**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

**(51) Internationale Patentklassifikation** 6 :
**C08L 83/04, C08K 5/09, 5/521, 5/54**

**A1**

**(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/06486**

**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:** 11. Februar 1999 (11.02.99)

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP98/04099

**(22) Internationales Anmeldedatum:** 2. Juli 1998 (02.07.98)

**(30) Prioritätsdaten:**
197 33 168.8 31. Juli 1997 (31.07.97) DE

**(71) Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).

**(72) Erfinder; und**
**(75) Erfinder/Anmelder** *(nur für US)*: SOMMER, Oswin [AT/DE]; Karl-Grosstrasse 28, D-84489 Burghausen (DE). HECHTL, Wolfgang [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 53, D-84489 Burghausen (DE). OBERNEDER, Stefan [DE/DE]; Herderstrasse 4, D-84489 Burghausen (DE). DORSCH, Norman [DE/DE]; Fuchshausen 148, D-84489 Burghausen (DE). HEINRICH, Rudolf [DE/DE]; Roseggerstrasse 9, D-84547 Emmerting (DE).

**(74) Anwälte:** FRITZ, Helmut usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).

**(81) Bestimmungsstaaten:** AU, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, PL, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

**Veröffentlicht**
*Mit internationalem Recherchenbericht.*

**(54) Title:** CROSS-LINKABLE ORGANOPOLYSILOXANE MATERIALS FORMED INTO ELASTOMERS BY SEPARATING ALCOHOLS

**(54) Bezeichnung:** UNTER ABSPALTUNG VON ALKOHOLEN ZU ELASTOMEREN VERNETZBARE ORGANOPOLYSILOXANMASSEN

**(57) Abstract**

The invention relates to a method for producing organopolysiloxane terminated by organyloxy groups, wherein (A) HO-terminated organopolysiloxane is reacted with (B) alkoxysilane having at least two alkoxygroups and a radical containing at least one secondary or tertiary amino group which is bonded to the silicon atom via a bivalent $C_1$-$C_{12}$ hydrocarbon radical in the presence of (C) Brönsted or Lewis acid, in addition to RTV-1-alkoxy materials which include the reaction product having organopolysiloxane with organyloxy terminated groups as a main constituent.

**(57) Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit Organyloxygruppen terminiertem Organopolysiloxan, bei dem (A) HO-terminiertes Organopolysiloxan mit (B) Alkoxysilan, das mindestens zwei Alkoxygruppen und einen Rest aufweist, der mindestens eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthält, die über einen zweiwertigen $C_{1-12}$-Kohlenwasserstoffrest an das Siliciumatom gebunden ist, in Gegenwart von (C) Brönstedt- oder Lewissäure umgesetzt werden, sowie RTV-1-Alkoxymassen, welche das Reaktionsprodukt, das als wesentlichen Bestandteil mit Organyloxygruppen terminiertes Organopolysiloxan enthält, umfassen.

*LEDIGLICH ZUR INFORMATION*

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **AL** | Albanien | **ES** | Spanien | **LS** | Lesotho | **SI** | Slowenien |
| **AM** | Armenien | **FI** | Finnland | **LT** | Litauen | **SK** | Slowakei |
| **AT** | Österreich | **FR** | Frankreich | **LU** | Luxemburg | **SN** | Senegal |
| **AU** | Australien | **GA** | Gabun | **LV** | Lettland | **SZ** | Swasiland |
| **AZ** | Aserbaidschan | **GB** | Vereinigtes Königreich | **MC** | Monaco | **TD** | Tschad |
| **BA** | Bosnien-Herzegowina | **GE** | Georgien | **MD** | Republik Moldau | **TG** | Togo |
| **BB** | Barbados | **GH** | Ghana | **MG** | Madagaskar | **TJ** | Tadschikistan |
| **BE** | Belgien | **GN** | Guinea | **MK** | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | **TM** | Turkmenistan |
| **BF** | Burkina Faso | **GR** | Griechenland | | | **TR** | Türkei |
| **BG** | Bulgarien | **HU** | Ungarn | **ML** | Mali | **TT** | Trinidad und Tobago |
| **BJ** | Benin | **IE** | Irland | **MN** | Mongolei | **UA** | Ukraine |
| **BR** | Brasilien | **IL** | Israel | **MR** | Mauretanien | **UG** | Uganda |
| **BY** | Belarus | **IS** | Island | **MW** | Malawi | **US** | Vereinigte Staaten von Amerika |
| **CA** | Kanada | **IT** | Italien | **MX** | Mexiko | | |
| **CF** | Zentralafrikanische Republik | **JP** | Japan | **NE** | Niger | **UZ** | Usbekistan |
| **CG** | Kongo | **KE** | Kenia | **NL** | Niederlande | **VN** | Vietnam |
| **CH** | Schweiz | **KG** | Kirgisistan | **NO** | Norwegen | **YU** | Jugoslawien |
| **CI** | Côte d'Ivoire | **KP** | Demokratische Volksrepublik Korea | **NZ** | Neuseeland | **ZW** | Zimbabwe |
| **CM** | Kamerun | | | **PL** | Polen | | |
| **CN** | China | **KR** | Republik Korea | **PT** | Portugal | | |
| **CU** | Kuba | **KZ** | Kasachstan | **RO** | Rumänien | | |
| **CZ** | Tschechische Republik | **LC** | St. Lucia | **RU** | Russische Föderation | | |
| **DE** | Deutschland | **LI** | Liechtenstein | **SD** | Sudan | | |
| **DK** | Dänemark | **LK** | Sri Lanka | **SE** | Schweden | | |
| **EE** | Estland | **LR** | Liberia | **SG** | Singapur | | |

# Unter Abspaltung von Alkoholen zu Elastomeren vernetzbare Organopolysiloxanmassen

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Organyloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen durch Umsetzung von Hydroxyendgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen mit sekundäre oder tertiäre Aminogruppe aufweisendem Alkoxysilan, in Gegenwart von Säure, und den Einsatz des Umsetzungsprodukts als RTV-1-Alkoxymassen.

