silica.

10

15

3. Siliconenformulering volgens conclusie 1 of 2, voorts omvattende een katalysator.

20

4. Siliconenformulering volgens één der conclusies 1-3, waarbij de totale hoeveelheid silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan en verbindingen volgens formule (III) in het bereik van 0,1 tot 15 gew.% ligt (betrokken op het totale gewicht van de siliconenformulering), bij voorkeur in het bereik van 2 tot 8 gew.%, met meer voorkeur in het bereik van 4-6 gew.%, met meer voorkeur in het bereik van 4,5-5,5 gew.%.

25

5. Siliconenformulering volgens één der conclusies 1-4, waarbij de gewichtsverhouding van de totale hoeveelheid silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan tot verbindingen volgens formule (III) in het bereik van 0,5 tot 20 ligt, bij voorkeur in het bereik van 2 tot 15, met meer voorkeur in het bereik van 6 tot 12, met de meeste voorkeur in het bereik van 8 tot 10.

30

6. Siliconenformulering volgens één der conclusies 1-5, waarbij het silaan volgens formule (II) is gekozen uit de groep bestaande uit methyltrimethoxysilaan, chloormethyltrimethoxysilaan, ethyltrimethoxysilaan, propyltrimethoxysilaan, vinyltrimethoxysilaan, methyltriethoxysilaan, vinyltriethoxysilaan, fenyltriethoxysilaan, methyltripropoxysilaan, fenyltripropoxysilaan, tetramethoxysilaan, tetraethoxysilaan, tetra-n-propoxysilaan, tetra-n-butoxysilaan, 2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilaan, 2-aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilaan, N-fenylaminomethyltrimethoxysilaan, 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilaan, bis-(N-methylacetamido)methylethoxysilaan, tris-(methylethylketoximo)methylsilaan, tris-(methylethylketoximo)vinylsilaan, tris-(methylethylketoximo)fenylsilaan, tris-

35

40

- (methylpropylketoximo)methylsilaan, tris-(methylpropylketoximo)vinylsilaan, tris-(methylpropylketoximo)fenylsilaan, N,N-bis-(triethoxysilylpropyl)amine, N,N-bis-(trimethoxysilylpropyl)amine, 1,2-bis-(triethoxysilyl)ethaan en combinaties daarvan, bij voorkeur gekozen uit de groep bestaande uit tris-(methylpropylketoximo)methylsilaan, tris-(methylpropylketoximo)vinylsilaan en tris-(methylpropylketoximo)fenylsilaan, met de meeste voorkeur tris-(methylpropylketoximo)methylsilaan.
- 5
7. Siliconenformulering volgens één der conclusies 1-6, met één of beide van de volgende kenmerken:
- 10
- een velvormingstijd van meer dan 10 minuten, bij voorkeur meer dan 15 minuten, zoals bepaald met de in de gedetailleerde beschrijving beschreven werkwijze; en
 - een eindtijd van vroege scheurvorming van minder dan 30 minuten, bij voorkeur minder dan 20 minuten, met meer voorkeur minder dan 10 minuten, met de meeste voorkeur geen vroege scheurvorming, zoals bepaald met de in de gedetailleerde beschrijving beschreven werkwijze.
- 15
8. Gehard siliconenelastomeer dat verkrijgbaar is door harding van de siliconenformulering volgens één der conclusies 1-7, bij voorkeur verkrijgbaar door vocht-harding van de siliconenformulering volgens één der conclusies 1-7.
- 20
9. Toepassing van de siliconenformulering volgens één der conclusies 1-7, of het geharde siliconenelastomeer volgens conclusie 8, als afdichtingsmiddel, voegmiddel of kleefstof, bij voorkeur als afdichtingsmiddel.
- 25
10. Toepassing van een verbinding volgens formule (III) volgens conclusie 1 ter
- verbetering van vroeg scheurvormingsgedrag van een siliconenformulering omvattende een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel; en/of
 - verlenging van de velvormingstijd van een siliconenformulering omvattende een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel; en/of
 - vermindering van de gebruikte hoeveelheid vinylsilaan in een siliconenformulering omvattende een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel; en/of
 - vermindering van de kankerverwekkendheid van een siliconenformulering omvattende een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel, bij voorkeur met behoud of verbetering van vroeg scheurvormingsgedrag en/of verlenging van de velvormingstijd; en/of
 - vermindering van de onwelriekende geur die wordt veroorzaakt door het harden van een siliconenformulering omvattende een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel, bij voorkeur met behoud of verbetering van vroeg scheurvormingsgedrag en/of verlenging van de velvormingstijd.
- 30
- 35

