

(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
12. Februar 2009 (12.02.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/019165 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08L 83/08 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)

(74) Anwälte: **BUDCZINSKI, Angelika** usw.; Wacker
Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/059928

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Juli 2008 (29.07.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 037 197.9 7. August 2007 (07.08.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **WACKER CHEMIE AG** [DE/DE]; Hanns-Seidel-
Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHEIM, Uwe**
[DE/DE]; Romerstr. 4, 01640 Coswig (DE).
SCHINDLER, Wolfram [DE/DE]; Kapellenweg 8,
84577 Tüßling (DE). **SCHÖLEY, Peter** [DE/DE]; Elb-
str. 19, 01665 Diera-Zehren (DE). **STANJEK, Volker**
[DE/DE]; Nelkenweg 5, 84539 Ampfing (DE).

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: CROSS-LINKABLE MASSES BASED ON ORGANOSILICON COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERNETZBARE MASSES AUF DER BASIS VON ORGANOSILICUMVERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to cross-linkable masses based on organosilicon compounds producible by using (B) hetero-
cyclic compounds of the formula: $A[CR^1_2SiR_a(OR^2)_{3-a}]_x$ (I), the radicals and indices having the meanings indicated in claim 1, to a
method for the production thereof, and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft vernetzbare Massen auf der Basis von Organosiliciumverbindungen herstellbar
unter Verwendung von (B) heterocyclischen Verbindungen der Formel: $A[CR^1_2SiR_a(OR^2)_{3-a}]_x$ (I), wobei die Reste und Indices die
in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.



WO 2009/019165 A1

Vernetzbare Massen auf der Basis von Organosiliciumverbindungen

Die Erfindung betrifft vernetzbare Massen auf der Basis von Organosiliciumverbindungen, die heterocyclische Verbindungen enthalten, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Unter Ausschluss von Wasser lagerfähige, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren vulkanisierende Einkomponenten-Dichtmassen (RTV-1) sind seit langem bekannt. Diese Produkte werden in großen Mengen zum Beispiel in der Bauindustrie, eingesetzt. Die Basis dieser Mischungen sind Polymere, die durch Silylgruppen terminiert sind, die reaktive Substituenten wie OH-Gruppen oder hydrolysierbare Gruppen, wie zum Beispiel Alkoxygruppen, tragen. Des Weiteren können diese Dichtmassen Füllstoffe, Weichmacher, Vernetzer, Katalysatoren sowie Additive enthalten.

In DE 197 25 501 C1 sind alkoxyvernetzende RTV1-Siliconkautschuk-Mischungen beschrieben, die neben hydroxyterminiertem Polydiorganosiloxan mit Heterocyclen substituierte Alkoxysilane enthalten, wie z.B. N-1-(Triethoxysilyl)ethylsuccinimid oder N-[1-(Triethoxysilyl)ethyl]pyrrolidon-(2). Unter Verwendung dieser Verbindungen lassen sich zwar gut Massen herstellen, deren Reaktivität gegenüber konventionellen Massen soweit gesteigert ist, dass auch ethoxysubstituierte Verbindungen eingesetzt werden können. Sie sind jedoch immer noch so langsam, dass für die Reaktion des Silans mit dem hydroxyterminiertem Polydiorganosiloxan die Verwendung von Katalysatoren erforderlich ist und dass große Mengen an Vernetzungskatalysatoren eingesetzt werden müssen, um eine genügende Härtungsgeschwindigkeit der vernetzbaren Massen zu erreichen.

Gegenstand der Erfindung sind durch Kondensationsreaktion vernetzbare Massen herstellbar unter Verwendung von
(B) heterocyclischen Verbindungen der Formel



wobei

A einen auf einem Heterocyclus AH_x basierenden Rest darstellt, enthaltend mindestens ein ringbildendes Element der 3. und/oder
10 5. Hauptgruppe, bei dem x Wasserstoffatome durch chemische Bindungen zum CR^1_2 -Rest ersetzt sind, wobei sich mindestens eine dieser Bindungen an einem ringbildenden Element der 3. oder 5. Hauptgruppe befindet,

R gleiche oder verschiedene, einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet,

R^1 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet,

R^2 gleich oder verschieden sein kann und einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet,

a gleich 0 oder 1, bevorzugt 0, ist und

x gleich 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt 1, ist,

und/oder deren Teilhydrolysate.

Bei den Teilhydrolysaten der Verbindungen der Formel (I) kann es sich um Teilhomohydrolysate handeln wie auch um Teilcohydrolysate. Falls es sich bei der erfindungsgemäß eingesetzten Komponente (B) um Teilhydrolysate der Verbindungen der Formel (I)
30 handelt, sind solche mit bis zu 10 Siliciumatomen bevorzugt.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R um gegebenenfalls substituierte, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlen-

stoffatomen, besonders bevorzugt um Alkylreste, den Vinyl-, den 3,3,3-Trifluorprop-1-yl- und den Phenylrest, insbesondere um den Methylrest.

- 5 Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und Methylcyclohexylreste; Alkenylreste, wie der Vinyl-, 15 1-Propenyl- und der 2-Propenylrest; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.
- 20 Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluorprop-1-ylrest, der 1,1,1,3,3,3-Hexafluorprop-2-ylrest und der Heptafluorprop-2-ylrest, Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest, und der 2-Methoxyethylrest, der 2-Methoxyprop-1-ylrest sowie der 2-(2-Methoxyethoxy)ethylrest.
- 25

Beispiele für Reste R¹ sind Wasserstoffatom sowie die für R angegebenen Reste.

- 30 Bevorzugt handelt es sich bei Rest R¹ um Wasserstoffatom und Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere um Wasserstoffatom.

Beispiele für Reste R^2 sind die für R angegebenen Reste.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^2 um Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um den Methyl- und Ethylrest, insbesondere um den Ethylrest.

Bei Rest A handelt es sich um cyclische Verbindungen mit ringbildenden Atomen aus mindestens zwei verschiedenen Elementen, mit der Maßgabe, dass mindestens ein ringbildendes Atom ein Element der 3. und/oder 5. Hauptgruppe darstellt, welches eine Bindungsstelle zum Kohlenstoffatom des Rests $-CR^1_2-$ in Formel (I) aufweist.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest A um cyclische organische Verbindungen, deren Ringstrukturen neben Kohlenstoffatomen noch mindestens ein Element der 3. und/oder 5. Hauptgruppe und besonders bevorzugt mindestens ein weiteres Heteroatom enthalten.

Im Folgenden soll unter der Bezeichnung „Heteroatome“ alle ringbildenden Atome außer Kohlenstoff verstanden werden.

Bei den ringbildenden Heteroatomen in Rest A handelt es sich bevorzugt um Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Silicium und Schwefel, besonders bevorzugt um Stickstoff und Sauerstoff.

Bei Rest A kann es sich auch um gegebenenfalls substituierte, gesättigte oder teilweise ungesättigte Heterocyclen handeln. Falls der Ring A substituiert ist, handelt es sich bei den Substituenten bevorzugt um Halogenatome, Kohlenwasserstoffreste und Organyloxyreste, wobei es sich bei diesen Substituenten um mehrwertige Reste handeln kann, die an einem oder mehreren ringbildenden Atomen gebunden sein können.

Rest A kann auch Ringkohlenstoffatome mit über Doppelbindung gebundenen Sauerstoff- oder Schwefelatomen enthalten, mit der Maßgabe, dass solche Ringkohlenstoffatome keine direkte Bindung zu einem ringbildenden Heteroatom der 3. oder 5. Hauptgruppe, welches an einen CR^1_2 -Rest der Formel (I) gebunden ist, haben.

