

(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
30. Dezember 2015 (30.12.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/197829 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09J 183/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/064546

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Juni 2015 (26.06.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 212 291.0 26. Juni 2014 (26.06.2014) DE

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

(72) Erfinder: HELPENSTEIN, Klaus; Klosterhofweg 15,
41199 Mönchengladbach (DE). KLEIN, Johann;
Urdenbacher Acker 20 a, 40593 Düsseldorf (DE).
GUTACKER, Andrea; Weststrasse 13, 40597 Düsseldorf
(DE). MEJIA, Esteban; Albert-Einstein-Straße 29a,
18059 Rostock (CO). HILLBRANDT, Steve; Albert-
Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (DE). KRAGL, Udo;
Siebensternweg 17, 18298 Kritzow (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)

(54) Title: TITANIUM COMPLEXES AS VULCANIZATION CATALYSTS

(54) Bezeichnung : TITANKOMPLEXE ALS VULKANISATIONSKATALYSATOREN

(57) Abstract: The invention relates to a curable composition, which comprises: a) at least one polymer having at least one silicon-containing group of the formula $-\text{Si}(\text{R}^1)_i(\text{Y})_{3-k}$, as defined herein, b) at least one titanium compound of the formula $\text{Ti}(\text{L})_n(\text{NX}_2)_m$ or $\text{Ti}(\text{R}^3)(\text{L})_3$, wherein each X independently stands for a hydrogen atom, a hydrocarbon group having 1 to 20 C atoms, which can optionally contain one or more heteroatoms, in particular nitrogen atoms, or a silicon-containing organic group or two X's form a heterocyclic ring together with the nitrogen atom to which said X's are bonded; each L independently stands for a hydrolyzable oxygen- or nitrogen-containing organic group, in particular an alkoxy group; R^3 stands for a hydrocarbon group having 1 to 20 C atoms, which can optionally contain one or more heteroatoms, in particular silicon atoms; and m is 1, 2, 3, or 4 and n is 0, 1, 2, or 3, wherein $m + n = 4$; and c) optionally at least one compound that has a hydrolyzable silicon-containing group and a molecular weight in the range of 100 to 1000 g/mol, preparations that contain said compositions, and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine härtbare Zusammensetzung, die umfasst: a) mindestens ein Polymer mit mindestens einer Silizium-haltigen Gruppe der Formel $-\text{Si}(\text{R}^1)_i(\text{Y})_{3-k}$, wie hierin definiert, b) mindestens eine Titanverbindung der Formel $\text{Ti}(\text{L})_n(\text{NX}_2)_m$ oder $\text{Ti}(\text{R}^3)(\text{L})_3$, wobei jedes X unabhängig für ein Wasserstoffatom, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, der optional ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere Stickstoffatome enthalten kann, oder eine Silizium-haltige organische Gruppe steht oder zwei X gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen heterozyklischen Ring bilden; jedes L unabhängig für eine hydrolysierbare Sauerstoff- oder Stickstoff-haltige organische Gruppe steht, insbesondere eine Alkoxygruppe; R^3 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, der optional ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere Siliziumatome enthalten kann, steht; und m 1, 2, 3 oder 4 und n 0, 1, 2 oder 3 ist, wobei $m + n = 4$; und c) optional mindestens eine Verbindung, die eine hydrolysierbare Siliziumhaltige Gruppe und ein Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1000 g/mol aufweist, Zubereitungen, die diese Zusammensetzungen enthalten, sowie deren Verwendung.



WO 2015/197829 A1

„Titankomplexe als Vulkanisationskatalysatoren“

Die Erfindung betrifft Titanverbindungen, die als Katalysatoren für die Vulkanisation von Siliziumhaltigen Polymeren und Polymermischungen nützlich sind, und die bekannten, toxischen Zinnverbindungen ersetzen können. Die beschriebenen Titanverbindungen zeichnen sich durch gute katalytische Aktivität und Stabilität, auch in Anwesenheit von Silan-basierten Haftvermittlern, aus. Weiterhin werden geeignete Verwendungen für derartige Verbindungen und Zusammensetzungen und Zubereitungen, die diese Katalysatoren enthalten, beschrieben.

Silikonpolymere, insbesondere Polymethylsiloxane wie Polydimethylsiloxan (PDMS), haben große Bedeutung in Kleb-, Dicht- und Isolierstoffen. Unter diesen machen solche, die bei niedrigen Temperaturen und unter Umgebungsbedingungen vulkanisieren, einen nicht unerheblichen Marktanteil aus. Typische Formulierungen enthalten ein reaktives PDMS Polymer, einen Vernetzer und einen Kondensationskatalysator. Obwohl zinnorganische Verbindungen viele Jahre erfolgreich als Katalysatoren eingesetzt wurden und exzellente Ergebnisse im Hinblick auf Lagerungsstabilität, Aushärtungszeit und Selektivität liefern, sind diese in letzter Zeit aufgrund von toxikologischen Bedenken und aus Gründen des Umweltschutzes in die Kritik geraten.

Obwohl als Ersatz für die bekannten Zinnverbindungen verschiedenste Metall-basierte Katalysatoren vorgeschlagen wurden, haben die bekannten Alternativen oftmals Nachteile im Hinblick auf die Stabilität, katalytische Aktivität oder Kompatibilität. So haben die als Ersatz bekannten Titanverbindungen beispielsweise den Nachteil, mit den oftmals als Haftvermittlern eingesetzten Aminosilanen nicht kompatibel zu sein.

Aus US 4,530,882 A, US 5,948,854 A und US 5,286,766 A sind härtbare Silikonzusammensetzungen bekannt, die Siloxanpolymere mit hydrolysierbaren Endgruppen, Titan-basierte Hydrolysekatalysatoren und gegebenenfalls Aminosilane enthalten. Bei den Titan-basierten Hydrolysekatalysatoren handelt es sich um Titanester, vorzugsweise Tetraalkyltitanate, besonders bevorzugt um Tetraisopropyltitanat. Auch diese Katalysatoren sind bezüglich ihrer katalytischen Aktivität noch nicht völlig zufriedenstellend. Zudem ist die Lagerstabilität entsprechender härtbarer Zusammensetzungen nicht optimal und die daraus erhältlichen ausgehärteten Produkte weisen vergleichsweise niedrige Härten auf.

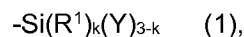
Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung Alternativen zu den als Kondensationskatalysatoren bekannten Titanverbindungen bereitzustellen, die die bekannten Nachteile überwinden.

Die vorliegende Erfindung löst die Aufgabe verbesserte Kondensationskatalysatoren auf Titanbasis für die Verwendung zur Härtung von Polymeren, die reaktive Siliziumgruppen enthalten, bereitzustellen, die die oben beschriebenen Anforderungen erfüllt, d.h. eine ausreichende katalytische Aktivität und Stabilität aufweisen und mit den üblicherweise als Haftvermittler verwendeten Aminosilanen kompatibel sind.

In einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung daher eine härtbare Zusammensetzung, umfassend

- a) mindestens ein Polymer mit mindestens einer Silizium-haltigen Gruppe der Formel

(1)



wobei

R¹ für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht oder eine Triorganosiloxan-Gruppe der Formel –O-Si(R²)₃, wobei jedes R² unabhängig für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht;

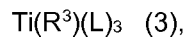
jedes Y unabhängig für eine Hydroxy- oder eine hydrolysierbare Gruppe stehen, insbesondere eine Oxim- oder/und Alkoxygruppe; und

k 0, 1 oder 2 ist;

- b) mindestens eine Titanverbindung der Formel (2)



oder der Formel (3)



wobei

jedes X unabhängig für ein Wasserstoffatom, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, der optional ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere Stickstoffatome enthalten kann, oder eine Silizium-haltige organische Gruppe steht oder zwei X gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen heterozyklischen Ring bilden;

jedes L unabhängig für eine hydrolysierbare Sauerstoff- oder Stickstoff-haltige organische Gruppe steht, insbesondere eine Alkoxygruppe;

R³ für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, der optional ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere Siliziumatome enthalten kann, steht; und

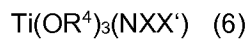
m 1, 2, 3 oder 4 und n 0, 1, 2 oder 3 sind, wobei m + n = 4; und

c) optional mindestens eine Verbindung, die eine hydrolysierbare Silizium-haltige Gruppe und ein Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1000 g/mol aufweist, insbesondere ein Aminosilan.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Zubereitung, enthaltend eine härtbare Zusammensetzung wie oben beschrieben.

Die Erfindung richtet sich ferner auch auf die Verwendung einer Zusammensetzung oder einer Zubereitung wie oben definiert als Kleb- oder Dichtstoff.

Noch ein weiterer Aspekt betrifft Titanverbindungen der Formel (6),



wobei

jedes R^4 unabhängig für C_{1-8} Alkyl steht, insbesondere für Ethyl, i-Propyl oder n-Butyl;

X für Wasserstoff, C_{1-20} Alkyl oder Aryl steht, wobei der Alkylrest optional ein oder mehrere Stickstoffatome enthalten kann, oder eine Silizium-haltige organische Gruppe der Formel $-(\text{CH}_2)_p\text{-Si}(\text{Alk})_q(\text{OAlk})_r$, wobei p eine ganze Zahl von 0-9 ist, q 0, 1 oder 2 ist, r 1, 2 oder 3 ist, wobei $q + r = 3$, und Alk eine C_{1-4} Alkylgruppe ist, insbesondere Methyl oder Ethyl; und

X' für eine Silizium-haltige organische Gruppe der Formel $-(\text{CH}_2)_p\text{-Si}(\text{Alk})_q(\text{OAlk})_r$ steht, wobei p eine ganze Zahl von 1-9, insbesondere 3, ist, q 0, 1 oder 2, insbesondere 0, ist, r 1, 2 oder 3, insbesondere 3, ist, wobei $q + r = 3$, und Alk eine C_{1-4} Alkylgruppe ist, insbesondere Methyl oder Ethyl.

Schließlich richtet sich die Erfindung auch auf die Verwendung der vorstehend beschriebenen Titanverbindungen als Katalysator, insbesondere zur Aushärtung eines Silizium-haltigen Polymers durch die Bildung von Siloxanbindungen.

Sofern in der vorliegenden Anmeldung auf Molekulargewichte 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.

„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.

Für das Polymergerüst des mindestens einen Polymers a) gibt es keine besonderen Einschränkungen und es können alle bekannten Polymere mit verschiedenen Arten von

Hauptkettengerüst verwendet werden. In verschiedenen Ausführungsformen ist das Polymer a) daher ausgewählt aus Alkydharzen, (Meth)Acrylaten und (Meth)Acrylamiden sowie deren Salzen, Phenolharzen, Polyalkylenen, Polyamiden, Polycarbonaten, Polyolen, Polyethern, Polyestern, Polyurethanen, Vinylpolymeren, Siloxanen sowie Copolymeren bestehend aus mindestens zwei der vorgenannten Polymerklassen.

Besonders bevorzugt werden Polyole/Polyether, insbesondere Polyethylenoxid und/oder Polypropylenoxid oder Siloxane eingesetzt.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt das Molekulargewicht M_n des Polymergerüsts zwischen 500 und 100000 g/mol. Weitere besonders bevorzugte Molekulargewichtsbereiche sind 5000 bis 25000 g/mol, ganz besonders bevorzugt sind 8000 bis 20000 g/mol. Diese Molekulargewichte sind besonders vorteilhaft, da Zusammensetzungen mit diesen Molekulargewichten Viskositäten aufweisen, die eine leichte Verarbeitbarkeit ermöglichen. Die Polymere können jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Die Silizium-haltige Gruppe in dem Polymer ist eine reaktive Gruppe, in der eine Hydroxygruppe oder eine hydrolysierbare Gruppe an das Siliziumatom gebunden ist, und die dazu in der Lage ist, durch Bildung einer Siloxanbindung zu vernetzen. Diese Vernetzungsreaktion kann durch einen Silanol-Kondensationskatalysator, wie die hierin beschriebenen Titanverbindungen, beschleunigt werden.

Die reaktive Gruppe hat die Formel $-\text{Si}(\text{R}^1)_k(\text{Y})_{3-k}$, wobei R^1 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht oder eine Triorganosiloxan-Gruppe der Formel $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$, wobei jedes R^2 unabhängig für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht, jedes Y unabhängig für eine Hydroxy- oder eine hydrolysierbare Gruppe steht, und k ist 0, 1 oder 2 ist. In verschiedenen Ausführungsformen steht R^1 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Arylgruppe mit 6 bis 20 C-Atomen, eine Aralkylgruppe mit 7 bis 20 C-Atomen oder eine Triorganosiloxan-Gruppe der Formel $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$, wie oben definiert. Falls mehrere Y Reste enthalten sind können diese gleich oder verschieden sein.

Beispiele für hydrolysierbare Gruppen schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxygruppe, eine Acyloxygruppe, eine Oximgruppe, eine Aminogruppe, eine Amidgruppe, eine Säureamidgruppe, eine Aminoxygruppe, eine Mercaptogruppe, eine Alkenyloxygruppe und dergleichen. Besonders bevorzugt sind Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy- und Ethoxygruppen, und Oximgruppen. „Oximgruppen“, wie hierin verwendet, schließt Ketoxime und Aldoxime ein und bezeichnet allgemein Gruppen, die die funktionelle Gruppe $\text{R}'_2\text{C}=\text{N}-$

O- enthalten, wobei das Sauerstoffatom an das Siliziumatom gebunden ist und R' H oder jede andere Gruppe, vorzugsweise Alkylgruppe, sein kann.

Beispiele für R¹ in der oben beschriebenen allgemeinen Formel (1) schließen Alkylgruppen, wie eine Methylgruppe und eine Ethylgruppe, Cycloalkylgruppen, wie eine Cyclohexylgruppe, Arylgruppen, wie eine Phenylgruppe, Aralkylgruppen, wie eine Benzylgruppe, und eine Trimethylsiloxygruppe ein.

