

(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. September 2016 (22.09.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2016/146648 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08L 83/04* (2006.01) *C09J 183/04* (2006.01)  
*C09D 183/04* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/055620

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. März 2016 (16.03.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2015 204 787.3 17. März 2015 (17.03.2015) DE

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];  
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: GUTACKER, Andrea; Weststrasse 13, 40597  
Düsseldorf (DE). KLEIN, Johann; Urdenbacher Acker 20  
a, 40593 Düsseldorf (DE). BOUDET, Helene; Porscheweg  
5b, 40721 Hilden (DE). DURACU, Adrian; Bonner Str.  
108, 40589 Düsseldorf (DE). KAPUSTA, Sebastian;  
Deutschordensstraße 14, 41468 Neuss (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)



WO 2016/146648 A1

(54) Title: CURABLE SILICON COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung : HÄRTBARE SILIKONZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a curable composition containing (A) at least one polyorganosiloxane which comprises at least one hydroxy group bound to a silicon atom, (B) at least one silane of formula (1):  $\text{Si}(\text{R}^1)_m(\text{R}^2)_n(\text{R}^3)_{4-(m+n)}$ , as defined herein, (C) at least one amino silane, and (D) at least one tin compound, the molar ratio of amino silane to tin compound being 1 : 1 - 50 : 1. The invention also relates to a method for the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine härtbare Zusammensetzung, enthaltend (A) mindestens ein Polyorganosiloxan, das mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene, Hydroxygruppe aufweist, (B) mindestens ein Silan der Formel (1):  $\text{Si}(\text{R}^1)_m(\text{R}^2)_n(\text{R}^3)_{4-(m+n)}$ , wie hierin definiert, (C) mindestens ein Aminosilan, und (D) mindestens eine Zinnverbindung, wobei das Molverhältnis von Aminosilan zu Zinnverbindung 1 : 1 bis 50 : 1 beträgt, sowie deren Herstellung und Verwendung.

### „Härtbare Silikonzusammensetzungen“

Die Erfindung betrifft härtbare Zusammensetzungen auf Basis eines härtbaren Polyorganosiloxans, die neben dem Polyorganosiloxan einen speziellen Silanvernetzer, ein Aminosilan, sowie als Härtungskatalysator eine Zinnverbindung enthalten, wobei Aminosilan und Zinnverbindung in einem definierten Mengenverhältnis eingesetzt werden. Diese Zusammensetzungen zeichnen sich insbesondere durch eine ausgezeichnete Lagerstabilität aus. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der härtbaren Zusammensetzungen, sowie deren Verwendung.

Silikonpolymere (Polyorganosiloxane), insbesondere Polydialkylsiloxane wie Polydimethylsiloxan (PDMS), haben große Bedeutung bei der Herstellung von Kleb-, Dicht-, Beschichtungs- und Isolierstoffen. Unter diesen machen solche, die bei niedrigen Temperaturen und unter Umgebungsbedingungen vulkanisieren, einen nicht unerheblichen Marktanteil aus. Typische Formulierungen enthalten ein reaktives Polyorganosiloxan. Dabei handelt es sich in der Regel um ein Silanol-terminiertes Polyorganosiloxan, wobei das Polyorganosiloxan mindestens eine, vorzugsweise zwei, an ein Siliziumatom gebundene Hydroxygruppen aufweist. Dieses wird in Kombination mit einem Vernetzer auf Silanbasis eingesetzt, der an das Siliziumatom gebundene hydrolysierbare Gruppen aufweist. Statt von Vernetzer wird gelegentlich auch von Härter gesprochen. Im Sinne dieser Anmeldung sind die Begriffe Vernetzer und Härter gleichbedeutend. Das Polyorganosiloxan und der Vernetzer können als separate Komponenten vorliegen. Oftmals wird jedoch das Polyorganosiloxan gezielt mit dem Vernetzer zu einem modifizierten Polyorganosiloxan umgesetzt, und dieses modifizierte Polyorganosiloxan der härtbaren Zusammensetzung zugegeben. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Endgruppenverkappung (endcapping). Diese kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden, wobei dieser selektiv die Endgruppenverkappung vermitteln soll ohne gleichzeitig das Polyorganosiloxan zu härten.

Es sind zahlreiche Vernetzer für Silikonssysteme bekannt. Diese lassen sich anhand der bei der Hydrolyse freigesetzten Austrittsgruppen in saure, basische und neutrale Vernetzter unterscheiden. Typische saure Vernetzter enthalten als hydrolysierbare Gruppen Säuregruppen und setzen bei der Vernetzung die korrespondierenden Säuren, z.B. Essigsäure, frei. Typische basische Vernetzter setzen bei der Vernetzung Amine frei. In beiden Fällen werden bei der Vernetzung aggressive Verbindungen freigesetzt, die z.B. Metalle, Stein oder Mörtel korrodieren oder zersetzen können, und die zudem einen intensiven, oftmals unangenehmen Geruch besitzen. Daher werden für moderne härtbare Silikonzusammensetzungen häufig neutrale Vernetzter verwendet. Typische Vertreter neutraler Vernetzter weisen hydrolysierbare Gruppen auf, die bei der Vernetzung Alkohol oder Oxim abspalten. Alkoxyssysteme haben allerdings den Nachteil, dass vielfach Probleme bei

der Lagerstabilität entsprechender härtbarer Zusammensetzungen auftreten und die ausgehärteten Produkte auf einigen Materialien nur schlechte Haftung aufweisen. Oximosilan-Vernetzer, die unter Abgabe eines Alkanonoxims hydrolysieren, weisen diese Nachteile in der Regel nicht auf und kommen daher vielfach zum Einsatz. Der gebräuchlichste Vertreter der Oximosilan-Vernetzer setzt beim Vernetzen Butan-2-onoxim frei. Dieses steht in Verdacht Krebs zu erzeugen, so dass dringend Bedarf an alternativen neutralen Vernetzern besteht. Im Übrigen besitzen auch die freigesetzten Oxime einen intensiven, üblen Geruch und das Arbeiten mit härtbaren Zusammensetzungen, die einen entsprechenden Vernetzer enthalten, wird von den Anwendern als unangenehm empfunden.

Als alternative Vernetzer wurden daher bereits Silanverbindungen vorgeschlagen, die beim Vernetzen  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäureester oder  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäureamide freisetzen.

Die Herstellung geeigneter Silanverbindungen ist lange bekannt und beispielsweise von M. M. Sprung in „Some  $\alpha$ -Carbalkoxyalkoxysilanes“, J. Org. Chem., 1958, 23 (10), Seiten 1530-1534, beschrieben.

Auch DE 32 10 337 A1 offenbart entsprechende Silanverbindungen, deren Herstellung und Verwendung in härtbaren Zusammensetzungen auf Basis von Polydiorganosiloxanen, die kondensationsfähige Endgruppen aufweisen.

Aus EP 2 030 976 A1 sind Härter für Silikonkautschukmassen bekannt, die drei 2-Hydroxypropionsäurealkylester-Reste, d.h. Milchsäurealkylester-Reste, aufweisen. Besonders bevorzugt ist dabei das Vinyl-tris(ethylactato)silan.

EP 2 774 672 A1 beschreibt spezielle Katalysatoren für die Vernetzung von Silikonkautschukmassen mit einem Vernetzer auf Basis einer Silanverbindung mit Lactatgruppen. Bei dem Vernetzer kann es sich wiederum um die aus EP 2 030 976 A1 bekannten Verbindungen handeln. Es werden jedoch auch Vernetzer offenbart, die nur einen, zwei oder auch vier 2-Hydroxypropionsäurealkylester-Reste aufweisen.