Es können im Rest A auch Ringkohlenstoffatome mit über Doppelbindung gebundenen Stickstoff- oder Phosphoratomen enthalten sein, was jedoch nicht bevorzugt ist.

10

Bei Rest A handelt es sich bevorzugt um 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrige Heterocyclen, die als ringbildende Atome neben Kohlenstoff Stickstoff und/oder Phosphor und/oder Sauerstoff und/oder Schwefel als Heteroatom aufweisen, mit der Maßgabe, dass mindestens ein ringbildendes Atom ein Element der 3. und/oder 5. Hauptgruppe darstellt, wobei auch weitere Ringe anelliert sein können.

20

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Heterocyclen, auf denen die Reste A basieren, um 5- und 6-gliedrige Heterocyclen, die neben dem zur Bindung zum CR^1_2 -Rest der Verbindungen der Formel (I) benötigten Heteroatom der 3. und/oder 5. Hauptgruppe ein weiteres Ringheteroatom enthalten.

25

Beispiele für Heterocyclen, auf welchen die Reste A basieren, sind Aziridin, Azetidin, Pyrrol, Pyrrolidin, 1,3-Oxazolidin, 1,3-Thiazolidin, 1H-1,2-Diazol, Δ^2 -1,2-Diazolin, Δ^4 -1,2-Diazolin, 1,3-Diazol, Δ^2 -1,3-Diazolin, Δ^4 -1,3-Diazolin, 1,3-Diazolidin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Δ^4 -1,2-Diazolin-3-on, Piperidin, Tetrahydro-1,4-oxazin, Tetrahydro-1,4-thiazin, Hexahydro-1,3-diazin, Hexahydro-1,4-diazin, 1-Methylhexahydro-1,4-diazin, Hexahydro-1,3,5-triazin, Hexahydro-1,3-diazin-4-on, 4-Methylhexahydro-1,4-diazin-3-on, 1H-Azepin, Hexahydroazepin,

30

Octahydroazocin, 1H-Benzo[b]pyrrol, 2,3-Dihydrobenzo[b]pyrrol, 9H-Dibenzopyrrol, Benzo[d]-1,2-diazol, Benzo[d]-1,3-diazol und Benzo[d]-1,2,3-triazol.

- 5 Besonders bevorzugt sind Pyrrolidin, Piperidin, Tetrahydro-1,4-oxazin, Tetrahydro-1,4-thiazin, Tetrahydro-1,4-diazin und 1-Methyltetrahydro-1,4-diazin, insbesondere Tetrahydro-1,4-oxazin.

Beispiele für heterocyclische Verbindungen (B) sind

- 10 1-(Triethoxysilylmethyl)aziridin, 1-(Triethoxysilylmethyl)azetidid, 1-(Triethoxysilylmethyl)pyrrol, 1-(Triethoxysilylmethyl)pyrrolidin, 3-(Triethoxysilylmethyl)-1,3-oxazolidin, 3-(Triethoxysilylmethyl)-1,3-thiazolidin, 1-(Triethoxysilylmethyl)-1H-1,2-diazol, 1-(Triethoxysilylmethyl)- Δ^2 -1,2-diazolin, 15 1-(Triethoxysilylmethyl)- Δ^4 -1,2-diazolin, 1-(Triethoxysilylmethyl)-1,3-diazol, 1-(Triethoxysilylmethyl)- Δ^2 -1,3-diazolin, 1-(Triethoxysilylmethyl)- Δ^4 -1,3-diazolin, 1-(Triethoxysilylmethyl)-1,3-diazolidin, 1,3-Bis(Triethoxysilylmethyl)-1,3-diazolidin, 1-(Triethoxysilylmethyl)-1H-1,2,3-triazol, 2-(Triethoxysilylmethyl)-2H-1,2,3-triazol, 1-(Triethoxysilylmethyl)-1H-1,2,4-triazol, 4-(Triethoxysilylmethyl)-4H-1,2,4-triazol, 1-(Triethoxysilylmethyl)-1H-tetrazol, 2-(Triethoxysilylmethyl)-2H-tetrazol, 1-(Triethoxysilylmethyl)- Δ^4 -1,2-diazolin-3-on, 1-(Triethoxysilylmethyl)piperidin, 4-(Triethoxysilylmethyl)tetra- 25 hydro-1,4-oxazin, 4-(1-(Triethoxysilyl)ethyl)tetrahydro-1,4-oxazin, 4-(2-(Triethoxysilyl)prop-2-yl)tetrahydro-1,4-oxazin, 4-(1-Phenyl-1-(triethoxysilyl)ethyl)tetrahydro-1,4-oxazin, 4-(Triethoxysilylmethyl)tetrahydro-1,4-thiazin, 1-(Triethoxysilylmethyl)hexahydro-1,3-diazin, 1-(Triethoxysilylmethyl)hexahydro-1,4-diazin, 1-Methyl-4-(Triethoxysilylmethyl)hexahydro-1,4-diazin, 1,4-Bis(triethoxysilylmethyl)hexahydro-1,4-diazin, 1,4-Bis(1-(triethoxysilyl)ethyl)hexahydro-1,4-diazin, 1-(Triethoxysilylmethyl)hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3-Bis(triethoxy-

- silylmethyl)hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(triethoxysilylmethyl)hexahydro-1,3,5-triazin, 1-(Triethoxysilylmethyl)-hexahydro-1,3-diazin-4-on, 1-(Triethoxysilylmethyl)-4-methylhexahydro-1,4-diazin-3-on, 1-(Triethoxysilylmethyl)-1H-azepin, 5 1-(Triethoxysilylmethyl)hexahydroazepin, 1-(Triethoxysilylmethyl)octahydroazocin, 1-(Triethoxysilylmethyl)benzo[b]pyrrol, 1-(Triethoxysilylmethyl)-2,3-dihydrobenzo[b]pyrrol, 9-(Triethoxysilylmethyl)dibenzopyrrol, 1-(Triethoxysilylmethyl)benzo[d]-1,2-diazol, 1-(Triethoxysilylmethyl)benzo[d]-1,3-diazol und 1- 10 (Triethoxysilylmethyl)benzo[d]-1,2,3-triazol. Weitere Beispiele sind alle oben genannten Verbindungen, bei denen der Triethoxysilylrest durch Trimethoxysilylrest, Diethoxymethylsilylrest oder Dimethoxymethylsilylrest ersetzt ist.
- 15 Die erfindungsgemäß eingesetzten heterocyclischen Verbindungen (B) sind handelsübliche Verbindungen bzw. nach in der Chemie gängigen Verfahren herstellbar.
- 20 Zusätzlich zu der oben beschriebenen Komponente (B) können die erfindungsgemäßen Massen nun alle Stoffe enthalten, die auch bisher in durch Kondensationsreaktion vernetzbaren Massen eingesetzt worden sind, wie z.B. Organosiliciumverbindung mit mindestens zwei kondensationsfähigen Gruppen (A), weitere Vernetzer (C), Katalysatoren (D), basischen Stickstoff aufweisende 25 Verbindung (E), Füllstoffe (F), Haftvermittler (G), Weichmacher (H) und Additive (I), wobei (C), (E) und (G) verschieden sind zu Komponente (B).
- 30 Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Massen um solche herstellbar unter Verwendung von
- (A) Organosiliciumverbindung mit mindestens zwei OH-Gruppen,
- (B) heterocyclische Verbindungen der Formel (I),
- gegebenenfalls

(C) weitere Vernetzer,
gegebenenfalls

(D) Katalysator,
gegebenenfalls

5 (E) basischen Stickstoff aufweisende Verbindung,
gegebenenfalls

(F) Füllstoffe,
gegebenenfalls

(G) Haftvermittler,
10 gegebenenfalls

(H) Weichmacher und
gegebenenfalls

(I) Additive.