Der Begriff Organopolysiloxane soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung dimere, oligomere und polymere Siloxane umfassen.

Organopolysiloxanmassen, die unter Ausschluß von Feuchtigkeit lagerfähig sind und unter Zutritt von Feuchtigkeit bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Alkoholen vernetzen, sog. RTV-1-Alkoxymassen, sind bereits seit langem bekannt. Sie bestehen im wesentlichen aus mit Organyloxygruppen terminiertem Organopolysiloxan, und als weiteren Bestandteilen Vernetzer mit mindestens drei hydrolysierbaren Gruppen, Katalysator und gegebenenfalls Additiven. Der Vorteil dieser RTV-1-Alkoxysysteme ist, daß sie beim Vernetzungsvorgang geruchlose, neutrale, umweltverträgliche Alkohole als Spaltprodukte freisetzen.

Mit Organyloxygruppen terminiertes Organopolysiloxan wird durch Umsetzungen von HO-terminiertem Organopolysiloxan mit Alkoxysilanen hergestellt. Dies ist beispielsweise in der US-A-4,942,211 beschrieben. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß die Umsetzung bei Raumtemperatur einige Stunden benötigt. Bei erhöhter Temperatur wird zwar die Reaktionszeit verkürzt, ist aber noch so lange, daß gewartet werden muß, bis mit dem gebildeten mit Organyloxygruppen terminierten Organopolysiloxan und weiteren Bestandteilen RTV-1-Alkoxymassen hergestellt werden können.

Die Umsetzungen von HO-terminiertem Organopolysiloxan mit Alkoxysilanen in Gegenwart von verschiedenen Katalysatoren ist bekannt. Beispielsweise wird in US-A-5,196,497 die Umsetzung in Anwesenheit von Alkali-Hydroxiden durchgeführt. Die Desaktivierung der Katalysatoren erfordert jedoch einen weiteren Reaktionsschritt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, RTV-1-Alkoxymassen auf möglichst einfache Weise herzustellen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit Organyloxygruppen terminiertem Organopolysiloxan, bei dem

(A) HO-terminiertes Organopolysiloxan mit

(B) Alkoxysilan, das mindestens zwei Alkoxygruppen und einen Rest aufweist, der mindestens eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthält, die über einen zweiwertigen $C_{1-12}$-Kohlenwasserstoffrest an das Siliciumatom gebunden ist, in Gegenwart von

(C) Brönstedt- oder Lewissäure umgesetzt wird.

Das Verfahren läuft bereits bei Raumtemperatur mit extrem hoher Reaktionsgeschwindigkeit selektiv ab, so daß unmittelbar nach Vermischen der Komponenten (A), (B) und (C) das gebildete Organyloxygruppen terminierte Organopolysiloxan, gegebenenfalls nach Zumischung weiterer Bestandteile als RTV-1-Alkoxymasse eingesetzt werden kann.

Ein weiterer Vorteil bei diesem Verfahren ist darin zu sehen, daß dabei keine Nebenreaktionen ablaufen und beispielsweise an linearem Organopolysiloxan die Bildung von T- und Q-Einheiten nicht beobachtet wurde. Die sich bildenden Ammoniumsalze müssen aus dem Reaktionsprodukt nicht entfernt werden, da sie in RTV-1-Alkoxymassen nicht stören und sogar auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit beschleunigend wirken. Ein Überschuß an Brönstedt- oder Lewissäure (C) stört weder in dem gebildeten

Organyloxygruppen terminierten Organopolysiloxan noch in den RTV-1-Alkoxymassen.

Als HO-terminiertes Organopolysiloxan (A) werden vorzugsweise lineare α,ω-Dihydroxypoly(diorganosiloxane) der allgemeinen Formel(I)

$$HO-[R_2SiO]_m-H \qquad (I),$$

eingesetzt, worin

**R** einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-$C_1$-$C_4$-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte $C_1$-$C_8$-Kohlenwasserstoffreste bedeutet und

**m** solche Werte bedeutet, die einer Viskosität des HO-terminierten Organopolysiloxans (A) von 0,05 bis 1000 Pa.s entsprechen.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste **R** sind lineare und cylische gesättigte und ungesättigte Alkylreste, wie der Methylrest, Arylreste, wie der Phenylrest, Alkarylreste, wie Tolylreste und Aralkylreste, wie der Benzylrest.

Bevorzugt als Rest **R** sind unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome, wobei der Methylrest besonders bevorzugt ist.

Die Organopolysiloxane (A) besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 100 bis 1000000 mPa.s, insbesondere von 20000 bis 350000 mPa.s, jeweils gemessen bei 23° C.

Als Alkoxysilan (B) werden vorzugsweise Alkoxysilane der allgemeinen Formel(II)

$$(R^1O)_nSiR^2_{(3-n)}R^3 \qquad (II),$$

eingesetzt, in der

$R^1$ und $R^2$ jeweils einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-, $C_1$-$C_4$-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte $C_1$-$C_{10}$-Kohlenwasserstoffreste,

n die Werte 2 oder 3,

$R^3$ einen einwertigen Rest der allgemeinen Formel (III)

$$H_pR^4_{(2-p)}N[-R^5-NR^6]_q-(CH_2)-R^5- \qquad (III),$$

$R^4$ einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-, $C_1$-$C_4$-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte $C_1$-$C_{10}$-Alkylreste,

$R^5$ zweiwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-, $C_1$-$C_4$-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte $C_1$-$C_{12}$-Alkylenreste,

$R^6$ Wasserstoffrest oder einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-, $C_1$-$C_4$-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte $C_1$-$C_{10}$-Alkylreste,

p die Werte 0 oder 1 und

q die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

Vorzugsweise bedeuten $R^1$ und $R^2$ jeweils unsubstituierte $C_1$-$C_6$-Kohlenwasserstoffreste, insbesondere Methyl-, Ethyl- und Propylreste.