Obwohl der Einsatz eines Vernetzers auf Basis einer Silanverbindung mit Lactatgruppen oder ähnlichen  $\alpha$ -Carbalkoxyalkoxygruppen viele Vorteile mit sich bringt, haben sich diese Vernetzer in der Praxis noch nicht durchsetzen können. Dies liegt insbesondere an der Schwierigkeit, härtbare Zusammensetzungen auf Silikonbasis, die diese Vernetzer enthalten, so zu formulieren, dass eine hinreichende Lagerstabilität erzielt wird. Gerade in Gegenwart anderer üblicher und vielfach unverzichtbarer Bestandteile solcher Zusammensetzungen, insbesondere von Härtungskatalysatoren und Haftvermittlern, leidet die Lagerstabilität drastisch.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, härtbare Zusammensetzungen auf Basis von Polyorganosiloxanen zur Verfügung zu stellen, die den Einsatz von Vernetzern, die beim Vernetzen  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäureester oder  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäureamide freisetzen, erlauben, und dennoch über ausgezeichnete Lagerstabilität verfügen.

Die vorliegende Erfindung löst die Aufgabe durch Bereitstellung von härtbaren Zusammensetzungen auf Basis von Polyorganosiloxanen, wobei die Zusammensetzungen neben besagtem Vernetzer mindestens ein Aminosilan und mindestens eine Zinnverbindung enthalten, wobei das Molverhältnis von Aminosilan und Zinnverbindung in einem eng definierten Bereich liegt.

Gegenstand der Erfindung sind daher härtbare Zusammensetzungen, enthaltend

- (A) mindestens ein Polyorganosiloxan, das mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene, Hydroxygruppe aufweist,  
 (B) mindestens ein Silan der Formel (1):



wobei

jedes  $\text{R}^1$  unabhängig steht für:

- einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylrest;
- einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest;
- einen substituierten oder unsubstituierten heteroalicyclischen Rest oder Heteroarylrest;

jedes  $\text{R}^2$  unabhängig steht für einen Rest der allgemeinen Formel (2):



wobei

jedes  $\text{R}^4$  unabhängig steht für:

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

$\text{R}^5$  steht für:

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

jedes R<sup>3</sup> unabhängig steht für einen Rest der allgemeinen Formel (3):



wobei

jedes R<sup>6</sup> unabhängig steht für:

Wasserstoff oder

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

R<sup>7</sup> steht für:

Wasserstoff,

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

einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest,

für R<sup>8</sup>, oder

einen Rest  $-(\text{CH}_2)_q-\text{COOR}^9$ , wobei p eine ganze Zahl von 2 bis 10, insbesondere 2 ist

und R<sup>9</sup> für einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylrest,

oder einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest

steht;

R<sup>8</sup> steht für einen Rest der allgemeinen Formel (4):



wobei

R<sup>10</sup> steht für:

einen, gegebenenfalls durch ein Heteroatom unterbrochenen Alkylrest;

jedes R<sup>11</sup> unabhängig steht für:

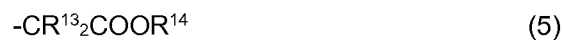
einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylrest;

jedes R<sup>12</sup> unabhängig steht für:

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

einen Acylrest,

oder einen Rest der Formel (5):



wobei

jedes R<sup>13</sup> unabhängig steht für:

Wasserstoff; oder

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

R<sup>14</sup> steht für:

- 5 -

einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyrest; und  
o unabhängig für 0, 1 oder 2 steht, und

m unabhängig für 0 oder 1 und n unabhängig für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht, wobei die Summe n  
+ m maximal 4 beträgt,

- (C) mindestens ein Aminosilan, und
- (D) mindestens eine Zinnverbindung,

wobei das Molverhältnis von Aminosilan zu Zinnverbindung 1: 1 bis 50 : 1 beträgt.

Durch Einstellen des Mengenverhältnisses von Aminosilan und Zinnverbindung im erfindungsgemäßen Bereich wird gewährleistet, dass die härtbare Zusammensetzung einerseits sehr hohe Lagerstabilität aufweist, und andererseits nach Applikation in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit bereits bei Raumtemperatur (23°C) zuverlässig und mit hinreichender Geschwindigkeit aushärtet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen, wobei das Polyorganosiloxan, das mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene, Hydroxygruppe aufweist, das Silan der Formel (1), das Aminosilan, die Zinnverbindung und gegebenenfalls mindestens ein weiterer Inhaltsstoff miteinander gemischt werden.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung einer erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzung oder einer härtbaren Zusammensetzung hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren als Kleb-, Dicht- oder Beschichtungsmittel.

Unter einer „härtbaren Zusammensetzung“ wird ein Stoff oder eine Mischung aus mehreren Stoffen verstanden, der beziehungsweise die durch physikalische oder chemische Maßnahmen härtbar ist. Dabei können diese chemischen oder physikalischen Maßnahmen beispielsweise in der Zuführung von Energie in Form von Wärme, Licht oder sonstiger elektromagnetischer Strahlung, aber auch in einfachster Inkontaktbringung mit Luftfeuchtigkeit, Wasser oder einer reaktiven Komponente bestehen. Die Zusammensetzung geht dabei vom Ausgangszustand in einen Zustand über, der höhere Härte aufweist.

Sofern in der vorliegenden Anmeldung auf Molekulargewichte von Oligomeren oder Polymeren Bezug genommen wird, beziehen sich die Angaben, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewichtsmittel, d.h. den  $M_w$ -Wert, und nicht das arithmetische Mittel. Das Molekulargewicht wird

mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Tetrahydrofuran (THF) als Eluent nach DIN 55672-1:2007-08 bestimmt, vorzugsweise bei 35 °C. Molekulargewichte von monomeren Verbindungen werden unter Zugrundelegung der jeweiligen Summenformel und der bekannten Molekulargewichte der einzelnen Atome berechnet.

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

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

„Alkyl“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff einschließlich geradkettiger und verzweigt-kettiger Gruppen. Vorzugsweise besitzt die Alkylgruppe 1 bis 10 Kohlenstoffatome (wenn ein numerischer Bereich z.B. "1-10" hierin angegeben wird, ist gemeint, dass diese Gruppe, in diesem Fall die Alkylgruppe, 1 Kohlenstoffatom, 2 Kohlenstoffatome, 3 Kohlenstoffatome etc. bis zu einschließlich 10 Kohlenstoffatome besitzen kann). Insbesondere kann es sich bei dem Alkyl um ein mittleres Alkyl, das 5 bis 6 Kohlenstoffatome besitzt, oder ein Niederalkyl, das 1 bis 4 Kohlenstoffatome besitzt z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl etc., handeln. Die Alkylreste können substituiert oder unsubstituiert sein. „Substituiert“, wie in diesem Zusammenhang verwendet, bedeutet, dass ein oder mehrere Kohlenstoffatom(e) und/oder Wasserstoffatom(e) des Alkylrestes durch Heteroatome oder funktionelle Gruppen ersetzt sind. Durch das Ersetzen eines oder mehrerer Kohlenstoffatome durch Heteroatome werden Heteroalkylgruppen erhalten, in denen 1 oder mehrere Kohlenstoffatome durch Heteroatome, insbesondere ausgewählt aus O, S, N und Si, ersetzt sind. Beispiele für solche Heteroalkylgruppen sind, ohne Einschränkung, Methoxymethyl, Ethoxyethyl, Propoxypropyl, Methoxyethyl, Isopentoxypropyl, Ethylaminoethyl, Trimethoxypropylsilyl, etc. Funktionelle Gruppen, die Wasserstoffatome ersetzen können, werden insbesondere ausgewählt aus =O, =S, -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, -F, -Cl, -Br, -I, -OCN, -NCO, C<sub>3-8</sub> Cycloalkyl, C<sub>6-14</sub> Aryl, einem 5-10 gliedrigen Heteroarylring, in dem 1 bis 4 Ringatome unabhängig Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sind, und einem 5-10 gliedrigen heteroalicyclischen Ring, in dem 1 bis 3 Ringatome unabhängig Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sind.