15 Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen
(A) kann es sich um alle Organosiliciumverbindungen mit mindestens zwei OH-Gruppen handeln, die auch bisher in durch Kondensationsreaktion vernetzbaren Massen eingesetzt worden sind.

20 Häufig wurde in der Literatur bisher unterschieden zwischen Dichtmassen, die unter Verwendung von Polymeren mit OH-Gruppen oder Polymeren, die hydrolysefähige Gruppen tragen, hergestellt worden sind. Die durch Kondensationsreaktion vernetzbaren Massen enthalten jedoch als vernetzenden Bestandteil im Allgemeinen

25 mindestens ein Polysiloxan mit hydrolysefähigen Gruppen. Darüber hinaus sind meist noch monomere oder oligomere Silane enthalten, die ebenfalls hydrolysefähige Gruppen tragen. Um zu vernetzten Strukturen zu kommen, müssen pro Molekül mindestens zwei solcher vernetzungsfähigen Gruppen enthalten sein. Es ist

30 vollkommen unerheblich, ob die erwähnten vernetzungsfähigen Polymere dadurch gebildet werden, dass Polymere mit OH-Gruppen während der Herstellung der Dichtmasse durch Reaktion mit z.B. den zugesetzten Silanen, die vernetzungsfähige Gruppen tragen,

erhalten werden, oder ob solche Polymere in einem separaten Schritt vorher hergestellt worden sind.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten
 5 Organosiliciumverbindungen (A) um solche enthaltend Einheiten der Formel



10 wobei

R^3 gleich oder verschieden sein kann und gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die durch Sauerstoffatome unterbrochen sein können, bedeutet,

b 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 2, ist und

15 c 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe aus $b+c \leq 3$ ist und pro Molekül mindestens zwei kondensationsfähige Reste OH anwesend sind.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^3 um einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit Halogenatomen, Aminogruppen, Ethergruppen, Estergruppen, Epoxygruppen, Mercaptogruppen, Cyanogruppen oder (Poly)-glykolresten substituiert sind, wobei letztere aus Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten aufgebaut sind, besonders bevorzugt um Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

20
25

Beispiele für Rest R^3 sind die für Rest R angegebenen Beispiele.

30

Besonders bevorzugt handelt es sich bei erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (A) um im Wesentlichen line-

are, OH-terminierte Organopolysiloxane, insbesondere um α,ω -Dihydroxydiorganopolysiloxane.

Beispiele für Organosiliciumverbindungen (A) sind

- 5 (HO)Me₂SiO[SiMe₂O]₃₀₋₂₀₀₀SiMe₂(OH) mit Me gleich Methylrest.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (A) haben eine Viskosität von bevorzugt 100 bis 10⁶ mPas, besonders bevorzugt von 10³ bis 350 000 mPas, jeweils bei 25°C.

10

Bei den Organosiliciumverbindungen (A) handelt es sich um handelsübliche Produkte bzw. können nach in der Siliciumchemie gängigen Methoden hergestellt werden.

- 15 Die erfindungsgemäßen Massen enthalten Komponente (B) in Mengen von vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gewichtsteilen, insbesondere 1 bis 2,5 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Masse.

20

Bei den in den erfindungsgemäßen Massen gegebenenfalls eingesetzten weiteren Vernetzern (C) kann es sich um beliebige, bisher bekannte Vernetzer mit mindestens drei kondensationsfähigen Resten handeln, wie beispielsweise Silane mit mindestens drei

- 25 Organyloxygruppen, die von Komponente (B) verschieden sind.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den in den erfindungsgemäßen Massen gegebenenfalls eingesetzten weiteren Vernetzern (C) um Silanvernetzer, wie Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, 30 Tetrapropoxysilan, Tetrabutoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, 3-Cyanopropyltrimethoxysilan, 3-Cyanopropyltriethoxysilan, 3-(Glycidoxy)propyl-

triethoxysilan, 1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethan, 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan, Cyclohexylaminomethyltriethoxysilan, Methyltriacetoxysilan, Ethyltriacetoxysilan, N-(Trimethoxysilylmethyl)-O-methylcarbamate, N,N-Dibutylaminomethyltriethoxysilan, Methacrylsäure(triethoxysilylmethyl)ester, Methyltris(methylethylketoximo)silan und Vinyltris(methylethylketoximo)silan sowie deren Teilhydrolysate.

Die in den erfindungsgemäßen Massen gegebenenfalls eingesetzten weiteren Vernetzer (C) sind handelsübliche Produkte bzw. können nach in der Siliciumchemie bekannten Verfahren hergestellt werden.

Falls die erfindungsgemäßen Massen weitere Vernetzer (C) enthalten, handelt es sich um Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 10 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gewichtsteilen, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Masse. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Massen zusätzlichen Vernetzer (C).

Beispiele für Katalysatoren (D) sind die bisher schon bekannten Titanverbindungen, wie Tetraisopropoxytitanat, sowie Zirkonium- und Hafniumverbindungen, Zinkverbindungen wie Zink(2-ethylhexoat) und organische Zinnverbindungen, wie Di-n-butylzinndilaurat und Di-n-butylzinndiacetat, Di-n-butylzinnoxid, Dioctylzinndiacetat, Dioctylzinndilaurat, Dioctylzinnoxid sowie Umsetzungsprodukte dieser Verbindungen mit Alkoxysilanen wie Tetraethoxysilan, wobei Di-n-octylzinnoxid in Tetraethylsilikat-Hydrolysat, Di-n-octylzinnoxid in einem Gemisch aus 50 Gew.-% Methyltriethoxysilan-Hydrolysat und 50 Gew.-% 3-Aminopropyltriethoxysilan und Di-n-octylzinnoxid in Tetraisopropylsilikat bevorzugt sind, und wobei Umsetzungsprodukte von Phosphorsäurees-

tern und Phosphonsäuren mit Di-n-octylzinnoxid in Tetraethylsilikat-Hydrolysat, mit Di-n-octylzinnoxid gelöst in einem Gemisch aus 50 Gew.-% Methyltriethoxysilan-Hydrolysat und 50 Gew.-% 3-Aminopropyltriethoxysilan und mit Di-n-octylzinnoxid
5 in Tetraisopropylsilikat besonders bevorzugt sind.

Falls die erfindungsgemäßen Massen Katalysator (D) enthalten, handelt es sich um Mengen von vorzugsweise 0,0001 bis 2 Gewichtsteilen, bevorzugt 0,001 bis 1 Gewichtsteilen, jeweils be-
10 zogen auf 100 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Masse.

Bei den erfindungsgemäß gegebenenfalls eingesetzten, basischen Stickstoff aufweisenden Verbindungen (E) handelt es sich vorzugsweise um solche, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
15 Verbindungen der Formel



wobei R^6 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom
20 oder Kohlenwasserstoffreste, die gegebenenfalls mit Hydroxygruppen, Halogenatomen, Aminogruppen, Ethergruppen, Estergruppen, Epoxygruppen, Mercaptogruppen, Cyanogruppen oder Polyglykolresten substituiert sind, wobei letztere aus Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten aufgebaut sind, bedeutet,
25 mit der Maßgabe, dass in Formel (III) höchstens zwei R^6 die Bedeutung von Wasserstoffatom haben, wobei, falls mehrere R^6 vorhanden sind, diese auch miteinander zu cyclischen Strukturen verknüpft sein können,
30 sowie Organosiliciumverbindungen mit mindestens einem basischen Stickstoff aufweisenden organischen Rest, die unterschiedlich sind zu Komponente (B), aus Einheiten der Formel



worin

R^7 gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen,

5 SiC-gebundenen, von basischem Stickstoff freien organischen Rest bedeutet,

R^8 gleich oder verschieden sein kann und eine für Rest R^2 angegebene Bedeutung hat,

10 Y gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, SiC-gebundenen Rest mit basischem Stickstoff bedeutet,

k 0, 1, 2, oder 3 ist,

l 0, 1, 2, 3 oder 4 ist und

m 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe aus k+l+m kleiner oder gleich 4

15 ist und pro Molekül mindestens ein Rest Y anwesend ist.