11. Werkwijze voor de bereiding van een siliconenformulering volgens één der conclusies 1-7, omvattende de stappen van:

- 5
- (i) het verschaffen van ten minste één hydroxy-eindstandig polydiorganosiloxaan;
 - (ii) het verschaffen van een silaan- of siloxaanverknopingsmiddel gekozen uit silanen volgens formule (II) en hydrolyse- of condensatieproducten daarvan volgens conclusie 1, en een verbinding volgens formule (III) volgens conclusie 1;
 - (iii) eventueel het verschaffen van andere ingrediënten; en
 - (iv) het combineren van de ingrediënten die in stap (i), (ii) en eventueel (iii) zijn verschaft.

10

SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN
VERSLAG BETREFFENDE HET ONDERZOEK VAN HET INTERNATIONALE TYPE
OPGESTELD KRACHTENS ARTIKEL XI.23., §10 VAN HET BELGISCH WETBOEK
VAN ECONOMISCH RECHT

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE P6091384BE2
Belgische nationale aanvraag nr. 202105639	Datum van indiening 11-08-2021
	Ingeroepen voorrangsdatum 13-08-2020
Aanvrager (Naam) SOUDAL	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 11-09-2021	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN79482
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale octrooi classificatie (CIB), of tezelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB Zie onderzoeksrapport	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
IPC	Zie onderzoeksrapport
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input type="checkbox"/> MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK (opmerkingen op aanvullingsblad)	

**ONDERZOEKSRAPPORT BETREFFENDE HET
RESULTAAT VAN HET ONDERZOEK NAAR DE STAND
VAN DE TECHNIEK VAN HET INTERNATIONALE TYPE**

Nummer van het verzoek om een onderzoek naar
de stand van de techniek

BE 202105639

<p>A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP INV. C09J183/04 C08L83/04 ADD.</p>		
<p>Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.</p>		
<p>B. ONDERZOCHE TE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK</p>		
<p>Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen) C08L C09J C08G</p>		
<p>Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen</p>		
<p>Tijdens het onderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden) EPO-Internal, WPI Data</p>		
<p>C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN</p>		
<p>Categorie °</p>	<p>Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages</p>	<p>Van belang voor conclusie nr.</p>
<p>A</p>	<p>US 5 359 108 A (MATHEW CHEMPOLIL T [US] ET AL) 25 oktober 1994 (1994-10-25) * samenvatting; voorbeeld 9 * -----</p>	<p>1-11</p>
<p><input type="checkbox"/> Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C. <input checked="" type="checkbox"/> Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage</p>		
<p>° Speciale categorieën van aangehaalde documenten</p>		
<p>"A" niet tot de categorie X of Y behorende literatuur die de stand van de techniek beschrijft</p>	<p>"T" na de indieningsdatum of de voorrangsdatum gepubliceerde literatuur die niet bezwarend is voor de octrooiaanvraag, maar wordt vermeld ter verheldering van de theorie of het principe dat ten grondslag ligt aan de uitvinding</p>	
<p>"D" in de octrooiaanvraag vermeld</p>	<p>"X" de conclusie wordt als niet nieuw of niet inventief beschouwd ten opzichte van deze literatuur</p>	
<p>"E" eerdere octrooi(aanvraag), gepubliceerd op of na de indieningsdatum, waarin dezelfde uitvinding wordt beschreven</p>	<p>"Y" de conclusie wordt als niet inventief beschouwd ten opzichte van de combinatie van deze literatuur met andere geciteerde literatuur van dezelfde categorie, waarbij de combinatie voor de vakman voor de hand liggend wordt geacht</p>	
<p>"L" om andere redenen vermelde literatuur</p>	<p>"&" lid van dezelfde octrooifamilie of overeenkomstige octrooipublicatie</p>	
<p>"O" niet-schriftelijke stand van de techniek</p>		
<p>"P" tussen de voorrangsdatum en de indieningsdatum gepubliceerde literatuur</p>		
<p>Datum waarop het onderzoek naar de stand van de techniek van internationaal type werd voltooid</p>	<p>Verzenddatum van het rapport van het onderzoek naar de stand van de techniek van internationaal type</p>	
<p>1 oktober 2021</p>		
<p>Naam en adres van de instantie</p>	<p>De bevoegde ambtenaar</p>	
<p>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p>	<p>Dalet, Pierre</p>	

