

WO 2015/158864 A1

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro



(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

22. Oktober 2015 (22.10.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2015/158864 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07F 7/00 (2006.01) C08G 77/26 (2006.01)

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/058333

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. April 2015 (16.04.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

14164920.2 16. April 2014 (16.04.2014) EP

(71) Anmelder: SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH];
Zugerstrasse 50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder: BURCKHARDT, Urs; Ackersteinstrasse 207,
CH-8049 Zürich (CH). CANNAS, Rita; Langhagweg 2,
CH-8600 Dübendorf (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Titel: AMIDINE GROUP- OR GUANIDINE GROUP-CONTAINING SILANE

(54) Bezeichnung : AMIDIN - ODER GUANIDINGRUPPEN-HALTIGES SILAN

(57) Abstract: The invention relates to a silane of the formula (I) containing at least one aliphatic amidine group- or guanidine group-containing alkoxy group, to a method for producing same, to conversion products thereof, and to the use thereof as a catalyst in curable compositions, in particular based on silane group-containing polymers. The silane of the formula (I) is largely odorless and non-volatile at room temperature. The silane accelerates the hydrolysis and condensation reaction of silane groups very effectively without impairing the storage stability of silane group-containing polymers. Additionally, the silane is very tolerable in silane group-containing compositions, whereby such compositions are not prone to separate, migrate, or evaporate the catalyst.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Silan der Formel (I) enthaltend mindestens einen aliphatischen Amidin- oder Guanidin gruppen-haltigen Alkoxy-Rest, ein Verfahren zu dessen Herstellung, Umsetzungsprodukte davon und seine Verwendung als Katalysator in härtbaren Zusammensetzungen, insbesondere auf Basis von Silangruppen-haltigen Polymeren. Das Silan der Formel (I) ist bei Raumtemperatur weitgehend geruchlos und nicht flüchtig. Es beschleunigt die Hydrolyse und Kondensationsreaktion von Silangruppen sehr gut, ohne die Lagerstabilität von Silangruppen-haltigen Polymeren zu beeinträchtigen. Zudem ist es in Silangruppen-haltigen Zusammensetzungen sehr gut verträglich, wodurch solche Zusammensetzungen nicht zum Separieren oder Migrieren oder Verdampfen des Katalysators neigen.

AMIDIN- ODER GUANIDINGRUPPEN-HALTIGES SILAN

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft Amidin- oder Guanidingruppen-haltige Silane und deren

- 5 Verwendung als Katalysatoren für die Vernetzung von härtbaren Zusammensetzungen.

Stand der Technik

Härtbare Zusammensetzungen spielen eine bedeutende Rolle in vielen techni-

- 10 schen Anwendungen, beispielsweise als Klebstoffe, Dichtstoffe oder Beschich-
tungen. Ihre Aushärtung wird durch Vernetzungsreaktionen bewirkt, welche
über freie oder latente Reaktivgruppen wie beispielsweise Isocyanatgruppen,
Epoxidgruppen, Hydroxylgruppen, Aminogruppen oder Silangruppen ablaufen,
wobei diese nach einem Mischvorgang, durch Erwärmen oder durch Kontakt
15 mit Feuchtigkeit mit sich selbst oder untereinander reagieren und so die in der
Zusammensetzung enthaltenen Aufbaukomponenten kovalent zu einem poly-
meren Netzwerk verbinden. Zur Beschleunigung solcher Vernetzungsreaktio-
nen werden häufig Katalysatoren eingesetzt. Sehr oft handelt es sich dabei um
toxikologisch bedenkliche Stoffe, welche eine potentielle Gefährdung von Ver-
20 arbeiter und Umwelt darstellen, insbesondere nach der Aushärtung der Zusam-
mensetzung, wenn der Katalysator oder dessen Abbauprodukte durch Ausga-
sen, Migration oder Auswaschen freigesetzt werden.

Bei Raumtemperatur härtbare Zusammensetzungen auf Basis von Silangrup-
pen-haltigen Polymeren sind ausgeprägt mit dieser Problemstellung konfron-

- 25 tiert. Silangruppen-haltige Polymere sind dabei insbesondere Polyorganosilo-
xane, welche gemeinhin als „Silicone“ bzw. „Silikonkautschuke“ bezeichnet
werden, und Silangruppen-haltige organische Polymere, welche auch als „si-
lanfunktionelle Polymere“, „silanmodifizierte Polymere“ (SMP) oder „silantermi-
nierte Polymere“ (STP) bezeichnet werden. Ihre Vernetzung verläuft über die
30 Kondensation von Silanolgruppen unter Ausbildung von Siloxanbindungen und
wird klassischerweise mittels Organozinn-Verbindungen, wie insbesondere Di-
alkylzinn(IV)carboxylaten, katalysiert. Diese zeichnen sich durch eine sehr
hohe Aktivität in Bezug auf die Silanol-Kondensation aus und sind sehr hydro-

lysebeständig; allerdings sind sie gesundheitsschädlich und stark wassergefährdend. Oft werden sie mit weiteren Katalysatoren kombiniert, hauptsächlich mit basischen Verbindungen wie insbesondere Aminen, welche vor allem die vorgeschaltete Hydrolyse der Silangruppen beschleunigen.

- 5 Aufgrund einer stärkeren Gewichtung von EHS-Aspekten durch Berufsverbände und Verbraucher sowie schärferer staatlicher Regulierung werden seit einiger Zeit vermehrt Anstrengungen unternommen, die Organozinn-Verbindungen durch andere, weniger toxische Katalysatoren zu ersetzen. So wurden etwa Organotitanate, -zirkonate und -aluminate als alternative Metall-Katalysatoren
10 beschrieben. Diese haben aber zumeist eine geringere katalytische Aktivität in Bezug auf die Silanol-Kondensation und bewirken eine deutlich langsamere Vernetzung. Wegen ihrer mangelnden Hydrolysestabilität können sie beim Lagern der Zusammensetzung durch Restfeuchte der Inhaltsstoffe einen Großteil ihrer Aktivität verlieren, wodurch sich die Aushärtung stark verlangsamt
15 oder ganz zum Erliegen kommt.

Eine weitere bekannte Alternative zu Organozinn-Verbindungen stellen stark basische Stickstoff-Verbindungen aus der Klasse der Amidine und Guanidine dar, welche in Kombination mit den erwähnten Metall-Katalysatoren oder auch allein eingesetzt werden können. Viele der gebräuchlichen Amidin- und Guanidin-Katalysatoren, wie insbesondere 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG), sind allerdings leichtflüchtige und geruchsintensive sowie ebenfalls gesundheitsschädliche und umweltgefährdende Stoffe. Außerdem neigen sie dazu, aufgrund geringer Verträglichkeit in der Zusammensetzung zu migrieren und dadurch Separation, Ausschwitzen oder
20 Substratverschmutzung zu verursachen. Die beschriebene Verwendung von aromatischen, bei Raumtemperatur festen Amidinen und Guanidinen schafft hier Abhilfe, erfordert aber den Einsatz von geeigneten Lösemitteln und bringt Einbussen bei der katalytischen Aktivität und damit der Vernetzungsgeschwindigkeit.
25

30

Darstellung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen Katalysator für die Vernetzung von härtbaren Zusammensetzungen, insbesondere Silangruppen-hal-

tigen Zusammensetzungen, bereitzustellen, welcher eine hohe katalytische Aktivität für die Vernetzungsreaktion besitzt und damit eine rasche Aushärtung der applizierten Zusammensetzung ermöglicht, sowie eine hohe Selektivität für diese Vernetzungsreaktion aufweist und somit die Lagerstabilität der Zusammensetzung nicht über Gebühr beeinträchtigt. Weiterhin soll der Katalysator einen geringen Dampfdruck und eine hohe Verträglichkeit mit der Zusammensetzung aufweisen, so dass er weder zu Separierung oder Migration noch zum Verdampfen neigt, und soll möglichst geruchlos und wenig toxisch sein.

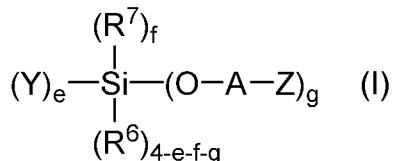
Diese Aufgabe wird durch ein Amidin- oder Guanidingruppen-haltiges Silan nach Anspruch 1 gelöst. Das Silan nach Anspruch 1 enthält mindestens einen Alkoxy-Rest mit einer aliphatischen Amidin- oder Guanidingruppe und zeigt eine hohe katalytische Aktivität, während aromatische Amidin- oder Guanidingruppen-haltige Verbindungen kaum oder gar nicht katalytisch aktiv sind. Im Gegensatz zu vielen aus dem Stand der Technik bekannten aliphatischen Amidin- oder Guanidin-Katalysatoren ist es bei Raumtemperatur weitgehend geruchlos und nicht flüchtig. Es zeigt eine hohe katalytische Aktivität bei guter Selektivität. Dies ist besonders überraschend, würde man doch aufgrund seines relativ hohen Molekulargewichtes eine verminderte Aktivität im Vergleich mit kleineren und somit mobileren Amidinen oder Guanidinen erwarten. Gegenüber dem Einsatz von Hydroxylgruppen aufweisenden Amidinen oder Guanidinen weist es verschiedene Vorteile auf. Die Silane nach Anspruch 1 sind typischerweise flüssig und niedrigviskos, was für deren Verwendung und Dosierung vorteilhaft ist, sie sind insbesondere in über Silangruppen vernetzenden Zusammensetzungen katalytisch aktiver, und sie können während der Lagerung einer solchen Zusammensetzung keine durch freie Hydroxylgruppen verursachten Stabilitätsprobleme auslösen. Zudem kann die bei der Herstellung des Silans nach Anspruch 1 freigesetzte flüchtige organische Verbindung (Alkohol oder Ketoxim) gezielt entfernt werden, was bei der Verwendung in härtbaren Zusammensetzungen vorteilhaft ist, da somit deren Emission von flüchtigen organischen Verbindungen reduziert ist.

Mit diesen Eigenschaften ist das Silan nach Anspruch 1 und/oder ein Amidin- oder Guanidingruppen-haltiges Umsetzungsprodukt davon hervorragend ge-

- eignet für die Verwendung in Silangruppen-haltigen Zusammensetzungen, wo es als alleiniger Katalysator oder in Kombination mit weiteren Katalysatoren eine schnelle Aushärtung zu einem mechanisch hochwertigen und beständigen Material ermöglicht, ohne die Lagerfähigkeit der unausgehärteten Zusammensetzung zu beeinträchtigen. Er ist sowohl vor als auch nach der Aushärtung ausgezeichnet verträglich mit der Zusammensetzung und neigt weder zu Separierung noch zu Migration, im Gegensatz zu vielen ähnlichen Zusammensetzungen mit Amidin- und Guanidin-Katalysatoren nach dem Stand der Technik, wo Katalysator-bedingte Migrationseffekte eine starke Rolle spielen. Es ermöglicht emissions- und geruchsarme Produkte, welche weder schmierige oder klebrige Oberflächen aufweisen noch Substratverschmutzung verursachen. Schliesslich ist das Silan nach Anspruch 1 in einem überraschend einfachen und schnellen Verfahren ohne Hilfsstoffe aus handelsüblichen, preisgünstigen Ausgangsmaterialien herstellbar.
- Weitere Aspekte der Erfindung sind Gegenstand weiterer unabhängiger Ansprüche. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Wege zur Ausführung der Erfindung

- Gegenstand der Erfindung ist ein Silan der Formel (I),



wobei

Z für eine über ein Stickstoffatom gebundene Amidin- oder Guanidin-Gruppe steht,

- A für einen zweiwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest mit 2 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder sekundären oder tertiären Amin-Stickstoff enthält, steht,

e für 0 oder 1 steht, f für 0 oder 1 oder 2 steht und g für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht, wobei die Summe (e+f+g) für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht,

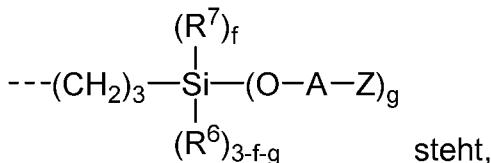
R^6 entweder für einen Alkoxy-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff enthält, oder für einen Ketoximato-Rest mit 1 bis 13 C-Atomen steht,

R^7 für einen einwertigen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen steht,

5 und

Y für einen einwertigen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls eine endständige Mercaptogruppe, Epoxidgruppe, (Meth)-acrylgruppe, Amidingruppe, Guanidingruppe, Urethangruppe oder Harnstoffgruppe oder eine endständige Aminogruppe der Formel $-NHR^8$ aufweist und

10 welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder sekundären Amin-Stickstoff enthält, steht, wobei R^8 für einen Wasserstoff-Rest oder einen Alkyl- oder Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen oder für einen Rest



wobei das Silan der Formel (I) kein Stickstoffatom enthält, welches direkt an

15 einen aromatischen Ring gebunden oder Teil eines heteroaromatischen Ring-systems, wie zum Beispiel Imidazol oder Pyrimidin, ist.

Im vorliegenden Dokument bezeichnet der Begriff „Silangruppe“ eine an einen organischen Rest oder an einen Polyorganosiloxan-Rest gebundene Silylgruppe mit einer bis drei, insbesondere zwei oder drei, hydrolysierbaren Substituenten am Silicium-Atom. Besonders gebräuchliche hydrolysierbare Substituenten sind Alkoxy-Reste. Diese Silangruppen werden auch als „Alkoxysilangruppen“ bezeichnet. Silangruppen können auch in partiell oder vollständig hydrolysierter Form vorhanden sein.

25 Als „Hydroxilsilan“, „Isocyanatosilan“, „Aminosilan“ bzw. „Mercaptosilan“ werden Organoalkoxysilane bezeichnet, die am organischen Rest zusätzlich zur Silangruppe eine oder mehrere Hydroxyl-, Isocyanato-, Amino- bzw. Mercapto-gruppen aufweisen.

Als „primäre Aminogruppe“ bzw. „primärer Amin-Stickstoff“ wird eine NH_2-

30 Gruppe bzw. deren Stickstoffatom bezeichnet, die bzw. das an einen organi-

- schen Rest gebunden ist, und als „sekundäre Aminogruppe“ bzw. „sekundärer Amin-Stickstoff“ wird eine NH-Gruppe bzw. deren Stickstoffatom bezeichnet, die bzw. das an zwei organische Reste, welche auch gemeinsam Teil eines Rings sein können, gebunden ist, und als „tertiäre Aminogruppe“ bzw. „tertiärer Amin-Stickstoff“ wird eine N-Gruppe bzw. deren Stickstoffatom bezeichnet, die bzw. das an drei organische Reste, welche auch zu zweit oder zu dritt Teil eines oder mehrerer Ringe sein können, gebunden ist.
- Mit „Poly“ beginnende Substanznamen wie Polyol oder Polyisocyanat bezeichnen Substanzen, die formal zwei oder mehr der in ihrem Namen vorkommenden funktionellen Gruppen pro Molekül enthalten.
- Der Begriff „organisches Polymer“ umfasst ein Kollektiv von chemisch einheitlichen, sich aber in Bezug auf Polymerisationsgrad, Molmasse und Kettenlänge unterscheidenden Makromolekülen, das durch eine Polyreaktion (Polymerisation, Polyaddition, Polykondensation) hergestellt wurde und im Polymer-Rückgrat mehrheitlich Kohlenstoffatome aufweist, sowie Umsetzungsprodukte eines solchen Kollektivs von Makromolekülen. Polymere mit einem Polyorganosiloxan-Rückgrat (gemeinhin als „Silicone“ bezeichnet) stellen keine organischen Polymere im Sinne des vorliegenden Dokuments dar.
- Der Begriff „Silangruppen-haltiger Polyether“ umfasst auch Silangruppen-haltige organische Polymere, welche zusätzlich zu Polyether-Einheiten auch Urethangruppen, Harnstoffgruppen oder Thiourethangruppen enthalten können. Solche Silangruppen-haltige Polyether können auch als „Silangruppen-haltige Polyurethane“ bezeichnet werden.
- Unter „Molekulargewicht“ versteht man im vorliegenden Dokument die molare Masse (in Gramm pro Mol) eines Moleküls oder eines Teils eines Moleküls, auch als „Rest“ bezeichnet. Als „mittleres Molekulargewicht“ wird das Zahlenmittel M_n einer oligomeren oder polymeren Mischung von Molekülen oder Resten bezeichnet, welches üblicherweise mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polystyrol als Standard bestimmt wird.
- Als „lagerstabil“ oder „lagerfähig“ wird eine Substanz oder eine Zusammensetzung bezeichnet, wenn sie bei Raumtemperatur in einem geeigneten Gebinde während längerer Zeit, typischerweise mindestens 3 Monaten bis zu 6 Monaten und mehr, aufbewahrt werden kann, ohne dass sie sich in ihren An-

wendungs- oder Gebrauchseigenschaften, insbesondere der Viskosität und der Vernetzungsgeschwindigkeit, durch die Lagerung in einem für ihren Gebrauch relevanten Ausmass verändert.

Eine gestrichelte Linie in den Formeln in diesem Dokument stellt jeweils die

- 5 Bindung zwischen einem Substituenten und dem zugehörigen Molekülrest dar.

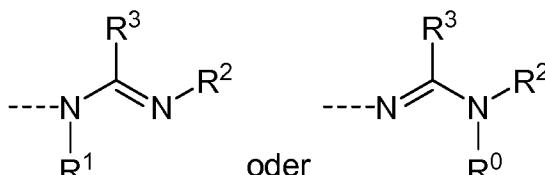
Als „Raumtemperatur“ wird eine Temperatur von ca. 23 °C bezeichnet.