Beispiele für Rest R^6 und R^7 sind jeweils unabhängig voneinander die für R angegebenen Beispiele für gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste.

20

Bei den gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffresten R^6 handelt es sich vorzugsweise um solche mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen.

25

Bei Rest R^7 handelt es sich vorzugsweise um Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, wobei der Methyl-, Ethyl- und n-Propylrest besonders bevorzugt sind, insbesondere der Methylrest.

30

Beispiele für Rest R^8 sind die für Rest R^2 angegebenen Beispiele.

Vorzugsweise handelt es sich bei Rest R^8 um den Methyl- und Ethylrest.

Beispiele für Reste Y sind Reste der Formeln H_2NCH_2- , $H_2N(CH_2)_2-$,
 5 $H_2N(CH_2)_3-$, $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2-$, $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-$,
 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3-$, $H_3CNH(CH_2)_3-$, $C_2H_5NH(CH_2)_3-$,
 $H_3CNH(CH_2)_2-$, $C_2H_5NH(CH_2)_2-$, $H_2N(CH_2)_4-$, $H_2N(CH_2)_5-$, $H(NHCH_2CH_2)_3-$,
 $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2-$, $cyclo-C_6H_{11}NH(CH_2)_3-$, $cyclo-C_6H_{11}NH(CH_2)_2-$,
 $(CH_3)_2N(CH_2)_3-$, $(CH_3)_2N(CH_2)_2-$, $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3-$ und $(C_2H_5)_2N(CH_2)_2-$.

10

Bevorzugt handelt es sich bei Y um $H_2N(CH_2)_3-$, $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-$,
 $H_3CNH(CH_2)_3-$, $C_2H_5NH(CH_2)_3-$ und $cyclo-C_6H_{11}NH(CH_2)_3$ -Rest, wobei
 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-$ und $cyclo-C_6H_{11}NH(CH_2)_3$ -Rest besonders bevor-
 zugt sind.

15

Handelt es sich bei den Organosiliciumverbindungen aus Einhei-
 ten der Formel (IV) um Silane, so ist k bevorzugt 0, 1 oder 2,
 besonders bevorzugt 0 oder 1, l bevorzugt 1 oder 2, besonders
 bevorzugt 1, und m bevorzugt 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 2
 20 oder 3, mit der Maßgabe, dass die Summe aus k+l+m gleich 4 ist.

Beispiele für die erfindungsgemäß gegebenenfalls eingesetzten
 Silane der Formel (IV) sind $H_2N(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$, $H_2N(CH_2)_3-$

$Si(OC_2H_5)_3$, $H_2N(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2CH_3$, $H_2N(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_2CH_3$,

25 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$, $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$,

$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2CH_3$, $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_2CH_3$,

$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$,

$cyclo-C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$, $cyclo-C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$,

$cyclo-C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2CH_3$, $cyclo-C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_2CH_3$,

30 $HN((CH_2)_3-Si(OCH_3)_3)_2$ und $HN((CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3)_2$ sowie deren Teil-
 hydrolysate, wobei $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$,

$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$, $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2CH_3$,

$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_2CH_3$,

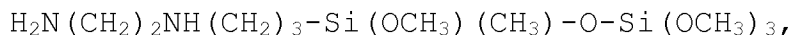
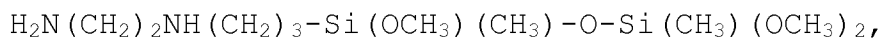
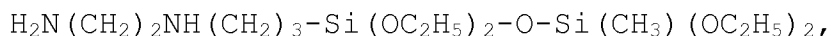
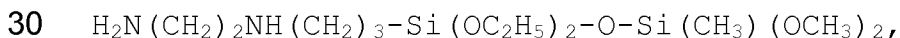
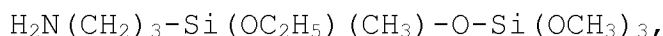
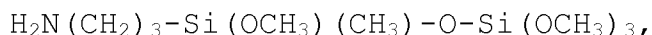
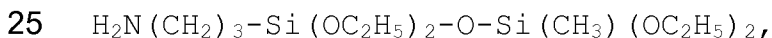
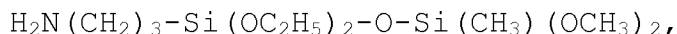
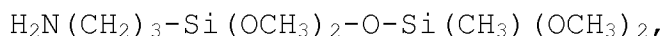
cyclo-C₆H₁₁NH(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃, cyclo-C₆H₁₁NH(CH₂)₃-Si(OCH₃)₂CH₃
 sowie cyclo-C₆H₁₁NH(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₂CH₃, bevorzugt und
 H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃, H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₂CH₃,
 cyclo-C₆H₁₁NH(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃ und cyclo-C₆H₁₁NH(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₂CH₃
 5 sowie jeweils deren Teilhydrolysate besonders bevorzugt sind.

Falls es sich bei der Organosiliciumverbindung aus Einheiten
 der Formel (IV) um Organopolysiloxane handelt, ist der durch-
 schnittliche Wert von k vorzugsweise zwischen 0,5 und 2,5, be-
 10 sonders bevorzugt zwischen 1,4 und 2,0, der durchschnittliche
 Wert von l vorzugsweise zwischen 0,01 und 1,0, besonders bevor-
 zugt zwischen 0,01 und 0,6, und der durchschnittliche Wert von
 m vorzugsweise zwischen 0 und 2,0, besonders bevorzugt zwischen
 0 und 0,2, mit der Maßgabe, dass die Summe aus k, l und m klei-
 15 ner oder gleich 3 ist.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Organopolysiloxane aus Einhei-
 ten der Formel (IV) haben eine Viskosität bei 25°C von vorzugs-
 weise 5 bis 10⁵ mPas, besonders bevorzugt von 10 bis 10⁴ mPas.

20

Beispiele für die erfindungsgemäß einsetzbaren Organopolysilo-
 xane aus Einheiten der Formel (IV) sind



$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{-O-Si}(\text{OCH}_3)_3$,

$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$,

$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$,

$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,

5 $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)\text{-O-Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$,

$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)\text{-O-Si}(\text{OCH}_3)_3$ und

$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{-O-Si}(\text{OCH}_3)_3$,

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_2\text{-(O-Si}(\text{CH}_3)_2)_{1-100}\text{-O-Si}(\text{OCH}_3)_2\text{-(CH}_2)_3\text{NH}_2$,

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_2\text{-(O-Si}(\text{CH}_3)_2)_{1-100}\text{-O-Si}(\text{OCH}_3)_2\text{-(CH}_2)_3$

10 $\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ und $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_2\text{-(O-Si}(\text{CH}_3)_2)_{1-100}\text{-O-Si}(\text{OCH}_3)_2\text{-(CH}_2)_3\text{NH}$ $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ sowie deren Teilhydrolysate, wobei ein Teilhydrolysat aus $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ besonders bevorzugt ist.

15 Organosiliciumverbindungen aus Einheiten der Formel (IV) sind handelsübliche Produkte bzw. können nach in der Siliciumchemie gängigen Verfahren hergestellt werden.