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

„Alkynyl“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf eine Alkylgruppe, wie hierin definiert, die aus mindestens zwei Kohlenstoffatomen und mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung besteht, z. B. Ethinyl (Acetylen), Propinyl, Butinyl oder Petinyl und deren strukturelle Isomere wie oben beschrieben. Alkynylgruppen können substituiert oder unsubstituiert sein. Wenn sie substituiert sind, sind die Substituenten wie oben für Alkyl definiert.

Ein „cycloaliphatischer Rest“ oder „Cycloalkylgruppe“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf monocyclische oder polycyclische (mehrere Ringe, die gemeinsame Kohlenstoffatome besitzen) Gruppen, insbesondere aus 3-8 Kohlenstoffatomen, in denen der Ring kein vollständiges konjugiertes pi-Elektronensystem besitzt, z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, etc. Cycloalkylgruppen können substituiert oder unsubstituiert sein. „Substituiert“, wie in diesem Zusammenhang verwendet, bedeutet, dass ein oder mehrere Wasserstoffatom(e) des Cycloalkylrests durch funktionelle Gruppen ersetzt sind. Funktionelle Gruppen, die Wasserstoffatome ersetzen können, werden insbesondere ausgewählt aus =O, =S, -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, -F, -Cl, -Br, -I, -OCN, -NCO, C<sub>1-10</sub> Alkyl, C<sub>2-10</sub> Alkenyl, C<sub>2-10</sub> Alkynyl, C<sub>3-8</sub> Cycloalkyl, C<sub>6-14</sub> Aryl, einem 5-10 gliedrigen Heteroarylring in dem 1 bis 4 Ringatome unabhängig Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sind, und einem 5-10 gliedrigen heteroalicyclischen Ring in dem 1 bis 3 Ringatome unabhängig Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sind.

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

Eine „Heteroaryl“-Gruppe, wie hierin verwendet, bezieht sich auf einen monocyclischen oder polycyclischen (d.h. Ringe, die sich ein benachbartes Ringatompaaar teilen) aromatischen Ring, aus insbesondere 5 bis 10 Ringatomen, wobei ein, zwei, drei oder vier Ringatome Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sind und der Rest Kohlenstoff ist. Beispiele für Heteroarylgruppen sind Pyridyl,

Pyrrolyl, Furyl, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, Pyrazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,2,4-Triazolyl, 1,2,3-Oxadiazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, 1,2,5-Oxadiazolyl, 1,3,4-Oxadiazolyl, 1,3,4-Triazinyl, 1,2,3-Triazinyl, Benzofuryl, Isobenzofuryl, Benzothienyl, Benzotriazolyl, Isobenzothienyl, Indolyl, Isoindolyl, 3H-Indolyl, Benzimidazolyl, Benzothiazolyl, Benzoxazolyl, Chinolizinyll, Chinazolinyll, Pthalazinyll, Chinoxalinyll, Cinnolinyll, Napthyridinyll, Chinolyl, Isochinolyl, Tetrazolyl, 5,6,7,8-Tetrahydrochinolyl, 5, 6, 7, 8-Tetrahydroisochinolyl, Purinyll, Pteridinyll, Pyridinyll, Pyrimidinyll, Carbazolyl, Xanthenyl oder Benzochinolyl. Heteroarylgruppen können substituiert oder unsubstituiert sein. Wenn sie substituiert sind, sind die Substituenten wie oben für Cycloalkyl definiert.

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

Die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen enthalten als Komponente (A) mindestens ein Polyorganosiloxan, das mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene, Hydroxygruppe aufweist. Vorzugsweise weist das Polyorganosiloxan mindestens zwei, an ein Siliziumatom gebundene, Hydroxygruppen auf. Es ist zudem bevorzugt, dass die Hydroxygruppe oder Hydroxygruppen an terminale Siliziumatome gebunden sind. Ist das Polyorganosiloxan verzweigt, weist es bevorzugt an jedem Ende eine Hydroxygruppe auf.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Polyorganosiloxan, das mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene, Hydroxygruppe aufweist, um ein Polydiorganosiloxan, vorzugsweise ein Polydimethylsiloxan.

Bevorzugt kommt daher als Polyorganosiloxan, das mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene, Hydroxygruppe aufweist, ein  $\alpha,\omega$ -dihydroxyterminiertes Polydiorganosiloxan, insbesondere ein  $\alpha,\omega$ -dihydroxyterminiertes Polydimethylsiloxan zum Einsatz. Besonders bevorzugt sind  $\alpha,\omega$ -dihydroxyterminierte Polydimethylsiloxane, die eine kinematische Viskosität bei 25°C von 5000 bis 120000 cSt, insbesondere 10000 bis 100000 cSt und besonders bevorzugt 50000 bis 90000 cSt aufweisen.

Die härtbaren Zusammensetzungen enthalten das mindestens eine Polyorganosiloxan, das mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene, Hydroxygruppe aufweist vorzugsweise in einer Menge von 30 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 40 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Wird ein Gemisch mehrerer Polyorganosiloxane eingesetzt, beziehen sich die Mengenangaben selbstverständlich auf die Gesamtmenge an Polyorganosiloxanen, die mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene, Hydroxygruppe aufweisen, in der Zusammensetzung.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen enthalten als Komponente (B) mindestens ein Silan der Formel (1):



Dabei steht jedes  $\text{R}^1$  unabhängig für einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyrest; einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest; oder einen substituierten oder unsubstituierten heteroalicyclischen Rest oder Heteroarylrest.

Vorzugsweise steht jedes  $\text{R}^1$  unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl, für einen Alkenylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Vinyl oder Allyl, oder einen Arylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl.

Besonders bevorzugt steht  $\text{R}^1$  unabhängig voneinander für Methyl, Vinyl oder Phenyl, ganz besonders bevorzugt für Methyl oder Vinyl.

In Formel (1) steht jedes  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für einen Rest der allgemeinen Formel (2):



wobei

jedes  $\text{R}^4$  unabhängig steht für:

Wasserstoff; oder

einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyrest; und

$\text{R}^5$  steht für:

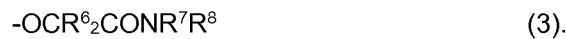
einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyrest.

Mit anderen Worten handelt es sich bei  $\text{R}^2$  um einen  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäureester-Rest.

Vorzugsweise steht jedes R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (2), wobei einer der Reste R<sup>4</sup> für Wasserstoff und der zweite der Reste R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, und R<sup>5</sup> für einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl, steht.

Vorzugsweise steht jedes R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (2), wobei einer der Reste R<sup>4</sup> für Wasserstoff und der zweite der Reste R<sup>4</sup> für Methyl, und R<sup>5</sup> für Ethyl, steht.

In Formel (1) steht jedes R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für einen Rest der allgemeinen Formel (3):



Mit anderen Worten handelt es sich bei R<sup>3</sup> um einen  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäureamid-Rest.

Dabei steht jedes R<sup>6</sup> unabhängig steht für:

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

R<sup>7</sup> steht für:

Wasserstoff,  
einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest,  
einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest,  
für R<sup>8</sup>, oder  
einen Rest  $-(\text{CH}_2)_p\text{-COOR}^9$ , wobei p eine ganze Zahl von 2 bis 10, insbesondere 2 ist und R<sup>9</sup> für einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest, oder einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest steht;

R<sup>8</sup> steht für einen Rest der allgemeinen Formel (4):



wobei

R<sup>10</sup> steht für:

einen, gegebenenfalls durch ein Heteroatom unterbrochenen Alkylrest;

jedes R<sup>11</sup> unabhängig steht für:

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

jedes R<sup>12</sup> unabhängig steht für:

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

einen Acylrest,

oder einen Rest der Formel (5):



wobei

jedes R<sup>13</sup> unabhängig steht für:

Wasserstoff; oder

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

R<sup>14</sup> steht für:

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

o unabhängig für 0, 1 oder 2 steht, und

m unabhängig für 0 oder 1 und n unabhängig für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht, wobei die Summe n + m maximal 4 beträgt.