Spezifische Beispiele für reaktive Silizium-haltige Gruppen umfassen Dimethoxymethylsilyl-, Diethoxymethylsilyl- und Diisopropoxymethylsilylgruppen.

In verschiedenen Ausführungsformen enthält jeweils ein Polymermolekül zwei oder mehr der oben beschriebenen reaktiven Gruppen.

Verfahren zum Einführen reaktiver Silizium-haltiger Gruppen, vorzugsweise Endgruppen, in Polymere sind im Stand der Technik gut bekannt.

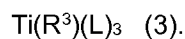
Die reaktive Silizium-haltige Gruppe kann an einem oder beiden Ende(n) der Hauptkette, innerhalb der Hauptkette, oder innerhalb oder am Ende von einer oder mehreren Seitenkette(n) angeordnet sein.

Als Polymerkomponente a) können die oben beschriebenen organischen Polymere entweder jeweils allein oder in Kombinationen von zwei oder mehreren davon verwendet werden. Werden Kombinationen von zwei oder mehr Polymeren eingesetzt, können sich die eingesetzten Polymere in ihrer Monomierzusammensetzung und/oder ihrem Molekulargewicht unterscheiden.

Die hierin beschriebenen härtbaren Zusammensetzungen enthalten mindestens eine Titanverbindung der Formel (2)



oder der Formel (3)



Dabei steht jedes X unabhängig für ein Wasserstoffatom, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, der optional ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere Stickstoffatome enthalten kann, oder eine Silizium-haltige organische Gruppe. Vorzugsweise steht X für Wasserstoff, C₁₋₂₀ Alkyl oder C₆₋₂₀ Aryl, wobei der Alkylrest optional ein oder mehrere Stickstoffatome enthalten kann, oder eine Silizium-haltige organische Gruppe der Formel -(CH₂)_p-Si(Alk)_q(OAlk)_r, wobei p eine ganze Zahl von 0-9 ist, q und r jeweils 0, 1, 2 oder 3 sind, wobei q + r = 3, und Alk eine C₁₋₄ Alkylgruppe ist, insbesondere Methyl oder Ethyl. Alternativ können zwei X gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen heterozyklischen Ring bilden. In derartigen Ausführungsformen

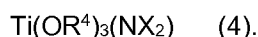
kann der heterozyklische Ring ein gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter oder aromatischer, 5- bis 8-gliedriger Ring, der 1 bis 3 Heteroatome, insbesondere Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel, vorzugsweise Stickstoff, enthält, sein.

In den Formeln (2) und (3) steht jedes L unabhängig für eine hydrolysierbare Sauerstoff- oder Stickstoff-haltige organische Gruppe steht, insbesondere eine Alkoxygruppe.

R³ steht für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, der optional ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere Siliziumatome enthalten kann.

In der Formel (2) ist m 1, 2, 3 oder 4 und n 0, 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass m + n = 4. Es ist bevorzugt, dass m 1 oder 2, insbesondere 1 ist.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung ist die mindestens eine Titanverbindung eine Titanverbindung der Formel (4):



Dabei steht jedes R⁴ unabhängig für C₁₋₈ Alkyl, insbesondere für Ethyl, i-Propyl oder n-Butyl, und jedes X unabhängig für Wasserstoff, C₁₋₂₀ Alkyl oder C₆₋₂₀ Aryl, wobei der Alkylrest optional ein oder mehrere Stickstoffatome enthalten kann, oder eine Silizium-haltige organische Gruppe der Formel - (CH₂)_p-Si(Alk)_q(OAlk)_r, wobei p eine ganze Zahl von 0-9 ist, q und r jeweils 0, 1, 2 oder 3 sind, wobei q + r = 3, und Alk eine C₁₋₄ Alkylgruppe ist, insbesondere Methyl oder Ethyl.

Beispiele für die Gruppe (NX₂) schließen ein, ohne darauf beschränkt zu sein, Dialkylamido, wobei die Alkylreste vorzugsweise C₁₋₄ Alkylreste sind, insbesondere Diethylamido.

In bevorzugten Ausführungsformen der hierin beschriebenen Titanverbindungen der Formeln (2) und (4) ist der Ligand der Formel (NX₂), ein Ligand der durch Kopplung eines Aminosilans an das Titan erhältlich ist. Beispiele für solche Liganden schließen ein, ohne darauf beschränkt zu sein, bis(Trialkylsilyl)amido, wie beispielsweise bis(Trimethylsilyl)amido, Trialkoxysilanamido und bis(Trialkoxysilan)amido, insbesondere Trialkoxysilanalkylamido und bis(Trialkoxysilanalkyl)amido, wie beispielsweise 3-(Triethoxysilyl)propyl-1-amido (4a), 3-(Trimethoxysilyl)propyl-1-amido (4b), bis[(3-Triethoxysilyl)propyl]amido (4c), bis[(3-Trimethoxysilyl)propyl]amido (4d), 3-[diethoxy(methyl)silyl]propyl-1-amido (4e), 2-((3-(trimethoxysilyl)propyl)amino)ethyl-1-amido (4f), 2-(((3-(triethoxysilyl)propyl)amino)ethyl-1-amido (4g), 9-(Trimethoxysilyl)-3,6-diazanonane-1-amido (4h), phenyl((trimethoxysilyl)methyl)amido (4i), phenyl(3-(trimethoxysilyl)propyl)amido (4j) und 2-((3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyl)amino)ethyl-1-amido (4k) und 4-(3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyl)piperazin-1-amido (4l).

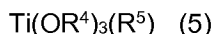
NH(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃	(4a)
NH(CH ₂) ₃ Si(OEt) ₃	(4b)
N[(CH ₂) ₃ Si(OEt) ₃] ₂	(4c)
N[(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃] ₂	(4d)
NH(CH ₂) ₃ Si(OEt) ₂ (Me)	(4e)
NH(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃	(4f)
NH(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OEt) ₃	(4g)
NH(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃	(4h)
NPh(CH ₂)Si(OMe) ₃	(4i)
NPh(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃	(4j)
NH(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ SiMe(OMe) ₂	(4k)
N(CH ₂ CH ₂) ₂ N(CH ₂) ₃ SiMe(OMe) ₂	(4l)

Derartige Titanamide sind leicht aus Chlortitanaten und geeigneten Ligandenvorläufern darstellbar. Bevorzugte Ligandenvorläufer sind die Alkalimetallsalze von primären oder sekundären Aminen, insbesondere die Lithiumsalze. Dabei läuft die Reaktion nach folgendem Schema ab:



Dabei steht L² für ein Halid, insbesondere Cl, und M für ein Alkalimetall wie Na, K, Li oder ein Erdalkalimetall wie Mg (wobei dann M = MgX mit X = Cl, Br oder I), vorzugsweise Li. N und m sind wie oben für Formel (2) definiert. Diese Amidsalze werden in situ durch Deprotonierung der korrespondierenden primären oder sekundären Amine mit Alkalimetallen oder organometallischen Reagenzien synthetisiert. In bevorzugten Ausführungsformen ist n = 3, m = 1, L² = Cl, L¹ = OR⁴ und M = Li.