**ONDERZOEKSRAPPORT BETREFFENDE HET
 RESULTAAT VAN HET ONDERZOEK NAAR DE STAND
 VAN DE TECHNIEK VAN HET INTERNATIONALE TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een onderzoek naar
 de stand van de techniek

BE 202105639

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 5359108	A	25-10-1994	AT 149500 T 15-03-1997
			DE 69308579 T2 26-06-1997
			DK 0660838 T3 28-04-1997
			EP 0660838 A1 05-07-1995
			ES 2098058 T3 16-04-1997
			GR 3023562 T3 29-08-1997
			JP 2554850 B2 20-11-1996
			JP H07507071 A 03-08-1995
			US 5359108 A 25-10-1994
			US 5405984 A 11-04-1995
			WO 9406806 A1 31-03-1994



SCHRIFTELIJKE OPINIE

Dossier Nummer SN79482	Indieningsdatum (dag/maand/jaar) 11.08.2021	Voorrangsdatum (dag/maand/jaar) 13.08.2020	Aanvraagnummer BE202105639
Classificatie (IPC) INV. C09J183/04 C08L83/04			
Aanvrager SODAL			

Deze schriftelijke opinie bevat een toelichting en de corresponderende pagina's met betrekking tot de volgende onderdelen:

- Onderdeel I Basis van schriftelijke opinie
- Onderdeel II Voorrang
- Onderdeel III Formulering van een opinie inzake nieuwheid, inventiviteit en industriële toepasbaarheid niet mogelijk
- Onderdeel IV De aanvraag heeft betrekking op meer dan één uitvinding
- Onderdeel V Gemotiveerde verklaring ten aanzien van nieuwheid, inventiviteit en industriële toepasbaarheid; citaten en explicaties ter ondersteuning van deze verklaring
- Onderdeel VI Bepaalde geciteerde documenten
- Onderdeel VII Gebreken in de aanvraag
- Onderdeel VIII Opmerkingen betreffende de aanvraag

Form BE237A (Dekblad) (Januari 2007)	De Examinator Dalet, Pierre
--------------------------------------	--------------------------------

Onderdeel I Basis van de opinie

1. Deze opinie is opgesteld op basis van de conclusies ingediend voor aanvang van het onderzoek.
2. Met betrekking tot **nucleotide en/of aminozuur sequenties** die, in voorkomend geval, genoemd worden in de aanvraag, is deze opinie opgesteld op basis van de volgende elementen:
 - a. Aard van het element:
 - een lijst van de sequentie(s)
 - tabel(len) met betrekking tot de lijst van de sequentie(s)
 - b. Type drager:
 - op papier
 - in elektronische vorm
 - c. Moment van indiening of levering:
 - opgenomen in de aanvraag zoals ingediend
 - samen met de aanvraag elektronisch ingediend
 - later geleverd
3. Bovendien, wanneer er mer dan één versie of kopie van een sequentielijst of van één of meerdere tabellen die er betrekking op hebben, werd ingediend, zijn de benodigde verklaringen ingediend, dat de informatie, die later of bij wijze van aanvullende kopieën werd geleverd naar gelang het geval, identiek is aan diegene die oorspronkelijk werd geleverd en niet verder gaat dan de openbaarmaking in de internationale aanvraag zoals oorspronkelijk ingediend.
4. Aanvullende opmerkingen:

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

Reference is made to the following document:

D1 US 5 359 108 A (MATHEW CHEMPOLIL T [US] ET AL) 25 October 1994
(1994-10-25)

Novelty and Inventive step

The document D1 discloses (cf. example 9) a silicone formulation comprising 50 parts of a silanol-terminated polydimethylsiloxane, 3 parts of methyl tris-(methyl amyl ketoximino) silane i.e. methyl tris-(2-heptanone oxime) silane and 1 part of tetrakis-(methyl isobutyl ketoximino) silane.