Bevorzugt steht einer der Reste R<sup>6</sup> für Wasserstoff und der zweite der Reste R<sup>6</sup> für Wasserstoff oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl.

R<sup>7</sup> steht vorzugsweise für Wasserstoff, einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl.

R<sup>10</sup> ist vorzugsweise ein Alkylrest der Formel  $-(\text{CH}_2)_p-$ , wobei p eine ganze Zahl von 1 bis 6, insbesondere 3 ist.

Jedes R<sup>11</sup> steht vorzugsweise unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl.

Jedes R<sup>12</sup> steht vorzugsweise unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten

Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl.

Jedes  $R^{13}$  steht vorzugsweise für Wasserstoff oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl. Besonders bevorzugt steht ein Rest  $R^{13}$  für Wasserstoff und der zweite der Reste  $R^{13}$  für Wasserstoff oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl.

$R^{14}$  steht vorzugsweise für einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl.

o steht für 0, 1 oder 2, vorzugsweise für 0 oder 1, besonders bevorzugt für 0.

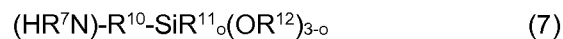
Vorzugsweise steht jedes  $R^3$  unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (3), wobei einer der Reste  $R^6$  für Wasserstoff und der zweite der Reste  $R^6$  für Wasserstoff oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl,  $R^7$  für Wasserstoff, einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, und  $R^8$  für einen Rest der Formel (4) steht, wobei  $R^{10}$  ein Alkylrest der Formel  $-(CH_2)_p-$  ist, wobei p eine ganze Zahl von 1 bis 6, insbesondere 3 ist, jedes  $R^{11}$  unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl, und jedes  $R^{12}$  unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl, und o für 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1 steht.

Besonders bevorzugt steht jedes  $R^3$  unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (3), wobei einer der Reste  $R^6$  für Wasserstoff und der zweite der Reste  $R^6$  für Methyl,  $R^7$  für Wasserstoff oder Methyl, und  $R^8$  für einen Rest der Formel (4) steht, wobei  $R^{10}$  ein Alkylrest der Formel  $-(CH_2)_p-$  ist, wobei p für 3 steht, jedes  $R^{11}$  unabhängig voneinander für Methyl oder Ethyl, und jedes  $R^{12}$

unabhängig voneinander für Methyl oder Ethyl, und o für 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1, besonders bevorzugt 0 steht.

In einer ersten Ausführungsform, sind in Formel (1) n und m so gewählt, dass die Summe n + m 4 beträgt. In diesem Fall enthält das Silan der Formel (1) keinen Rest R<sup>3</sup>, d.h. keinen α-Hydroxycarbonsäureamid-Rest. Bevorzugte Silane der Formel (1) sind in diesem Fall ausgewählt aus Methyl-tris(ethylactato)silan, Ethyl-tris(ethylactato)silan, Phenyl-tris(ethylactato)silan, Vinyl-tris(ethylactato)silan, Tetra(ethylactato)silan und Mischungen davon.

In einer zweiten Ausführungsform, sind in Formel (1) n und m so gewählt, dass die Summe n + m maximal 3 beträgt. In diesem Fall enthält das Silan der Formel (1) mindestens einen Rest R<sup>3</sup>, d.h. mindestens einen α-Hydroxycarbonsäureamid-Rest. Bevorzugte Silane der Formel (1) sind in diesem Fall ausgewählt aus Verbindungen, die durch gezielte Amidierung von Methyl-tris(ethylactato)silan, Ethyl-tris(ethylactato)silan, Phenyl-tris(ethylactato)silan, Vinyl-tris(ethylactato)silan, Tetra(ethylactato)silan oder Mischungen davon mit einem Amin der Formel (7):



erhalten werden, wobei

o, R<sup>7</sup>, R<sup>10</sup>, sowie jedes R<sup>11</sup> und jedes R<sup>12</sup>, jeweils unabhängig voneinander, die oben angegebenen allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen haben. Besonders bevorzugt handelt es sich um ein Amidierungsprodukt von Methyl-tris(ethylactato)silan, Ethyl-tris(ethylactato)silan, Phenyl-tris(ethylactato)silan, Vinyl-tris(ethylactato)silan, Tetra(ethylactato)silan oder Mischungen davon mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan und/oder 3-Aminopropyltriethoxysilan.

Die härtbaren Zusammensetzungen enthalten das Silan der Formel (1) vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Wird ein Gemisch mehrerer Silane der Formel (1) eingesetzt, beziehen sich die Mengenangaben selbstverständlich auf die Gesamtmenge an Silanen der Formel (1) in der Zusammensetzung.

Die härtbaren Zusammensetzungen können das Polyorganosiloxan, das mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene Hydroxygruppe aufweist, und das Silan der Formel (1) als separate Bestandteile enthalten. Es ist jedoch ebenso möglich, dass diese Bestandteile in Form eines Prepolymers vorliegen. Bei dem Prepolymer handelt es sich um ein Umsetzungsprodukt der beiden Bestandteile. Entsprechende Umsetzungen sind bekannt und werden auch als Endcapping bezeichnet. Dieses kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden,

wobei dieser selektiv die Endgruppenverknappung vermitteln soll ohne gleichzeitig das Polyorganosiloxan zu härten. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Säuren, organische Lithium-Verbindungen, wie sie beispielsweise in EP 0 564 253 A1 beschrieben werden, Amine, anorganische Oxide, Kaliumacetat, Organotitanderivate, Titan/Amin-Kombinationen und Carbonsäure/Amin-Kombinationen.

Liegen das Polyorganosiloxan, das mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene Hydroxygruppe aufweist, und das Silan der Formel (1) als Prepolymer vor, so sind die oben genannten Mengenangaben für Polyorganosiloxan einerseits und Silan andererseits für das Prepolymer additiv anzusetzen. Die härtbaren Zusammensetzungen enthalten das Prepolymer demnach vorzugsweise in einer Menge von 32 bis 97 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 44 bis 66 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Wird ein Gemisch mehrerer Prepolymere eingesetzt, beziehen sich die Mengenangaben selbstverständlich auf die Gesamtmenge an Prepolymeren in der Zusammensetzung.

Die härtbaren Zusammensetzungen enthalten als Komponente (C) mindestens ein Aminosilan.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Aminosilan um ein Aminosilan der Formel (6),



wobei

$o$ ,  $R^7$ ,  $R^{10}$ , sowie jedes  $R^{11}$  und jedes  $R^{12}$ , jeweils unabhängig voneinander, die oben angegebenen allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen haben, und  $R^{15}$  steht für:

Wasserstoff,

einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyrest.

$R^{15}$  steht vorzugsweise für Wasserstoff, einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl. Besonders bevorzugt steht  $R^{15}$  für Wasserstoff oder Methyl.