In weiteren Ausführungsformen ist die mindestens eine Titanverbindung eine Titanverbindung der Formel (5),



wobei jedes R⁴ unabhängig für C₁₋₈ Alkyl steht, insbesondere für Ethyl, i-Propyl oder n-Butyl; und R⁵ für C₁₋₁₀ Alkyl, Cyclopentadienyl oder Aryl steht, insbesondere für Methyl.

Derartige Titanverbindungen sind analog zu den oben beschriebenen Titanamiden leicht aus Chlortitanaten und geeigneten Ligandenvorläufern darstellbar. Bevorzugte Ligandenvorläufer sind organometallische Alkyl-, Cyclopentadienyl- oder Arylverbindungen. Dabei läuft die Reaktion nach folgendem Schema ab:

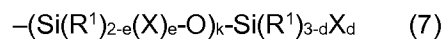
- 8 -



Dabei steht L^2 für ein Halid, insbesondere Cl, und M für ein Alkalimetall wie Na, K, Li oder ein Erdalkalimetall wie Mg (wobei dann $\text{M} = \text{MgX}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder I), vorzugsweise Li. n und m sind wie oben für Formel (2) definiert. In bevorzugten Ausführungsformen ist $n = 3$, $m = 1$, $\text{L}^2 = \text{Cl}$, $\text{L}^1 = \text{OR}^4$, $\text{M} = \text{Li}$ und R^5 ist wie oben definiert.

In bevorzugten Ausführungsformen enthält die Zusammensetzung ferner mindestens eine Verbindung c), die eine hydrolysierbare Silizium-haltige Gruppe und ein Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1000 g/mol aufweist. Diese dient als Vernetzungsmittel und kann neben der hydrolysierbaren Silizium-haltigen Gruppe weitere funktionelle Gruppen enthalten. Bei der Verbindung kann es sich um ein Silankopplungsmittel handeln.

Ein derartiges Kopplungsmittel ist in der Lage als Klebkraftverstärker, als die physikalischen Eigenschaften beeinflussendes Mittel, als Trocknungsmittel, als Dispersionshilfsmittel oder als Füllmaterial oder ähnliches zu dienen. Insbesondere kann ein derartiges Silankopplungsmittel als Haftverstärker wirken und die Adhäsion auf verschiedenen Oberflächen, wie beispielsweise Glas, Aluminium, Edelstahl, Zink, Kupfer, Mörtel, PVC, Acrylharzen, Polyester, Polyethylen, Polypropylen und Polycarbonat erhöhen. Ein solches Silankopplungsmittel kann reaktive Silizium-haltige Gruppen umfassen, die analog zu den oben im Zusammenhang mit der Polymerkomponente a) beschriebenen Gruppen definiert sein können. Alternativ können die Gruppen auch solche der Formel (7) sein:



Dabei sind jedes R^1 und X jeweils unabhängig wie oben für Formel (1) definiert und e ist 0, 1 oder 2, d ist 0, 1, 2 oder 3, wobei d und e nicht beide 0 sind, und k ist 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 19, wobei wenn $k = 0$ ist, d nicht 0 ist.

Die Verbindung c) kann weitere funktionelle Gruppen enthalten, einschließlich, ohne Beschränkung, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Mercaptogruppen, Epoxygruppen, Carboxylgruppen, Vinylgruppen, Isocyanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Halogene und ähnliche.

Spezielle Beispiele dieser Kopplungsmittel schließen ein, ohne darauf beschränkt zu sein, Isocyanatgruppen-haltige Silane, wie gamma-Isocyanatpropyltrimethoxysilan, gamma-Isocyanatpropyltriethoxysilan, gamma-Isocyanatpropylmethyldiethoxysilan, gamma-Isocyanatpropylmethyldimethoxysilan, (Isocyanatmethyl)trimethoxysilan, (Isocyanatmethyl)methyldimethoxysilan, (Isocyanatmethyl)triethoxysilane und (Isocyanatmethyl)diethoxymethylsilan; Aminogruppen-haltige Silane wie gamma-

Aminopropyltrimethoxysilan, gamma-Aminopropyltriethoxysilan, gamma-Aminopropyltriisopropoxysilan, gamma-Aminopropylmethyldimethoxysilane, gamma-Aminopropylmethyldiethoxysilan, gamma-(2-Aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan, gamma-(2-Aminoethyl)aminopropylmethyldimethoxysilan, gamma-(2-Aminoethyl)aminopropyltriethoxysilan, gamma-(2-Aminoethyl)aminopropylmethyldiethoxysilane, gamma-(2-Aminoethyl)aminopropyltriisopropoxysilan, gamma-(6-Aminohexyl)aminopropyltrimethoxysilan, 3-(N-ethylamino)-2-methylpropyltrimethoxysilan, gamma-Ureidopropyltrimethoxysilan, gamma-Ureidopropyltriethoxysilan, N-Phenyl-gamma-Aminopropyltrimethoxysilan, N-Benzyl-gamma-Aminopropyltrimethoxysilan, N-Vinylbenzyl-gamma-Aminopropyltriethoxysilan, N-Cyclohexylaminomethyltriethoxysilan, N-Cyclohexylaminomethyldiethoxymethylsilan, N-Phenylaminomethyltrimethoxysilan, (2-Aminoethyl)aminomethyltrimethoxysilan und N,N'-bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin; Silane vom Ketimintyp, wie N-(1,3-dimethylbutyliden)-3-(triethoxysilyl)-1-propanamin; Mercaptogruppen-haltige Silane, wie gamma-Mercaptopropyltrimethoxysilan, gamma-Mercaptopropyltriethoxysilan, gamma-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, gamma-Mercaptopropylmethyldiethoxysilan, Mercaptomethyltrimethoxysilan und Mercaptomethyltriethoxysilan; Epoxygruppen-haltige Silane, wie gamma-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, gamma-Glycidoxypropyltriethoxysilan, gamma-Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan, beta-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan und beta-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltriethoxysilan; Carboxysilane, wie beta-Carboxyethyltriethoxysilan, beta-Carboxyethylphenylbis(2-methoxyethoxy)silan und N-beta-(Carboxymethyl)aminoethyl-gamma-Aminopropyltrimethoxysilan; Silane, die ungesättigte Gruppen vom Vinyl-typ enthalten, wie Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, gamma-Methacryloyloxypropylmethyldimethoxysilan, gamma-Acryloyloxypropyltriethoxysilan und Methacryloyloxymethyltrimethoxysilan; Halogen-haltige Silane, wie gamma-Chloropropyltrimethoxysilan; und Isocyanurat-Silane, wie Tris(3-trimethoxysilylpropyl)isocyanurat. Zusätzlich können teilkondensierte Produkte oder Reaktionsprodukte der vorstehend genannten Silane verwendet werden. Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Aminosilane.