Das Silan der Formel (I) kann auch in tautomerer Form vorliegen. Alle mögli-
10 chen Tautomerformen des Silans der Formel (I) werden im Rahmen der vorlie-
genden Erfindung als gleichwertig angesehen.

Weiterhin kann das Silan der Formel (I) in protonierter Form vorliegen.

Ebenfalls kann das Silan der Formel (I) in komplexierter Form vorliegen, ins-
besondere mit Kationen von Zink, Eisen oder Molybdän.

15



Bevorzugt steht Z für $\text{---N}=\text{N---}$ oder $\text{---N}=\text{N---}$, wobei

R^0 für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl- oder Cycloalkyl- oder Aral-
kyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen steht,

20 R^1 für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl- oder Cycloalkyl- oder Aral-
kyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen steht oder zusammen mit R^2 für R^9 steht,

R^2 für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkyl-
Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder
tertiären Amin-Stickstoff enthält, oder zusammen mit R^1 für R^9 steht,

25 R^3 für $-\text{NR}^4\text{R}^5$ oder für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl- oder Cy-
cloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen steht,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils für einen Wasserstoff-Rest oder für
einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, welcher ge-
gebenenfalls Ether-Sauerstoff oder tertiären Amin-Stickstoff enthält, stehen,
und

R^9 für 1,2-Ethylen oder 1,2-Propylen oder 1,3-Propylen oder 1,3-Butylen oder 1,3-Pentylen steht,
wobei

- R^2 und R^0 auch zusammen für einen Alkylen-Rest mit 3 bis 6 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder tertiären Amin-Stickstoff enthält, stehen können,
- R^2 und R^3 auch zusammen für einen Alkylen-Rest mit 3 bis 6 C-Atomen stehen können,
- R^4 und R^5 auch zusammen für einen Alkylen-Rest mit 4 bis 7 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder tertiären Amin-Stickstoff enthält, enthält, stehen können, und
- R^2 und R^5 auch zusammen für einen Alkylen-Rest mit 2 bis 12 C-Atomen stehen können.
- 15 Bevorzugt steht A für einen Alkylen-Rest mit 2 bis 10, insbesondere 2 bis 6, C-Atomen, welcher gegebenenfalls ein oder zwei Ether-Sauerstoffe enthält.

Insbesondere ist A ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,1-Dimethyl-1,2-ethylen, 1,5-Pentylén, 1,6-Hexylen, (1,5,5-Trimethylcyclohexan-1-yl)methan-1,3, 3-Oxa-1,5-pentylen und 3,6-Dioxa-1,8-octylen.

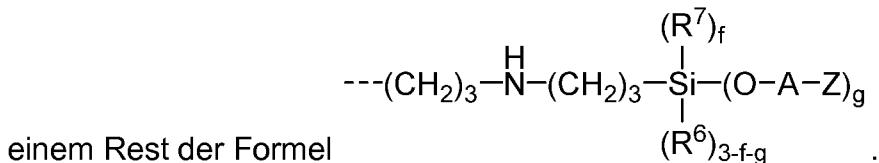
Bevorzugt steht e für 0 oder 1.

Bevorzugt steht f für 0 oder 1, insbesondere für 0.

- 25 Bevorzugt steht R^6 für einen Akoxy-Rest mit 1 bis 4 C-Atomen, welcher gegebenenfalls ein oder zwei Ether-Sauerstoffe enthält, insbesondere für Methoxy oder Ethoxy.
- Weiterhin bevorzugt steht R^6 für einen Ketoximato-Rest mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere für Methylmethylethyketoximato oder Methylisobutylketoximato.
- 30 Bevorzugt steht R^7 für einen einwertigen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere für einen Methyl-Rest oder für einen Phenyl-Rest.

- Bevorzugt steht Y für einen einwertigen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen, welcher gegebenenfalls eine endständige Mercaptogruppe, Epoxidgruppe, (Meth)acrylgruppe, Amidingruppe, Guanidingruppe, Urethangruppe oder Harnstoffgruppe oder eine endständige Aminogruppe der Formel –NHR⁸
- 5 aufweist, und welcher gegebenenfalls einen Ether-Sauerstoff oder einen sekundären Amin-Stickstoff enthält.

Insbesondere ist Y ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Octyl, Isooctyl, Phenyl, Vinyl, 3-Aminopropyl, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, 3-Mercaptopropyl, 3-Glycidoxypipropyl, 3-Acryloxypropyl, 3-Methacryloxypropyl und



R⁰ steht bevorzugt für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl-Rest mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere für einen Wasserstoff-Rest.

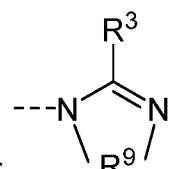
- 15 R¹ steht bevorzugt für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl- oder Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 4 C-Atomen oder zusammen mit R² für R⁹. R² steht bevorzugt für einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, C-Atomen, welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder tertiären Amin-Stickstoff enthält, oder zusammen mit R¹ für R⁹.
- 20 R³ steht bevorzugt für –NR⁴R⁵ oder für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, C-Atomen.
- R⁴ und R⁵ stehen bevorzugt unabhängig voneinander jeweils für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen, welcher gegebenenfalls einen Ether-Sauerstoff oder einen tertiären Amin-Stickstoff enthält.
- Weiterhin bevorzugt stehen R⁴ und R⁵ zusammen für einen Alkylen-Rest mit 4 bis 7 C-Atomen, welcher gegebenenfalls einen Ether-Sauerstoff oder einen tertiären Amin-Stickstoff enthält.
- 30 Besonders bevorzugt steht R⁴ für einen Wasserstoff-Rest.

In einer bevorzugten Ausführungsform steht Z für eine Amidin-Gruppe. Ein solches Silan wird im Folgenden auch als "Amidinosilan der Formel (I)" bezeichnet.

- 5 R³ steht dabei für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, C-Atomen, oder zusammen mit R² für einen Alkylen-Rest mit 3 bis 6, insbesondere 3 bis 5, C-Atomen.

Besonders bevorzugt steht R³ für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Me-
10 thyl-Rest, insbesondere für einen Methyl-Rest.

Ein Amidinosilan der Formel (I) weist den Vorteil auf, dass es eine nicht ganz so hohe katalytische Aktivität aufweist und deshalb in etwas höherer Menge eingesetzt werden kann, wodurch es weniger anfällig ist für Störungen durch andere Bestandteile der Zusammensetzung, insbesondere den darin enthalte-
15 nenen Verunreinigungen.



In einem bevorzugten Amidinosilan der Formel (I) steht Z für

wobei R³ und R⁹ die genannten Bedeutungen aufweisen.

Besonders bevorzugt steht R³ für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Me-
20 thyl-Rest.

Bevorzugt steht R⁹ für 1,3-Propylen.

Meist bevorzugt steht R³ für Methyl und R⁹ für 1,3-Propylen.

- 25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht Z für eine Guanidin-Gruppe. Ein solches Silan wird im Folgenden auch als "Guanidinosilan der Formel (I)" bezeichnet.

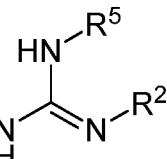
Dabei steht R³ für –NR⁴R⁵.

Bevorzugt steht R⁴ für einen Wasserstoff-Rest.

Bevorzugt steht R⁵ für einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Heteroatome enthält.

Ein Guanidinosilan der Formel (I) weist den Vorteil auf, dass es eine besonders hohe katalytische Aktivität aufweist.

5



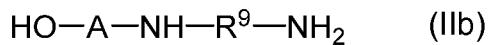
In einem bevorzugten Guanidinosilan der Formel (I) steht Z für , wobei R² und R⁵ unabhängig voneinander jeweils für einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder tertiären Amin-Stickstoff enthält, stehen.

- 10 Bevorzugt stehen R² und R⁵ dabei unabhängig voneinander jeweils für Ethyl, Isopropyl, tert.Butyl, 3-(Dimethylamino)propyl oder Cyclohexyl, insbesondere für Isopropyl oder Cyclohexyl.
- 15 Die bevorzugten Silane der Formel (I) lassen sich aus handelsüblichen, preisgünstigen Rohstoffen einfach herstellen und zeigen eine hohe katalytische Aktivität und Verträglichkeit in härtbaren Zusammensetzungen, insbesondere solchen auf Basis von Silangruppen-haltigen Polymeren.

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Silans der Formel (I), wobei

- mindestens ein Amin der Formel (IIa) oder (IIb),



- gegebenenfalls mindestens ein Amin der Formel R²—NH—R⁰, wobei

- 25 R⁰ für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl- oder Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen und
 R² für einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Heteroatome enthält, oder

R^0 und R^2 zusammen für einen Alkylen-Rest mit 3 bis 6 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Heteroatome enthält, stehen,

- mindestens ein Reagens zur Einführung von Amidin- oder Guanidin-Gruppen und
 - 5 – mindestens ein Alkoxy- oder Ketoximato-Silan miteinander umgesetzt werden.
- A, R^1 , und R^9 weisen dabei die bereits genannten Bedeutungen auf.

Das Reaktionsprodukt aus diesem Verfahren kann ohne weitere Aufarbeitung
10 als Katalysator für die Vernetzung einer härtbaren Zusammensetzung verwendet werden.

Als Amin der Formel (IIa) oder (IIb) geeignet sind aliphatische oder cycloaliphatische oder arylaliphatische Hydroxylamine, insbesondere 2-Aminoethanol, 2-
15 Methylaminoethanol (2-Amino-1-propanol), 1-Amino-2-propanol, 3-Amino-1-propanol, 4-Amino-1-butanol, 4-Amino-2-butanol, 2-Amino-2-methylpropanol, 5-Amino-1-pentanol, 6-Amino-1-hexanol, 7-Amino-1-heptanol, 8-Amino-1-octanol, 10-Amino-1-decanol, 12-Amino-1-dodecanol, 4-(2-Aminoethyl)-2-hydroxyethylbenzol, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexanol, eine primäre Aminogruppe tragende Derivate von Glykolen wie Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Dibutylenglykol oder höheren Oligomeren oder Polymeren dieser Glykole, insbesondere 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, 2-(2-(2-Aminoethoxy)ethoxy)ethanol, α -(2-Hydroxymethylethyl)- ω -(2-aminomethylethoxy)poly(oxy(methyl-1,2-ethanediyl)), eine Hydroxylgruppe und eine primäre Aminogruppe tragende Derivate
20 von polyalkoxylierten drei- oder höherwertigen Alkoholen, Produkte aus der einfachen Cyanoethylierung und anschliessenden Hydrierung von Glykolen, insbesondere 3-(2-Hydroxyethoxy)propylamin, 3-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy)-propylamin oder 3-(6-Hydroxyhexyloxy)propylamin, sowie weiterhin Hydroxylamine mit einer primären und einer sekundären Aminogruppe wie insbesondere
25 N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol oder N-(3-Aminopropyl)-2-aminoethanol.
30

Bevorzugt ist das Amin der Formel (IIa) oder (IIb) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Aminoethanol, 1-Amino-2-propanol, 3-Amino-1-propanol, 4-

Amino-1-butanol, 2-Amino-2-methylpropanol, 5-Amino-1-pentanol, 6-Amino-1-hexanol, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexanol, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, 2-(2-(2-Aminoethoxy)ethoxy)ethanol, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol und N-(3-Aminopropyl)-2-aminoethanol.

5

Als Amin der Formel R^2-NH-R^0 geeignet sind aliphatische, cycloaliphatische oder arylaliphatische Monoamine, insbesondere Amine der Formel R^2-NH_2 .

Bevorzugt sind Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, sec. Butylamin, n-Hexylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin,

- 10 2-Ethylhexylamin, n-Octylamin, n-Decylamin, Laurylamin oder 2-Methoxyethylamin.

Das Reagens zur Einführung von Amidin- oder Guanidin-Gruppen ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Orthoestern, 1,3-Ketoestern,

- 15 1,3-Ketoamiden, Nitrilen, Imidsäureestern, Imidsäurechloriden, Amiden, Lactamen, Cyanamiden, Carbodiimiden, Harnstoffen, O-Alkylisoharnstoffen, Thioharnstoffen, S-Alkylisothioharnstoffen, Aminoiminomethansulfonsäuren, Guanylpyrazolen und Guanidinen.

- 20 Zur Einführung von Amidin-Gruppen geeignet sind Orthoester, 1,3-Ketoester, 1,3-Ketoamide, Nitrile, Imidsäureester, Imidsäurechloride, Amide oder Lactame. Bevorzugt sind Orthoester, 1,3-Ketoester oder Nitrile.

Bevorzugte Orthoester sind Orthoester der Formel $R^3-C(OR^a)_3$, wobei R^3 die genannten Bedeutungen aufweist und R^a für einen Alkyl-Rest mit 1 bis 4 C-

- 25 Atomen steht. Besonders geeignet ist ein Orthoformiat, Orthoacetat, Orthopropionat, Orthobutyrat oder Orthovalerat, insbesondere Trimethylorthoformiat, Triethylorthoformiat, Trimethylorthoacetat oder Triethylorthoacetat.

Bevorzugte 1,3-Ketoester sind 1,3-Ketoester der Formel

$R^3-C(O)CH_2C(O)OR^a$, wobei R^3 und R^a die bereits genannten Bedeutungen

- 30 aufweisen, insbesondere Methylacetoacetat, Ethylacetoacetat, Isopropylacetoacetat oder tert. Butylacetoacetat, besonders bevorzugt Ethylacetoacetat.

Bevorzugte Nitrile sind Nitrile der Formel $R^3\text{--CN}$, wobei R^3 die genannten Bedeutungen aufweist, insbesondere Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Isobutyronitril, Valeronitril oder Capronitril, besonders bevorzugt Acetonitril.

- 5 Zur Einführung von Guanidin-Gruppen geeignet sind Cyanamide, Carbodiimide, Harnstoffe, O-Alkylisoharnstoffe, Thioharnstoffe, S-Alkylisothioharnstoffe, Aminoiminomethansulfonsäuren, Guanylpyrazole oder Guanidine. Bevorzugt sind Cyanamide oder Carbodiimide, insbesondere Carbodiimide.
- 10 Als Carbodiimid bevorzugt sind Carbodiimide der Formel $R^5\text{N=C=NR}^2$, wobei R^2 und R^5 die bereits genannten Bedeutungen aufweisen. Besonders bevorzugt ist N,N'-Diisopropylcarbodiimid (DIC), N,N'-Di-tert.butylcarbodiimid, N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) oder N-Ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC), insbesondere N,N'-Diisopropylcarbodiimid (DIC) oder N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC).
- 15

Bevorzugt ist das Reagens zur Einführung von Amidin- oder Guanidin-Gruppen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylorthoformiat, Triethylorthoformiat, Trimethylorthoacetat, Triethylorthoacetat, Methylacetoacetat, Ethyl-

20 acetoacetat, Isopropylacetoacetat, tert.Butylacetoacetat, Acetonitril, N,N'-Diisopropylcarbodiimid, N,N'-Di-tert.butylcarbodiimid, N-Ethyl-N'-(3-dimethylamino-propyl)carbodiimid und N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid.

Mit diesen Reagentien werden auf besonders einfache Weise Silane mit besonders hoher katalytischer Aktivität erhalten.

25

Bevorzugte Alkoxy- oder Ketoximato-Silane sind Orthosilicate, Organoalkoxy-silane, Organoketoximatosilane oder Silane mit Alkoxy- und Ketoximato-Grup-pen.

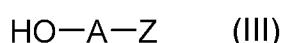
- 30 Bevorzugt ist das Alkoxy- oder Ketoximato-Silan ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tetramethylorthosilicat, Tetraethylorthosilicat, Methyltrimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyldimethoxymethylsilan, Octyltrimethoxysilan, Iso-

octyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyldimethoxymethylsilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyldimethoxymethylsilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyldimethoxymethylsilan, N,N-Bis(trimethoxysilylpropyl)amin, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan,
5 3-Mercaptopropyldimethoxymethylsilan, 3-Glycidoxypolypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyldimethoxymethylsilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Acryloxypropyldimethoxymethylsilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyldimethoxymethylsilan, Methyltris(methylethylketoximato)silan, Vinyltris(methylethylketoximato)silan, Methyltris(methylisobutylketoximato)silan, Vinyltris(methylisobutylketoximato)silan und die entsprechenden Organoalkoxysilane mit Ethoxy- anstelle der Methoxygruppen.

Die Umsetzung kann einstufig oder mehrstufig erfolgen. Bevorzugt erfolgt sie zweistufig.

15

Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahren zur Herstellung des Silans der Formel (I) besteht darin, dass
in einem ersten Schritt das Amin der Formel (IIa) oder (IIb) und gegebenenfalls das Amin der Formel R^2-NH-R^0 mit dem Reagens zur Einführung von Amidin-
20 oder Guanidin-Gruppen zu einem Hydroxy-Amidin oder -Guanidin der Formel (III) umgesetzt wird,



und

in einem zweiten Schritt das Hydroxy-Amidin oder -Guanidin der Formel (III) mit dem Alkoxy silan zum Silan der Formel (I) umgesetzt wird.

25 A und Z weisen dabei die bereits genannten Bedeutungen auf.

Die Umsetzung im ersten Schritt des beschriebenen Verfahrens wird bevorzugt bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, durchgeführt, wobei aus dem Reagens zur Einführung von Amidin- oder Guanidin-Gruppen freigesetzte Abspalte-
30 r wie Alkohole, Ester oder Amine während oder nach der Umsetzung bevor-

zugt entfernt werden, insbesondere mittels Destillation, gegebenenfalls unter Vakuum.