Vorzugsweise bedeutet $R^4$ lineare und cylische gesättigte $C_1$-$C_{10}$-Alkylreste, insbesondere $C_1$-$C_8$-Alkylreste.

Vorzugsweise bedeutet $R^5$ lineare und verzweigte gesättigte $C_1$-$C_{10}$-Alkylreste, insbesondere $C_1$-$C_8$-Alkylreste. Insbesondere sind die Reste $R^5$ unsubstituiert.

Vorzugsweise weist $R^6$ ein Wasserstoffrest und die bevorzugten Bedeutungen von $R^4$ auf. Wasserstoffrest ist besonders bevorzugt.

Vorzugsweise besitzt p den Wert 1.

Als Brönstedt- oder Lewissäuren (C) können beispielsweise Mineral-, Carbon-, Sulfonsäuren sowie Metallverbindungen, Metallsalze und Metallkomplexsalze, die als Lewis-Säure fungieren, eingesetzt werden. Beispiele für Lewis-Säuren sind $BF_3$, $AlCl_3$, $TiCl_3$, $SnCl_4$, $SO_3$, $PCl_5$, $POCl_3$, $FeCl_3$ und dessen Hydrate und $ZnCl_2$. Beispiele für Brönstedt-Säuren sind Bor-, Tetrafluorobor-, Salpetersäure, salpetrige Säure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure, saure Phosphorsäureester, saure Polyphosphorsäureester, Schwefelsäure, schwefelige Säure, Peroxoschwefel-, Salz-, Fluß-, Jodwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Perchlor-, Hexafluorophosphorsäure, Benzolsulfon-, p-Toluolsulfon-, Methansulfon-, Trifluormethansulfon- und Carbonsäuren, wie Chloressig-, Trichloressig-, Essig-, Acryl-, Benzoe-, Trifluoressig-, Zitronen-, Croton-, Ameisen-, Fumar-, Malein-, Malon-, Gallus-, Itacon-, Milch-, Wein-, Oxal-, Phthal- und Bernsteinsäure.

Es können im Verfahren auch Verbindungen eingesetzt werden, die mit Wasser hydrolysieren und Brönstedt-Säuren bilden. Dabei muß gleichzeitig soviel Wasser eingesetzt werden, wie zur Bildung der Brönstedt-Säuren erforderlich ist. Beispielsweise können hydrolyseempfindliche Carboxylsilane, wie Methyltriacetoxysilan bzw. Siloxane eingesetzt werden. Das für die Hydrolyse erforderliche Wasser kann auch an Feststoffen, wie Füllstoffen adsorbiert sein.

Besonders bevorzugt als Brönstedt-Säuren (C) sind saure Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (IV)

$$(HO)_aOP(-O-R^7)_{(3-a)} \qquad (IV),$$

in der

$R^7$ einen einwertigen, gegebenenfalls mit Hydroxyl-, Fluor-, Chlor-, Brom-, $C_1$-$C_{10}$-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierten $C_3$- bis $C_{50}$-Kohlenwasserstoffrest, der durch beidseitig an Kohlenstoffatome gebundene Reste aus der Gruppe -O-, -COO-, -OOC-, -$CONR^2$-, -$NR^2CO$- und -CO- unterbrochen sein kann und

**a** die Werte 1 oder 2 bedeuten.

Die Reaktionsprodukte der sauren Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (IV) stabilisieren das gebildete Organyloxygruppen terminierte Organopolysiloxan und daraus hergestellte RTV-1-Alkoxymassen bei der Lagerung. Insbesondere bleiben die Hautbildungszeiten der RTV-1-Alkoxymassen nahezu konstant stabil und eine Verfärbung wird unterbunden. Die sauren Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (IV) weisen vorzugsweise Tensidcharakter auf.

Die Kohlenwasserstoffreste $R^7$ können lineare und cylische gesättigte und ungesättigte, verzweigte und unverzweigte Alkylreste, Arylreste, Alkarylreste, und Aralkylreste sein.

Bevorzugte Kohlenwasserstoffreste $R^7$ weisen die allgemeine Formel (V)

$$[(CR^8_2)_b\text{-}O]_c[(CR^9_2)_d]_o\text{-}L\text{-}M \qquad (V),$$

auf, in der
$R^8$ und $R^9$ einen Wasserstoff-, Methyl- oder Hydroxylrest,
**b und d** die Werte 2 oder 3,
**c** ganzzahlige Werte von 1 bis 15,
**o** die Werte 0 oder 1
**L** einen Rest aus der Gruppe -O-, -COO-, -OOC-, $-CONR^2-$, $-NR^2CO-$ und -CO- und
**M** einen einwertigen, gegebenenfalls mit Hydroxyl-, Fluor-, Chlor-, Brom-, $C_1$-$C_{10}$-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierten $C_1$- bis $C_{20}$-Kohlenwasserstoffrest bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Reste $R^8$ und $R^9$ an jedem Kohlenstoffatom nur einmal ein Hydroxylrest sein können.

Vorzugsweise bedeutet **c** ganzzahlige Werte von 1 bis 10.
Vorzugsweise bedeutet **L** einen Rest -O-.

Vorzugsweise bedeutet **M** einen gegebenenfalls mit $C_1$-$C_{10}$-Alkoxyalkylgruppen substituierten $C_1$- bis $C_{20}$-Kohlenwasserstoffrest.

Insbesondere bevorzugt sind die Kohlenwasserstoffreste $R^7$ der allgemeinen Formel (V), in der $R^8$ und $R^9$ einen Wasserstoffrest, **b** und **d** die Werte 2, **c** die Werte 2, 3, 4 oder 5, **L** einen Rest -O- und **M** einen unsubstituierten $C_5$-$C_{18}$-Kohlenwasserstoffrest bedeuten.