Beispiele von Verbindungen c), die keine zusätzlichen funktionellen Gruppen enthalten, umfassen Tetraalkoxysilane (Tetraalkylsilikate), wie Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Ethoxytrimethoxysilan, Dimethoxydiethoxysilan, Methoxytriethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetra-i-propoxysilan, Tetra-n-butoxysilan, Tetra-i-butoxysilan und Tetra-t-butoxysilan; Trialkoxysilane, wie Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltriisopropoxysilan, Methyltriphenoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Butyltrimethoxysilan und Phenyltrimethoxysilan; Dialkoxysilane, wie Dimethyldimethoxysilan, Diethyldimethoxysilan und Diphenyldimethoxysilan; Monoalkoxysilane, wie Trimethylmethoxysilan und Triphenylmethoxysilan; Alkylisopropenoxysilane, wie Dimethyldiisopropenoxysilan und Methyltriisopropenoxysilan; und die teilweise hydrolysierten Kondensate dieser Silane.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zubereitung, die die erfindungsgemäße härtbare Zusammensetzung enthält. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zubereitung enthält diese ferner mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend Weichmacher, Stabilisatoren, Antioxidantien, Füllstoffe, Reaktivverdünner, Trockenmittel, Haftvermittler, UV-Stabilisatoren, rheologische Hilfsmittel und/oder Lösungsmittel. In der Zubereitung kann der oben beschriebene Titan-Katalysator oder Mischungen verschiedener Titankatalysatoren, d.h. die Titanverbindung b), in einer Menge von 0,001 bis etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung eingesetzt werden.

In den hierin beschriebenen Zubereitungen kann die Menge des reaktiven Polymers a) 30 bis 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung betragen. Die Menge an Vernetzungsmittel c) kann 2,5 bis 7 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung betragen. Haftvermittler können in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung eingesetzt werden.

Die hierin beschriebenen härtbaren Zusammensetzungen und Zubereitungen können als Kleb- und Dichtstoffe verwendet werden. Die derartige Verwendung ist ebenfalls Bestandteil der Erfindung.

Es ist denkbar, dass die Viskosität des erfindungsgemäßen Kleb- oder Dichtstoffs für bestimmte Anwendungen zu hoch ist. Diese kann man dann in der Regel durch Verwendung eines Reaktivverdünners auf einfache und zweckmäßige Weise verringern oder einstellen, ohne dass es zu Entmischungserscheinungen (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, vinylisch ungesättigte Gruppen und mehrfach ungesättigte Systeme.

Als Reaktivverdünner kann man alle Verbindungen, die mit dem Kleb- oder Dichtstoff unter Verringerung der Viskosität mischbar sind und über mindestens eine mit dem Bindemittel 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-methylcarbammat (XL63, Wacker), N-Dimethoxy(methyl)silylmethyl-O-methyl-carbammat (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 Hydroxyl (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 erfindungsgemäß 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 im Rahmen der vorliegenden Erfindung 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 erfindungsgemäßen Zubereitung 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 erfindungsgemäße Zubereitung 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, epoxidierter 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 C₄₋₁₆-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-C₁₋₄-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.

Die erfindungsgemäße Zubereitung 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 α - oder β -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, α -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.

Ferner kann die erfindungsgemäße Zubereitung weiterhin bis zu etwa 7 Gew.-%, insbesondere bis zu etwa 5 Gew.-% Antioxidantien enthalten.

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann bis zu etwa 2 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 Gew.-% an UV-Stabilisatoren enthalten. 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 erfindungsgemäßen Zubereitungen durch Trockenmittel weiter 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 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 erfindungsgemäßen silylgruppentragenden Polymers.

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

Die erfindungsgemäßen Kleb- und Dichtstoffe enthalten in der Regel etwa 0 bis etwa 6 Gew.-% Trockenmittel.

Die erfindungsgemäße Zubereitung 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 m²/g auf. Bei Ihrer Verwendung bewirken sie keine zusätzliche Erhöhung der Viskosität der erfindungsgemäßen Zubereitung, tragen aber zu einer Verstärkung der gehärteten Zubereitung bei.

Es ist ebenso denkbar, pyrogene und/oder gefällte Kieselsäuren mit einer höheren BET-Oberfläche, vorteilhafterweise mit 100 – 250 m²/g, insbesondere 110 – 170 m²/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 erfindungsgemäße Zubereitung 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.

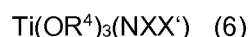
Die Füllstoffe werden vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung eingesetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitung erfolgt nach bekannten Verfahren durch inniges Vermischen der Bestandteile in geeigneten Dispergieraggregaten, z. B. einem Schnellmischer.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung oder der erfindungsgemäßen Zubereitung als Klebstoff, Dichtmasse, Spachtelmasse und zur Herstellung von Formteilen. Ein weiteres Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist die Verwendung als Dübel-, Loch- oder Risspachtelmasse.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Zubereitungen eignen sich also 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.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung auch die Titanverbindungen der Formel (6),



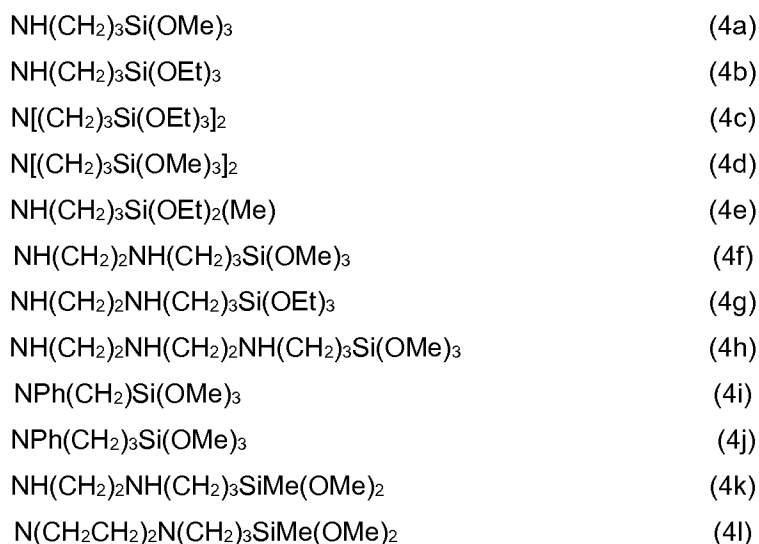
wobei

jedes R⁴ unabhängig für C₁₋₈ Alkyl steht, insbesondere für Ethyl, i-Propyl oder n-Butyl;

X für Wasserstoff, C₁₋₂₀ Alkyl oder Aryl, wobei der Alkylrest optional ein oder mehrere Stickstoffatome enthalten kann, oder eine Silizium-haltige organische Gruppe der Formel $-(CH_2)_p-Si(Alk)_q(OAlk)_r$, wobei p eine ganze Zahl von 0-9 ist, q 0, 1 oder 2 ist, r 1, 2 oder 3 ist, wobei q + r = 3, und Alk eine C₁₋₄ Alkylgruppe ist, insbesondere Methyl oder Ethyl, steht; und

X' für eine Silizium-haltige organische Gruppe der Formel $-(CH_2)_p-Si(Alk)_q(OAlk)_r$ steht, wobei p eine ganze Zahl von 1-9, insbesondere 3, ist, q 0, 1 oder 2, insbesondere 0, ist, r 1, 2 oder 3, insbesondere 3, ist, wobei q + r = 3, und Alk eine C₁₋₄ Alkylgruppe ist, insbesondere Methyl oder Ethyl.