Wird als Reagens zur Einführung von Amidin-Gruppen ein Orthoester der Formel $R^3-C(OR^a)_3$ eingesetzt, so erfolgt die Umsetzung bevorzugt bei einer Temperatur von 40 bis 160 °C, insbesondere 60 bis 140 °C, wobei der freigesetzte Alkohol R^aOH bevorzugt destillativ entfernt wird. Gegebenenfalls wird dabei ein Katalysator eingesetzt, insbesondere eine Säure.

Wird als Reagens zur Einführung von Amidin-Gruppen ein 1,3-Ketoester der Formel $R^3-C(O)CH_2C(O)OR^a$ eingesetzt, so erfolgt die Umsetzung bevorzugt bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C, insbesondere 40 bis 80 °C, wobei der freigesetzte Ester $CH_3C(O)OR^a$ bevorzugt destillativ entfernt wird. Bevorzugt wird dabei ein Katalysator eingesetzt, insbesondere eine Säure, bevorzugt eine Sulfonsäure.

Wird als Reagens zur Einführung von Amidin-Gruppen ein Nitril der Formel R^3-CN eingesetzt, so erfolgt die Umsetzung bevorzugt bei einer Temperatur von 60 bis 180 °C, insbesondere 80 bis 160 °C, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck, wobei der freigesetzte Ammoniak bevorzugt destillativ entfernt wird. Bevorzugt wird dabei ein Katalysator eingesetzt, insbesondere eine Lewissäure, bevorzugt Bortrifluorid-Etherat, Lithiumperchlorat, Zinkchlorid, Zinktriflat oder Lanthantriflat.

Wird als Reagens zur Einführung von Guanidin-Gruppen ein Carbodiimid der Formel $R^5N=C=NR^2$ eingesetzt, so erfolgt die Umsetzung bevorzugt bei einer Temperatur von 40 bis 160 °C, insbesondere 60 bis 140 °C. Gegebenenfalls wird dabei ein Katalysator eingesetzt, insbesondere eine Säure, bevorzugt eine Carbonsäure oder eine Lewissäure, besonders bevorzugt Bortrifluorid-Etherat, Lithiumperchlorat, Zinkchlorid, Zinktriflat oder Lanthantriflat.

Bevorzugt wird das Verhältnis zwischen dem Amin der Formel (IIa) oder (IIb) und dem Reagens zur Einführung von Amidin- oder Guanidin-Gruppen so gewählt, dass das Reagens zur Einführung von Amidin- oder Guanidin-Gruppen bei der Umsetzung vollständig umgesetzt wird.

Die Umsetzung im zweiten Schritt des beschriebenen Verfahrens wird bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 160 °C durchgeführt, wobei

die durch Umesterung aus dem Alkoxy- oder Ketoximato-Silan freigesetzten Alkohole oder Ketoxime während oder nach der Umsetzung aus der Reaktionsmischung bevorzugt entfernt werden, insbesondere mittels Destillation, gegebenenfalls unter Vakuum. Gegebenenfalls wird dabei ein Katalysator ein-

- 5 gesetzt, der die Umesterungsreaktion des Alkoxy- oder Ketoximato-Silans beschleunigt.

Bevorzugt wird das Verhältnis zwischen dem Hydroxy-Amidin oder -Guanidin der Formel (III) und dem Alkoxy- oder Ketoximato-Silan so gewählt, dass höchstens eine Hydroxylgruppe des Hydroxy-Amidins oder -Guanidins auf eine

- 10 Alkoxy- oder Ketoximato-Gruppe vorhanden ist. Besonders bevorzugt liegt das Molverhältnis zwischen dem Hydroxy-Amidin oder -Guanidin der Formel (III) und dem Alkoxy- oder Ketoximato-Silan ungefähr bei 1:1.

Als Hydroxy-Amidin der Formel (III) bevorzugt sind Umsetzungsprodukte aus

- 15 einem Amin der Formel (IIa) oder (IIb) und gegebenenfalls einem Amin der Formel $R^2\text{-NH-}R^0$ mit einem Orthoester der Formel $R^3\text{-C(OR}^a\text{)}_3$ oder mit einem 1,3-Ketoester der Formel $R^3\text{-C(O)CH}_2\text{C(O)OR}^a$ oder mit einem Nitril der Formel $R^3\text{-CN}$.

Als Hydroxy-Guanidin der Formel (III) bevorzugt sind Umsetzungsprodukte aus

- 20 einem Amin der Formel (IIa) oder (IIb) mit einem Carbodiimid der Formel $R^5\text{N=C=NR}^2$.

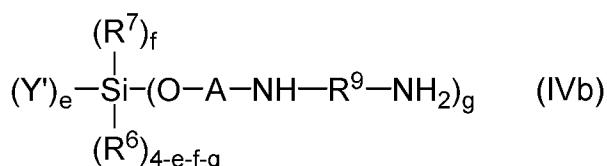
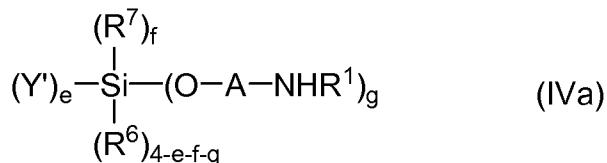
Besonders bevorzugt ist das Hydroxy-Amidin oder -Guanidin der Formel (III)

ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1-(2-Hydroxypropyl)-2,3-diisopro-

- 25 pylguanidin, 1-(2-Hydroxypropyl)-2,3-dicyclohexylguanidin, 1-(3-Hydroxypro-
pyl)-2,3-diisopropylguanidin, 1-(3-Hydroxypropyl)-2,3-dicyclohexylguanidin, 1-(4-Hydroxybutyl)-2,3-diisopropylguanidin, 1-(4-Hydroxybutyl)-2,3-dicyclohexyl-
guanidin, 1-(2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl)-2,3-diisopropylguanidin, 1-(2-Hydro-
xy-1,1-dimethylethyl)-2,3-dicyclohexylguanidin, 1-(5-Hydroxypentyl)-2,3-diiso-
30 propylguanidin, 1-(5-Hydroxypentyl)-2,3-dicyclohexylguanidin, 1-(6-Hydroxy-
hexyl)-2,3-diisopropylguanidin, 1-(6-Hydroxyhexyl)-2,3-dicyclohexylguanidin, 1-(3-Hydroxy-1,5,5-trimethylcyclohexylmethyl)-2,3-diisopropylguanidin, 1-(3-Hy-
droxy-1,5,5-trimethylcyclohexylmethyl)-2,3-dicyclohexylguanidin, 1-(2-(2-Hy-

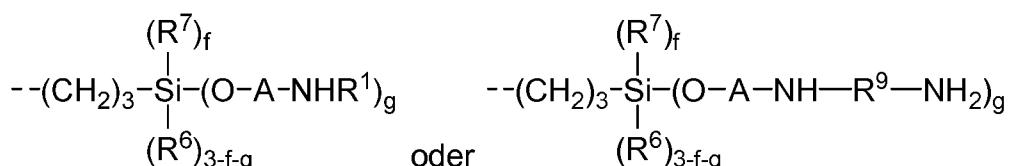
droxyethoxy)ethyl)-2,3-diisopropylguanidin, 1-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl)-2,3-dicyclohexylguanidin, 1-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxyethyl)-2,3-diisopropylguanidin, 1-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxyethyl)-2,3-dicyclohexylguanidin, 1-(2-Hydroxyethyl)-2-methyl-imidazolin und 1-(2-Hydroxyethyl)-2-methyl-1,4,5,6-
5 tetrahydropyrimidin.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des Verfahren zur Herstellung des Silans der Formel (I) besteht darin, dass
in einem ersten Schritt das Amin der Formel (IIa) oder (IIb) mit dem Alkoxy-
10 oder Ketoximato-Silan zu einem Silan der Formel (IVa) oder (IVb) umgesetzt wird,



wobei

Y' für einen einwertigen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls eine endständige Mercaptogruppe, Epoxidgruppe, (Meth)acrylgruppe, Amidingruppe, Guanidingruppe, Urethangruppe oder Harnstoffgruppe oder eine endständige Aminogruppe der Formel $-\text{NHR}^{8'}$ aufweist und welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder sekundären Amin-Stickstoff enthält, steht,
wobei $\text{R}^{8'}$ für einen Wasserstoff-Rest oder einen Alkyl- oder Cycloalkyl- oder
20 Aralkyl-Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für einen Rest der Formel



steht,

und e, f, g, A, R^1 , R^6 , R^7 und R^9 die genannten Bedeutungen aufweisen,
und

in einem zweiten Schritt das Silan der Formel (IVa) oder (IVb) mit dem Reagens zur Einführung von Amidin- oder Guanidin-Gruppen zum Silan der Formel (I) umgesetzt wird.

- 5 Die Reaktionsbedingungen für die an den jeweiligen Umsetzungen beteiligten Reagentien sind dabei bevorzugt dieselben wie für das beschriebene Verfahren via das Hydroxy-Amidin oder -Guanidin der Formel (III), wobei die durch Umesterung aus dem Alkoxy- oder Ketoximato-Silan freigesetzten Alkohole oder Ketoxime bevorzugt ebenfalls während oder nach der Umsetzung aus der
- 10 Reaktionsmischung entfernt werden.

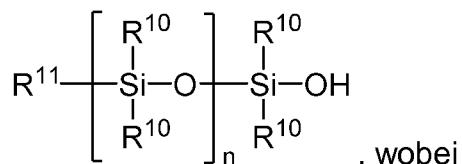
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Amidin- oder Guanidin gruppenhaltiges Umsetzungsprodukt, welches aus einem Silan der Formel (I), bei welchem (e+f+g) für 1 oder 2 oder 3 steht, durch Kondensation mit mindestens einer Silanolgruppen-haltigen Verbindung erhalten wird. Ein solches Umsetzungsprodukt kann auf die gleiche Weise wie das Silan der Formel (I) als Katalysator verwendet werden. Bevorzugt sind bei Raumtemperatur flüssige Umsetzungsprodukte.

20

In einer Ausführungsform wird ein solches Umsetzungsprodukt allein aus dem Silan der Formel (I), bei welchem (e+f+g) für 1 oder 2 oder 3 steht, durch Hydrolyse- und nachfolgende Kondensationsreaktionen erhalten und stellt ein Silanol- und/oder Siloxangruppen aufweisendes oligomeres Folgeprodukt des

25 Silans dar.

In einer weiteren Ausführungsform wird ein solches Umsetzungsprodukt erhalten aus der Kondensation mit mindestens einem Siliconöl der Formel

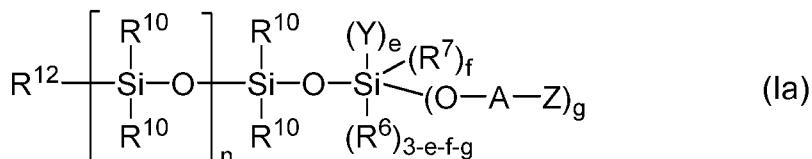


- n für eine ganze Zahl im Bereich von 3 bis 200, bevorzugt 5 bis 80, insbesondere 5 bis 20, steht,
- R¹⁰ für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen steht, und
- 5 R¹¹ für einen Hydroxyl-Rest oder für einen Alkyl- oder Alkoxy- oder Ketoximato-Rest mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6, C-Atomen steht.
- Bevorzugt weist das Siliconöl ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von 312 bis 15'000 g/mol, insbesondere 460 bis 6'000 g/mol, auf.
- Besonders bevorzugt sind Siliconöle mit einem mittleren Molekulargewicht im
- 10 Bereich von ungefähr 500 bis ungefähr 1'500 g/mol.

Die Kondensation wird bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 160 °C durchgeführt, gegebenenfalls in Anwesenheit geeigneter Katalysatoren, wobei der freigesetzte Abspalter HR⁶ (ein Alkohol oder Ketoxim) während oder 15 nach der Umsetzung aus der Reaktionsmischung entfernt werden kann.

Bevorzugt ist dabei ein Verhältnis zwischen dem Silan der Formel (I) und den Silanolgruppen des Siliconöls von ungefähr 1:1.

Ein solches Umsetzungsprodukt weist insbesondere die Formel (Ia) auf,



- 20 wobei
- R¹² entweder für einen Hydroxyl-Rest oder für einen Alkyl- oder Alkoxy- oder Ketoximato-Rest mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6, C-Atomen oder für einen Rest
- $$\begin{array}{c} (\text{Y})_e(\text{R}^7)_f \\ | \\ ---\text{O}-\text{Si} \\ | \\ (\text{O}-\text{A}-\text{Z})_g \\ | \\ (\text{R}^6)_{3-e-f-g} \end{array}$$
- steht,
- und e, f, g, n, R⁶, R⁷, R¹⁰, A und Z die bereits genannten Bedeutungen aufweisen.
- 25

Ebenfalls möglich ist die Herstellung eines Umsetzungsprodukts der Formel (Ia), indem das Siliconöl zuerst mit mindestens einem Alkoxy- oder Ketoxima-

to-Silan kondensiert wird und das erhaltene Produkt anschliessend mit mindestens einem Hydroxy-Amidin oder -Guanidin der Formel (III), bei welchem (e+f+g) für 1 oder 2 oder 3 steht, umgeestert wird.

5

Das Silan der Formel (I) und/oder ein Amidin- oder Guanidingruppen-haltiges Umsetzungsprodukt davon zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass es eine beschleunigende Wirkung ausübt auf Reaktivgruppen, beispielsweise Isocyanatgruppen, Epoxidgruppen, Hydroxylgruppen, Aminogruppen oder Silan-
10 gruppen, wie sie in härtbaren Zusammensetzungen enthalten sind und zu Vernetzungsreaktionen mit sich selbst oder untereinander fähig sind. Es weist insbesondere eine katalytische Aktivität in Bezug auf die Hydrolyse und Kondensationsreaktion von Silangruppen auf. Es eignet sich somit insbesondere als Katalysator zur Beschleunigung der Vernetzung von härtbaren Zusammenset-
15 zungen, insbesondere solchen auf Basis von Silangruppen-haltigen Polymeren. Da das Silan der Formel (I) und/oder ein Amidin- oder Guanidingruppen-haltiges Umsetzungsprodukt davon weiterhin einen niedrigen Dampfdruck aufweist, bevorzugt flüssig ist, eine gute Verträglichkeit mit vielen Silangruppen-haltigen Polymeren zeigt und deren Lagerstabilität nicht negativ beeinflusst,
20 ermöglicht es insbesondere die Formulierung von besonders emissions- und geruchssarmen Produkten, welche nicht zu Separierung oder Migration des Katalysators neigen.

25 Dementsprechend betrifft die Erfindung auch die Verwendung des Silans der Formel (I) oder eines Amidin- oder Guanidingruppen-haltigen Umsetzungsproduktes davon als Katalysator in härtbaren Zusammensetzungen, insbesondere Silangruppen-haltigen Zusammensetzungen, wo es die Vernetzung bzw. Aushärtung der Zusammensetzung beschleunigt.

30

Als härtbare Zusammensetzung bevorzugt sind Zusammensetzungen enthal- tend mindestens ein Silangruppen-haltiges Polymer, wobei dieses insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe besehend aus Polyorganosiloxanen mit

endständigen Silangruppen und Silangruppen-haltigen organischen Polymeren, wie sie im Folgenden genauer beschrieben sind.

Ein Polyorganosiloxan mit endständigen Silangruppen weist den Vorteil auf, dass es im ausgehärteten Zustand besonders wasser- und lichtbeständig ist

5 und besonders weichelastische Eigenschaften ermöglicht.

Ein Silangruppen-haltiges organisches Polymer weist den Vorteil auf, dass es besonders gute Haftungseigenschaften auf einer Vielzahl von Untergründen aufweist und besonders kostengünstig ist.

- 10 Bevorzugt wird das Silan der Formel (I) für diese Verwendung getrennt von der härtbaren Zusammensetzung hergestellt, also nicht in-situ in der Zusammensetzung aus einem Hydroxy-Amidin oder -Guanidin der Formel (III) erzeugt. Dabei wird der bei der Umesterung aus dem Alkoxy- oder Ketoximato-Silan freigesetzte Alkohol bzw. das freigesetzte Ketoxim bevorzugt entfernt, bevor
15 das Silan der Formel (I) mit der härtbaren Zusammensetzung kontaktiert wird. Eine solche Zusammensetzung weist den Vorteil auf, dass sie bei Kontakt mit Feuchtigkeit besonders geringe Mengen an flüchtigen organischen Verbindungen freisetzt. Weiterhin weist dieses Vorgehen den Vorteil auf, dass das Silan der Formel (I) in gewissen Zusammensetzungen, insbesondere
20 solchen niedriger Polarität, besser verträglich ist als das zugrunde liegende Hydroxy-Amidin oder -Guanidin der Formel (III). Weiterhin kann das Silan der Formel (I) vor dem Kontaktieren mit der Zusammensetzung mit einem Siliconöl zu einem Umsetzungsprodukt kondensiert werden, was insbesondere im Fall von Zusammensetzungen enthaltend Polyorganosiloxane mit endständigen
25 Silangruppen aufgrund einer noch besseren Verträglichkeit vorteilhaft sein kann.

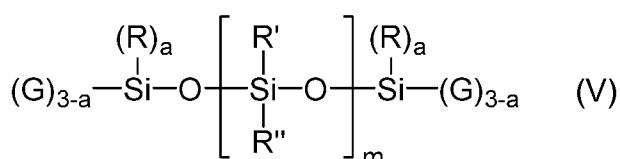
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit eine Zusammensetzung um-

- 30 fassend mindestens ein Silan der Formel (I) und/oder mindestens ein Amidin- oder Guanidin-gruppen-haltiges Umsetzungsprodukt davon und mindestens ein Silangruppen-haltiges Polymer.