20 Beispiele für Amine der Formel (III) sind Cyclohexylamin, Triethylamin, Trioctylamin, Butylamin, Dodecylamin, Diethyl-n-propylamin, Cyclohexylmethylamin, 2-Aminoethanol, 2-Amino-n-propanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Dimethylamino-2-methyl-1-propanol, N,N-Diethylethanolamin, Ethylendiamin, Cocosfettamin, Cocosfettmethylamin, N,N-Dimethylethanolamin und Anilin.

25

Falls Komponente (E) eingesetzt wird, handelt es sich bevorzugt um Organosiliciumverbindungen aus Einheiten der Formel (IV).

30 Falls die erfindungsgemäßen Massen Komponente (E) enthalten, handelt es sich um Mengen von vorzugsweise 0,001 bis 2 Gewichtsteilen, bevorzugt 0,01 bis 1 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Masse. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Massen Komponente (E).

Beispiele für Füllstoffe (F) sind nicht verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von bis zu 50 m²/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 m²/g, wie pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, gefälltes Calciumcarbonat, Ruß, wie Furnace- und Acetylenruß und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-Oberfläche; faserförmige Füllstoffe, wie Asbest sowie Kunststofffasern. Die genannten Füllstoffe können hydrophobiert sein, beispielsweise durch die Behandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen oder durch Veretherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen. Falls Füllstoffe (F) eingesetzt werden, handelt es sich bevorzugt um hydrophile pyrogene Kieselsäure, gefälltes Calciumcarbonat und Marmormehl.

20

Falls die erfindungsgemäßen Massen Komponente (F) enthalten, handelt es sich um Mengen von vorzugsweise 1 bis 80 Gewichtsteilen, bevorzugt 5 bis 65 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile erfindungsgemäße Masse. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Massen Komponente (F).

25

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Massen gegebenenfalls eingesetzten Haftvermittler (G) sind Silane und Organopolysiloxane mit funktionellen Gruppen, wie beispielsweise solche mit Glycidoxypropyl-, Aminopropyl-, Aminoethylaminpropyl-, Uridopropyl- oder Methacryloxypropylresten. Falls jedoch bereits eine andere Komponente, wie etwa Organosiliciumverbindung (A), (B), (C) oder (E), die genannten funktionellen Gruppen auf-

30

weist, kann auf einen Zusatz von Haftvermittler (G) verzichtet werden.

Falls die erfindungsgemäßen Massen Komponente (G) enthalten,

5 handelt es sich um Mengen von vorzugsweise 0,01 bis 10 Gewichtsteilen, bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Masse. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Massen Komponente (G).

10 Beispiele für Weichmacher (H) sind bei Raumtemperatur flüssige, durch Trimethylsiloxygruppen endblockierte Dimethylpolysiloxane, insbesondere mit Viskositäten bei 25°C im Bereich zwischen 5 und 1000 mPas, sowie hochsiedende Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Paraffinöle oder Mineralöle bestehend aus naphthenischen und paraffinischen Einheiten.

Falls die erfindungsgemäßen Massen Komponente (H) enthalten,

handelt es sich um Mengen von vorzugsweise 1 bis 50 Gewichtsteilen, bevorzugt 10 bis 35 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf
20 100 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Masse. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Massen Komponente (H).

Beispiele für Additive (I) sind Pigmente, Farbstoffe, Riech-

25 stoffe, Oxidationsinhibitoren, Mittel zur Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften, wie leitfähiger Ruß, flammabweisend machende Mittel, Lichtschutzmittel und Mittel zur Verlängerung der Hautbildungszeit, wie Silane mit einem SiC-gebundenen Mercaptoalkylrest, zellenerzeugende Mittel, z.B. Azodicarbonamid, Hitzestabilisatoren und Thixotropiermittel, wie beispielsweise
30 Polyether, und organischen Lösungsmittel, wie Alkyларомaten, Biocide wie Fungicide, Bactericide, Acarizide und Mittel zur Regulierung des Moduls wie Polydimethylsiloxane mit einer OH-Endgruppe.

Falls die erfindungsgemäßen Massen Komponente (I) enthalten, handelt es sich um Mengen von vorzugsweise 0,0001 bis 10 Gewichtsteilen, bevorzugt 0,001 bis 10 Gewichtsteilen, jeweils
5 bezogen auf 100 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Masse.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Massen um solche, herstellbar unter Verwendung von

- 10 (A) Organosiliciumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel (II),
- (B) Verbindungen der Formel (I),
gegebenenfalls
- (C) Vernetzer,
gegebenenfalls
- 15 (D) Katalysator,
gegebenenfalls
- (E) basischen Stickstoff aufweisende Verbindung,
gegebenenfalls
- (F) Füllstoffen,
20 gegebenenfalls
- (G) Haftvermittler,
gegebenenfalls
- (H) Weichmacher und
gegebenenfalls
- 25 (I) Additiven.

Des Weiteren besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Massen um solche, herstellbar unter Verwendung von

- 30 (A) Organosiliciumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel (II),
- (B) Verbindungen der Formel (I),
gegebenenfalls
- (C) Vernetzer,

gegebenenfalls

(D) Katalysator,

(E) basischen Stickstoff aufweisende Verbindung,

(F) hydrophile pyrogene Kieselsäure,

5 gegebenenfalls

(G) Haftvermittler,

(H) Weichmacher und

gegebenenfalls

(I) Additiven.

10

Bei diesen letztgenannten Massen wird Bestandteil (E) in einer Menge von bevorzugt 0,2 bis 50 μmol , besonders bevorzugt 1 bis 20 μmol , aminischen Stickstoff des Bestandteils (E) pro m^2 BET-Oberfläche des Bestandteils (F) eingesetzt.

15

Insbesondere werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Massen keine über die Komponenten (A) bis (I) hinausgehende weiteren Bestandteile eingesetzt.

20

Bei den einzelnen Bestandteilen der erfindungsgemäßen Massen kann es sich jeweils um eine Art eines solchen Bestandteils wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Arten derartiger Bestandteile handeln.

25

Zur Bereitung der erfindungsgemäßen Massen können alle Bestandteile in beliebiger Reihenfolge miteinander vermischt werden. Dieses Vermischen kann bei Raumtemperatur und dem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 900 bis 1100 hPa, oder unter vermindertem Druck von etwa 20 hPa bis 800 hPa erfolgen. Falls

30

erwünscht, kann dieses Vermischen aber auch bei höheren Temperaturen erfolgen, z.B. bei Temperaturen im Bereich von 35 bis 135°C. Falls gewünscht kann geheizt oder gekühlt werden.

Das erfindungsgemäße Vermischen der einzelnen Komponenten findet bevorzugt unter weitestgehendem Ausschluss von Wasser aus der umgebenden Atmosphäre statt, was z.B durch Überschleierung mit trockener Luft realisiert werden kann.

5

Es ist unerheblich, in welcher Reihenfolge Polymer, Vernetzer und Weichmacher gemischt werden. Aus Gründen der bequemen Verarbeitung werden bevorzugt Polymer (A) und gegebenenfalls Weichmacher (H) zunächst vorgelegt und danach Komponente (B) und gegebenenfalls Vernetzer (C) zugegeben.

10

Falls Füllstoffe (F) zugegeben werden, werden bevorzugt Komponente (A), Komponente (B), gegebenenfalls Komponente (C) und gegebenenfalls Amin (E) miteinander innig gemischt, bevor Füllstoff (F), bevorzugt hydrophile Kieselsäure, zugegeben wird. Bevorzugt wird, falls Komponente (E) eingesetzt wird, das Verhältnis von (E) zu (F) so gewählt, dass pro Quadratmeter BET-Oberfläche des Füllstoffs (F) mindestens 0,2 μmol basischen Stickstoff aufweisende Verbindungen (E) eingesetzt werden.