In bevorzugten Ausführungsformen dieser Titanverbindungen der Formel (6) ist der Ligand der Formel (NX₂), ein Ligand wie er oben für die Formeln (2) und (4) definiert ist, d.h. ein Ligand, der durch Kopplung eines Aminosilans an das Titan erhältlich ist. Beispiele für solche Liganden schließen ein, ohne darauf beschränkt zu sein, bis(Trialkylsilyl)amido, wie beispielsweise bis(Trimethylsilyl)amido, Trialkoxysilanamido und bis(Trialkoxysilan)amido, insbesondere Trialkoxysilanalkylamido und bis(Trialkoxysilanalkyl)amido, wie beispielsweise 3-(triethoxysilyl)propyl-1-amido (4a), 3-(trimethoxysilyl)propyl-1-amido (4b), bis[(3-Triethoxysilyl)propyl]amido (4c), bis[(3-Trimethoxysilyl)propyl]amido (4d), 3-[diethoxy(methyl)silyl]propyl-1-amido (4e), 2-((3-(trimethoxysilyl)propyl)amino)ethyl-1-amido (4f), 2-(((3-(triethoxysilyl)propyl)amino)ethyl-1-amido (4g), 9-(Trimethoxysilyl)-3,6-diazanonane-1-amido (4h), phenyl((trimethoxysilyl)methyl)amido (4i), phenyl(3-(trimethoxysilyl)propyl)amido (4j) und 2-((3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyl)amino)ethyl-1-amido (4k).



Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung dieser Titanverbindungen als Katalysator, insbesondere als Kondensationskatalysator zur Aushärtung eines Silizium-haltigen Polymers. Bei

dieser Aushärtung werden die reaktiven Silizium-haltigen Gruppen unter Bildung von Siloxanbindungen vernetzt.

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

Beispiele

Beispiel 1: Bis(trimethylsilyl)amido-tris(isopropoxy)titan

Das folgende Verfahren basiert auf dem in *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 1940-1945 offenbarten Verfahren und ist für die Synthese der hierin beschriebenen Katalysatoren entsprechend angepasst.

In einem Schlenkkolben wurden unter Argon-Atmosphäre 3 mL einer 2.5 M Lösung von *n*-BuLi (*n*-Butyllithium) in 40 mL trockenem *n*-Hexan verdünnt und auf -20 °C gekühlt. Zu der gekühlten Lösung wurden über 30 Minuten tropfenweise 1.29 g (8.02 mmol) Hexamethyldisilazan (HMDS) gegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde die Mischung gerührt und 2.1 g (8.06 mmol) Tris(isopropoxy)titanchlorid tropfenweise zugegeben. Die Mischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das resultierende Präzipitat wird abgetrennt und mit trockenem *n*-Hexan gewaschen. Die kombinierten organischen Extrakte wurden im Vakuum konzentriert und das ölige Rohprodukt im Vakuum destilliert, um das Produkt als eine klare, farblose Flüssigkeit zu erhalten (2.5 g, 7.68 mmol, 95% Ausbeute).

Das Produkt wurde als Katalysator in folgenden Formulierungen eingesetzt.

Tabelle 1: Formulierung 1 (Alkoxysilikon ohne Haftvermittler)

Rohstoffe	Gew.-Teile
α,ω -di-dimethoxyvinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit Viskosität von 80000 cST (genaue Herstellvorschrift siehe US5663269)	70,94
Polydimethylsiloxan mit Viskosität von 100 cST	16,76
Hochdisperse Kieselsäure (Aerosil R104)	11
Katalysator	1,3

Tabelle 2: Formulierung 2 (Alkoxysilikon mit Haftvermittler)

Rohstoffe	Gew.-Teile
α,ω -di-dimethoxyvinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit Viskosität von 50000 cST (genaue Herstellvorschrift siehe US2003/0216536)	48,3
Kreide, Kalziumcarbonat	45,2
Hochdisperse Kieselsäure (Aerosil R974)	4,4
Aminopropyl-trimethoxysilan	0,8
Katalysator	0,17

Tabelle 3: Formulierung 3 (Oximsilikon mit Haftvermittler)

Rohstoffe	Gew.-Teile
α,ω -dihydroxy-terminiertes Polydimethylsiloxan mit Viskosität von 80000	59,75
Mineralöl (G3H)	24,75
Methyltris(methylisobutylketoxim)silan	1,7
Methyl-tris-(methylethylketoximo)silan	2,1
Vinyltris(methylethylketoxim)silan	0,5
Hochdisperse Kieselsäure (Aerosil 150)	10
Aminopropyl-triethoxysilan	1,15
Katalysator	0,05

Beispiel 2: Methyl-tris(isopropoxy)titan

Die Herstellung des *Methyl-tris(isopropoxy)titan* basiert auf dem in *J. Organomet. Chem* **1974**, *74*, 85-90 offenbarten Verfahren.

Das Produkt wurde als Katalysator in folgenden Formulierungen eingesetzt.

Tabelle 4: Formulierung 4 (Alkoxysilikon ohne Haftvermittler)

Rohstoffe	Gew.-Teile
α,ω -di-dimethoxyvinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit Viskosität von 80000 cST (genaue Herstellvorschrift siehe US5663269A)	70,94
Polydimethylsiloxan mit Viskosität von 100 cST	16,76
Hochdisperse Kieselsäure (Aerosil R104)	11
Katalysator	1,3

Tabelle 5: Formulierung 5 (Alkoxysilikon mit Haftvermittler)

Rohstoffe	Gew.-Teile
α,ω -di-dimethoxyvinyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit Viskosität von 50000 cST (genaue Herstellvorschrift siehe US2003/0216536)	49,43
Kreide, Kalziumcarbonat	45,2
Hochdisperse Kieselsäure (Aerosil R974)	4,4
Aminopropyl-trimethoxysilan	0,8
Katalysator	1,3

Tabelle 6: Formulierung 6 (Oximsilikon mit Haftvermittler)

Rohstoffe	Gew.-Teile
α,ω -dihydroxy-terminiertes Polydimethylsiloxan mit Viskosität von 80000	59,75
Mineralöl (G3H)	24,75
Methyltris(methylisobutylketoxim)silan	1,7
Methyl-tris-(methylethylketoxim)silan	2,1
Vinyltris(methylethylketoxim)silan	0,5
Hochdisperse Kieselsäure (Aerosil 150)	10
Aminopropyl-triethoxysilan	1,15
Katalysator	0,05

Beispiel 3: Haftungsprüfung und Mechanik

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 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 Dichtmasse wird ein 2mm 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 sind müssen vorher mindestens 20 Minuten an die Prüftemperatur angeglichen (d.h. gelagert) werden. Vor der Messung ist die Dicke der Probekörper an mindestens 3 Stellen bei RT 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. Der Mittelwert ist in das Messprogramm einzugeben. Die Probekörper sind so in die Zugprüfmaschine einzuspannen, so 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 50mm/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 [N/mm²], Bruchdehnung in [%] und E-Modul bei 100% Dehnung in [N/mm²].