In den allgemeinen Formeln (I) bis (V) sind alle Reste $R^1$ bis $R^9$ sowie alle Indizes **a, b, c, d, m, n, o, p und q** unabhängig voneinander gleich oder verschieden.

In allen Formeln gilt die Vierwertigkeit des Siliciumatoms. Beispielsweise ist n + o höchstens 4.

Die Brönstedt- oder Lewissäuren (C) werden bezogen auf saure Gruppen und auf die Hydroxylgruppen des HO-terminierten Organopolysiloxans (A) vorzugsweise in äquivalenten Mengen, insbesondere in einem geringen Überschuß zugesetzt.

Die Zugabe der Alkoxysilane (B) zu den HO-terminierten Organopolysiloxanen (A) erfolgt hingegen bevorzugt in einem Überschuß was die stöchiometrischen Verhältnisse betrifft. Um die Reaktion der HO-terminierten Organopolysiloxane (A) mit Alkoxysilane (B) möglichst vollständig ablaufen zu lassen, können bevorzugt 1 bis 50 Gewichtsteile der Alkoxysilane (B) pro 500 Gewichtsteile der HO-terminierten Organopolysiloxane (A) eingesetzt werden. Der während der Reaktion nicht abreagierte Überschuß an Alkoxysilanen (B) ist in dem mit Organyloxygruppen terminiertem Organopolysiloxan und den RTV-1-Alkoxymassen nicht von Nachteil und kann deshalb im Reaktionsprodukt verbleiben. Ein Überschuß an Alkoxysilanen (B) kann als Haftvermittler in den RTV-1-Alkoxymassen wirken.

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von +20 bis +50° C, insbesondere bei Raumtemperatur. Die Reaktionszeit

beträgt abhängig vom eingesetzten Alkoxysilanen (B) 1 - 10 min.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung richtet sich zum einen nach der Reaktivität des verwendeten Alkoxysilans (B), zum anderen nach der Acidität der Brönstedt- oder Lewissäuren (C).

Die besonders bevorzugte Umsetzungsdauer beträgt bei Raumtemperatur 1-5 min, was gerade für die Herstellung von RTV-1 Massen im Eintopfverfahren vom Vorteil ist.

Die Erfindung betrifft auch RTV-1-Alkoxymassen, welche das nach dem vorstehenden Verfahren hergestellte Reaktionsprodukt, das als wesentlichen Bestandteil mit Organyloxygruppen terminiertes Organopolysiloxan enthält, umfassen. Insbesondere betrifft die Erfindung RTV-1-Alkoxymassen, die das Reaktionsprodukt enthalten, welches durch Einsatz der sauren Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (IV) hergestellt wird.

Die mit Organyloxygruppen terminierten Organopolysiloxane und damit hergestellte RTV-1-Alkoxymassen können, um eine verbesserte Lagerstabilität der Fertigmassen zu erreichen, wie in der US-A-4,942,211 beschrieben, mit Metallsalzen verzweigter Carbonsäuren stabilisiert werden.

Zusätzlich zu den vorgenannten Komponenten können die RTV-1-Alkoxymassen weitere an sich bekannte Komponenten enthalten.

Weitere Stoffe, die vorzugsweise bei der Bereitung der RTV-1-Alkoxymassen mitverwendet werden können, sind Silane der allgemeinen Formel(VI)

$$R^{10}{}_{\mu}Si(OR^{11})_{4-\mu} \qquad (VI),$$

worin

$R^{10}$ und $R^{11}$ einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-, $C_1$-$C_4$-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte $C_1$-$C_{13}$-Kohlenwasserstoffreste und

$\mu$ die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten,

oder deren Teilhydrolysate.

Bevorzugte Bedeutungen von $R^{10}$ und $R^{11}$ sind vorstehend für R angegeben.

Teilhydrolysate Silane der allgemeinen Formel (VI) sind beispielsweise Hexamethoxydisiloxan und Hexaethoxydisiloxan.

Weitere Stoffe, die vorzugsweise bei der Bereitung der RTV-1-Alkoxymassen mitverwendet werden können, sind Bis(trialkoxysilyl)$C_1$-$C_{12}$-alkane, bei denen die Alkoxyreste die Bedeutungen von $OR^{11}$ aufweisen, beispielsweise Bis(triethoxysilyl)ethan.

Desgleichen können bei der Bereitung der RTV-1-Alkoxymassen verwendet werden Kondensationskatalysatoren, verstärkende Füllstoffe, nichtverstärkende Füllstoffe, Pigmente, lösliche Farbstoffe, Riechstoffe, Weichmacher, wie bei Raumtemperatur flüssige, durch Trimethylsiloxygruppen endblockierte Dimethylpolysiloxane oder Phosphorsäureester, Fungicide, harzartige Organopolysiloxane, einschließlich solcher aus $(CH_3)_3SiO_{1/2}$- und $SiO_{4/2}$- Einheiten, rein-organische Harze, wie Homo- oder Mischpolymerisate des Acrylnitrils, Styrols, Vinylchlorids oder Propylens, wobei solche rein-organischen Harze, insbesondere Mischpolymerisate aus Styrol und n-Butylacrylat, bereits in Gegenwart von in den endständigen Einheiten je eine Si-gebundene Hydroxylgruppe aufweisendem Diorganopolysiloxan durch Polymerisation der genannten Monomeren mittels freier Radikale erzeugt worden sein können, Korrosionsinhibitoren, Polyglykole, die verestert und/oder verethert sein können, Oxydationsinhibitoren, Hitzestabilisatoren, Lösungsmittel, Mittel zur Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften, wie leitfähiger Ruß, flammabweisend machende Mittel, Lichtschutzmittel und

Mittel zur Verlängerung der Hautbildungszeit, wie Silane mit SiC-gebundenen Mercaptoalkylresten, sowie zellenerzeugende Mittel, z.B. Azodicarbonamid. Desgleichen können Haftvermittler, vorzugsweise aminofunktionelle Silane zugegeben werden.