Eine solche Zusammensetzung verfügt typischerweise über eine gute Lagerfähigkeit ohne Separationsneigung, erlaubt aufgrund der geringen Toxizität und geringen Flüchtigkeit des Silans der Formel (I) eine niedrige Gefahreneinstufung und ermöglicht emissions- und geruchsarme Produkte, welche rasch 5 aushärten und dabei ein mechanisch hochwertiges und beständiges Material bilden. Besonders vorteilhaft ist dabei der Umstand, dass dieses Material kaum zu migrationsbedingten Fehlern wie Ausschwitzten oder Substratverschmutzung neigt, im Gegensatz zu Zusammensetzungen enthaltend Katalysatoren nach dem Stand der Technik, wie beispielsweise DBU oder TMG. Zusammensetzungen 10 enthaltend solche aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren neigen zu Migrationseffekten, was sich vor der Aushärtung durch Separation und nach der Aushärtung durch klebrige und/oder schmierige Oberflächen und/oder Substratverschmutzungen äussern kann. Besonders letztere Effekte sind äusserst unerwünscht, da klebrige und schmierige Oberflächen 15 schnell verschmutzen und schlecht überstreichbar sind, und Substratverunreinigungen zu bleibenden Verfärbungen führen können.

Das Silangruppen-haltige Polymer ist in einer bevorzugten Ausführungsform ein Polyorganosiloxan mit endständigen Silangruppen.

20 Ein bevorzugtes Polyorganosiloxan mit endständigen Silangruppen weist die Formel (V) auf,



wobei

R, R' und R" unabhängig voneinander jeweils für einen einwertigen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen stehen;

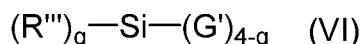
25 G für einen Hydroxyl-Rest oder für einen Alkoxy-, Acetoxy-, Ketoximato-, Amido- oder Enoxy-Rest mit 1 bis 13 C-Atomen steht;
a für 0, 1 oder 2 steht; und
m für eine ganze Zahl im Bereich von 50 bis etwa 2'500 steht.

30 R steht bevorzugt für Methyl, Vinyl oder Phenyl.

- R' und R" stehen bevorzugt unabhängig voneinander jeweils für einen Alkylrest mit 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere für Methyl.
- G steht bevorzugt für einen Hydroxyl-Rest oder für einen Alkoxy- oder Ketoximato-Rest mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere für einen Hydroxyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Methylenealketoximato- oder Methylisobutylketoximato-Rest.
- 5 Besonders bevorzugt steht G für einen Hydroxylrest.
- a steht bevorzugt für 0 oder 1, insbesondere für 0.
- Weiterhin ist m bevorzugt so gewählt, dass das Polyorganosiloxan der Formel (V) bei Raumtemperatur eine Viskosität im Bereich von 100 bis 500'000
- 10 mPa·s, insbesondere von 1000 bis 100'000 mPa·s, aufweist.

- Polyorganosiloxane der Formel (V) sind gut handhabbar und vernetzen mit Feuchtigkeit und/oder Silanvernetzern zu festen Silicon-Polymeren mit elastischen Eigenschaften.
- 15 Geeignete kommerziell erhältliche Polyorganosiloxane der Formel (V) sind beispielsweise erhältlich von Wacker, Momentive Performance Material, GE Advanced Materials, Dow Corning, Bayer oder Shin Etsu.

- Bevorzugt enthält die Zusammensetzung zusätzlich zum Polyorganosiloxan mit
- 20 endständigen Silangruppen einen Silanvernetzer, insbesondere einen Silanvernetzer der Formel (VI),



- wobei
- R''' für einen einwertigen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen steht,
- G' für einen Hydroxyl-Rest oder für einen Alkoxy-, Acetoxy-, Ketoximato-, Amido- oder Enoxy-Rest mit 1 bis 13 C-Atomen steht; und
- 25 q für einen Wert von 0, 1 oder 2, insbesondere für 0 oder 1, steht.

- Besonders geeignete Silanvernetzer der Formel (VI) sind Methyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Methyltris(methylenealketoximato)silan, Vinyltris(methylenealketoximato)silan und Methyltris(isobutylketoximato)silan.

Das Silangruppen-haltige Polymer ist in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ein Silangruppen-haltiges organisches Polymer, insbesondere ein

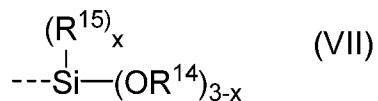
5 Polyolefin, Polyester, Polyamid, Poly(meth)acrylat oder Polyether oder eine Mischform dieser Polymere, welches jeweils eine oder bevorzugt mehrere Silangruppen trägt. Die Silangruppen können seitlich in der Kette oder endständig stehen und sind über ein C-Atom an das organische Polymer gebunden.

10 Besonders bevorzugt ist das Silangruppen-haltige organische Polymer ein Silangruppen-haltiges Polyolefin oder ein Silangruppen-haltiger Polyester oder ein Silangruppen-haltiges Poly(meth)acrylat oder ein Silangruppen-haltiger Polyether oder eine Mischform dieser Polymere.

Am meisten bevorzugt ist das Silangruppen-haltige organische Polymer ein Silangruppen-haltiger Polyether.

15

Das Silangruppen-haltige organische Polymer weist als Silangruppen bevorzugt Alkoxysilangruppen auf, insbesondere Alkoxysilangruppen der Formel (VII),



wobei

20 R^{14} für einen linearen oder verzweigten, einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere für Methyl oder für Ethyl oder für Isopropyl, steht;

R^{15} für einen linearen oder verzweigten, einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere für Methyl oder für Ethyl, steht; und

25 x für einen Wert von 0 oder 1 oder 2, bevorzugt für 0 oder 1, insbesondere für 0, steht.

Besonders bevorzugt steht R^{14} für Methyl oder für Ethyl.

Für bestimmte Anwendungen steht der Rest R^{14} bevorzugt für eine Ethylgruppe, da in diesem Fall bei der Aushärtung der Zusammensetzung ökologisch

30 und toxikologisch harmloses Ethanol freigesetzt wird.

Besonders bevorzugt sind Trimethoxysilangruppen, Dimethoxymethylsilangruppen oder Triethoxysilangruppen.

Dabei weisen Methoxysilangruppen den Vorteil auf, dass sie besonders reaktiv sind, und Ethoxysilangruppen weisen den Vorteil auf, dass sie toxikologisch

5 vorteilhaft und besonders lagerstabil sind.

Das Silangruppen-haltige organische Polymer weist im Mittel bevorzugt 1.3 bis 4, insbesondere 1.5 bis 3, besonders bevorzugt 1.7 bis 2.8 Silangruppen pro Molekül auf. Die Silangruppen sind bevorzugt endständig.

10 Das Silangruppen-haltige organische Polymer weist bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht, bestimmt mittels GPC gegenüber Polystyrol-Standard, im Bereich von 1'000 bis 30'000 g/mol, insbesondere von 2'000 bis 20'000 g/mol, auf. Das Silangruppen-haltige organische Polymer weist bevorzugt ein Silan-Equivalentgewicht von 300 bis 25'000 g/Eq, insbesondere von 500 bis 15'000
15 g/Eq, auf.

Das Silangruppen-haltige organische Polymer kann bei Raumtemperatur fest oder flüssig vorliegen. Bevorzugt ist es bei Raumtemperatur flüssig.

20 Meist bevorzugt handelt es sich beim Silangruppen-haltigen organischen Polymer um einen bei Raumtemperatur flüssigen Silangruppen-haltigen Polyether, wobei die Silangruppen insbesondere Dialkoxysilangruppen und/oder Trialkoxysilangruppen, besonders bevorzugt Trimethoxysilangruppen oder Triethoxysilangruppen, sind.

25

Verfahren zur Herstellung von Silangruppen-haltigen Polyethern sind dem Fachmann bekannt.

In einem bevorzugten Verfahren sind Silangruppen-haltige Polyether erhältlich aus der Umsetzung von Allylgruppen-haltigen Polyethern mit Hydrosilanen,

30 gegebenenfalls unter Kettenverlängerung mit beispielsweise Diisocyanaten.

In einem weiteren bevorzugten Verfahren sind Silangruppen-haltige Polyether erhältlich aus der Copolymerisation von Alkylenoxiden und Epoxysilanen, gegebenenfalls unter Kettenverlängerung mit beispielsweise Diisocyanaten.

In einem weiteren bevorzugten Verfahren sind Silangruppen-haltige Polyether erhältlich aus der Umsetzung von Polyetherpolyolen mit Isocyanatosilanen, gegebenenfalls unter Kettenverlängerung mit Diisocyanaten.

In einem weiteren bevorzugten Verfahren sind Silangruppen-haltige Polyether 5 erhältlich aus der Umsetzung von Isocyanatgruppen-haltigen Polyethern, insbesondere NCO-terminierten Urethan-Polyethern aus der Umsetzung von Polyetherpolyolen mit einer überstöchiometrischen Menge an Polyisocyanaten, mit Aminosilanen, Hydroxysilanen oder Mercaptosilanen. Silangruppen-haltige Polyether aus diesem Verfahren sind besonders bevorzugt. Dieses Verfahren ermöglicht den Einsatz einer Vielzahl von kommerziell gut verfügbaren, kosten-günstigen Ausgangsmaterialien, womit unterschiedliche Polymereigenschaften erhalten werden können, beispielsweise eine hohe Dehnbarkeit, eine hohe Festigkeit, ein niedriges Elastizitätsmodul, ein tiefer Glasübergangspunkt oder eine hohe Witterungsbeständigkeit.

15

Besonders bevorzugt ist der Silangruppen-haltige Polyether erhältlich aus der Umsetzung von NCO-terminierten Urethan-Polyethern mit Aminosilanen oder Hydroxysilanen. Geeignete NCO-terminierte Urethan-Polyether sind erhältlich aus der Umsetzung von Polyetherpolyolen, insbesondere Polyoxyalkylen diolen 20 oder Polyoxyalkylentriolen, bevorzugt Polyoxypropylendiolen oder Polyoxypropylentriolen, mit einer überstöchiometrischen Menge an Polyisocyanaten, insbesondere Diisocyanaten.

Bevorzugt wird die Umsetzung zwischen dem Polyisocyanat und dem Polyetherpolyol unter Feuchtigkeitsausschluss bei einer Temperatur von 50 °C bis 25 160 °C durchgeführt, gegebenenfalls in Anwesenheit geeigneter Katalysatoren, wobei das Polyisocyanat so dosiert ist, dass dessen Isocyanatgruppen im Verhältnis zu den Hydroxylgruppen des Polyols im stöchiometrischen Überschuss vorhanden sind. Insbesondere wird der Überschuss an Polyisocyanat so gewählt, dass im resultierenden Urethan-Polyether nach der Umsetzung aller Hydroxylgruppen ein Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 0.1 bis 5 Gewichts-%, bevorzugt 0.2 bis 4 Gewichts-%, besonders bevorzugt 0.3 bis 3 Gewichts-%, bezogen auf das gesamte Polymer, verbleibt.

Bevorzugte Diisocyanate sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatome-thyl-cyclohexan (=Isophorondiisocyanat oder IPDI), 2,4- und 2,6-Toluylendiiso-cyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren (TDI) und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-
5 Diphenylmethandiisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren (MDI). Besonders bevorzugt sind IPDI oder TDI. Meist bevorzugt ist IPDI. Damit wer-den Silangruppen-haltige Polyether mit besonders guter Lichtheit erhalten.

Speziell geeignet als Polyetherpolyole sind Polyoxyalkylendiole oder Polyoxy-
10 alkylentriole mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0.02 mEq/g, insbeson-dere tiefer als 0.01 mEq/g, und einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 25'000 g/mol, insbesondere 1000 bis 20'000 g/mol.
Neben Polyetherpolyolen können anteilig auch andere Polyole eingesetzt
werden, insbesondere Polyacrylatpolyole, sowie niedrmolekulare Diole oder
15 Triole.

Geeignete Aminosilane für die Umsetzung mit einem NCO-terminierten Ure-than-Polyether sind primäre und sekundäre Aminosilane. Bevorzugt sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyldimethoxymethylsilan, 4-Amino-
20 butyl-trimethoxysilan, 4-Amino-3-methylbutyl-trimethoxysilan, 4-Amino-3,3-dimethylbutyl-trimethoxysilan, N-Butyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Phenyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, Addukte aus primären Aminosilanen wie 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyldimethoxymethylsilan oder N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan und Michael-Akzeptoren wie Acryl-
25 nitril, (Meth)acrylsäureestern, (Meth)acrylsäureamiden, Maleinsäure- oder Fu-marsäurediestern, Citraconsäurediestern oder Itaconsäurediestern, insbeson-dere N-(3-Trimethoxysilylpropyl)amino-bernsteinsäuredimethyl- oder -diethyl-ester. Ebenfalls geeignet sind Analoga der genannten Aminosilane mit Ethoxy-oder Isopropoxygruppen anstelle der Methoxygruppen am Silicium.

30 Geeignete Hydroxysilane für die Umsetzung mit einem NCO-terminierten Ure-than-Polyether sind insbesondere erhältlich aus der Addition von Aminosilanen an Lactone oder an cyclische Carbonate oder an Lactide.

Dafür geeignete Aminosilane sind insbesondere 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-triethoxysilan, 4-Aminobutyl-trimethoxysilan, 4-Aminobutyl-triethoxysilan, 4-Amino-3-methylbutyl-trimethoxysilan, 4-Amino-3-methylbutyl-triethoxysilan, 4-Amino-3,3-dimethylbutyl-trimethoxysilan, 4-Amino-3,3-dimethylbutyl-triethoxysilan, 2-Aminoethyl-trimethoxysilan oder 2-Aminoethyl-triethoxysilan. Besonders bevorzugt sind 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-triethoxysilan, 4-Amino-3,3-dimethylbutyl-trimethoxysilan oder 4-Amino-3,3-dimethylbutyl-triethoxysilan.

Als Lactone geeignet sind insbesondere γ -Valerolacton, γ -Octalacton, δ -Decalacton, und ε -Decalacton, insbesondere γ -Valerolacton.

Als cyclische Carbonate eignen sich insbesondere 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on oder 4-(Phenoxyethyl)-1,3-dioxolan-2-on.

Als Lactide eignen sich insbesondere 1,4-Dioxan-2,5-dion (Lactid aus 2-Hydroxyessigsäure, auch „Glycolid“ genannt), 3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion (Lactid aus Milchsäure, auch „Lactid“ genannt) und 3,6-Diphenyl-1,4-dioxan-2,5-dion (Lactid aus Mandelsäure).

Bevorzugte Hydroxysilane, welche auf diese Weise erhalten werden, sind N-(3-Triethoxysilylpropyl)-2-hydroxypropanamid, N-(3-Trimethoxysilylpropyl)-2-hydroxypropanamid, N-(3-Triethoxysilylpropyl)-4-hydroxypentanamid, N-(3-Triethoxysilylpropyl)-4-hydroxyoctanamid, N-(3-Triethoxysilylpropyl)-5-hydroxydecanamid und N-(3-Triethoxysilylpropyl)-2-hydroxypropylcarbamat.

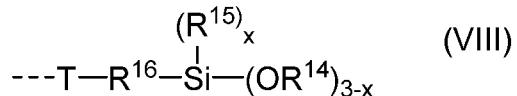
Weiterhin sind geeignete Hydroxysilane auch erhältlich aus der Addition von Aminosilanen an Epoxide oder aus der Addition von Aminen an Epoxysilane. Bevorzugte Hydroxysilane, welche auf diese Weise erhalten werden, sind 2-Morpholino-4(5)-(2-trimethoxysilylethyl)cyclohexan-1-ol, 2-Morpholino-4(5)-(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan-1-ol oder 1-Morpholino-3-(3-(triethoxysilyl)propoxy)propan-2-ol.

30

Als Silangruppen-haltige Polyether sind auch kommerziell erhältliche Produkte geeignet, insbesondere die Folgenden: MS Polymer™ (von Kaneka Corp.; insbesondere die Typen S203H, S303H, S227, S810, MA903 und S943); MS Po-

- lymer™ bzw. Silyl™ (von Kaneka Corp.; insbesondere die Typen SAT010, SAT030, SAT200, SAX350, SAX400, SAX725, MAX450, MAX951); Excestar® (von Asahi Glass Co. Ltd.; insbesondere die Typen S2410, S2420, S3430, S3630); SPUR+* (von Momentive Performance Materials; insbesondere die
- 5 Typen 1010LM, 1015LM, 1050MM); Vorasil™ (von Dow Chemical Co.; insbesondere die Typen 602 und 604); Desmoseal® (von Bayer MaterialScience AG; insbesondere die Typen S XP 2458, S XP 2636, S XP 2749, S XP 2774 und S XP 2821), TEGOPAC® (von Evonik Industries AG; insbesondere die Typen Seal 100, Bond 150, Bond 250), Polymer ST (von Hanse Chemie AG/Evonik
- 10 Industries AG, insbesondere die Typen 47, 48, 61, 61LV, 77, 80, 81); Geniosil® STP (von Wacker Chemie AG; insbesondere die Typen E10, E15, E30, E35).

Besonders bevorzugte Silangruppen-haltigen organische Polymere weisen Endgruppen der Formel (VIII) auf,



- 15 wobei
- R^{16} für einen linearen oder verzweigten, zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen, welcher gegebenenfalls cyclische und/oder aromatische Anteile und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere ein oder mehrere Stickstoffatome, aufweist, steht;
- 20 T für einen zweiwertigen Rest ausgewählt aus $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R}^{17})-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{N}(\text{R}^{17})-$, $-\text{N}(\text{R}^{17})-\text{CO}-\text{O}-$ und $-\text{N}(\text{R}^{17})-\text{CO}-\text{N}(\text{R}^{17})-$ steht, wobei R^{17} für einen Wasserstoff-Rest oder für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls cyclische Anteile aufweist, und welcher gegebenenfalls eine Alkoxy silan-,
- 25 Ether- oder Carbonsäureestergruppe aufweist, steht; und R^{14} , R^{15} und x die bereits genannten Bedeutungen aufweisen.
- Bevorzugt steht R^{16} für 1,3-Propylen oder für 1,4-Butylen, wobei Butylen mit einer oder zwei Methylgruppen substituiert sein kann.
- Besonders bevorzugt steht R^{16} für 1,3-Propylen.