Die Ergebnisse der Messungen sind den Tabellen 7 und 8 zu entnehmen.

Tabelle 7: Formulierungen 1 bis 3 und Vergleichsformulierungen V1, V2, V2' und V3

Parameter	F1	V1	F2	V2	V2'	F3	V3
Hautbildungszeit (min)	33	46	8	20	24	15	17
Shore A 7d	18	24	25	20	19	18	17
Härtungstiefe (mm / 24 h)	2,25	2,62	3,08	2,11	2,65	2,74	3,11
E-Modul bei 100 % (N/mm ²)	0,33	0,50	0,52	0,36	0,59	0,32	0,24
Bruchkraft (N/mm ²)	0,92	2,19	0,46	0,34	0,99	0,90	0,79
Bruchdehnung (%)	385	534	143	127	272	480	514

F1-F3 = Formulierung 1-3;

V1 = Formulierung 1 mit 1,30 Gew.-% Tetra-n-butyltitanat anstelle des erfindungsgemäß vorgesehenen Titankatalysators;

V2 = Formulierung 2 mit 0,17 Gew.-% Tetra-n-butyltitanat anstelle des erfindungsgemäß vorgesehenen Titankatalysators;

V2' = Formulierung 2 mit 0,17 Gew.-% Tetra-isopropyltitanat anstelle des erfindungsgemäß vorgesehenen Titankatalysators;

V3 = Formulierung 3 mit 0,05 Gew.-% Dibutylzinnacetat anstelle des erfindungsgemäß vorgesehenen Titankatalysators.

Tabelle 8: Formulierungen 4 bis 6 und Vergleichsformulierungen V4, V5, V6, V6' und V6''

Parameter	F4	V4	F5	V5	F6	V6	V6'	V6''
Hautbildungszeit (min)	34	33	15	20	21	17	23	22
Shore A 7d	18	18	36	20	16	17	18	20
Härtungstiefe (mm / 24 h)	2,85	2,52	2,73	2,11	2,19	3,11	2,8	2,8
E-Modul bei 100 % (N/mm ²)	0,36	0,50	0,73	0,36	0,22	0,24	0,3	0,3
Bruchkraft (N/mm ²)	0,89	2,19	0,97	0,34	0,85	0,79	0,8	0,7
Bruchdehnung (%)	315	534	196	127	600	514	315	281

F4-F6 = Formulierung 4-6;

V4 = Formulierung 4 mit 0,17 Gew.-% Tetra-n-butyltitanat anstelle des erfindungsgemäß vorgesehenen Titankatalysators;

V5 = Formulierung 5 mit 0,17 Gew.-% Tetra-n-butyltitanat anstelle des erfindungsgemäß vorgesehenen Titankatalysators;

V6 = Formulierung 6 mit 0,05 Gew.-% Dibutylzinnacetat anstelle des erfindungsgemäß vorgesehenen Titankatalysators.

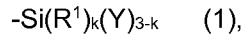
V6' = Formulierung 6 mit 0,05 Gew.-% Tetra-n-butyltitanat anstelle des erfindungsgemäß vorgesehenen Titankatalysators;

V6'' = Formulierung 6 mit 0,05 Gew.-% Tetra-isopropyltitanat anstelle des erfindungsgemäß vorgesehenen Titankatalysators.

Patentansprüche

1. Härtbare Zusammensetzung, umfassend

- a) mindestens ein Polymer mit mindestens einer Silizium-haltigen Gruppe der Formel (1)



wobei

R^1 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht oder eine Triorganosiloxan-Gruppe der Formel $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$, wobei jedes R^2 unabhängig für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht;

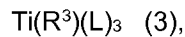
jedes Y unabhängig für eine Hydroxy- oder eine hydrolysierbare Gruppe stehen, insbesondere eine Oxim- oder/und Alkoxygruppe; und

k 0, 1 oder 2 ist;

- b) mindestens eine Titanverbindung der Formel (2)



oder der Formel (3)



wobei

jedes X unabhängig für ein Wasserstoffatom, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, der optional ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere Stickstoffatome enthalten kann, oder eine Silizium-haltige organische Gruppe steht oder zwei X gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen heterozyklischen Ring bilden;

jedes L unabhängig für eine hydrolysierbare Sauerstoff- oder Stickstoff-haltige organische Gruppe steht, insbesondere eine Alkoxygruppe;

R^3 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, der optional ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere Siliziumatome enthalten kann, steht; und

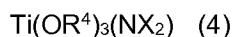
m 1, 2, 3 oder 4 und n 0, 1, 2 oder 3 sind, wobei $m + n = 4$; und

- c) optional mindestens eine Verbindung, die eine hydrolysierbare Silizium-haltige Gruppe und ein Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1000 g/mol aufweist, insbesondere ein Aminosilan.

2. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer

a) ein Polymergerüst aufweist, das ausgewählt ist aus Alkydharzen, (Meth)Acrylaten und (Meth)Acrylamiden sowie deren Salzen, Phenolharzen, Polyalkylenen, Polyamiden, Polycarbonaten, Polyolen, Polyethern, Polyestern, Polyurethanen, Vinylpolymeren, Siloxanen, sowie Copolymeren bestehend aus mindestens zwei der vorgenannten Polymerklassen.

3. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Titanverbindung eine Titanverbindung der Formel (4) ist,

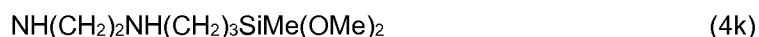
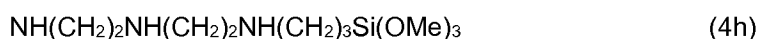


wobei

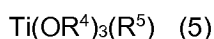
jedes R^4 unabhängig für C_{1-8} Alkyl steht, insbesondere für Ethyl, i-Propyl oder n-Butyl;

jedes X unabhängig für Wasserstoff, C_{1-20} Alkyl oder C_{6-20} Aryl, wobei der Alkylrest optional ein oder mehrere Stickstoffatome enthalten kann, oder eine Silizium-haltige organische Gruppe der Formel $-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{Alk})_q(\text{OAlk})_r$, wobei p eine ganze Zahl von 0-9 ist, q und r jeweils 0, 1, 2 oder 3 sind, wobei $q + r = 3$, und Alk eine C_{1-4} Alkylgruppe ist, insbesondere Methyl oder Ethyl, steht.

4. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Titanverbindung der Formel (4) der Ligand der Formel (NX_2) ausgewählt wird aus Diethylamido, bis(Trimethylsilyl)amido, 3-(triethoxysilyl)propyl-1-amido (4a), 3-(trimethoxysilyl)propyl-1-amido (4b), bis[(3-Triethoxysilyl)propyl]amido (4c), bis[(3-Trimethoxysilyl)propyl]amido (4d), 3-[diethoxy(methyl)silyl]propyl-1-amido (4e), 2-((3-(trimethoxysilyl)propyl)amino)ethyl-1-amido (4f), 2-((3-(triethoxysilyl)propyl)amino)ethyl-1-amido (4g), 9-(Trimethoxysilyl)-3,6-diazanonane-1-amido (4h), phenyl((trimethoxysilyl)methyl)amido (4i), phenyl(3-(trimethoxysilyl)propyl)amido (4j) und 2-((3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyl)amino)ethyl-1-amido (4k)



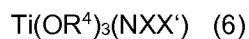
5. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Titanverbindung eine Titanverbindung der Formel (5) ist,



wobei

jedes R⁴ unabhängig für C₁₋₈ Alkyl steht, insbesondere für Ethyl, i-Propyl oder n-Butyl;
R⁵ für C₁₋₁₀ Alkyl, Cyclopentadienyl oder Aryl steht, insbesondere für Methyl.