Kondensationskatalysatoren werden vorzugsweise eingesetzt. Es können die RTV-1-Alkoxymassen erfindungsgemäß beliebige Kondensationskatalysatoren enthalten, die auch bisher in unter Ausschluß von Wasser lagerfähigen, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren vernetzenden Massen hergestellt worden sind, vorliegen konnten.

Beispiele für solche Kondensationskatalysatoren sind organische Verbindungen von Zinn, Zink, Zirkonium, Titan und Aluminium. Bevorzugt unter diesen Kondensationskatalysatoren sind Butyltitanate und organische Zinnverbindungen, wie Di-n-butylzinndiacetat, Di-n-butylzinndilaurat und Umsetzungsprodukte von je Molekül mindestens zwei über Sauerstoff an Silicium gebundene, gegebenenfalls durch eine Alkoxygruppe substituierte, einwertige Kohlenwasserstoffreste als hydrolysierbare Gruppen aufweisendem Silan oder dessen Oligomer mit Diorganozinndiacylat, wobei in diesen Umsetzungsprodukten alle Valenzen der Zinnatome durch Sauerstoffatome der Gruppierung

$$\equiv SiOSn \equiv$$

bzw. durch SnC-gebundene, einwertige organische Reste abgesättigt sind.

Vorzugsweise enthalten die RTV-1-Alkoxymassen Füllstoffe. Beispiele für Füllstoffe sind nicht verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von bis zu 50 $m^2/g$, wie Quarz, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Zeolithe, Metalloxidpulver, wie Aluminium-, Titan-, Eisen-, oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Bornitrid, Glas- und Kunststoffpulver, wie Polyacrylnitrilpulver; verstärkende

Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mehr als 50 $m^2/g$, wie pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Ruß, wie Furnace- und Acetylenruß und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-Oberfläche; faserförmige Füllstoffe, wie Asbest sowie Kunststoffasern.

Die genannten Füllstoffe können hydrophobiert sein, beispielsweise durch die Behandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen oder mit Stearinsäure oder durch Verätherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen. Es kann eine Art von Füllstoff, es kann auch ein Gemisch von mindestens zwei Füllstoffen eingesetzt werden.

Für die Vernetzung der RTV-1-Alkoxymassen reicht der übliche Wassergehalt der Luft aus. Die Vernetzung kann, falls erwünscht, auch bei höheren oder niedrigeren Temperaturen als Raumtemperatur, z.B. bei -5° bis 10° C oder bei 30° bis 50° C durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen RTV-1-Alkoxymassen eignen sich somit ausgezeichnet beispielsweise als Abdichtungsmassen für Fugen, einschließlich senkrecht verlaufender Fugen, und ähnlichen Leerräumen von z.B. 10 bis 40 mm lichter Weite, z.B. von Gebäuden, Land-, Wasser- und Luftfahrzeugen, oder als Klebstoffe oder Verkittungsmassen, z.B. im Fensterbau oder bei der Herstellung von Vitrinen, sowie z.B. zur Herstellung von Schutzüberzügen, oder von gummielastischen Formkörpern sowie für die Isolierung von elektrischen oder elektronischen Vorrichtungen.

In den nachstehend beschriebenen Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen mit Prozentsätzen, falls nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Desweiteren beziehen sich alle Viskositätsangaben auf eine Temperatur von 25° C. Sofern nicht anders angegeben werden die nachstehenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1000 hPa, und einer Raumtemperatur, also bei etwa 20° C, bei einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei

Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt.

**Beispiele**

Beispiel 1

In einem Planetenmischer mit Vakuumausrüstung werden unter Wasserausschluß 500 Gewichtsteile eines Dimethylpolysiloxans, das in den endständigen Einheiten je eine Hydroxylgruppe aufweist mit einer Viskosität von 80000 mPa.s bei 23°C mit 5 Gewichtsteilen 3-Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan (käuflich bei Wacker-Chemie GmbH) bei einer Temperatur von 23°C vermischt. Dem Gemisch setzt man unmittelbar 1,3 Gewichtsteile Essigsäure (konz.) zu, vermischt und fügt 300 g eines Polydimethyl-siloxans mit Trimethylsiloxygruppen in den endständigen Einheiten einer Viskosität von 100 $m^2/s$ (23°C),

10 g Zink-2-ethylhexoat,
80 g pyrogene, hydrophobe Kieselsäure mit einer Oberfläche von 150 $m^2/g$ nach BET,
40 g Tetraethylsilicat und
1 g Di-n-butoxy-bis (triethoxy-siloxy) stannan

in der angegebenen Reihenfolge zu.

Nach Homogenisierung im Vakuum, wird der Compound in feuchtigkeitsdichte Gebinde abgefüllt. Nach verschiedenen Zeiträumen werden Proben entnommen und die phsikalischen Eigenschaften der daraus hergestellten Elastomere bestimmt. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 2

Es wird anolog Beispiel 1 vorgegangen. Zu 500 Gewichtsteilen $\alpha,\omega$ - Dihydroxypolyorganosiloxan werden folgende Ingredienzien in der angegebenen Reihenfolge zugemischt:

| | | |
|---|---|---|
| 300,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit $-Si(CH_3)_3$-Endgruppen |
| 80,0 | Gew. Tl | pyrogene, hydrophobe Kieselsäure mit einer Oberfläche von $150m^2/g$ nach BET |
| 5,0 | Gew. Tl | 3-Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan |
| 3,5 | Gew. Tl | Methyltriacetoxysilan |
| 40,0 | Gew. Tl | eines 1/1 Gemisches von Vinyltrimethoxysilan und Methyltrimethoxysilan() |
| 3,0 | Gew. Tl | Dibutylzinndi-2-ethylhexoat |