Das Aminosilan ist bevorzugt ausgewählt aus 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, Aminomethyltrimethoxysilan, Aminomethyltriethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, (N-2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, (N-2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, Diethylenetriaminopropyltrimethoxysilan, Phenylaminomethyltrimethoxysilan, (N-2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-(N-

Phenylamino)propyltrimethoxysilan, 3-Piperazinylpropylmethyldimethoxysilan, 3-(N,N-Dimethylaminopropyl)-aminopropyl-methyldimethoxysilan, Tri[(3-triethoxysilyl)propyl]amin, Tri[(3-trimethoxysilyl)propyl]amin und deren Oligomere, 3-(N,N-Dimethylamino)propyltrimethoxysilan, 3-(N,N-Dimethylamino)propyltriethoxysilan, (N,N-Dimethylamino)methyltrimethoxysilan, (N,N-Dimethylamino)methyltriethoxysilan, Bis(3-trimethoxysilyl)propylamin, Bis(3-triethoxysilyl)propylamin und Mischungen davon, besonders bevorzugt aus 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, Aminomethyltrimethoxysilan, Aminomethyltriethoxysilan, 3-(N,N-Dimethylamino)propyltrimethoxysilan, 3-(N,N-Dimethylamino)propyltriethoxysilan, (N,N-Dimethylamino)methyltrimethoxysilan, (N,N-Dimethylamino)methyltriethoxysilan, Bis(3-trimethoxysilyl)propylamin, Bis(3-triethoxysilyl)propylamin und Mischungen davon.

Die härtbaren Zusammensetzungen enthalten das Aminosilan vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 4 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,2 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Wird ein Gemisch mehrerer Aminoilane eingesetzt, beziehen sich die Mengenangaben selbstverständlich auf die Gesamtmenge an Aminosilanen in der Zusammensetzung.

Die härtbaren Zusammensetzungen enthalten schließlich als Komponente (D) mindestens eine Zinnverbindung.

Vorzugsweise handelt es sich dabei um eine zinnorganische Verbindung oder ein anorganisches Zinnsalz. Zinn liegt in diesen Zinnverbindungen vorzugsweise zwei- oder vierwertig vor. Die Komponente (D) wird der Zusammensetzung insbesondere als Vernetzungskatalysator zugegeben. Geeignete anorganische Zinnsalze sind beispielsweise Zinn(II)chlorid und Zinn(IV)chlorid. Vorzugsweise kommen als Zinnverbindungen jedoch zinnorganische Verbindungen (Zinnorganyle) zum Einsatz. Geeignete zinnorganische Verbindungen sind beispielsweise die 1,3-Dicarbonylverbindungen des zwei- bzw. vierwertigen Zinns, beispielsweise die Acetylacetonate wie Di(n-butyl)zinn-(IV)-di(acetylacetonat), Di(n-octyl)zinn-(IV)-di(acetylacetonat), (n-Octyl)(n-butyl)-zinn-(IV)-di(acetylacetonat); die Dialkylzinn-(IV)-Dicarboxylate, zum Beispiel Di-n-butylzinndilaurat, Di-n-butylzinmaleat, Di-n-butylzinndiacetat, Di-n-octylzinndilaurat Di-n-octylzinndiacetat oder die entsprechenden Dialkoxylate, zum Beispiel Di-n-butylzinndimethoxid; Oxide des vierwertigen Zinns, beispielsweise Dialkylzinnoxide, wie beispielsweise Di-n-butylzinnoxid und Di-n-octylzinnoxid; sowie die Zinn-(II)-carboxylate wie Zinn(II)octoat oder Zinn(II)phenolat.

Ferner eignen sich Zinnverbindungen von Ethylsilicat, Dimethylmaleat, Diethylmaleat, Dioctylmaleat, Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dioctylphthalat, wie beispielsweise Di(n-

butyl)zinn(IV)-di(methylmaleat), Di(n-butyl)zinn(IV)-di(butylmaleat), Di(n-octyl)zinn(IV)-di(methylmaleat), Di(n-octyl)zinn(IV)-di(butylmaleat), Di(n-octyl)zinn(IV)-di(iso-octylmaleat); sowie Di(n-butyl)zinn(IV)sulfid, (n-Butyl)<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>COO), (n-Octyl)<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>COO), (n-Octyl)<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO), (n-Octyl)<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>2</sub>S), (n-Butyl)<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>COO-i-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>, (n-Octyl)<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>COO-i-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>, (n-Octyl)<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>COO-n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>.

Bevorzugt ist die Zinnverbindung ausgewählt aus 1,3-Dicarbonylverbindungen des zwei- bzw. vierwertigen Zinns, den Dialkylzinn-(IV)-Dicarboxylaten, den Dialkylzinn-(IV)-Dialkoxylaten, den Dialkylzinn-(IV)-oxiden, den Zinn-(II)-carboxylaten und Mischungen davon.

Besonders bevorzugt ist die Zinnverbindung ein Dialkylzinn-(IV)-Dicarboxylat, insbesondere Di-n-butylzinndilaurat oder Di-n-octylzinndilaurat.

Die härtbaren Zusammensetzungen enthalten die Zinnverbindung vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Wird ein Gemisch mehrerer Zinnverbindungen eingesetzt, beziehen sich die Mengenangaben selbstverständlich auf die Gesamtmenge an Zinnverbindungen in der Zusammensetzung.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vernetzen in Gegenwart von Feuchtigkeit und härten dabei unter Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen aus.

Durch Einstellen des Molverhältnisses von Aminosilan und Zinnverbindung im Bereich von 1 : 1 bis 50 : 1 wird dabei gewährleistet, dass die härtbare Zusammensetzung einerseits sehr hohe Lagerstabilität aufweist, und andererseits nach Applikation in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit bereits bei Raumtemperatur (23°C) zuverlässig und mit hinreichender Geschwindigkeit aushärtet.

Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis von Aminosilan zu Zinnverbindung 10 : 1 bis 40 : 1, besonders bevorzugt 20 : 1 bis 35 : 1.

Die härtbaren Zusammensetzungen können neben den zwingenden Bestandteilen noch ein oder mehrere weitere Bestandteile enthalten, die dazu dienen können, bestimmte Eigenschaften der härtbaren Zusammensetzung und/oder des ausgehärteten Produkts gezielt zu beeinflussen.

Diese weiteren Bestandteile können beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend Weichmacher, Stabilisatoren, Antioxidantien, Füllstoffe, Reaktivverdünner, Trockenmittel,

Haftvermittler, UV-Stabilisatoren, rheologische Hilfsmittel und/oder Lösungsmittel. Dabei kommt den Weichmachern, Füllstoffen und Stabilisatoren, umfassend Antioxidantien und UV-Stabilisatoren, besondere Bedeutung zu.

Bevorzugt enthalten die härtbaren Zusammensetzungen daher mindestens einen weiteren Bestandteil.

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

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

Als Reaktivverdünner kann man alle Verbindungen, die mit den anderen Bestandteilen unter Verringerung der Viskosität mischbar sind und über mindestens eine mit dem Polymer reaktive Gruppe verfügen, einsetzen.

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

Als Reaktivverdünner kann man z.B. folgende Stoffe einsetzen: mit Isocyanatosilanen umgesetzte Polyalkylenglykole (z.B. Synalox 100-50B, DOW), Carbamatopropyltrimethoxysilan, Alkyltrimethoxysilan, Alkyltriethoxysilan, wie Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan sowie Vinyltrimethoxysilan (XL 10, Wacker), Vinyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Octyltrimethoxysilan, Tetraethoxysilan, Vinyltrimethoxymethylsilan (XL12, Wacker), Vinyltriethoxysilan (GF56, Wacker), Vinyltriacetoxysilan (GF62, Wacker), Isooctyltrimethoxysilan (IO Trimethoxy), Isooctyltriethoxysilan (IO Triethoxy, Wacker), N-Trimethoxysilylmethyl-O-methylcarbamate (XL63, Wacker), N-Dimethoxy(methyl)silylmethyl-O-methyl-carbamate (XL65, Wacker), Hexadecyltrimethoxysilan, 3-Octanoylthio-1-propyltriethoxysilan und Teilhydrolysate dieser Verbindungen.