6. Härtbare Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung als Verbindung c) ein Aminosilan enthält, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus bis(trimethylsilyl)amin, Aminopropyltriethoxysilan, Aminopropyltrimethoxysilan, bis[(3-Triethoxysilyl)propyl]amin, bis[(3-trimethoxysilyl)propyl]amin, Aminopropylmethyldiethoxysilan, Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan, Aminoethylaminopropyltriethoxysilan, 3-[2-(2-Aminoethylamino)-ethylamino]-propyltrimethoxysilan, Phenylaminomethyltrimethoxysilan, Aminoethylaminopropylmethyldimethoxysilan, 3-(N-Phenylamino)propyltrimethoxysilan, 3-Piperazinylpropylmethyldimethoxysilan, 3-(N,N-Dimethylaminopropyl)-Aminopropylmethyldimethoxysilan sowie Kombinationen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen.
7. Zubereitung, enthaltend eine härtbare Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Zubereitung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung ferner mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend Weichmacher, Stabilisatoren, Antioxidantien, Füllstoffe, Reaktivverdünner, Trockenmittel, Haftvermittler, UV-Stabilisatoren, rheologische Hilfsmittel und Lösungsmittel enthält.
9. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder einer Zubereitung nach einem der Ansprüche 7 bis 8 als Kleb- oder Dichtstoff.
10. Titanverbindung der Formel (6),



wobei

jedes R⁴ unabhängig für C₁₋₈ Alkyl steht, insbesondere für Ethyl, i-Propyl oder n-Butyl;
X für Wasserstoff, C₁₋₂₀ Alkyl oder Aryl, wobei der Alkylrest optional ein oder mehrere Stickstoffatome enthalten kann, oder eine Silizium-haltige organische Gruppe der Formel - (CH₂)_p-Si(Alk)_q(OAlk)_r, wobei p eine ganze Zahl von 0-9 ist, q 0, 1 oder 2 ist, r 1, 2 oder 3 ist, wobei q + r = 3, und Alk eine C₁₋₄ Alkylgruppe ist, insbesondere Methyl oder Ethyl, steht; und X' für eine Silizium-haltige organische Gruppe der Formel -(CH₂)_p-Si(Alk)_q(OAlk)_r steht, wobei p eine ganze Zahl von 1-9, insbesondere 3, ist, q 0, 1 oder 2, insbesondere 0, ist, r 1, 2 oder 3, insbesondere 3, ist, wobei q + r = 3, und Alk eine C₁₋₄ Alkylgruppe ist, insbesondere Methyl oder Ethyl.

11. Verwendung der Titanverbindung nach Anspruch 10 als Katalysator, insbesondere zur Aushärtung eines Silizium-haltigen Polymers durch die Bildung von Siloxanbindungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/064546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. 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)
C07F C08K C08G C09J

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.
X	DATABASE WPI Week 200563 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-608667 XP002743732, -& JP 2005 213487 A (TOSHIBA SILICONE KK) 11 August 2005 (2005-08-11) abstract paragraphs [0047] - [0050]; examples 1-8 paragraphs [0033] - [0042] ----- -/--	1,2,6-9, 11

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 28 August 2015	Date of mailing of the international search report 07/09/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Dalet, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/064546

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Week 201425 Thomson Scientific, London, GB; AN 2014-F49632 XP002743733, -& WO 2014/046055 A1 (NISSAN CHEM IND LTD) 27 March 2014 (2014-03-27) abstract Manufacture of a resist underlayer film</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,2,6-8, 11
X	<p>CHANDRA AND M F LAPPERT G: "Amido-derivatives of metals and metalloids. Part VI. Reactions of titanium(IV), zirconium(IV), and hafnium(IV) amides with protic compounds", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL SOCIETY, LETCHWORTH; GB, 1 January 1968 (1968-01-01), pages 1940-1945, XP002004323, ISSN: 0368-1769, DOI: 10.1039/J19680001940 cited in the application table 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	10
A	<p>M D Rausch ET AL: "THE PREPARATION AND PROPERTIES OF SOME o-ALKYL AND o-ARYL DERIVATIVES OF TITANIUM", Journal of Organometallic Chemistry, 1 January 1974 (1974-01-01), XP055209827, Retrieved from the Internet: URL:http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X0083764X/pdf?md5=4c0c0e010f9769867390a2ed57c6dac0&pid=1-s2.0-S0022328X0083764X-main.pdf [retrieved on 2015-08-27] cited in the application abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/064546

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
JP 2005213487	A	11-08-2005	NONE	

WO 2014046055	A1	27-03-2014	KR 20150063416 A	09-06-2015
			TW 201421166 A	01-06-2014
			WO 2014046055 A1	27-03-2014

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

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07F C08K C08G C09J

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 200563 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-608667 XP002743732, - & JP 2005 213487 A (TOSHIBA SILICONE KK) 11. August 2005 (2005-08-11) Zusammenfassung Absätze [0047] - [0050]; Beispiele 1-8 Absätze [0033] - [0042] ----- -/--	1,2,6-9, 11



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

28. August 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/09/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Dalet, Pierre

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Week 201425 Thomson Scientific, London, GB; AN 2014-F49632 XP002743733, -& WO 2014/046055 A1 (NISSAN CHEM IND LTD) 27. März 2014 (2014-03-27) Zusammenfassung Manufacture of a resist underlayer film</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,2,6-8, 11
X	<p>CHANDRA AND M F LAPPERT G: "Amido-derivatives of metals and metalloids. Part VI. Reactions of titanium(IV), zirconium(IV), and hafnium(IV) amides with protic compounds", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL SOCIETY, LETCHWORTH; GB, 1. Januar 1968 (1968-01-01), Seiten 1940-1945, XP002004323, ISSN: 0368-1769, DOI: 10.1039/J19680001940 in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	10
A	<p>M D Rausch ET AL: "THE PREPARATION AND PROPERTIES OF SOME o-ALKYL AND o-ARYL DERIVATIVES OF TITANIUM", Journal of Organometallic Chemistry, 1. Januar 1974 (1974-01-01), XP055209827, Gefunden im Internet: URL:http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X0083764X/pdf?md5=4c0c0e010f9769867390a2ed57c6dac0&pid=1-s2.0-S0022328X0083764X-main.pdf [gefunden am 2015-08-27] in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/064546

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2005213487 A	11-08-2005	KEINE	

WO 2014046055 A1	27-03-2014	KR 20150063416 A	09-06-2015
		TW 201421166 A	01-06-2014
		WO 2014046055 A1	27-03-2014