Beispiel 3

Es wird anolog Beispiel 1 vorgegangen. Zu 500 Gewichtsteilen Polydimethylsiloxan $-Si(CH_3)_2$-OH-Endgruppen fügt man folgende Ingredienzien zu:

| | | |
|---|---|---|
| 6,0 | Gew. Tl | 3-cyclohexylaminopropyltriethoxysilan |
| 2,8 | Gew. Tl | 2-Ethylhexansäure |
| 385,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit $-Si(CH_3)_3$-Endgruppen |
| 8,0 | Gew. Tl | Calcium-2-ethylhexoat |
| 78,0 | Gew. Tl | pyrogene hydrophobe Kieselsäure mit einer Oberfläche von $150m^2/g$ nach BET |
| 38,0 | Gew. Tl | Polyethoxysiloxan |

Beispiel 4

Es wird anolog Beispiel 1 vorgegangen. Es werden vermischt:

| | | |
|---|---|---|
| 500,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit - $Si(CH_3)_2$-OH-Endgruppen |
| 2,0 | Gew. Tl | Phosphorsäure |
| 5,0 | Gew. Tl | 3-cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan |
| 385,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit $-Si(CH_3)_3$-Endgruppen |
| 4,0 | Gew. Tl | Zink-2-ethylhexoat |

| | | |
|---|---|---|
| 80,0 | Gew. Tl | pyrogene hydrophobe Kieselsäure mit einer Oberfläche von 150$m^2$/g nach BET |
| 39,0 | Gew. Tl | eines 1/1 Gemisches von Polyethoxysiloxan mit 1,2-bis(Triethoxysilyl)ethan |

Beispiel 5

Es wird anolog Beispiel 1 vorgegangen. Es werden vermischt:

| | | |
|---|---|---|
| 500,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit -$Si(CH_3)_2$-OH-Endgruppen |
| 3,5 | Gew. Tl | Butylaminopropyltrimethoxysilan |
| 1,0 | Gew. Tl | Essigsäure (konz.) |
| 385,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit -$Si(CH_3)_3$-Endgruppen |
| 4,0 | Gew. Tl | Zink-2-ethylhexoat |
| 85,0 | Gew. Tl | pyrogene hydrophobe Kieselsäure mit einer Oberfläche von 150$m^2$/g nach BET |
| 35,0 | Gew. Tl | Polyethoxysiloxan |

Beispiel 6

Es wird anolog Beispiel 1 vorgegangen. Es werden vermischt:

| | | |
|---|---|---|
| 500,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit -$Si(CH_3)_2$-OH-Endgruppen |
| 4,0 | Gew. Tl | alkoxylierter Phosphorsäureester |
| 8,0 | Gew. Tl | 3-Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan |
| 385,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit -$Si(CH_3)_3$-Endgruppen |
| 3,8 | Gew. Tl | Zink-2-ethylhexoat |
| 70,0 | Gew. Tl | pyrogene hydrophobe Kieselsäure mit einer Oberfläche von 150$m^2$/g nach BET |
| 30,0 | Gew. Tl | Polyethoxysiloxan |

Der alkoxylierte Phosphorsäureester weist folgende Formel auf:
$(OH)_1\ PO[(OCH_2CH_2)_{3-4}\text{-}O\text{-}(CH_2)_{11-14}\text{-}CH_3]$ und

$(OH)_2\ PO[(OCH_2CH_2)_{3-4}\text{-}O\text{-}(CH_2)_{11-14}\text{-}CH_3]_1$

## Tabelle 1: Mechanische Eigenschaften (Folienwert 2 mm)

Tabelle 1

| | | Shore A | Reißfestigkeit | Reißdehnung | Weiterreißfestigk. | Spannungswert | Hautbildungszeit | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Beispiele | Lagerzeit vor Vulkanisation | DIN 53505 | DIN 53504/S2 N/mm² | DIN 53504/S2 % | ISO 34 Methode C N/mm | DIN 53504 / S2 100 % Dehnung | | |
| 1 | 0-Wert | 16 | 0,8 | 300 | 2,0 | 0,28 | 35 | Vulkanisat-transparent |
| | 14 d | 16 | 0,8 | 290 | 1,9 | 0,28 | | |
| | 28 d | 14 | 0,9 | 300 | 1,6 | 0,30 | 70 | Vulkanisat gelblich |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **2** | 0-Wert | 15 | 0,8 | 310 | 1,9 | 0,26 | 30 | Vulkanisat transparent |
| | 14 d | 13 | 0,8 | 320 | 1,7 | 0,25 | | |
| | 28 d | 11 | 0,9 | 360 | 1,6 | 0,30 | 60 | Vulkanisat gelblich |
| **3** | 0-Wert | 15 | 0,9 | 300 | 1,7 | 0,28 | 40 | Vulkanisat transparent |
| | 14 d | 15 | 1,0 | 260 | 1,7 | 0,28 | | |
| | 28 d | 14 | 0,8 | 240 | 1,5 | 0,30 | 120 | Vulkanisat gelblich |
| **4** | 0-Wert | 17 | 1,1 | 340 | 2,3 | 0,38 | 30 | Vulkanisat transparent |
| | 28 d | 17 | 1,2 | 330 | 2,2 | 0,34 | 60 | Vulkanisat transparent |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **5** | 0-Wert | 14 | 0,7 | 290 | 1,5 | 0,29 | 45 | Vulkanisat transpa-rent |
| | 28 d | 13 | 0,7 | 300 | 1,5 | 0,28 | 90 | Vulkanisat gelblich |
| **6** | 0-Wert | 16 | 1,0 | 320 | 2,1 | 0,37 | 40 | Vulkanisat transpa-rent |
| | 28 d | 17 | 1,0 | 330 | 2,3 | 0,37 | 35 | Vulkanisat transpa-rent |
| | 56 d | 16 | 0,9 | 305 | 2,0 | 0,35 | 52 | Vulkanisat transpa-rent |
| | 84 d | 17 | 1,1 | 280 | 2,1 | 0,34 | 55 | Vulkanisat transpa-rent |