15

20

Falls Füllstoffe (F) und Weichmacher (H) zugesetzt werden, wird bevorzugt das Gemisch Polymer (A), Weichmacher (H) und Komponente (B) sowie gegebenenfalls Vernetzer (C) durch Rühren innig gemischt. Dabei findet die oben bereits erwähnte Reaktion zwischen Organosiliciumverbindung (A) und Verbindungen (B) und gegebenenfalls Vernetzer (C) statt.

25

30

Falls als Füllstoffe (F) hydrophile pyrogene Kieselsäure zugegeben wird, werden bevorzugt Komponente (A), Weichmacher (H), Komponente (B) und gegebenenfalls Komponenten (C) vor der Zugabe von Füllstoff (F) solange miteinander innig gemischt, bis mindestens 90% der OH-Gruppen der Organosiliciumverbindung (A) mit den Bestandteilen (B) und (C) reagiert haben, wobei vor der

Zugabe der pyrogenen Kieselsäure zu beliebiger Zeit Komponente (E) zugegeben wird. Bevorzugt wird das Verhältnis von (E) zu (F) so gewählt, dass pro Quadratmeter BET-Oberfläche des Füll-

5 Verbindungen (E) eingesetzt werden.

Mitunter wird, falls Weichmacher (H) eingesetzt wird, dieser ganz oder wenigstens Teile der Gesamtmenge des Weichmachers auch erst nach den Füllstoffen zugegeben. Diese Verfahrensweise

10 wird als Anreiben bezeichnet und dient dazu schwer zu disper-

gierende Füllstoffe durch die bei dieser Verfahrensweise deutlich höheren Viskosität der Mischung besser homogen zu verteilen. Am Ende der Anreibphase wird dann die Mischung durch Zugabe des restlichen Weichmachers vervollständigt. Diese Arbeits-

15 weise ist jedoch nicht bevorzugt.

Des Weiteren ist es in der Regel unerheblich, an welcher Stelle Katalysator (D) zugegeben wird. Sinnvollerweise gibt man den Katalysator jedoch erst zum Schluss zu, da dann die Mischung

20 aktiviert wird. Ein zu langes Mischen bereits sehr reaktiver Dichtmassen wird der Fachmann in der Praxis vermeiden wollen, da ein vollständiger Ausschluss von Feuchtigkeit beim Herstellen der Mischung schwierig oder zumindest unökonomisch ist.

Mitunter ist es auch erforderlich, dass der Katalysator nicht

25 mit einer Polymer-Vernetzer-Mischung in Kontakt kommt, die noch größere Mengen an unumgesetzten OH-Gruppen enthält, da dann mitunter eine vorzeitige Vernetzung der Mischung stattfinden kann. Auch aus diesem Grund wird der Fachmann es vermeiden, den Katalysator zu zeitig zuzugeben. Ausnahmsweise wird der Fach-

30 mann den Vernetzungskatalysator nur dann am Anfang der Mischungsherstellung mit zusetzen, wenn dieser gleichzeitig Katalysator für die Umsetzung der OH-Polymere mit dem Vernetzer ist.

Das Vermischen der Bestandteile kann an beliebiger Stelle für beliebige Zeit unterbrochen werden, insbesondere nach Vermischen der Organosiliciumverbindung (A) mit Verbindung (B) und
5 gegebenenfalls Vernetzer (C). Bevorzugt ist jedoch die Mischungsherstellung in enger zeitlicher Reihenfolge durchzuführen, insbesondere in einem kontinuierlichen Verfahren.

Nach Vermischen aller gewünschten Bestandteile wird die Mischung bevorzugt entgast und in feuchtigkeitsdichte Gebinde gefüllt.
10

Die erfindungsgemäße Herstellung der erfindungsgemäßen vernetzbaren Massen kann sowohl diskontinuierlich wie auch kontinuierlich durchgeführt werden.
15

Bei der kontinuierlichen Verfahrensweise wird bevorzugt zunächst Organosiliciumverbindung (A) mit Verbindung (B) sowie gegebenenfalls Weichmacher (H) kontinuierlich, bevorzugt mit
20 einem dynamischen Mischer, vermischt, wobei die Reaktionszeit von Organosiliciumverbindung (A) mit Verbindungen (B) 1 bis 60 Minuten beträgt, bevor gegebenenfalls weitere Mischungsbestandteile eingemischt werden. Beispielsweise können durch gezielte Gestaltung von Leitungslängen und Leitungsquerschnitt
25 in der kontinuierlich arbeitenden Anlage die Reaktionszeiten eingestellt werden. Bevorzugt ist bei dem erfindungsgemäßen kontinuierlichen Verfahren die Reaktionszeit so bemessen, dass mindestens 90 % der OH-Gruppen der Organosiliciumverbindung (A) mit Verbindungen (B) reagiert haben. Anschließend können kontinuierlich, beispielsweise mit einem statischen Mischer, Vernetzer (C), basischen Stickstoff aufweisende Verbindung (E), Haftvermittler (G) und Weichmacher (H) eingemischt werden.
30

Falls erwünscht, erfolgt im Anschluss daran, bevorzugt ohne Zwischenlagerung, das kontinuierliche Einmischen von Füllstoffen (F), wie hochdisperse Kieselsäure, wobei z.B. Mischer mit Rotor/Stator-System verwendet werden können.

5

Vor der möglichen Zugabe des Katalysators (D) und von Additiven (I) kann die erfindungsgemäße Masse kontinuierlich entgast werden, beispielsweise mit Hilfe eines Zweischnckenextruders.

- 10 Für die Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen reicht der übliche Wassergehalt der Luft aus. Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen erfolgt vorzugsweise bei Raumtemperatur. Sie kann, falls erwünscht, auch bei höheren oder niedrigeren Temperaturen als Raumtemperatur, z.B. bei -5° bis 15°C oder bei 30°
- 15 bis 50°C und/oder mittels des normalen Wassergehalts der Luft übersteigenden Konzentrationen von Wasser durchgeführt werden.

Vorzugsweise wird die Vernetzung bei einem Druck von 100 bis 1100 hPa, insbesondere beim Druck der umgebenden Atmosphäre,

20 durchgeführt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formkörper, hergestellt durch Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen.

25

Die erfindungsgemäßen Massen können für alle Verwendungszwecke eingesetzt werden, für die unter Ausschluss von Wasser lagerfähige, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren vernetzende Massen eingesetzt werden können.

30

Die erfindungsgemäßen Massen eignen sich somit ausgezeichnet beispielsweise als Abdichtmassen 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 Aquarien oder Vitrinen, sowie z.B. zur Herstellung von Schutzüberzügen, einschließlich solcher für der ständigen Einwirkung von Süß- oder Meerwasser ausgesetzte Oberflächen, oder das Gleiten verhin-
5 dernden Überzügen, oder von gummielastischen Formkörpern sowie für die Isolierung von elektrischen oder elektronischen Vorrichtungen.

10

Die erfindungsgemäßen Massen haben den Vorteil, dass sie leicht herzustellen sind und über einen langen Zeitraum eine hohe Lagerstabilität aufweisen.

15 Die erfindungsgemäßen Massen haben den Vorteil, dass keine toxikologisch bedenklichen Spaltprodukte entstehen.

Des Weiteren haben die erfindungsgemäßen Massen den Vorteil, dass keine oder nur sehr geringe Mengen toxikologisch bedenk-
20 lichen Katalysatoren eingestetzt werden müssen.

Ferner haben die erfindungsgemäßen Massen den Vorteil, dass eine sehr gleichmäßige Durchhärtung auch in dicker Schicht erreicht werden kann, und dass sich bei der Anwendung auf
25 beispielsweise durch Sonnenstrahlung erhitzten Substratoberflächen keine Blasen in der Dichtmasse und an der Grenzfläche von Dichtmasse und Substratoberfläche bilden.