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

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

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

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

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

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

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

Als Polyisocyanate zur Herstellung eines Reaktivverdünners eignen sich beispielsweise Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethoxybutandiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, Bis(2-isocyanato-ethyl)fumarat, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat, Hexahydro-1,3- oder -1,4-phenylendiisocyanat, Benzidindiisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder deren partiell oder vollständig hydrierte Cycloalkylderivate, beispielsweise vollständig hydriertes MDI (H12-MDI), alkylsubstituierte Diphenylmethandiisocyanate, beispielsweise Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat sowie deren partiell oder vollständig hydrierte Cycloalkylderivate, 4,4'-

Diisocyanatophenylperfluorethan, Phthalsäure-bis-isocyanatoethylester, 1-Chlormethylphenyl-2,4- oder -2,6-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,4- oder -2,6-diisocyanat, 3,3-Bis-chlormethylether-4,4'-diphenyldiisocyanat, schwefelhaltige Diisocyanate, wie sie durch Umsetzung von 2 mol Diisocyanat mit 1 mol Thiodiglykol oder Dihydroxydihexylsulfid erhältlich sind, die Di- und Triisocyanate der Di- und Trimerfettsäuren, oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Diisocyanate, in Frage.

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

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

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

Die hierin beschriebene Zusammensetzung kann ferner hydrophile Weichmacher enthalten. Diese dienen zur Verbesserung der Feuchtigkeitsaufnahme und damit zur Verbesserung der Reaktivität bei niedrigen Temperaturen. Als Weichmacher geeignet sind beispielsweise Ester der Abietinsäure, Adipinsäureester, Azelainsäureester, Benzoesäureester, Buttersäureester, Essigsäureester, Ester höherer Fettsäuren mit etwa 8 bis etwa 44 C-Atomen, epoxidierten Fettsäuren, Fettsäureester und Fette, Glykolsäureester, Phosphorsäureester, Phthalsäureester, von 1 bis 12 C-Atomen enthaltenden linearen oder verzweigten Alkoholen, Propionsäureester, Sebacinsäureester, Sulfonsäureester, Thiobuttersäureester, Trimellithsäureester, Zitronensäureester sowie Ester auf Nitrocellulose- und Polyvinylacetat-Basis, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon.

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

Ebenfalls als Weichmacher geeignet sind die reinen oder gemischten Ether monofunktioneller, linearer oder verzweigter C<sub>4-16</sub>-Alkohole oder Gemische aus zwei oder mehr verschiedenen Ethern solcher

Alkohole, beispielsweise Dioctylether (erhältlich als Cetiol OE, Fa. Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

Ferner eignen sich als Weichmacher endgruppenverschlossene Polyethylenglykole. Beispielsweise Polyethylen- oder Polypropylenglykoldi-C<sub>1-4</sub>-alkylether, insbesondere die Dimethyl- oder Diethylether von Diethylenglykol oder Dipropylenglykol, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon.

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

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

Vorzugsweise weist die härtbare Zusammensetzung mindestens einen Weichmacher, insbesondere ein Polydimethylsiloxan auf.

Die härtbaren Zusammensetzungen enthalten den Weichmacher vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Wird ein Gemisch mehrerer Weichmacher eingesetzt, beziehen sich die Mengenangaben selbstverständlich auf die Gesamtmenge an Weichmacher in der Zusammensetzung.

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

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

Da insbesondere durch Gegenwart des Aminosilans die härtbaren Zusammensetzungen jedoch in der Regel bereits sehr gute Haftung zu sehr vielen Materialien zeigen, kann auf die Zugabe weiterer Haftvermittler oftmals verzichtet werden.

Vorzugsweise enthält die härtbare Zusammensetzung mindestens einen Stabilisator, ausgewählt aus Antioxidantien, UV-Stabilisatoren und Trockenmittel.

Als Antioxidantien kommen alle üblichen Antioxidantien in Frage. Sie sind vorzugsweise bis zu etwa 7 Gew.-%, insbesondere bis zu etwa 5 Gew.-% enthalten.

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

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

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

Feuchtigkeit höher sein, als die Reaktivität der Gruppen des in der Zubereitung vorliegenden erfindungsgemäßen silylgruppentragenden Polymers

Als Trockenmittel eignen sich beispielsweise Isocyanate.

Vorteilhafterweise werden als Trockenmittel aber Silane eingesetzt. Beispielsweise Vinylsilane wie 3-Vinylpropyltriethoxysilan, Oximsilane wie Methyl-O,O',O''-butan-2-on-trioximosilan oder O,O',O'',O'''-Butan-2-ontetraoximosilan (CAS Nr. 022984-54-9 und 034206-40-1) oder Benzamidosilane wie Bis(N-methylbenzamido)methylethoxysilan (CAS Nr. 16230-35-6) oder Carbamatosilane wie Carbamatomethyltrimethoxysilan. Aber auch die Verwendung von Methyl-, Ethyl- oder Vinyltrimethoxysilan, Tetramethyl- oder -ethylethoxysilan ist möglich. Hinsichtlich Effizienz und Kosten sind hier Vinyltrimethoxysilan und Tetraethoxysilan besonders bevorzugt.

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

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

Die Zusammensetzungen enthalten in der Regel etwa 0 bis etwa 6 Gew.-% Trockenmittel.

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

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

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

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

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

Die Füllstoffe werden vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung eingesetzt. Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer Füllstoffe eingesetzt werden. In diesem Fall beziehen sich die Mengenangaben selbstverständlich auf die Gesamtmenge an Füllstoff in der Zusammensetzung.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

Die Herstellung der härtbaren Zusammensetzung kann durch einfaches Vermischen des Polyorganosiloxans, das mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene, Hydroxygruppe aufweist, des Silans der Formel (1), des Aminosilans, der Zinnverbindung und gegebenenfalls der weiteren Inhaltsstoffe erfolgen. Dies kann in geeigneten Dispergieraggregaten, z. B. einem Schnellmischer, geschehen. Vorzugsweise wird dabei darauf geachtet, dass die Mischung nach Möglichkeit nicht in Kontakt mit Feuchtigkeit kommt, der zu einem unerwünschten vorzeitigen Aushärten führen könnte. Entsprechende Maßnahmen sind hinlänglich bekannt und umfassen beispielsweise das Arbeiten in inerter Atmosphäre, etwa unter Schutzgas, und das Trocknen / Ausheizen einzelner Bestandteile, bevor diese zugemischt werden.

Ein bevorzugtes Herstellverfahren besteht darin, in einem ersten Schritt das Polyorganosiloxan, das mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene, Hydroxygruppe aufweist, und das Silan der Formel (1) zu vermischen, wobei dies in Gegenwart der gesamten Menge des Aminosilans oder eines Teils davon und gegebenenfalls mindestens eines Weichmachers erfolgt, in einem zweiten Schritt den verbleibenden Teil des Aminosilans und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe zuzugeben und alle Bestandteile zu vermischen, und in einem dritten Schritt die Zinnverbindung zuzugeben und mit den übrigen Bestandteilen zu vermischen.

Gegenstand der Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Kleb-, Dicht- oder Beschichtungsstoff.

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

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

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

## Beispiele

*Beispiel 1:*

Durch Mischen der in Tabelle 1 aufgeführten Rohstoffe wurden die Vergleichszusammensetzungen VB1 und VB3, sowie die erfindungsgemäße Zusammensetzung B2 hergestellt. Alle drei Formulierungen basieren auf den gleichen Rohstoffen, unterscheiden sich aber im Mengenverhältnis von Amniosilan zu Zinnverbindung. Nur Zusammensetzung B2 enthält diese Bestandteile im erfindungsgemäß geforderten Verhältnis.