- Bevorzugt ist das Silan der Formel (I) in der Zusammensetzung in einer solchen Menge vorhanden, dass die Konzentration an Amidin- oder Guanidin-Gruppen aus dem Silan der Formel (I) bezogen auf die Menge des vernetzbaren Polymers im Bereich von 0.1 bis 20 mmol/100 g Polymer, bevorzugt 0.1 bis 5 mmol/100 g Polymer, insbesondere 0.1 bis 10 mmol/100 g, liegt. Eine solche Zusammensetzung weist eine gute Lagerfähigkeit und eine schnelle Aushärtung auf.
- 10 Zusätzlich zum beschriebenen Silan der Formel (I) und/oder einem Amidin- oder Guanidin-gruppen-haltigen Umsetzungsprodukt davon kann die Zusammensetzung weitere Katalysatoren, insbesondere für die Vernetzung von Silan-gruppen, enthalten. Als weitere Katalysatoren geeignet sind insbesondere Metall-Verbindungen und/oder basische Stickstoff- oder Phosphorverbindungen.
- 15 Geeignete Metall-Verbindungen sind insbesondere Verbindungen von Zinn, Titan, Zirkonium, Aluminium oder Zink, insbesondere Diorganozinn(IV)-Verbindungen wie insbesondere Dibutylzinn(IV)-diacetat, Dibutylzinn(IV)-dilaurat, Dibutylzinn(IV)-dineodecanoat oder Dibutylzinn(IV)-bis(acetylacetonat) und
- 20 Dioctylzinn(IV)-dilaurat, sowie Titan(IV)- oder Zirkonium(IV)- oder Aluminium(III)- oder Zink(II)-Komplexe mit insbesondere Alkoxy-, Carboxylat-, 1,3-Diketonat-, 1,3-Ketoesterat- oder 1,3-Ketoamidat-Liganden.
- Geeignete basische Stickstoff- oder Phosphorverbindungen sind insbesondere
- 25 Imidazole, Pyridine, Phosphazene-Basen oder bevorzugt Amine, Hexahydro-triazine, Biguanide, sowie weitere Amidine oder Guanidine.
- Geeignete Amine sind insbesondere Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylamine wie
- 30 Triethylamin, Triisopropylamin, 1-Butylamin, 2-Butylamin, tert.Butylamin, 3-Methyl-1-butylamin, 3-Methyl-2-butylamin, Dibutylamin, Tributylamin, Hexylamin, Dihexylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Dimethylcyclohexylamin, Benzylamin, Dibenzylamin, Dimethylbenzylamin, Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Di-(2-ethylhexyl)amin, Laurylamin, N,N-Dimethyl-laurylamin, Stea-

rylamin, N,N-Dimethyl-stearylamin; von natürlichen Fettsäuregemischen abgeleitete Fettamine, wie insbesondere Cocoalkylamin, N,N-Dimethyl-cocoalkylamin, C₁₆₋₂₂-Alkylamin, N,N-Dimethyl-C₁₆₋₂₂-alkylamin, Soyaalkylamin, N,N-Dimethyl-soyaalkylamin, Oleylamin, N,N-Dimethyl-oleylamin, Talgalkylamin
5 oder N,N-Dimethyl-talgalkylamin, erhältlich beispielsweise unter den Handelsnamen Armeen® (von Akzo Nobel) oder Rofamin® (von Ecogreen Oleochemicals); aliphatische, cycloaliphatische oder araliphatische Diamine wie Ethylen-diamin, Butandiamin, Hexamethylendiamin, Dodecandiamin, Neopentandi-amin, 2-Methyl-pentamethylendiamin (MPMD), 2,2(4),4-Trimethylhexamethyl-
10 lendiamin (TMD), Isophorondiamin (IPD), 2,5(2,6)-Bis-(aminomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan (NBDA), 1,3-Xylylendiamin (MXDA), N,N'-Di(tert.butyl)ethylen-diamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-propylen-diamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexamethylendiamin, 3-Dimethylaminopropyl-amin, 3-(Methylamino)propylamin, 3-(Cyclohexylamino)propylamin, Piperazin,
15 N-Methylpiperazin, N,N'-Dimethylpiperazin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Fett-polyamine wie N-Cocoalkyl-1,3-propandiamin, N-Oleyl-1,3-propandiamin, N-Soyaalkyl-1,3-propandiamin, N-Talgalkyl-1,3-propandiamin oder N-(C₁₆₋₂₂-Alkyl)-1,3-propandiamin, erhältlich beispielsweise unter dem Handelsnamen Duomeen® (von Akzo Nobel); Polyalkylenamine wie Diethylentriamin, Dipropy-
20 lentriamin, Triethylentetramin (TETA), Tetraethylenpentamin (TEPA), Pentame-thylenhexamin (PEHA), 3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin, N,N'-Bis(3-amino-propyl)ethylendiamin, N-(3-Aminopropyl)-N-methylpropandiamin, Bis(3-dime-thylaminopropyl)amin, N-(3-Dimethylaminopropyl)-1,3-propylenediamin, N-(2-Aminoethyl)piperazin (N-AEP), N-(2-Aminopropyl)piperazin, N,N'-Di-(2-amino-
25 ethyl)piperazin, 1-Methyl-4-(2-dimethylaminoethyl)piperazin, N,N,N',N",N"-Pentamethyldiethylentriamin, N,N,N',N",N"-Pentamethyldipropylentriamin, Polyethylenimine, erhältlich beispielsweise unter den Handelsnamen Lupasol® (von BASF) und Epomin® (von Nippon Shokubai); Etheramine, wie insbesondere 2-Methoxyethylamin, 2-Ethoxyethylamin, 3-Methoxypropylamin, 3-Ethoxy-
30 propylamin, 3-(2-Ethylhexyloxy)propylamin, 3-(2-Methoxyethoxy)propylamin, 2(4)-Methoxyphenylethylamin, Morpholin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, 2-Aminoethylmorpholin, Bis(2-aminoethyl)ether, Bis(dimethylaminoethyl)-ether, Bis(dimorpholinoethyl)ether, N,N,N'-Trimethyl-N'-hydroxyethylbis(2-

aminoethyl)ether, 3,6-Dioxaoctan-1,8-diamin, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,7-Dioxadecan-2,9-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 5,8-Dioxadodecan-3,10-diamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin oder 2-Aminopropyl-terminierte Glykole, wie sie beispielsweise unter dem Handelsnamen Jeffamin® (von 5 Huntsman) erhältlich sind; Aminoalkohole, wie insbesondere Ethanolamin, Iso- propanolamin, Diethanolamin, Diisopropanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Butylethanolamin, Diglykolamin, N,N-Diethylethanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Methyldiisopropylamin, N,N,N'-Trimethylaminoethyl-ethanolamin, N-(3-Dimethylaminopropyl)-N,N-diisopropanolamin, N,N-Bis(3- 10 dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamin, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanolamin oder Addukte aus Mono- und Polyaminen mit Epoxiden oder Diepoxiden; Phenolgruppen-haltige Amine, wie insbesondere Kondensationsprodukte aus Phenolen, Aldehyden und Aminen (sogenannte Mannich-Basen und Phenalkamine) wie insbesondere 2-(Dimethylaminomethyl)phenol, 2,4,6-Tris(dimethyl- 15 aminomethyl)phenol oder Polymere aus Phenol, Formaldehyd und N,N-Dimethyl-1,3-propandiamin sowie im Handel unter den Markennamen Cardolite® (von Cardolite), Aradur® (von Huntsman) und Beckopox® (von Cytec) erhältliche Phenalkamine; Amidgruppen-haltige Polyamine, sogenannte Polyamido-amine, wie sie im Handel erhältlich sind, beispielsweise unter den Marken- 20 namen Versamid® (von Cognis), Aradur® (von Huntsman), Euretek® (von Huntsman) oder Beckopox® (von Cytec); oder Aminosilane, wie insbesondere 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyldimethoxymethylsilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-methyldimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-N'-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylen- 25 diamin oder deren Analoga mit Ethoxy- anstelle der Methoxygruppen am Silicium.

Geeignete Hexahydrotriazine sind insbesondere 1,3,5-Hexahydrotriazin oder 1,3,5-Tris(3-(dimethylamino)propyl)-hexahydrotriazin.
Geeignete Biguanide sind insbesondere Biguanid, 1-Butylbiguanid, 1,1-Dimethylbiguanid, 1-Butylbiguanid, 1-Phenylbiguanid oder 1-(o-Tolyl)biguanid (OTBG).

Geeignete weitere Amidine sind insbesondere 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN), 6-Dibutylamino-1,8-diazabi-

- cyclo[5.4.0]undec-7-en, 6-Dibutylamino-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, N,N'-Di-n-hexylacetamidin (DHA), 2-Methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin, 1,2-Dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin, 2,5,5-Trimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin, N-(3-Trimethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazol oder N-(3-Triethoxy-5-silylpropyl)-4,5-dihydroimidazol.
- Geeignete weitere Guanidine sind insbesondere 1-Butylguanidin, 1,1-Dimethylguanidin, 1,3-Dimethylguanidin, 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG), 2-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin, 2-(3-(Methyldimethoxy-silyl)propyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin, 2-(3-(Triethoxysilyl)propyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin, 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD), 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en, 7-Cyclohexyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en, 1-Phenylguanidin, 1-(o-Tolyl)guanidin (OTG), 1,3-Diphenylguanidin, 1,3-Di(o-tolyl)guanidin oder 2-Guanidinobenzimidazol.
- Weiterhin kann die Zusammensetzung als Co-Katalysator eine Säure enthalten, insbesondere eine Carbonsäure. Bevorzugt sind aliphatische Carbonsäuren wie Ameisensäure, Laurinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, 2-Ethyl-2,5-dimethylcapronsäure, 2-Ethylhexansäure, Neodecansäure, Fettsäuregemische aus der Verseifung von natürlichen Fetten und Ölen oder Di- und Polycarbonsäuren, insbesondere Poly(meth)acrylsäuren.

Die Zusammensetzung ist in einer bevorzugten Ausführungsform im Wesentlichen frei von Organozinn-Verbindungen. Organozinn-freie Zusammensetzungen sind hinsichtlich Gesundheitsschutz und Umweltschutz vorteilhaft. Insbesondere beträgt der Zinngehalt der härtbaren Zusammensetzung weniger als 0.1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0.05 Gew.-%.

Die Zusammensetzung enthält in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform eine Kombination aus mindestens Silan der Formel (I) und/oder einem Amidin- oder Guanidin-gruppen-haltigen Umsetzungsprodukt davon und mindestens einer Organozinn-Verbindung, insbesondere einer Diorganozinn(IV)-Verbindung wie die vorgängig genannten. Eine solche Zusammensetzung weist be-

reits bei einem geringen Zinn-Gehalt eine hohe Aushärtungsgeschwindigkeit auf, was aus toxikologischen und ökologischen Gründen vorteilhaft ist.

In einer Ausführungsform der Erfindung enthält die Zusammensetzung mindestens ein Organotitanat. Eine Kombination aus einem Silan der Formel (I) und/oder einem Amidin- oder Guanidingruppen-haltigen Umsetzungsprodukt davon und einem Organotitanat weist eine besonders hohe katalytische Aktivität auf. Dadurch wird eine schnelle Aushärtung einer solchen Zusammensetzung bei einer verhältnismässig geringen Einsatzmenge an Organotitanat ermöglicht.

Als Organotitanat geeignet sind insbesondere Titan(IV)-Komplexverbindungen. Bevorzugte Organoititanate sind insbesondere ausgewählt aus

- Titan(IV)-Komplexverbindungen mit zwei 1,3-Diketonat-Liganden, insbesondere 2,4-Pentandionat (=Acetylacetonat), und zwei Alkoholat-Liganden;
- Titan(IV)-Komplexverbindungen mit zwei 1,3-Ketoesterat-Liganden, insbesondere Ethylacetooacetat, und zwei Alkoholat-Liganden;
- Titan(IV)-Komplexverbindungen mit einem oder mehreren Aminoalkoholat-Liganden, insbesondere Triethanolamin oder 2-((2-Aminoethyl)amino)ethanol, und einem oder mehreren Alkoholat-Liganden;
- Titan(IV)-Komplexverbindungen mit vier Alkoholat-Liganden;
- sowie höherkondensierte Organotitanate, insbesondere oligomeres Titan(IV)-tetrabutanolat, auch als Polybutyltitannat bezeichnet; wobei als Alkoholat-Liganden insbesondere Isobutoxy, n-Butoxy, Isopropoxy, Ethoxy und 2-Ethylhexoxy geeignet sind.

25

Insbesondere geeignet sind die kommerziell erhältlichen Typen Tyzor® AA, GBA, GBO, AA-75, AA-65, AA-105, DC, BEAT, BTP, TE, TnBT, KTM, TOT, TPT oder IBAY (alle von Dorf Ketal); Tytan PBT, TET, X85, TAA, ET, S2, S4 oder S6 (alle von Borica Company Ltd.) und Ken-React® KR® TTS, 7, 9QS, 12, 30 26S, 33DS, 38S, 39DS, 44, 134S, 138S, 133DS, 158FS oder LICA® 44 (alle von Kenrich Petrochemicals).

- Ganz besonders geeignete Organotitanate sind ausgewählt aus Bis(ethylacetato)diisobutoxy-titan(IV) (kommerziell erhältlich beispielsweise als Tyzor® IBAY von Dorf Ketal), Bis(ethylacetoacetato)diisopropoxy-titan(IV) (kommerziell erhältlich beispielsweise als Tyzor® DC von Dorf Ketal), Bis(acetylacetonato)diisopropoxy-titan(IV), Bis(acetylacetonato)diisobutoxy-titan(IV), Tris(oxyethyl)-amin-isopropoxy-titan(IV), Bis[tris(oxyethyl)amin]diisopropoxy-titan(IV), Bis(2-ethylhexan-1,3-dioxy)-titan(IV), Tris[2-((2-Aminoethyl)amino)ethoxy]ethoxy-titan(IV), Bis(neopentyl(diallyl)oxy)-diethoxy-titan(IV), Titan(IV)-tetrabutanolat, Tetra(2-ethylhexyloxy)titanat, Tetra(isopropoxy)titanat und Polybutyltitannat.
- Am meisten bevorzugt sind Bis(ethylacetoacetato)diisobutoxy-titan(IV) oder Bis(ethylacetoacetato)diisopropoxy-titan(IV).

Die Zusammensetzung kann zusätzlich zum Silan der Formel (I) und/oder einem Amidin- oder Guanidin-gruppen-haltigen Umsetzungsprodukt davon weitere Bestandteile enthalten, insbesondere die folgenden Hilfs- und Zusatzmittel:

- Haftvermittler und/oder Vernetzer, insbesondere Aminosilane wie insbesondere 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-dimethoxymethylsilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-trimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-dimethoxymethylsilan, N-(2-Aminoethyl)-N'-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin oder deren Analoga mit Ethoxy- anstelle von Methoxygruppen, weiterhin N-Phenyl-, N-Cyclohexyl- oder N-Alkylaminosilane, Mercaptosilane, Epoxysilane, (Meth)acrylosilane, Anhydridosilane, Carbamatosilane, Alkylsilane oder Iminosilane, oligomere Formen dieser Silane, Produkte aus primären Aminosilanen mit Epoxysilanen oder (Meth)acrylosilanen oder Anhydridosilanen, aminofunktionelle Alkylsilsesquioxane, insbesondere aminofunktionelles Methylsilsesquioxan oder aminofunktionelles Propylsilsesquioxan. Insbesondere geeignet sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-triethoxysilan, 3-Glycidoxypolypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypolypropyltriethoxysilan oder 3-Ureidopropyltrimethoxysilan, oder oligomere Formen dieser Silane;

- Trocknungsmittel, insbesondere Tetraethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan oder Organoalkoxysilane, welche in α -Stellung zur Silangruppe eine funktionelle Gruppe aufweisen, insbesondere N-(Methyldimethoxysilylmethyl)-O-methyl-carbamat, (Methacryloxymethyl)silane, Methoxy-
- 5 methylsilane, Orthoameisensäureester, Calciumoxid oder Molekularsiebe, insbesondere Vinyltrimethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan;
- Weichmacher, insbesondere Trialkylsilyl-terminierte Polydialkylsiloxane, vorzugsweise Trimethylsilyl-terminierte Polydimethylsiloxane, insbesondere mit Viskositäten im Bereich von 10 bis 1'000 mPa·s, oder entsprechende Verbindungen, bei denen einige der Methylgruppen ersetzt sind durch andere organische Gruppen, insbesondere Phenyl-, Vinyl- oder Trifluorpropylgruppen, sogenannte Reaktivweichmacher in Form von monofunktionellen, also einseitig reaktiven, Polysiloxanen, Carbonsäureester wie Phthalate, insbesondere Dioctylphthalat, Bis(2-ethylhexyl)phthalat, Bis(3-propylheptyl)-phthalat, Diisononylphthalat oder Diisodecylphthalat, Diester von ortho-Cyclohexanddicarbonsäure, insbesondere Diisononyl-1,2-cyclohexanddicarboxylat, Adipate, insbesondere Dioctyladipat, Bis(2-Ethylhexyl)adipat, Azelate, insbesondere Bis(2-ethylhexyl)acetat, Sebacate, insbesondere Bis(2-ethylhexyl)sebacat oder Diisononylsebacat, Polyole, insbesondere Polyoxy-
10 alkylenpolyole oder Polyesterpolyole, Glykolether, Glykolester, organische Phosphor- oder Sulfonsäureester, Sulfonsäureamide, Polybutene oder von natürlichen Fetten oder Ölen abgeleitete Fettsäuremethyl- oder -ethylester, auch „Biodiesel“ genannt, wobei Siloxangruppen-haltige Weichmacher besonders geeignet sind für Silangruppen-haltige Polymere in Form von Poly-
15 organosiloxanen;
 - Lösemittel;
 - anorganische oder organische Füllstoffe, insbesondere natürliche, gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, welche gegebenenfalls mit Fettsäuren, insbesondere Stearinsäure, beschichtet sind, Baryt (Schwerspat), Talc,