30 Die erfindungsgemäßen Massen haben den Vorteil, dass sich bei der Verwendung von wässrigen Glättmitteln keine gut sichtbaren Flecken auf der Oberfläche der Dichtmasse bilden.

Des Weiteren haben die erfindungsgemäßen Massen den Vorteil, dass sich die Hautbildungszeit in sehr weiten Grenzen durch Variieren der Katalysatorkonzentration einstellen lässt.

- 5 Des Weiteren haben die erfindungsgemäßen Massen den Vorteil, dass sie sich vollständig kontinuierlich herstellen lassen.

- 10 In den nachstehend beschriebenen Beispielen 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 etwa bei 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also bei etwa 23°C, bzw. bei einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, sowie
15 bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % durchgeführt. Des weiteren beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht.

- 20 Die Shore-A-Härte wird nach DIN (Deutsche Industrie Norm) 53505-87 bestimmt.

Die Reißfestigkeit wird nach DIN 53504-85 S2 bestimmt.

- 25 Die Reißdehnung wird nach DIN 53504-85 S2 bestimmt.

Der Modul ist der Spannungswert bei 100 % Dehnung.

Beispiel 1

- 30 350 g eines α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 80 000 mPas, 150 g eines α,ω -Trimethylsiloxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 1 000 mPas, 13,6 g 4-(Triethoxysilylmethyl)tetrahydro-1,4-oxazin, 20 g Vinyltrietho-

xysilan, 12 g Tetraethoxysilan, 4,4 g einer Mischung aus 1 Gew.-Teil Methyltrimethoxysilan-Hydrolysat-Oligomeren mit durchschnittlich 10 Si-Atomen pro Molekül und 1 Gew.-Teil 3-Aminopropyltriethoxysilan wurden in einem Planetendissolver in-
5 nig miteinander für 15 Minuten gemischt. Danach wurden 45 g hydrophile pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 150 m²/g zugegeben (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung HDK® V15 bei der Wacker Chemie AG, D-München) und weitere 15 Minuten gemischt. Zum Entgasen der Mischung wurde ein Unter-
10 druck von ca. 200 hPa angelegt und nochmals 5 Minuten gemischt. Danach wurde die fertige Mischung in handelsübliche Polyethylenkartuschen abgefüllt. Es wurde nach ISO 7390 eine standfeste Masse erhalten, das heißt, die Masse lief nicht aus einem senkrecht aufgehängtem U-förmigen Aluminiumprofil.

15

Von dieser Mischung wurden 2 mm dicke Platten auf eine Polyethylenfolie ausgestrichen, die nach einem Tag Aushärtung von der Folie abgelöst und so aufgehängt wurde, dass für weitere 6 Tage von allen Seiten Luft zutreten konnte, so dass die Proben
20 über insgesamt 7 Tage ausgehärtet wurden. Die relative Luftfeuchtigkeit wurde dabei auf 50% eingestellt, wobei die Temperatur auf 23°C geregelt wurde. Von diesen Platten wurden anschließend Prüfkörper der Form S2 gemäß DIN 53504-85 ausgestanzt und die mechanischen Kennwerte gemessen. Zur Bestimmung
25 der Härte wurden 6 mm dicke Probekörper hergestellt, die ebenfalls über 7 Tage bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% und einer Temperatur von 23°C durch Reaktion mit der umgebenden Luftfeuchtigkeit ausgehärtet wurden.

30

Darüber hinaus wurden die Hautbildungszeit und die Zeit bis zur Klebfreiheit der Oberfläche ermittelt, jeweils auch wiederum bei 50% relativer Luftfeuchtigkeit und 23°C. Die Hautbildungszeit wird so bestimmt, dass die Oberfläche einer frisch ausge-

strichenen Masse in Abständen von 3 Minuten mit der Spitze eines Bleistifts leicht berührt wird. Die Hautbildungszeit ist dann erreicht, wenn an der Spitze des Bleistifts keine Masse mehr hängenbleibt. Die Klebfreiheit wird durch Befühlen mit den
5 Fingern in Abständen von 30 Minuten festgestellt. Wenn man keine Oberflächenklebrigkeit mehr bemerkt, ist die Klebfreiheit erreicht.

Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 1.

10

Beispiel 2

15

350 g eines α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 80 000 mPas, 150 g eines α,ω -Trimethylsiloxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 1 000 mPas, 10 g 4-(Triethoxysilylmethyl)tetrahydro-1,4-oxazin, 15 g Vinyltriethoxysilan, 9 g Tetraethoxysilan, 10 g einer Mischung aus 1 Gew.-Teil Methyltrimethoxysilan-Hydrolysat-Oligomeren mit durchschnittlich 10 Si-Atomen pro Molekül und 1 Gew.-Teil 3-Aminopropyltriethoxysilan wurden in einem Planetendissolver innig miteinander
20 für 15 Minuten gemischt. Danach wurden 48 g hydrophile pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 150 m²/g zugegeben (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung HDK® V15 bei der Wacker Chemie AG, D-München) und weitere 15 Minuten gemischt. Anschließend wurde die Mischung durch Zugabe von 0,4 g eines Umsetzungsproduktes von Dioctylzinndiacetat mit Tetraethoxasilan im Molverhältnis 1:2, wobei der entstandene Essigsäureethylester abdestilliert wurde, und 0,3 g einer 50 Gew.-%igen Lösung von Octylphosphonsäure in Methyltrimethoxysilan vervollständigt. Zum Entgasen der Mischung wurde ein Unterdruck von ca.
25 200 hPa angelegt und nochmals 5 Minuten gemischt. Danach wurde die fertige Mischung in handelsübliche Polyethylenkartuschen abgefüllt. Es wurde eine standfeste Masse erhalten.

30

Die Kennwerte dieser Mischung wurden analog Beispiel 1 ermittelt und sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 3

- 5 350 g eines α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 80 000 mPas, 150 g eines α,ω -Trimethylsiloxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 1 000 mPas, 13,6 g 4-(Triethoxysilylmethyl)tetrahydro-1,4-oxazin, 20 g Vinyltriethoxysilan, 12 g Tetraethoxysilan, 4,4 g einer Mischung aus 1 Gew.-
- 10 Teil Methyltrimethoxysilan-Hydrolysat-Oligomeren mit durchschnittlich 10 Si-Atomen pro Molekül und 1 Gew.-Teil 3-Aminopropyltriethoxysilan wurden in einem Planetendissolver innig miteinander für 15 Minuten gemischt. Danach wurden 45 g hydrophile pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 150
- 15 m²/g zugegeben (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung HDK® V15 bei der Wacker Chemie AG, D-München) und weitere 15 Minuten gemischt. Anschließend wurde die Mischung durch Zugabe von 6 g Zink-2-ethylhexoat (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Katalysator A42 bei der Wacker Chemie AG, D-München). Zum Ent-
- 20 gasen der Mischung wurde ein Unterdruck von ca. 200 hPa angelegt und nochmals 5 Minuten gemischt. Danach wurde die fertige Mischung in handelsübliche Polyethylenkartuschen abgefüllt. Es wurde eine standfeste Masse erhalten.
- 25 Die Kennwerte dieser Mischung wurden analog Beispiel 1 ermittelt und sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 4

- 30 350 g eines α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 80 000 mPas, 150 g eines α,ω -Trimethylsiloxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 1 000 mPas, 13,6 g 4-(Triethoxysilylmethyl)tetrahydro-1,4-oxazin, 20 g Vinyltriethoxysilan, 12 g Tetraethoxysilan, 8,6 g einer Mischung aus 1