Tabelle 1

	<b>VB1</b>	<b>B2</b>	<b>VB3</b>
<b>Rohstoffe</b>	<b>Gew.-Teile</b>	<b>Gew.-Teile</b>	<b>Gew.-Teile</b>
$\alpha,\omega$ -dihydroxy-terminiertes Polydimethylsiloxan mit Viskosität von 80.000 cST	59,6	59,6	60,3
Polydimethylsiloxan mit Viskosität von 1000 cST	26,6	26,6	26,9
Vinyl-tris(ethylactato)silan	5,0	5,0	5,0
Hochdisperse Kieselsäure	7,4	7,4	7,4
Aminosilan (Gemisch aus 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 3-(N,N-Dimethylamino)propyltrimethoxysilan im Gewichtsverhältnis 1,4:1)	1,2	1,2	0,002
Zinnverbindung (Di-n-butylzinndilaurat (DBTL))	0,02	0,2	0,2
Molverhältnis Zinnverbindung zu Aminosilan	1 : 234	1 : 23	1 : 0,02

Die hergestellten Formulierungen wurden hinsichtlich Hautbildungszeit, Härte, Dehnbarkeit und Dehnung untersucht. Alle Tests wurden für die frisch formulierte Zusammensetzung und nach 4 und 12 Wochen Alterung bei 40°C/80% relative Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die Ergebnisse für die Vergleichsformulierung VB1 sind in Tabelle 2 dargestellt, die Ergebnisse für die erfindungsgemäße Formulierung B2 in Tabelle 3. Die Vergleichsformulierung VB3 vernetzt bereits beim Vermischen der Rohstoffe, so dass keine mechanischen Eigenschaften bestimmt werden konnten.

Ein Vergleich der Ergebnisse für die Vergleichsformulierung VB1 und die erfindungsgemäße Formulierung B2 zeigt, dass sich für die Vergleichsformulierung nach Lagerung kein praktikables Härungsverhalten erzielen lässt, und die mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Produkts unzureichend sind. Bereits nach 12 Wochen Alterung unter den angegebenen Bedingungen lässt sich die Formulierung überhaupt nicht mehr aushärten. Die Formulierung weist demnach keine hinreichende Lagerstabilität auf.

Tabelle 2: Eigenschaften der Vergleichsformulierung VB1

<b>Formulierung VB1</b>	<b>frisch</b>	<b>4 Wochen Lagerung bei 40% relative Luftfeuchtigkeit und 80 °C</b>	<b>12 Wochen Lagerung bei 40% relative Luftfeuchtigkeit und 80 °C</b>
Hautbildungszeit (min)	12	38	Nicht messbar
Shore A 1d	Nicht messbar	Nicht messbar	Nicht messbar
Shore A 7d	11	Nicht messbar	Nicht messbar
Härtungstiefe (mm / 24 h)	3,1	Nicht messbar	Nicht messbar
E-Modul bei 100 % (N/mm <sup>2</sup> )	Nicht messbar	Nicht messbar	Nicht messbar
Bruchkraft (N/mm <sup>2</sup> )	Nicht messbar	Nicht messbar	Nicht messbar
Bruchdehnung (%)	Nicht messbar	Nicht messbar	Nicht messbar

Tabelle 3: Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formulierung B2

<b>Formulierung B2</b>	<b>frisch</b>	<b>4 Wochen Lagerung bei 40% relative Luftfeuchtigkeit und 80 °C</b>	<b>12 Wochen Lagerung bei 40% relative Luftfeuchtigkeit und 80 °C</b>
Hautbildungszeit (min)	18	27	45
Shore A 1d	22	16	11
Shore A 7d	30	29	25
Härtungstiefe (mm / 24 h)	3,6	3,8	3,7
E-Modul bei 100 % (N/mm <sup>2</sup> )	0,34	0,31	0,26
Bruchkraft (N/mm <sup>2</sup> )	1,05	1,02	1,02
Bruchdehnung (%)	450	452	489

Messung der Hautbildungszeit:

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

Messung der Shore A Härte:

Die Durchführung erfolgt gemäß an ISO 868.

Messung der Härtungstiefe:

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

Messung der mechanischen Eigenschaften (Zugversuch):

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

Abweichung zur Norm: Als Probekörper werden Schulterstäbe mit folgenden Dimensionen verwendet: Dicke: 2 +/- 0.2 mm; Breite des Stegs: 10 +/- 0,5 mm; Länge des Stegs: ca. 45 mm; Gesamtlänge: 9 cm. Die Prüfung erfolgt bei im Normklima (23 +/- 2 °C, 50 +/- 5 % rel. Luftfeuchtigkeit). Die Prüfung erfolgt nach 7 Tagen Aushärtung.

Durchführung: Von der Masse wird ein 2 mm dicker Film ausgezogen. Der Film wird für 7 Tage im Normklima gelagert und dann die Schulterstäbe herausgestanzt. Für jede Bestimmung sind je drei Schulterstäbe herzustellen. Die Prüfung ist im Normklima durchzuführen. Die Prüflinge müssen vor der Messung mindestens 20 Minuten an die Prüftemperatur angeglichen (d.h. gelagert) werden. Vor der Messung ist die Dicke der Probekörper an mindestens 3 Stellen bei Raumtemperatur mit einer Schieblehre zu messen, d.h. bei den Schulterstäben sind innerhalb der Anfangsmesslänge vorzugsweise die Enden und die Mitte zu vermessen. Bei elastischen Materialien empfiehlt es sich zusätzlich noch quer über den Steg zu messen. Der Mittelwert ist in das Messprogramm einzugeben. Die Probekörper sind so in die Zugprüfmaschine einzuspannen, dass die Längsachse mit der mechanischen Achse der Zugprüfmaschine übereinstimmt und eine möglichst große Fläche der Stabköpfe erfasst wird, ohne dass der Steg eingeklemmt wird. Mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mm/min wird der Schulterstab auf eine Vorspannung von <0,1 MPa gespannt. Dann erfolgt die Aufnahme der Kraft-Längenänderungskurve mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mm/min.

Auswertung: Folgende Werte sind der Messung zu entnehmen: Bruchkraft in  $[\text{N}/\text{mm}^2]$ , Bruchdehnung in [%] und E-Modul bei 100% Dehnung in  $[\text{N}/\text{mm}^2]$ .

## Patentansprüche

## 1. Härtbare Zusammensetzung enthaltend

(A) mindestens ein Polyorganosiloxan, das mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene, Hydroxygruppe aufweist,

(B) mindestens ein Silan der Formel (1):



wobei

jedes  $\text{R}^1$  unabhängig steht für:

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

einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest;

einen substituierten oder unsubstituierten heteroalicyclischen Rest oder Heteroarylrest;

jedes  $\text{R}^2$  unabhängig steht für einen Rest der allgemeinen Formel (2):



wobei

jedes  $\text{R}^4$  unabhängig steht für:

Wasserstoff; oder

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

$\text{R}^5$  steht für:

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

jedes  $\text{R}^3$  unabhängig steht für einen Rest der allgemeinen Formel (3):



wobei

jedes  $\text{R}^6$  unabhängig steht für:

Wasserstoff oder

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

R<sup>7</sup> steht für:

Wasserstoff,

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

einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest,

für R<sup>8</sup>, oder

einen Rest  $-(\text{CH}_2)_p\text{-COOR}^9$ , wobei p eine ganze Zahl von 2 bis 10, insbesondere 2 ist

und R<sup>9</sup> für einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylrest,

oder einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest oder Arylrest

steht;

R<sup>8</sup> steht für einen Rest der allgemeinen Formel (4):



wobei

R<sup>10</sup> steht für:

einen, gegebenenfalls durch ein Heteroatom unterbrochenen Alkylrest;

jedes R<sup>11</sup> unabhängig steht für:

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

jedes R<sup>12</sup> unabhängig steht für:

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

einen Acylrest,

oder einen Rest der Formel (5):



wobei

jedes R<sup>13</sup> unabhängig steht für:

Wasserstoff; oder

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

R<sup>14</sup> steht für:

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

o unabhängig für 0, 1 oder 2 steht, und

m unabhängig für 0 oder 1 und n unabhängig für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht, wobei die Summe n + m maximal 4 beträgt,

(C) mindestens ein Aminosilan, und

(D) mindestens eine Zinnverbindung,

dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Aminosilan zu Zinnverbindung 1 : 1 bis 50 : 1 beträgt.

2. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Aminosilan zu Zinnverbindung 10 : 1 bis 40 : 1, vorzugsweise 20 : 1 bis 35 : 1 beträgt.
3. Härtbare Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyorganosiloxan, das mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene, Hydroxygruppe aufweist, ein Polydiorganosiloxan, vorzugsweise ein Polydimethylsiloxan, ist, das mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei terminale Hydroxygruppen aufweist.
4. Härtbare Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyorganosiloxan, das mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene, Hydroxygruppe aufweist, ein  $\alpha,\omega$ -dihydroxyterminiertes Polydiorganosiloxan, insbesondere ein  $\alpha,\omega$ -dihydroxyterminiertes Polydimethylsiloxan ist.
5. Härtbare Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan ein Silan der Formel (1) ist, wobei

jedes  $R^1$  unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl, für einen Alkenylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere Vinyl oder Allyl, oder einen Arylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, steht, und/oder

jedes  $R^2$  unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (2) steht, wobei einer der Reste  $R^4$  für Wasserstoff und der zweite der Reste  $R^4$  für Wasserstoff oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, und  $R^5$  für einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl, steht.

6. Härtbare Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan ein Silan der Formel (1) ist, wobei die Summe  $n + m$  4 beträgt.
7. Härtbare Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan der Formel (1) ausgewählt ist aus Methyl-

tris(ethylactato)silan, Ethyl-tris(ethylactato)silan, Phenyl-tris(ethylactato)silan, Vinyl-tris(ethylactato)silan, Tetra(ethylactato)silan und Mischungen davon.

8. Härtbare Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan ein Silan der Formel (1) ist, wobei

die Summe  $n + m$  maximal 3 und

jedes  $R^3$  unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (3) steht, wobei einer der Reste  $R^6$  für Wasserstoff und der zweite der Reste  $R^6$  für Wasserstoff oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl,  $R^7$  für Wasserstoff, einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, und  $R^8$  für einen Rest der Formel (4) steht, wobei  $R^{10}$  ein Alkylrest der Formel  $-(CH_2)_p-$  ist, wobei  $p$  eine ganze Zahl von 1 bis 6, insbesondere 3 ist, jedes  $R^{11}$  unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl, und jedes  $R^{12}$  unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl, steht.

9. Härtbare Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminosilan ein Aminosilan der Formel (6) ist,



wobei

$o$ ,  $R^7$ ,  $R^{10}$ , sowie jedes  $R^{11}$  und jedes  $R^{12}$ , jeweils unabhängig voneinander, die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und

$R^{15}$  steht für:

Wasserstoff,

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

10. Härtbare Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminosilan ausgewählt ist aus 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, Aminomethyltrimethoxysilan, Aminomethyltriethoxysilan, 3-(N,N-Dimethylamino)propyltrimethoxysilan, 3-(N,N-Dimethylamino)propyltriethoxysilan, (N,N-Dimethylamino)methyltrimethoxysilan, (N,N-Dimethylamino)methyltriethoxysilan, Bis(trimethoxysilylpropyl)amin, Bis(3-triethoxysilyl)propylamin und Mischungen davon.

11. Härtbare Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyorganosiloxan und das Silan der Formel (1) in Form eines Prepolymers vorliegen, wobei das Prepolymer erhältlich ist durch Umsetzung des Polyorganosiloxans und des Silans der Formel (1).
12. Härtbare Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Zinnverbindung eine zinnorganische Verbindung ist, ausgewählt aus 1,3-Dicarbonylverbindungen des zwei- bzw. vierwertigen Zinns, den Dialkylzinn-(IV)-Dicarboxylaten, den Dialkylzinn-(IV)-Dialkoxylaten, den Dialkylzinn-(IV)-oxiden, den Zinn-(II)-carboxylaten und Mischungen davon.
13. Verfahren zur Herstellung der härtbaren Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyorganosiloxan, das mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene, Hydroxygruppe aufweist, das Silan der Formel (1), das Aminosilan, die Zinnverbindung und gegebenenfalls mindestens ein weiterer Inhaltsstoff miteinander gemischt werden.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt das Polyorganosiloxan, das mindestens eine, an ein Siliziumatom gebundene, Hydroxygruppe aufweist, und das Silan der Formel (1) vermischt werden, wobei dies in Gegenwart der gesamten Menge des Aminosilans oder eines Teils davon und gegebenenfalls mindestens eines Weichmachers erfolgt, in einem zweiten Schritt der verbleibende Teil des Aminosilans und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe zugegeben und alle Bestandteile vermischt werden, und in einem dritten Schritt die Zinnverbindung zugegeben und mit den übrigen Bestandteilen vermischt wird.
15. Verwendung einer härtbaren Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 oder einer härtbaren Zusammensetzung hergestellt nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 13 bis 14 als Kleb-, Dicht- oder Beschichtungstoff.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2016/055620

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08L83/04 C09D183/04 C09J183/04  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08G C08K C08L C09J 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	EP 2 030 976 A1 (NITROCHEMIE GMBH [DE]) 4 March 2009 (2009-03-04) cited in the application example 3	1-15
A	WO 2013/022532 A1 (DOW CORNING [US]; ALEXANDER ANDREA [US]; GALBRAITH THOMAS [US]) 14 February 2013 (2013-02-14) examples 22,28	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 <b>30 May 2016</b>	Date of mailing of the international search report <b>06/06/2016</b>
---	---

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 <b>Dalet, Pierre</b>
--	--

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/055620

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2030976	A1	04-03-2009	EP 2030976 A1 04-03-2009
			ES 2425174 T3 11-10-2013
			JP 5399392 B2 29-01-2014
			JP 2010537015 A 02-12-2010
			KR 20100056533 A 27-05-2010
			SI 2030976 T1 30-10-2013
			US 2012016072 A1 19-01-2012
			WO 2009027103 A2 05-03-2009
-----			
WO 2013022532	A1	14-02-2013	AU 2012294839 A1 06-02-2014
			CN 103717646 A 09-04-2014
			EA 201490024 A1 30-05-2014
			EP 2744848 A1 25-06-2014
			JP 2014521802 A 28-08-2014
			KR 20140051368 A 30-04-2014
			US 2014296433 A1 02-10-2014
			WO 2013022532 A1 14-02-2013
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C08L83/04 C09D183/04 C09J183/04  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C08G C08K C08L C09J 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	EP 2 030 976 A1 (NITROCHEMIE GMBH [DE]) 4. März 2009 (2009-03-04) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 3	1-15
A	WO 2013/022532 A1 (DOW CORNING [US]; ALEXANDER ANDREA [US]; GALBRAITH THOMAS [US]) 14. Februar 2013 (2013-02-14) Beispiele 22,28	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
30. Mai 2016	06/06/2016

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

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/055620

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2030976	A1	04-03-2009	
		EP 2030976 A1	04-03-2009
		ES 2425174 T3	11-10-2013
		JP 5399392 B2	29-01-2014
		JP 2010537015 A	02-12-2010
		KR 20100056533 A	27-05-2010
		SI 2030976 T1	30-10-2013
		US 2012016072 A1	19-01-2012
		WO 2009027103 A2	05-03-2009
-----			
WO 2013022532	A1	14-02-2013	
		AU 2012294839 A1	06-02-2014
		CN 103717646 A	09-04-2014
		EA 201490024 A1	30-05-2014
		EP 2744848 A1	25-06-2014
		JP 2014521802 A	28-08-2014
		KR 20140051368 A	30-04-2014
		US 2014296433 A1	02-10-2014
		WO 2013022532 A1	14-02-2013
-----			