20 Quarzmehle, Quarzsand, Dolomite, Wollastonite, Kaoline, calcinierte Kaoline, Mica (Kalium-Aluminium-Silikat), Molekularsiebe, Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide, Magnesiumhydroxid, Kieselsäuren inklusive hochdisperse Kieselsäuren aus Pyrolyseprozessen, industriell hergestellte Russe, Graphit,
25

30

- Metall-Pulver wie Aluminium, Kupfer, Eisen, Silber oder Stahl, PVC-Pulver oder Hohlkugeln;
- Fasern, insbesondere Glasfasern, Kohlefasern, Metallfasern, Keramikfasern oder Kunststofffasern wie Polyamidfasern oder Polyethylenfasern;
- 5 – Farbstoffe;
- Pigmente, insbesondere Titandioxid oder Eisenoxide;
 - Rheologie-Modifizierer, insbesondere Verdickungsmittel, insbesondere Schichtsilikate wie Bentonite, Derivate von Rizinusöl, hydriertes Rizinusöl, Polyamide, Polyurethane, Harnstoffverbindungen, pyrogene Kieselsäuren,
- 10 Celluloseether oder hydrophob modifizierte Polyoxyethylene;
- Stabilisatoren gegen Oxidation, Wärme, Licht oder UV-Strahlung;
 - natürliche Harze, Fette oder Öle wie Kolophonium, Schellack, Leinöl, Rizinusöl oder Sojaöl;
 - nicht-reaktive Polymere, wie insbesondere Homo- oder Copolymere von ungesättigten Monomeren, insbesondere aus der Gruppe umfassend Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen, Isopren, Vinylacetat oder Alkyl(meth)acrylate, insbesondere Polyethylene (PE), Polypropylene (PP), Polyisobutylene, Etylenvinylacetat-Copolymere (EVA) oder ataktische Poly- α -Olefine (PAO);
- 15 20 – flammhemmende Substanzen, insbesondere die bereits genannten Füllstoffe Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid, oder insbesondere organische Phosphorsäureester wie insbesondere Triethylphosphat, Trikresylphosphat, Triphenylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Isodecyldiphenylphosphat, Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat, Tris(2-chlorethyl)phosphat, Tris(2-ethylhexyl)phosphat, Tris(chlorisopropyl)phosphat, Tris(chlorpropyl)-phosphat, isopropyliertes Triphenylphosphat, Mono-, Bis- oder Tris(isopropylphenyl)phosphate unterschiedlichen Isopropylierungsgrades, Resorcinol-bis(diphenylphosphat), Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) oder Ammonium-polyphosphate;
- 25 30 – oberflächenaktive Substanzen, insbesondere Netzmittel, Verlaufsmittel, Entlüftungsmittel oder Entschäumer;
- Biozide, insbesondere Algizide, Fungizide oder das Pilzwachstum hemmende Substanzen;

sowie weitere üblicherweise in härtbaren Zusammensetzungen eingesetzte Substanzen. Es kann sinnvoll sein, gewisse Bestandteile vor dem Einmischen in die Zusammensetzung chemisch oder physikalisch zu trocknen.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung mindestens ein Trocknungsmittel und mindestens einen Haftvermittler und/oder Ver-
- netzer.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung keine Phthalate als Weichmacher. Solche Zusammensetzungen sind toxikologisch

- 10 vorteilhaft und weisen weniger Probleme mit Migrationseffekten auf.

Üblicherweise beträgt der Anteil an Silangruppen-haltigem Polymer in der Zu-

sammensetzung 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 15 bis 60 Gew.-%, bevor-

zugt 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammenset-

- 15 zung.

Die Zusammensetzung wird vorzugsweise unter Ausschluss von Feuchtigkeit hergestellt und aufbewahrt. Typischerweise ist sie in einer geeigneten Ver-

packung oder Anordnung, wie insbesondere einer Flasche, einer Büchse,

- 20 einem Beutel, einem Eimer, einem Fass oder einer Kartusche, unter Aus-
- schluss von Feuchtigkeit lagerstabil.

Die Zusammensetzung kann in Form einer einkomponentigen oder in Form einer mehrkomponentigen, insbesondere zweikomponentigen, Zusammenset-

- 25 zung vorliegen.

Als „einkomponentig“ wird im vorliegenden Dokument eine Zusammensetzung bezeichnet, bei welcher alle Bestandteile der Zusammensetzung vermischt im gleichen Gebinde gelagert werden und welche mit Feuchtigkeit härtbar ist.

- Als „zweikomponentig“ wird im vorliegenden Dokument eine Zusammenset-
- 30 zung bezeichnet, bei welcher die Bestandteile der Zusammensetzung in zwei verschiedenen Komponenten vorliegen, welche in voneinander getrennten Gebinden gelagert werden. Erst kurz vor oder während der Applikation der Zusammensetzung werden die beiden Komponenten miteinander vermischt,

worauf die vermischtte Zusammensetzung aushärtet, gegebenenfalls unter Einwirkung von Feuchtigkeit.

- Für den Fall, dass die Zusammensetzung ein Polyorganosiloxan mit endständigen Silangruppen enthält, ist sowohl eine einkomponentige Zusammensetzung, auch als RTV-1 bezeichnet, als auch eine zweikomponentige Zusammensetzung, auch als RTV-2 bezeichnet, bevorzugt. Im Fall einer RTV-2 Zusammensetzung ist das Polyorganosiloxan mit endständigen Silangruppen bevorzugt ein Bestandteil der ersten Komponente und ein Silanvernetzer,
- 10 insbesondere ein Silanvernetzer der Formel (VI), ist bevorzugt ein Bestandteil der zweiten Komponente. Das Silan der Formel (I) kann dabei in der ersten und/oder in der zweiten Komponente enthalten sein.
- Für den Fall, dass die Zusammensetzung ein Silangruppen-haltiges organisches Polymer enthält, ist die Zusammensetzung bevorzugt einkomponentig.
- 15 Eine zweite oder gegebenenfalls weitere Komponenten wird bzw. werden mit der ersten Komponente vor oder bei der Applikation vermischt, insbesondere über einen Statikmischer oder über einen dynamischen Mischer.
- Die Zusammensetzung wird insbesondere umgebungswarm, bevorzugt in
- 20 einem Temperaturbereich zwischen 0 °C und 45 °C, insbesondere 5 °C bis 35 °C, appliziert und härtet auch bei diesen Bedingungen aus.
- Bei der Applikation beginnt die Vernetzungsreaktion der Silangruppen, gegebenenfalls unter Einfluss von Feuchtigkeit. Vorhandene Silangruppen können mit vorhandenen Silanolgruppen zu Siloxangruppen (Si-O-Si-Gruppen) kondensieren.
- 25 Vorhandene Silangruppen können bei Kontakt mit Feuchtigkeit auch zu Silanolgruppen (Si-OH-Gruppen) hydrolysiert und durch nachfolgende Kondensationsreaktionen Siloxangruppen (Si-O-Si-Gruppen) bilden. Als Ergebnis dieser Reaktionen härtet die Zusammensetzung schliesslich aus. Das Silan der Formel (I) beschleunigt diese Aushärtung.
- 30 Falls für die Aushärtung Wasser benötigt wird, kann dieses entweder aus der Luft stammen (Luftfeuchtigkeit), oder aber die Zusammensetzung kann mit einer Wasser enthaltenden Komponente in Kontakt gebracht werden, zum Beispiel durch Bestreichen, beispielsweise mit einem Abglättmittel, oder durch Be-

sprühen, oder es kann der Zusammensetzung bei der Applikation Wasser oder eine Wasser enthaltende Komponente zugesetzt werden, zum Beispiel in Form einer wasserhaltigen oder Wasser freisetzenden Flüssigkeit oder Paste. Eine Paste ist insbesondere geeignet für den Fall, dass die Zusammensetzung selbst in Form einer Paste vorliegt.

Bei einer Aushärtung mittels Luftfeuchtigkeit härtet die Zusammensetzung von aussen nach innen durch, wobei zunächst eine Haut an der Oberfläche der Zusammensetzung gebildet wird. Die sogenannte Hautbildungszeit stellt ein Mass für die Aushärtungsgeschwindigkeit der Zusammensetzung dar. Die Geschwindigkeit der Aushärtung wird dabei im Allgemeinen von verschiedenen Faktoren, wie beispielsweise der Verfügbarkeit von Wasser, der Temperatur usw., bestimmt.

Die Zusammensetzung eignet sich für eine Vielzahl von Anwendungen, insbesondere als Anstrich, Lack oder Primer, als Harz zur Herstellung von Faserverbundwerkstoff (Composite), als Hartschaum, Weichschaum, Formteil, Elastomer, Faser, Folie oder Membran, als Vergussmasse, Dichtstoff, Klebstoff, Belag, Beschichtung oder Anstrich für Bau- und Industrieanwendungen, beispielsweise als Nahtabdichtung, Hohlraumversiegelung, Elektroisolationsmasse, Spachtelmasse, Fugendichtstoff, Schweiss- oder Bördelnahtdichtstoff, Montageklebstoff, Karosserieklebstoff, Scheibenklebstoff, Sandwichelementklebstoff, Kaschierklebstoff, Laminatklebstoff, Verpackungsklebstoff, Holzklebstoff, Parkettklebstoff, Verankerungsklebstoff, Bodenbelag, Bodenbeschichtung, Balkonbeschichtung, Dachbeschichtung, Betonschutzbeschichtung, Parkhausbeschichtung, Versiegelung, Rohrbeschichtung, Korrosionsschutzbeschichtung, Textilbeschichtung, Dämpfungselement, Dichtungselement oder Spachtelmasse.

Besonders geeignet ist die Zusammensetzung als Klebstoff und/oder Dichtstoff, insbesondere für die Fugenabdichtung und für elastische Klebeverbindungen in Bau- und Industrieanwendungen, sowie als elastische Beschichtung mit rissüberbrückenden Eigenschaften, insbesondere zum Schützen und/oder Abdichten von beispielsweise Dächern, Böden, Balkonen, Parkdecks oder Betonröhren.

Bevorzugt stellt die Zusammensetzung somit einen Klebstoff oder einen Dichtstoff oder eine Beschichtung dar.

Eine solche Zusammensetzung enthält typischerweise Weichmacher, Füllstoff-

- 5 fe, Haftvermittler und/oder Vernetzer und Trocknungsmittel und gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

Für eine Anwendung als Klebstoff oder Dichtstoff weist die Zusammensetzung bevorzugt eine pastöse Konsistenz mit strukturviskosen Eigenschaften auf. Ein

solcher pastöser Dichtstoff oder Klebstoff wird insbesondere aus handelsübli-
10 chen Kartuschen, welche manuell, mittels Druckluft oder Batterie betrieben

werden, oder aus einem Fass oder Hobbock mittels einer Förderpumpe oder eines Extruders, gegebenenfalls mittels eines Applikationsroboters, auf ein Substrat aufgetragen.

Für eine Anwendung als Beschichtung weist die Zusammensetzung bevorzugt

- 15 eine bei Raumtemperatur flüssige Konsistenz mit selbstverlaufenden Eigen-
schaften auf. Gegebenenfalls ist sie leicht thixotrop, so dass die Beschichtung an abschüssigen bis senkrechten Flächen applizierbar ist, ohne sofort wegzu-
fliessen. Sie wird insbesondere appliziert mittels Rolle oder Pinsel oder durch
AUSGIESSEN und Verteilen mittels beispielsweise einem Roller, einem Schaber
20 oder einer Zahntraufel.

Bei der Applikation wird die Zusammensetzung bevorzugt auf mindestens ein Substrat appliziert.

Geeignete Substrate sind insbesondere

- 25 – Glas, Glaskeramik, Beton, Mörtel, Backstein, Ziegel, Gips oder Natursteine wie Kalkstein, Granit oder Marmor;
- Metalle und Legierungen, wie Aluminium, Eisen, Stahl oder Buntmetalle, sowie oberflächenveredelte Metalle oder Legierungen, wie verzinkte oder verchromte Metalle;
- 30 – Leder, Textilien, Papier, Holz, mit Harzen, beispielsweise Phenol-, Melamin- oder Epoxidharzen, gebundene Holzwerkstoffe, Harz-Textil-Verbundwerkstoffe und weitere sogenannte Polymer-Composites;

- Kunststoffe, wie Polyvinylchlorid (Hart- und Weich-PVC), Acrylonitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Polycarbonat (PC), Polyamid (PA), Polyester, Poly(methylmethacrylat) (PMMA), Epoxidharze, Polyurethane (PUR), Polyoxymethylen (POM), Polyolefine (PO), Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), Ethylen/Propylen-Copolymere (EPM) oder Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymere (EPDM), oder faserverstärkte Kunststoffe wie Kohlefaser-verstärkte Kunststoffe (CFK), Glasfaser-verstärkte Kunststoffe (GFK) oder Sheet Moulding Compounds (SMC), wobei die Kunststoffe bevorzugt mittels Plasma, Corona oder Flammen oberflächenbehandelt sein können;
- 5 – beschichtete Substrate, wie pulverbeschichtete Metalle oder Legierungen;
- 10 – Farben oder Lacke, insbesondere Automobildecklacke.

Die Substrate können bei Bedarf vor dem Applizieren der Zusammensetzung vorbehandelt werden, insbesondere durch physikalische und/oder chemische Reinigungsverfahren oder durch das Aufbringen eines Haftvermittlers, einer
15 Haftvermittlerlösung oder eines Primers.

Besonders geeignet ist die Zusammensetzung für den Kontakt mit Substraten, die besonders empfindlich sind auf Störungen durch migrierende Substanzen, insbesondere durch das Ausbilden von Verfärbungen oder Flecken. Dies sind insbesondere feinporige Substrate wie Marmor, Kalkstein oder andere Natursteine, Gips, Zementmörtel oder Beton, aber auch Kunststoffe. Insbesondere auf PVC werden bei der Anwesenheit von Katalysatoren wie beispielsweise DBU oder TMG starke Verfärbungen beobachtet, die sich durch Reinigung nicht entfernen lassen. Solche Effekte werden mit dem Silan der Formel (I) nicht beobachtet.
20

25

Verklebt oder abgedichtet werden können zwei gleichartige oder zwei verschiedene Substrate, insbesondere die vorgängig genannten Substrate.

Nach der Aushärtung der Zusammensetzung mit Wasser, insbesondere in
30 Form von Luftfeuchtigkeit, und/oder mit mindestens einem geeigneten Vernetzer wird eine ausgehärtete Zusammensetzung erhalten.

Aus der Anwendung der Zusammensetzung entsteht ein Artikel, welcher mit der Zusammensetzung insbesondere verklebt, abgedichtet oder beschichtet wurde. Beim Artikel handelt es sich insbesondere um ein Bauwerk, insbesondere ein Bauwerk des Hoch- oder Tiefbaus, um ein industriell gefertigtes Gut
5 oder um ein Konsumgut, insbesondere ein Fenster, eine Haushaltmaschine oder ein Transportmittel wie insbesondere ein Automobil, ein Bus, ein Lastkraftwagen, ein Schienenfahrzeug, ein Schiff, ein Flugzeug oder ein Helikopter; oder der Artikel kann ein Anbauteil davon sein.

10

Beispiele

Im Folgenden sind Ausführungsbeispiele aufgeführt, welche die beschriebene Erfindung näher erläutern sollen. Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf diese beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt.

15

Als „Normklima“ wird eine Temperatur von 23 ± 1 °C und eine relative Luftfeuchtigkeit von $50\pm5\%$ bezeichnet.

„EEW“ steht für das Epoxid-Equivalentgewicht.

20

¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Spektrometer des Typs Bruker Ascend 400 bei 400.14 MHz gemessen; die chemischen Verschiebungen δ sind angegeben in ppm relativ zu Tetramethylsilan (TMS). Kopplungskonstanten J sind angegeben in Hz. Echte und Pseudo-Kopplungsmuster wurden nicht unterschieden.

25

Infrarotspektren (FT-IR) wurden auf einem mit horizontaler ATR-Messeinheit mit Diamant-Kristall ausgestatteten FT-IR Gerät Nicolet iS5 von Thermo Scientific gemessen. Flüssige Proben wurden unverdünnt als Filme aufgetragen, feste Proben wurden in CH_2Cl_2 gelöst. Die Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben (Messfenster: 4000–650 cm^{-1}).

30

Gaschromatogramme (GC) wurden gemessen im Temperaturbereich von 60 bis 320 °C mit einer Aufheizrate von 15 °C/min und 10 min Verweilzeit bei 320 °C. Die Injektortemperatur betrug 250 °C. Es wurde eine Zebron ZB-5 Säule verwendet ($L = 30$ m, $ID = 0.25$ mm, $d_j = 0.5$ μm) bei einem Gasfluss von 1.5

ml/Min. Die Detektion erfolgte mittels Flammenionisation (FID), wobei die Signale via Flächenprozent-Methode ausgewertet wurden.