Once all components mixed, this composition is cured, leading to a silicone elastomer, and used as sealant or adhesive (cf. end of column 6). The first silane is used to e.g. reduce carcinogenicity (cf. column 2).

But there is no disclosure of a composition comprising both the silane (II) and the free oxime (III) as claimed.

Hence the subject-matter of claims 1-11 is novel.

D1 is therefore the closest prior-art (CPA) concerning claim 1.

There is no effect demonstrated over the whole range of claim 1, hence the objective technical problem to solve is to provide an alternative silicone composition.

The solution proposed in claim 1 is to add a mixture of both (II) and (III).

Although compounds (II) and (III) are known separately, the prior art does not prompt to use them in combination. Also compounds (III) are not used in compositions comprising a hydroxyl-terminated polysiloxane if not used in a silylated form.

Hence the solution proposed is not obvious, and the subject-matter of claim 1 is inventive.

The same reasoning applies *mutatis mutandis* to all related claims 2-11.

Industrial Applicability

The subject-matter of claims 1-11 is considered to meet the requirements of Industrial Applicability.

Re Item VII

Certain defects in the international application

The document D1 has not been identified in the description and the relevant background art disclosed therein has not been briefly summarised in an objective way.

Betreffende Item V

Beargumenteerde verklaring met betrekking tot nieuwheid, inventiviteit of industriële toepasbaarheid; citaties en toelichting ter ondersteuning van deze verklaring

Er wordt verwezen naar het volgende document:

D1 US 5 359 108 A (MATHEW CHEMPOLIL T [US] ET AL) 25 oktober 1994
(25-10-1994)

Nieuwheid en inventiviteit

In document D1 wordt geopenbaard (vgl. voorbeeld 9): een siliconenformulering omvattende 50 delen van een silanol-beëindigde polydimethylsiloxaan, 3 delen methyl tris-(methyl amyl ketoximino) silaan i.e. methyl tris-(2-heptanon oxime)silaan en 1 deel tetrakis- (methyl isobutyl ketoximino)silaan.

Wanneer alle componenten gemengd zijn, wordt deze samenstelling uitgehard, wat leidt tot een siliconenelastomeer, en gebruikt als een afdichtmiddel of lijm (vgl. einde van kolom 6). De eerste silaan wordt gebruikt voor, bijvoorbeeld, het reduceren van carcinogeniciteit (vgl. kolom 2).

Er wordt echter geen samenstelling geopenbaard die zowel de silaan (II) als de vrije oxime (III) omvat, zoals volgens de conclusies.

Derhalve is de materie volgens de conclusies 1-11 nieuw.

D1 wordt derhalve geacht de meest nabijgelegen stand van de techniek met betrekking tot conclusie 1 te zijn.

Er is geen gevolg aangetoond over het gehele bereik volgens conclusie 1, derhalve is het op te lossen objectieve technische probleem het voorzien in een alternatieve siliconensamenstelling.

De oplossing die wordt voorgesteld in conclusie 1 is het toevoegen van een mengsel van zowel (II) als (III).

Hoewel de mengsels (II) en (III) afzonderlijk bekend zijn, verschaft de stand van de techniek geen aanwijzing om deze in combinatie te gebruiken. De mengsels (III) worden eveneens niet gebruikt in samenstellingen omvattende een hydroxyl-geëindigde polysiloxaan indien niet gebruikt in een gesilyleerde vorm.

Derhalve is de voorgestelde oplossing niet voor de hand liggend en is de materie volgens conclusie 1 inventief.

Dezelfde redenering geldt, mutatis mutandis, voor alle gerelateerde conclusie 2-11.

Industriële toepasbaarheid

De materie volgens de conclusies 1-11 wordt geacht te voldoen aan de eisen van industriële toepasbaarheid.

Betreffende Item VII

Bepaalde gebreken in de internationale aanvraag

Document D1 is niet bij naam genoemd in de beschrijving en de daarin geopenbaarde relevante stand van de techniek is daarin niet op een objectieve manier beknopt samengevat.