**Vergleichsbeispiel 1**

Es wird anolog Beispiel 1 vorgegangen. Es werden in folgender Reihenfolge im Vakuum vermischt:

| | | |
|---|---|---|
| 500,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit -$Si(CH_3)_2$-OH-Endgruppen |
| 385,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit -$Si(CH_3)_3$-Endgruppen |
| 4,0 | Gew. Tl | beta-Aminoethylgammaaminopropyl-trimethoxysilan |
| 1,2 | Gew. Tl | Essigsäure (konz.) |
| 31,0 | Gew. Tl | Polyethoxysiloxan |
| 70,0 | Gew. Tl | pyrogene hydrophobe Kieselsäure mit einer Oberfläche von $150 m^2/g$ nach BET |
| 3,8 | Gew. Tl | Zink-2-ethylhexoat |

**Vergleichsbeispiel 2**

Es wird anolog Beispiel 1 vorgegangen. Es werden in folgender Reihenfolge im Vakuum vermischt:

| | | |
|---|---|---|
| 500,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit -$Si(CH_3)_2$-OH-Endgruppen |
| 385,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit -$Si(CH_3)_3$-Endgruppen |
| 4,0 | Gew. Tl | beta-Aminoethylgammaaminopropyl-trimethoxysilan |
| 2,5 | Gew. Tl | Essigsäure (konz.) |
| 31,0 | Gew. Tl | Polyethoxysiloxan |
| 70,0 | Gew. Tl | pyrogene hydrophobe Kieselsäure mit einer Oberfläche von $150 m^2/g$ nach BET |
| 3,8 | Gew. Tl | Zink-2-ethylhexoat |

**Vergleichsbeispiel 3**

Es wird anolog Beispiel 1 vorgegangen. Es werden in folgender Reihenfolge im Vakuum vermischt:

| | | |
|---|---|---|
| 500,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit -$Si(CH_3)_2$-OH-Endgruppen |
| 385,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit -$Si(CH_3)_3$-Endgruppen |
| 4,0 | Gew. Tl | beta-Aminoethylgammaaminopropyl-trimethoxysilan |
| 5,0 | Gew. Tl | Essigsäure (konz.) |
| 31,0 | Gew. Tl | Polyethoxysiloxan |
| 70,0 | Gew. Tl | pyrogene hydrophobe Kieselsäure mit einer Oberfläche von $150m^2/g$ nach BET |
| 3,8 | Gew. Tl | Zink-2-ethylhexoat |

**Vergleichsbeispiel 4**

Es wird anolog Beispiel 1 vorgegangen. Es werden in folgender Reihenfolge im Vakuum vermischt:

| | | |
|---|---|---|
| 500,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit -$Si(CH_3)_2$-OH-Endgruppen |
| 300,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit -$Si(CH_3)_3$-Endgruppen |
| 4,5 | Gew. Tl | gamma-Aminopropyltriethoxysilan |
| 3,5 | Gew. Tl | Methyltriacetoxysilan |
| 80,0 | Gew. Tl | pyrogene hydrophobe Kieselsäure mit einer Oberfläche von $150m^2/g$ nach BET |
| 40,0 | Gew. Tl | eines Gemisches Vinyl-Methyltrimethoxysilan (1/1) |
| 3,0 | Gew. Tl | di-Butylzinn-di-2-ethylhexoat |

Vergleichsbeispiel 5

Es wird anolog Beispiel 1 vorgegangen. Es werden in folgender Reihenfolge im Vakuum vermischt:

| | | |
|---|---|---|
| 500,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit $-Si(CH_3)_2$-OH-Endgruppen |
| 300,0 | Gew. Tl | Polydimethylsiloxan mit $-Si(CH_3)_3$-Endgruppen |
| 3,0 | Gew. Tl | gamma-Aminopropyltrimethoxysilan |
| 1,5 | Gew. Tl | Phosphorsäure |
| 80,0 | Gew. Tl | pyrogene hydrophobe Kieselsäure mit einer Oberfläche von $150 m^2/g$ nach BET |
| 31,0 | Gew. Tl | Polyethoxysiloxan |

Tabelle 2: Ergebnisse der Vergleichsversuche

| | |
|---|---|
| **Beispiel 1** | Compound nach 1 Stunde verstrammt |
| **Beispiel 2** | Compound nach 3 Stunden verstrammt |
| **Beispiel 3** | Compound nach 22 Stunden verstrammt |
| **Beispiel 4** | Compound nach 4 Stunden verstrammt |
| **Beispiel 5** | Compound nach 13 Stunden verstrammt |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mit Organyloxygruppen terminiertem Organopolysiloxan, bei dem
(A) HO-terminiertes Organopolysiloxan mit
(B) Alkoxysilan, das mindestens zwei Alkoxygruppen und einen Rest aufweist, der mindestens eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthält, die über einen zweiwertigen $C_{1-12}$-Kohlenwasserstoffrest an das Siliciumatom gebunden ist, in Gegenwart von
(C) Brönstedt- oder Lewissäure umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als HO-terminiertes Organopolysiloxan (A) lineare α,ω-Dihydroxypoly(diorgano)siloxane der allgemeinen Formel(I)

$$HO-[R_2SiO]_m-H \qquad (I),$$

eingesetzt werden, worin
**R** einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-$C_1$-$C_4$-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte $C_1$-$C_8$-Kohlenwasserstoffreste bedeutet und
**m** solche Werte bedeutet, die einer Viskosität des HO-terminierten Organopolysiloxans (A) von 0,05 bis 1000 Pa.s entsprechen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem als Alkoxysilan (B) Alkoxysilane der allgemeinen Formel(II)

$$(R^1O)_nSiR^2_{(3-n)}R^3 \qquad (II),$$

eingesetzt werden, in der
**$R^1$ und $R^2$** jeweils einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-, $C_1$-$C_4$-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte $C_1$-$C_{10}$-Kohlenwasserstoffreste,
**n** die Werte 2 oder 3,