Die **Hautbildungszeit** (HBZ) wurde dadurch bestimmt, dass einige Gramm der Zusammensetzung in einer Schichtdicke von ca. 2 mm auf Pappkarton aufge-

- 5 tragen wurden und im Normklima die Zeitdauer gemessen wurde, bis beim leichten Antippen der Oberfläche der Zusammensetzung mittels einer Pipette aus LDPE erstmals keine Rückstände auf der Pipette mehr zurückblieben.

Die Beschaffenheit der **Oberfläche** wurde haptisch geprüft.

Die mechanischen Eigenschaften **Zugfestigkeit**, **Bruchdehnung** und **E-**

- 10 **Modul** (bei 0–5% und bei 0–50% Dehnung) wurden gemäss DIN EN 53504 bei einer Zuggeschwindigkeit von 200 mm/min. gemessen.

Viskositäten wurden auf einem thermostatisierten Kegel-Platten-Viskosimeter Rheotec RC30 (Kegeldurchmesser 50 mm, Kegelwinkel 1°, Kegelspitze-Platten-Abstand 0.05 mm, Scherrate 10 s⁻¹) gemessen.

15

Herstellung von Hydroxy-Amidinen oder -Guanidinen:

Guanidin H1: 1-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl)-2,3-diisopropylguanidin

In einem Rundkolben wurden 23.14 g 2-(2-Aminoethoxy)ethanol (Diglycol-

- 20 amine® Agent, von Huntsman) und 25.24 g N,N'-Diisopropylcarbodiimid (von Sigma-Aldrich) vermischt und die Mischung unter Rühren auf 120 °C erwärmt.

In regelmässigen Abständen wurde das Reaktionsgemisch mittels FT-IR-Spektroskopie untersucht. Nach 2 Stunden war die Carbodiimid-Bande bei ca. 2120 cm⁻¹ vollständig verschwunden. Darauf wurde das Reaktionsgemisch im Vaku-
um von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhielt 56.50 g eines hellgel-
ben, geruchsarmen Öls.

FT-IR: 3354 (O–H), 2963, 2921, 2865, 1616 (C=N), 1524, 1465, 1362, 1337,
1178, 1121, 1066, 884, 829, 715.

- 30 **Amidin H2:** 1-(2-Hydroxyethyl)-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin

In einem Rundkolben wurden 11.91 g N-(3-Aminopropyl)-2-aminoethanol,

15.94 g Trimethylorthoacetat und 0.32 g Lanthan(III)-trifluormethansulfonat

unter Rühren während 24 Stunden auf 120 °C erwärmt. Darauf wurde das Re-

- aktionsgemisch im Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhielt 14.44 g eines farblosen geruchsarmen Öls mit einer Siedetemperatur von 130 bis 135 °C bei 0.1 mbar, welches gemäss GC-Spektrum einen Gehalt von 98% Amidin A1 enthielt und
- 5 beim Stehenlassen bei Raumtemperatur zu einem weissen Feststoff kristallisierte.
- 10 ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.83 (*quint.*, 2 H, J = 5.6, NCH₂CH₂CH₂N), 2.02 (*s*, 3 H, CH₃), 3.24 (*t*, 2 H, J = 5.8, NCH₂CH₂OH), 3.31 (*m*, 4 H, NCH₂CH₂CH₂N), 3.69 (*t*, 2 H, J = 5.7, NCH₂CH₂OH).
- 15 FT-IR: 3214, 3177, 2996, 2925, 2843, 1630, 1542, 1475, 1438, 1380, 1360, 1322, 1294, 1273, 1204, 1191, 1139, 1114, 1095, 1035, 1009, 977, 915, 875, 839, 731.

verwendete Alkoxy silane:

AMMO	3-Aminopropyltrimethoxysilan (Silquest® A-1110, von Momentive)
VTMO	Vinyltrimethoxysilan (Silquest® A-171, von Momentive)
VTEO	Vinyltriethoxysilan (Silquest® A-151, von Momentive)
TEOS	Tetraethoxysilan (=Tetraethylorthosilicat) (Sigma-Aldrich)

15

Herstellung eines Silans der Formel (IVa):

- Silan W1:** 3-Aminopropyl-dimethoxy-2-(2-aminoethoxy)ethoxysilan
- In einem Rundkolben wurden 31.00 g 2-(2-Aminoethoxy)ethanol (Diglycolamine® Agent, von Huntsman) mit 50.25 g AMMO vermischt, während 20 Stunden auf 100 °C erwärmt und bei 100 mbar Methanol abdestilliert. Darauf wurde das Reaktionsgemisch während 2 Stunden am Rotationsverdampfer bei 120 °C und 10 mbar eingeengt. Man erhielt 65.17 g eines farblosen, geruchsarmen Öls.
- 25 FT-IR: 3370, 3289, 2928, 2860, 2840, 1663, 1597, 1457, 1411, 1352, 1294, 1243, 1190, 1074, 958, 908, 858, 802, 696.

Herstellung von Silanen der Formel (I):

Silan K1: 1-(2-(2-(3-Aminopropyldimethoxysilyloxy)ethoxy)ethyl)-2,3-diisopropylguanidin

In einem Rundkolben wurden 2.31 g des vorgängig hergestellten Guanidins H1 mit 1.79 g AMMO vermischt und unter Stickstoffatmosphäre während 15 Stunden auf 90 °C erwärmt. Darauf wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhielt 3.79 g eines hellgelben, niedrigviskosen, geruchlosen Öls, welches das Silan K1 in hoher Reinheit enthielt (gemäss NMR-Analyse).

- 10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.66 (*m*, 2 H, CH_2Si), 1.13 (*d*, $J = 6.4$, 12 H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$),
1.55 (*m*, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2.66 (*m*, 2 H, CH_2NH_2), 3.27 (*m*, 2 H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$),
3.49–3.66 (*m*, 12 H, SiOCH_3 und $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.89 (*m*, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OSi}$).
FT-IR: 2961, 2929, 2866, 2840, 1633 (C=N), 1516, 1465, 1455, 1361, 1339,
1328, 1183, 1099, 963, 809, 715.

15

Silan K2: 1-(2-(2-(Vinyltrimethoxysilyloxy)ethoxy)ethyl)-2,3-diisopropylguanidin

In einem Rundkolben wurden 1.25 g des vorgängig hergestellten Guanidins H1 mit 1.51 g VTMO (Vinyltrimethoxysilan) vermischt und unter Stickstoffatmosphäre während 24 Stunden auf 120 °C erwärmt. Darauf wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhielt 1.54 g eines hellgelben, niedrigviskosen, geruchlosen Öls, das das Silan K2 und nicht umgesetztes Hydroxy-Guanidin H1 in einem Verhältnis von ca. 80:20 enthielt (gemäss NMR-Analyse).

- 15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (nur Signale von Silan K2): δ 1.08–1.18 (*s*, 12 H, NCHMe_2),
3.27 (*m*, 2 H, NCHMe_2), 3.47–3.74 (*m*, 12 H, SiOMe und $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.90
(*m*, 2 H, CH_2OSi), 5.83–6.17 (*m*, 3 H, $\text{CH}_2=\text{CHSi}$).
FT-IR: 3347, 2965, 2927, 2867, 1618 (C=N), 1526, 1465, 1407, 1364, 1338,
1282, 1117, 1066, 1031, 962, 885, 752.

- 30 **Silan K3:** 1-(2-(2-(Vinyltriethoxysilyloxy)ethoxy)ethyl)-2,3-diisopropylguanidin
In einem Rundkolben wurden 1.81 g des vorgängig hergestellten Guanidins H1 mit 2.98 g VTEO (Vinyltriethoxysilan) vermischt und unter Stickstoffatmosphäre während 48 Stunden auf 120 °C erwärmt. Darauf wurde das Reaktionsgemisch

im Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhielt 2.77 g eines hellgelben, niedrigviskosen, geruchlosen Öls, das das Silan K3 und nicht umgesetztes Hydroxy-Guanidin H1 in einem Verhältnis von ca. 80:20 enthielt (gemäss NMR-Analyse).

- 5 ¹H-NMR (CDCl₃) (nur Signale von Silan K3): δ 1.08–1.18 (s, 12 H, NCHMe₂),
1.30 (m, 6 H, CH₃CH₂OSi), 3.27 (m, 2 H, NCHMe₂), 3.55–3.74 (m, 6 H,
CH₂OCH₂CH₂N), 3.79–3.93 (m, 6 H, CH₃CH₂OSi), 5.83–6.17 (m, 3 H,
CH₂=CHSi).
- FT-IR: 3366, 2966, 2927, 2882, 1638 (C=N), 1505, 1455, 1406, 1383, 1362,
10 1328, 1296, 1075, 1010, 961, 782, 759, 716.

Silan K4: 1-(2-(Triethoxysilyloxy)ethoxy)ethyl)-2,3-diisopropylguanidin

In einem Rundkolben wurden 1.24 g des vorgängig hergestellten Guanidins H1 mit 1.74 g TEOS (Tetraethoxysilan) vermischt und unter Stickstoffatmosphäre 15 während 24 Stunden auf 120 °C erwärmt. Darauf wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhielt 2.16 g eines hellgelben, niedrigviskosen, geruchlosen Öls, das das Silan K4 und nicht umgesetztes Hydroxy-Guanidin H1 in einem Verhältnis von ca. 80:20 enthielt (gemäss NMR-Analyse).

- 20 ¹H-NMR (CDCl₃) (nur Signale von Silan K4): δ 1.08–1.18 (s, 12 H, NCHMe₂),
1.30 (m, 9 H, CH₃CH₂OSi), 3.27 (m, 2 H, NCHMe₂), 3.55–3.74 (m, 6 H von
CH₂CH₂OCH₂CH₂N), 3.79–3.93 (m, 8 H, CH₃CH₂OSi und 2 H von
CH₂CH₂OCH₂CH₂N).
- FT-IR: 3363, 2966, 2928, 2887, 1634 (C=N), 1514, 1465, 1383, 1363, 1338,
25 1298, 1250, 1073, 967, 792, 712.

Silan K5: 1-(2-(3-Aminopropyldimethoxysilyloxy)ethyl)-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin

In einem Rundkolben wurden 3.59 g des vorgängig hergestellten Amidins H2 mit 4.43 g AMMO vermischt und während 5 Stunden auf 100 °C erwärmt und bei 100 mbar Methanol abdestilliert. Darauf wurde das Reaktionsgemisch während 2 Stunden am Rotationsverdampfer bei 120 °C und 10 mbar eingeengt. Man erhielt 6.63 g eines gelben, geruchlosen Öls.

- ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.67 (m, 2 H, CH₂Si), 1.05 (s, 2 H, NH₂), 1.55 (s, 2 H, CH₂CH₂Si), 1.77-1.85 (m, 2 H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N), 2.0 (s, 3 H, CH₃-C), 2.68 (s, 2 H, SiCH₂CH₂CH₂NH₂), 3.20-3.37 (m, 6 H, CH₂N), 3.57 (m, 6 H, OCH₃), 3.84 (m, 2 H, SiOCH₂).
- 5 FT-IR: 3269, 2924, 2838, 1617 (C=N), 1481, 1420, 1376, 1352, 1317, 1292, 1247, 1189, 1079, 1064, 1014, 942, 922, 784, 694.

- Silan K6:** 1-(3-(2-(2,3-diisopropylguanidino)ethoxy)ethoxy)dimethoxysilyl)-propyl-2,3-diisopropylguanidin
- 10 In einem Rundkolben wurden 8.24 g des vorgängig hergestellten Silans W1 mit 11.13 g N,N'-Diisopropylcarbodiimid vermischt und unter Rühren auf 120 °C erwärmt. In regelmässigen Abständen wurde das Reaktionsgemisch mittels FT-IR-Spektroskopie untersucht. Nach 11 Stunden war die Carbodiimid-Bande bei ca. 2120 cm⁻¹ vollständig verschwunden. Darauf wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhielt 15.69 g eines farblosen, geruchsarmen Öls.
- 15 ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.7 (m, 2 H, CH₂Si), 1.12 (d, 24 H, J= 6.1 Hz, CH₃-CHN), 1.64 (s, 2 H, CH₂CH₂Si), 2.99 (m, 2 H, SiCH₂CH₂CH₂NH), 3.26 (m, 2 H, OCH₂CH₂NH), 3.48-3.65 (m, 12 H, OCH₃ und OCH₂), 3.65-3.8 (m, 4 H, CH₃CH), 3.89 (m, 2 H, SiOCH₂).
- 20 FT-IR: 3368, 2961, 2930, 2868, 2840, 1633 (C=N), 1505, 1465, 1360, 1328, 1181, 1081, 964, 811, 712.

25 **Herstellung von Silangruppen-haltigen Polyethern:**

Polymer STP-1:

- Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 1000 g Polyol Acclaim® 12200 (Polyoxypropylenol mit niedrigem Ungesättigtheitsgrad, von Bayer; OH-Zahl 11.0 mg KOH/g), 43.6 g Isophorondiisocyanat (IPDI; Vestanat® IPDI, von Evonik), 30 126.4 g Diisodecylphthalat (DIDP) und 0.1 g Bismutris(neodecanoat) (10 Gew.-% in DIDP) unter stetigem Rühren auf 90 °C aufgeheizt und auf dieser Temperatur belassen, bis der titrimetrisch bestimmte Gehalt an freien Isocyanatgruppen einen stabilen Wert von 0.63 Gew.-% erreicht hatte. Anschliessend

wurden 63.0 g N-(3-Trimethoxysilylpropyl)-amino-bernsteinsäurediethylester (Addukt aus 3-Aminopropyltrimethoxysilan und Maleinsäurediethylester; hergestellt nach den Angaben in US 5,364,955) eingemischt und die Mischung bei 90 °C solange gerührt, bis mittels FT-IR-Spektroskopie kein freies Isocyanat 5 mehr nachgewiesen wurde. Der so erhaltene Trimethoxysilangruppen-haltige Polyether mit einem Silan-Equivalentgewicht von ca. 6880 g/Eq (aus den Einsatzmengen berechnet) wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Ausschluss von Feuchtigkeit aufbewahrt.

10 **Polymer STP-2:**

Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 1000 g Polyol Acclaim® 12200 (Polyoxypropylendiol mit niedrigem Ungesättigtheitsgrad, von Bayer; OH-Zahl 11.0 mg KOH/g), 43.6 g Isophorondiisocyanat (IPDI; Vestanat® IPDI, von Evonik), 126.4 g Diisodecylphthalat (DIDP) und 0.1 g Bismutris(neodecanoat) (10 Gew.-% in DIDP) unter stetigem Rühren auf 90 °C aufgeheizt und auf dieser Temperatur belassen, bis der titrimetrisch bestimmte Gehalt an freien Isocyanatgruppen einen stabilen Wert von 0.64 Gew.-% erreicht hatte. Anschliessend 15 wurden 70.6 g N-(3-Triethoxysilylpropyl)-amino-bernsteinsäurediethylester (Addukt aus 3-Aminopropyltriethoxysilan und Maleinsäurediethylester) eingemischt und die Mischung bei 90 °C solange gerührt, bis mittels FT-IR-Spektroskopie 20 kein freies Isocyanat mehr nachgewiesen wurde. Der so erhaltene Triethoxysilangruppen-haltige Polyether mit einem Silan-Equivalentgewicht von ca. 6920 g/Eq (aus den Einsatzmengen berechnet) wurde auf Raumtemperatur abgekühl und unter Ausschluss von Feuchtigkeit aufbewahrt.

25

Verwendete kommerzielle Katalysatoren und Abkürzungen dafür:

DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (Lupragen® N 700, von BASF)
TMG	1,1,3,3-Tetramethylguanidin (von Sigma-Aldrich)
IBAY	Bis(ethylacetoacetato)diisobutoxy-titan(IV) (Tyzor® IBAY, von Dorf Ketal)

Zusammensetzungen auf Basis von Silangruppen-haltigen Polymeren:

Vergleichsbeispiele sind in den Tabellen 1 bis 6 mit „(Ref)“ gekennzeichnet.

5 Zusammensetzungen Z1 bis Z9:

Eine Zusammensetzung aus 96.5 g Polymer STP-1, 0.5 g Vinyltrimethoxysilan und 3.0 g 3-Aminopropyltrimethoxysilan wurde mit verschiedenen Katalysatoren in der angegebenen Menge gemäss Tabelle 1 vermischt und die Mischung auf Viskosität und Hautbildungszeit (HBZ) im Normklima, vor und nach Lagerung, geprüft. Die Hautbildungszeit dient dabei als Mass für die Aktivität des Katalysators in Bezug auf die Vernetzungsreaktion der Silangruppen, d.h. für die Vernetzungsgeschwindigkeit; die Veränderung der Viskosität und der Hautbildungszeit nach Lagerung sind ein Mass für die Lagerstabilität. Weiterhin wurde die applizierte Mischung nach 24 Stunden im Normklima daraufhin geprüft, ob die Oberfläche wie gewünscht trocken war oder sich ein schmieriger Film gebildet hatte, was ein Anzeichen für das Ausschwitzen des Katalysators aufgrund schlechter Verträglichkeit mit dem ausgehärteten Kunststoff ist, und/oder ob die Oberfläche klebrig war, was ein Anzeichen für eine unvollständige Aushärtung ist. Weiterhin wurde von der Mischung ein Film von 2 mm Dicke hergestellt, während 7 Tagen im Normklima aushärten lassen und auf mechanische Eigenschaften geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 wiedergegeben. „Zus.“ steht für „Zusammensetzung“.

Tabelle 1:

Zus.	Kataly-sator	Menge	Konzen-tration¹	Viskosität [Pa·s]			HBZ	
				frisch	gelagert²	Zunahme	frisch	gelagert²
Z1	Silan K1	0.69 g	1.9	21.3	28.2	32%	13'	21'
Z2	Silan K2	0.59 g	1.9	28.8	35.5	23%	15'	12'
Z3	Silan K3	0.63 g	1.9	26.7	34.9	31%	16'	15'
Z4	Silan K4	0.66 g	1.9	27.8	36.1	30%	14'	11'
Z5	Silan K5	0.53 g	1.9	22.4	24.7	10%	25'	24'
Z6	Silan K6	0.46 g	1.9	21.8	36.7	68%	13'	13'
Z7 (Ref)	DBU	0.28 g	1.9	27.2	36.9	36%	25'	29'
Z8 (Ref)	TMG	0.21 g	1.9	22.3	24.6	10%	65'	75'
Z9 (Ref)	Amidin H2	0.26 g	1.9	22.2	25.0	13%	79'	62'

¹ mmol Amidin- oder Guanidin-Gruppen auf 100 g Silangruppen-haltiger Polyether.

5 ² während 7 Tagen bei 60 °C in geschlossenem Gebinde.

Tabelle 2:

Zus.	Oberfläche nach 24h	Zug-festigkeit	Bruch-dehnung	E-Modul	
				0–5%	0–50%
Z1	trocken	0.75 MPa	99%	0.99 MPa	0.77 MPa
Z2	trocken	0.66 MPa	84%	1.26 MPa	0.81 MPa
Z3	trocken	0.72 MPa	107%	0.87 MPa	0.77 MPa
Z4	trocken	0.67 MPa	82%	1.30 MPa	0.83 MPa
Z5	trocken	0.77 MPa	118%	1.21 MPa	0.80 MPa
Z6	trocken	0.73 MPa	103%	1.21 MPa	0.82 MPa
Z7 (Ref)	schmierig	0.58 MPa	72%	1.16 MPa	0.77 MPa
Z8 (Ref)	klebrig	0.62 MPa	90%	1.19 MPa	0.75 MPa
Z9 (Ref)	trocken	0.67 MPa	90%	1.19 MPa	0.80 MPa

10

Zusammensetzungen Z10 bis Z14:

Eine Zusammensetzung aus 95.9 g Polymer STP-2, 0.4 g Vinyltriethoxysilan und 3.7 g N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan wurde mit verschiedenen Katalysatoren in der angegebenen Menge gemäss Tabelle 3 vermischt

15 und die Mischung wie für Zusammensetzung Z1 beschrieben auf Viskosität,

Hautbildungszeit (HBZ), Oberflächenbeschaffenheit und mechanische Eigenschaften geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 und 4 wiedergegeben.
„Zus.“ steht für „Zusammensetzung“.

5 Tabelle 3:

Zus.	Kataly-sator	Menge	Konzen-tration ¹	Viskosität [Pa·s]			HBZ	
				frisch	gelagert ²	Zunahme	frisch	gelagert ²
Z10	Silan K1	1.38 g	3.8	28.1	33.2	18%	1h 47'	1h 15'
Z11	Silan K3	1.25 g	3.8	28.9	34.4	19%	1h 20'	1h 8'
Z12	Silan K4	1.31 g	3.8	28.9	34.6	20%	2h 25'	1h 10'
Z13 (Ref)	DBU	0.55 g	3.8	48.8	58.1	19%	2h 7'	2h 35'
Z14 (Ref)	TMG	0.42 g	3.8	44.5	53.4	20%	>12h	>12h

¹ mmol Amidin- oder Guanidin-Gruppen auf 100 g Silangruppen-haltiger Polyester.

² während 7 Tagen bei 60 °C in geschlossenem Gebinde.

10 Tabelle 4:

Zus.	Oberfläche nach 24h	Zug- festigkeit	Bruch- dehnung	E-Modul	
				0–5%	0–50%
Z10	leicht klebrig	0.65 MPa	139%	0.73 MPa	0.56 MPa
Z11	leicht klebrig	0.65 MPa	139%	0.51 MPa	0.55 MPa
Z12	leicht klebrig	0.62 MPa	123%	0.63 MPa	0.58 MPa
Z13 (Ref)	schmierig, stark klebrig	0.43 MPa	157%	0.28 MPa	0.28 MPa
Z14 (Ref)	sehr stark klebrig	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

n.b. = nicht bestimmt bzw. nicht messbar.

Zusammensetzungen Z15 bis Z18:

- 15 In einem Planetenmischer wurden 36.2 g Polymer STP-1, 60.2 g gemahlene Kreide (Omyacarb® 5 GU, von Omya), 1.2 g Thixotropierpaste hergestellt wie nachstehend beschrieben, 1.2 g Vinyltrimethoxysilan, 1.2 g 3-Aminopropyltrimethoxysilan sowie verschiedene Katalysatoren in der angegebenen Menge gemäss Tabelle 6 vermischt und die Mischung wie für Zusammensetzung Z1
20 beschrieben auf Hautbildungszeit (HBZ), Oberflächenbeschaffenheit und me-

chanische Eigenschaften geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 wiedergegeben. „Zus.“ steht für „Zusammensetzung“.

Die Thixotropierpaste wurde hergestellt, indem in einem Vakuummischer 300 g Diisodecylphthalat (Palatinol® Z, von BASF) und 48 g 4,4'-Methylendiphenyl-

- 5 diisocyanat (Desmodur® 44 MC L, von Bayer) vorgelegt und leicht aufgewärmt und anschliessend unter starkem Rühren 27 g n-Butylamin langsam zugetropft wurden. Die entstehende Paste wurde unter Vakuum und Kühlung eine Stunde weitergerührt.

10 Tabelle 5:

Zus.	Kataly-sator	Menge	Konzen-tration ¹	HBZ	Oberfläche nach 24h	Zugfes-tigkeit	Bruch-dehnung	E-Modul [MPa] 0–5% 0–100%	
Z15	Silan K1	0.15 g	0.4	25'	trocken	3.0 MPa	106%	5.9	2.8
Z16	Silan K3	0.27 g	0.8	11'	trocken	2.9 MPa	116%	5.3	2.6
Z17	Silan K4	0.29 g	0.8	17'	trocken	3.1 MPa	103%	5.3	3.0
Z18 (Ref)	DBU	0.12 g	0.8	25'	leicht schmierig	2.5 MPa	103%	6.1	2.8

¹ mmol Amidin- oder Guanidin-Gruppen auf 100 g Zusammensetzung.

Zusammensetzungen Z19 bis Z22:

- 15 In einem Planetenmischer wurden 36.2 g Polymer STP-2, 60.2 g gemahlene Kreide (Omyacarb® 5 GU, von Omya), 1.2 g Thixotropierpaste, hergestellt wie für Zusammensetzung Z27 beschrieben, 1.2 g Vinyltriethoxysilan, 1.2 g 3-Ami-nopropyltriethoxysilan sowie verschiedene Katalysatoren in der angegebenen Menge gemäss Tabelle 7 vermischt und die Mischung wie für Zusammenset-
20 zung Z1 beschrieben auf Hautbildungszeit (HBZ), Oberflächenbeschaffenheit und mechanische Eigenschaften geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 wiedergegeben. „Zus.“ steht für „Zusammensetzung“.

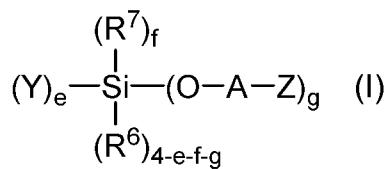
Tabelle 6:

Zus.	Kataly-sator	Menge	Konzen-tration ¹	HBZ	Oberfläche nach 24h	Zugfes-tigkeit	Bruch-dehnung	E-Modul [MPa] 0–5% 0– 100%
Z19	Silan K1	0.98 g	2.6	118'	leicht klebrig	2.6 MPa	137%	5.6 2.3
Z19	Silan K3	0.89 g	2.6	85'	fast trocken	3.1 MPa	181%	5.2 2.4
Z20	Silan K4	0.93 g	2.6	100'	fast trocken	4.3 MPa	156%	5.2 3.1
Z22 (Ref)	DBU	0.40 g	2.6	83'	leicht schmierig	2.5 MPa	155%	4.0 2.0

¹ mmol Amidin- oder Guanidin-Gruppen auf 100 g Silangruppen-haltiger Polyether.

Patentansprüche

1. Silan der Formel (I),



wobei

Z für eine über ein Stickstoffatom gebundene Amidin- oder Guanidin-

5 Gruppe steht,

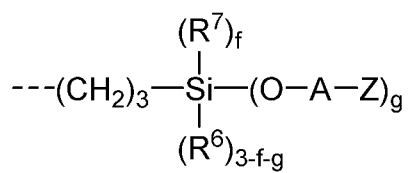
A für einen zweiwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen oder aryl-aliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest mit 2 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder sekundären oder tertiären Amin-Stickstoff enthält, steht,

10 e für 0 oder 1 steht, f für 0 oder 1 oder 2 steht und g für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht, wobei die Summe (e+f+g) für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht,

R^6 entweder für einen Alkoxy-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff enthält, oder für einen Ketoximato-Rest mit 1 bis 13 C-Atomen steht,

15 R^7 für einen einwertigen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen steht, und

Y für einen einwertigen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls eine endständige Mercaptogruppe, Epoxidgruppe, (Meth)acrylgruppe, Amidingruppe, Guanidingruppe, Urethangruppe oder Harnstoffgruppe oder eine endständige Aminogruppe der Formel $-\text{NHR}^8$ aufweist und welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder sekundären Amin-Stickstoff enthält, steht, wobei R^8 für einen Wasserstoff-Rest oder einen Alkyl- oder Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 8 C-

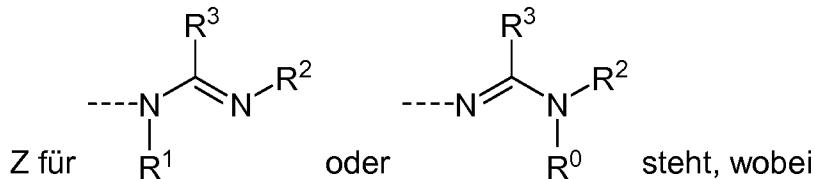


25 Atomen oder für einen Rest

steht,

wobei das Silan der Formel (I) kein Stickstoffatom enthält, welches direkt an einen aromatischen Ring gebunden oder Teil eines heteroaromatischen Ringsystems ist.

5 2. Silan gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass



R^0 für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl- oder Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen steht,

10 R^1 für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl- oder Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen steht oder zusammen mit R^2 für R^9 steht,

R^2 für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder tertiären Amin-Stickstoff enthält, oder zusammen mit R^1 für R^9 steht,

15 R^3 für $-\text{NR}^4\text{R}^5$ oder für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl- oder Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen steht,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder tertiären Amin-Stickstoff

20 enthält, stehen, und

R^9 für 1,2-Ethylen oder 1,2-Propylen oder 1,3-Propylen oder 1,3-Butylen oder 1,3-Pentylen steht,

wobei

25 R^2 und R^0 auch zusammen für einen Alkylen-Rest mit 3 bis 6 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder tertiären Amin-Stickstoff enthält, stehen können,

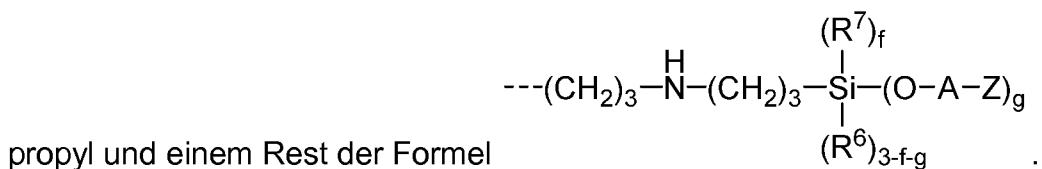
R^2 und R^3 auch zusammen für einen Alkylen-Rest mit 3 bis 6 C-Atomen stehen können,

R^4 und R^5 auch zusammen für einen Alkylen-Rest mit 4 bis 7 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder tertiären Amin-Stickstoff enthält, stehen können, und

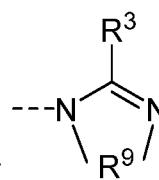
5 R^2 und R^5 auch zusammen für einen Alkylen-Rest mit 2 bis 12 C-Atomen stehen können.

10 3. Silan gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,1-Dimethyl-1,2-ethylen, 1,5-Pentylén, 1,6-Hexylen, (1,5,5-Trimethylcyclohexan-1-yl)methan-1,3, 3-Oxa-1,5-pentylen und 3,6-Dioxa-1,8-octylen.

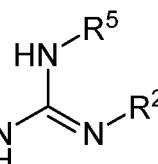
15 4. Silan gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Y ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Octyl, Isooctyl, Phenyl, Vinyl, 3-Aminopropyl, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, 3-Mercaptopropyl, 3-Glycidoxypipropyl, 3-Acryloxypropyl, 3-Methacryloxy-



20 5. Silan gemäss einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet,

dass Z für  steht, wobei R^3 für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen steht.

25 6. Silan gemäss einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet,

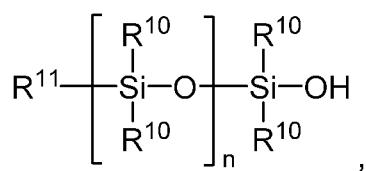
dass Z für  steht, wobei R^2 und R^5 unabhängig voneinander jeweils für einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest mit 1 bis 12 C-

Atomen, welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder tertiären Amin-Stickstoff enthält, stehen.

7. Verfahren zur Herstellung des Silans gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass,
 - mindestens ein Amin der Formel (IIa) oder (IIb),

$$\text{HO—A—NHR}^1 \quad (\text{IIa})$$

$$\text{HO—A—NH—R}^9\text{—NH}_2 \quad (\text{IIb})$$
 - gegebenenfalls mindestens ein Amin der Formel $\text{R}^2\text{—NH—R}^0$,
 - mindestens ein Reagens zur Einführung von Amidin- oder Guanidin-Gruppen und
 - mindestens ein Alkoxy- oder Ketoximato-Silan miteinander umgesetzt werden.
8. Amidin- oder Guanidingruppen-haltiges Umsetzungsprodukt, welches aus einem Silan gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, bei welchem (e+f+g) für 1 oder 2 oder 3 steht, durch Kondensation mit mindestens einer Silanolgruppen-haltigen Verbindung erhalten wird.
9. Umsetzungsprodukt gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es durch Hydrolyse- und nachfolgende Kondensationsreaktionen allein aus dem Silan gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, bei welchem (e+f+g) für 1 oder 2 oder 3 steht, erhalten wird und ein Silanol- und/oder Siloxangruppen aufweisendes oligomeres Folgeprodukt des Silans darstellt.
- 25 10. Umsetzungsprodukt gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es aus der Kondensation mit mindestens einem Siliconöl der Formel



wobei

n für eine ganze Zahl im Bereich von 3 bis 200 steht,
R¹⁰ für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen steht, und
R¹¹ für einen Hydroxyl-Rest oder für einen Alkyl- oder Alkoxy- oder
5 Ketoximato-Rest mit 1 bis 13 C-Atomen steht,
erhalten wird.

11. Verwendung des Silans gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 und/oder eines Umsetzungsproduktes davon gemäss einem der Ansprüche 8 bis 10 als Katalysator in härtbaren Zusammensetzungen.
10
12. Verwendung gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die härtbare Zusammensetzung mindestens ein Silangruppen-haltiges Polymer enthält.
15
13. Verwendung gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Silangruppen-haltige Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyorganosiloxanen mit endständigen Silangruppen und Silangruppen-haltigen organischen Polymeren.
20
14. Zusammensetzung umfassend mindestens ein Silan gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 und/oder mindestens ein Umsetzungsprodukt gemäss einem der Ansprüche 8 bis 10 und mindestens ein Silangruppen-haltiges Polymer.
25
15. Zusammensetzung gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Klebstoff oder einen Dichtstoff oder eine Beschichtung darstellt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/058333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07F7/00 C08G77/26
 ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C07F C08G C08L C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002 167438 A (JSR CORP) 11 June 2002 (2002-06-11) claim 1 -----	1-15
A	FR 2 925 496 A1 (BLUESTAR SILICONES FRANCE SOC [FR]) 26 June 2009 (2009-06-26) claims 1,12 -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

27 May 2015

08/06/2015

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

Authorized officer

Queste, Sébastien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/058333

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 2002167438	A	11-06-2002		NONE
FR 2925496	A1	26-06-2009	CN 101998960 A	30-03-2011
			EP 2222688 A2	01-09-2010
			FR 2925496 A1	26-06-2009
			JP 5352594 B2	27-11-2013
			JP 2011506584 A	03-03-2011
			KR 20100087390 A	04-08-2010
			US 2011046299 A1	24-02-2011
			WO 2009106717 A2	03-09-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/058333

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07F7/00 C08G77/26
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07F C08G C08L C09D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JP 2002 167438 A (JSR CORP) 11. Juni 2002 (2002-06-11) Anspruch 1 -----	1-15
A	FR 2 925 496 A1 (BLUESTAR SILICONES FRANCE SOC [FR]) 26. Juni 2009 (2009-06-26) Ansprüche 1,12 -----	1-15

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27. Mai 2015

08/06/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Queste, Sébastien

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/058333

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2002167438	A	11-06-2002	KEINE
FR 2925496	A1	26-06-2009	CN 101998960 A 30-03-2011
			EP 2222688 A2 01-09-2010
			FR 2925496 A1 26-06-2009
			JP 5352594 B2 27-11-2013
			JP 2011506584 A 03-03-2011
			KR 20100087390 A 04-08-2010
			US 2011046299 A1 24-02-2011
			WO 2009106717 A2 03-09-2009