$R^3$ einen einwertigen Rest der allgemeinen Formel (III)

$$H_pR^4_{(2-p)}N[-R^5-NR^6]_q-(CH_2)-R^5- \qquad (III),$$

$R^4$ einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-, $C_1$-$C_4$-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte $C_1$-$C_{10}$-Alkylreste,

$R^5$ zweiwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-, $C_1$-$C_4$-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte $C_1$-$C_{12}$-Alkylenreste,

$R^6$ Wasserstoffrest oder einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-, $C_1$-$C_4$-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte $C_1$-$C_{10}$-Alkylreste,

p die Werte 0 oder 1 und

q die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem als Brönstedt- oder Lewissäuren (C) Mineral-, Carbon-, Sulfonsäuren, saure Phosphorsäureester sowie Metallverbindungen, Metallsalze und Metallkomplexsalze, die als Lewis-Säure fungieren, eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem als Säuren (C) saure Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (IV)

$$(HO)_aOP(-O-R^7)_{(3-a)} \qquad (IV),$$

eingesetzt werden, in der

$R^7$ einen einwertigen, gegebenenfalls mit Hydroxyl-, Fluor-, Chlor-, Brom-, $C_1$-$C_{10}$-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierten $C_3$- bis $C_{50}$-Kohlenwasserstoffrest, der durch beidseitig an Kohlenstoffatome gebundene Reste aus der Gruppe -O-, -COO-, -OOC-, -$CONR^2$-, -$NR^2$CO- und -CO- unterbrochen sein kann und

a die Werte 1 oder 2 bedeuten.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem die Kohlenwasserstoffreste $R^7$ die allgemeine Formel V

$$[(CR^8_2)_b\text{-}O]_c[(CR^9_2)_d]_o\text{-}L\text{-}M \qquad (V),$$

aufweisen, in der

**$R^8$ und $R^9$** einen Wasserstoff-, Methyl- oder Hydroxylrest,

**b und d** die Werte 2 oder 3,

**c** ganzzahlige Werte von 1 bis 15,

**o** die Werte 0 oder 1,

**L** einen Rest aus der Gruppe -O-, -COO-, -OOC-, -$CONR^2$-, -$NR^2CO$- und -CO- und

**M** einen einwertigen, gegebenenfalls mit Hydroxyl-, Fluor-, Chlor-, Brom-, $C_1$-$C_{10}$-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierten $C_1$- bis $C_{20}$-Kohlenwasserstoffrest bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Reste **$R^8$** und **$R^9$** an jedem Kohlenstoffatom nur einmal ein Hydroxylrest sein können.

7. RTV-1-Alkoxymassen, welche das gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 erhältliche Reaktionsprodukt, das als wesentlichen Bestandteil mit Organyloxygruppen terminiertes Organopolysiloxan enthält, umfassen.

8. RTV-1-Alkoxymassen nach Anspruch 7, die das Reaktionsprodukt enthalten, welches durch Einsatz der sauren Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (IV) gemäß Anspruch 5 erhältlich ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Im .tional Application No
PCT/EP 98/04099

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08L83/04 C08K5/09 C08K5/521 C08K5/54

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)
IPC 6 C08G C08K C08L

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | DE 195 07 416 C (BAYER) 19 September 1996<br>see examples 1-4<br>siehe Vergleichsbeispiel 6<br>--- | 1-8 |
| X | US 4 536 540 A (J. J. DZIARK)<br>20 August 1985<br>siehe Zusammenfassung<br>see column 4, line 18 - line 44<br>see column 6, line 4 - line 7<br>see column 7, line 21 - line 22<br>see claims 1,11,12<br>----- | 1-8 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 11 November 1998 | 18/11/1998 |

| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Hoepfner, W |

3

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte onal Application No
PCT/EP 98/04099

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| DE 19507416 C | 19-09-1996 | AU 4943796 A | 23-09-1996 |
| | | BR 9607650 A | 16-06-1998 |
| | | CA 2214289 A | 12-09-1996 |
| | | CN 1183110 A | 27-05-1998 |
| | | WO 9627636 A | 12-09-1996 |
| | | EP 0813570 A | 29-12-1997 |
| | | NO 974027 A | 24-10-1997 |
| | | PL 322008 A | 05-01-1998 |
| US 4536540 A | 20-08-1985 | JP 1657043 C | 13-04-1992 |
| | | JP 3021578 B | 25-03-1991 |
| | | JP 60076559 A | 01-05-1985 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04099

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**
IPK 6 C08L83/04 C08K5/09 C08K5/521 C08K5/54

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )
IPK 6 C08G C08K C08L

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

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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| X | DE 195 07 416 C (BAYER) 19. September 1996<br>siehe Beispiele 1-4<br>siehe Vergleichsbeispiel 6<br>--- | 1-8 |
| X | US 4 536 540 A (J. J. DZIARK)<br>20. August 1985<br>siehe Zusammenfassung<br>siehe Spalte 4, Zeile 18 - Zeile 44<br>siehe Spalte 6, Zeile 4 - Zeile 7<br>siehe Spalte 7, Zeile 21 - Zeile 22<br>siehe Ansprüche 1,11,12<br>----- | 1-8 |

☐ 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" älteres Dokument, 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 anderen 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 |
|---|---|
| 11. November 1998 | 18/11/1998 |

| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde | Bevollmächtigter Bediensteter |
|---|---|
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Hoepfner, W |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04099

| im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|
| DE 19507416 C | 19-09-1996 | AU 4943796 A | 23-09-1996 |
| | | BR 9607650 A | 16-06-1998 |
| | | CA 2214289 A | 12-09-1996 |
| | | CN 1183110 A | 27-05-1998 |
| | | WO 9627636 A | 12-09-1996 |
| | | EP 0813570 A | 29-12-1997 |
| | | NO 974027 A | 24-10-1997 |
| | | PL 322008 A | 05-01-1998 |
| US 4536540 A | 20-08-1985 | JP 1657043 C | 13-04-1992 |
| | | JP 3021578 B | 25-03-1991 |
| | | JP 60076559 A | 01-05-1985 |