- Gew.-Teil Methyltrimethoxysilan-Hydrolysat-Oligomeren mit durchschnittlich 10 Si-Atomen pro Molekül und 1 Gew.-Teil 3-Aminopropyltriethoxysilan wurden in einem Planetendissolver in-
nig miteinander für 15 Minuten gemischt. Danach wurden 45 g
5 hydrophile pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 150 m²/g zugegeben (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung HDK® V15 bei der Wacker Chemie AG, D-München), 112 g gefälltes CaCO₃ mit einem mittleren Teilchendurchmesser (D50%) von ca. 2,0 µm (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung „Precarb 200“
10 bei der Firma Schäfer Kalk KG, D-Diez), 448 g Marmormehl mit einem mittleren Teilchendurchmesser (D50%) von ca. 5,0 µm (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung „OMYA 5GU“ bei der Firma OMYA, D-Köln) zugegeben und weitere 20 Minuten gemischt. Anschließend wurde die Mischung durch Zugabe von 0,37g eines
15 Umsetzungsproduktes von Dibutylzinndiacetat mit Tetraethoxysilan im Molverhältnis 1:2, wobei der entstandene Essigsäure-ethylester abdestilliert wurde, und 0,4 g einer 50 Gew.-%igen Lösung von Octylphosphonsäure in Methyltrimethoxysilan vervollständigt und weitere 5 Minuten gemischt. Zum Entgasen der Mi-
20 schung wurde ein Unterdruck von ca. 200 hPa angelegt und nochmals 5 Minuten gemischt. Danach wurde die fertige Mischung in handelsübliche Polyethylenkartuschen abgefüllt. Es wurde eine standfeste Masse erhalten.
- 25 Die Kennwerte dieser Mischung wurden analog Beispiel 1 ermittelt und sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 5

- 350 g eines α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosi-
30 tät von 80 000 mPas, 150 g eines α,ω -Trimethylsiloxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 1 000 mPas, 13,6 g 4-(Triethoxysilylmethyl)tetrahydro-1,4-oxazin, 20 g Vinyltriethoxysilan, 12 g Tetraethoxysilan, 8,6 g einer Mischung aus 1

Gew.-Teil Methyltrimethoxysilan-Hydrolysat-Oligomeren mit durchschnittlich 10 Si-Atomen pro Molekül und 1 Gew.-Teil 3-Aminopropyltriethoxysilan wurden in einem Planetendissolver innig miteinander für 15 Minuten gemischt. Danach wurden 45 g hydrophile pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 150 m²/g zugegeben (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung HDK® V15 bei der Wacker Chemie AG, D-München), 560 g Marmormehl mit einem mittleren Teilchendurchmesser (D50%) von ca. 5,0 µm (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung „OMYA 5GU“ bei der Firma OMYA, D-Köln) zugegeben und weitere 20 Minuten gemischt. Anschließend wurde die Mischung durch Zugabe von 0,37g eines Umsetzungsproduktes von Dibutylzinndiacetat mit Tetraethoxysilan im Molverhältnis 1:2, wobei der entstandene Essigsäureethylester abdestilliert wurde, und 0,4 g einer 50 Ma%igen Lösung von Octylphosphonsäure in Methyltrimethoxysilan vervollständigt und weitere 5 Minuten gemischt. Zum Entgasen der Mischung wurde ein Unterdruck von ca. 200hPa angelegt und nochmals 5 Minuten gemischt. Danach wurde die fertige Mischung in handelsübliche Polyethylenkartuschen abgefüllt. Es wurde eine standfeste Masse erhalten.

Die Kennwerte dieser Mischung wurden analog Beispiel 1 ermittelt und sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

25 **Beispiel 6**

350 g eines α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 80 000 mPas, 150 g eines α,ω -Trimethylsiloxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 1 000 mPas, 13,6 g 4-(Triethoxysilylmethyl)tetrahydro-1,4-oxazin, 20 g Vinyltriethoxysilan, 12 g Tetraethoxysilan, 8,6 g einer Mischung aus 1 Gew.-Teil Methyltrimethoxysilan-Hydrolysat-Oligomeren mit durchschnittlich 10 Si-Atomen pro Molekül und 1 Gew.-Teil 3-Aminopropyltriethoxysilan wurden in einem Planetendissolver in-

nig miteinander für 15 Minuten gemischt. Danach wurden 45 g hydrophile pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 150 m²/g zugegeben (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung HDK® V15 bei der Wacker Chemie AG, D-München), 560 g Marmormehl
5 mit einem mittleren Teilchendurchmesser (D50%) von ca. 5,0 µm (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung „OMYA 5GU“ bei der Firma OMYA, D-Köln) zugegeben und weitere 20 Minuten gemischt. Anschließend wurde die Mischung durch Zugabe von 11,6 g Zink-2-ethylhexoat (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung „Katalysator A42“ bei der Wacker Chemie AG, D-München) vervollständigt
10 und weitere 5 Minuten gemischt. Zum Entgasen der Mischung wurde ein Unterdruck von ca. 200 hPa angelegt und nochmals 5 Minuten gemischt. Danach wurde die fertige Mischung in handelsübliche Polyethylenkartuschen abgefüllt. Es wurde eine standfeste Masse
15 erhalten.

Die Kennwerte dieser Mischung wurden analog Beispiel 1 ermittelt und sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

20 Beispiel 7

450 g eines α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 80 000 mPas, 50 g eines α,ω -Trimethylsiloxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 1 000 mPas, 12,4 g 4-(Triethoxysilylmethyl)tetrahydro-1,4-oxazin, 16,9 g Vinyltrimethoxysilan und 10,5 g Tetraethoxysilan wurden in einem Planetendissolver innig miteinander für 5 Minuten gemischt. Danach wurden 50
25 g hydrophile pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 150 m²/g zugegeben (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung HDK® V15 bei der Wacker Chemie AG, D-München) und weitere 15
30 Minuten gemischt. Zum Entgasen der Mischung wurde eine Vakuum von ca. 200 hPa angelegt und nochmals 5 Minuten gemischt. Danach wurde die fertige Mischung in handelsübliche Polyethylenkartuschen abgefüllt. Es wurde eine leicht selbstnivellierende

und daher nicht standfeste Masse erhalten.

Die Kennwerte dieser Mischung wurden analog Beispiel 1 ermittelt und sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

5

Beispiel 8

700 kg/h eines α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 80 000 mPas, 300 kg/h eines α,ω -Trimethylsiloxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 1 000 mPas und 27
10 kg/h 4-(Triethoxysilylmethyl)tetrahydro-1,4-oxazin wurden kontinuierlich mit Hilfe eines dynamischen Mixers vermischt. Die Mischung wurde in einer Rohrleitung zu einem statischen Mischer gefördert, wobei die durchschnittliche Verweilzeit des Mischgutes ca. 20 Minuten betrug.

- 15 In die erhaltene Mischung wurden durch den statischen Mischer 40 kg/h Vinyltriethoxysilan, 24 kg/h Tetraethoxysilan und 9 kg/h einer Mischung aus 1 Gew.-Teil Methyltrimethoxysilan-Hydrolysat-Oligomeren mit durchschnittlich 10 Si-Atomen pro Molekül und 1 Gew.-Teil 3-Aminopropyltriethoxysilan eingemischt.
- 20 Unmittelbar danach wurden 90 kg/h hydrophile pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 150 m²/g (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung HDK® V15 bei der Wacker Chemie AG, D-München) eingemischt. Verwendet wurde ein Mischer mit Rotor/Stator-Mischsystem, wie er in EP-B-101 46 395 beschrieben
25 ist, die zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung zu zählen ist.

Anschließend wurde die Mischung mit Hilfe eines Zweischnellenextruders entgast und in handelsübliche feuchtigkeitsdichte Fässer mit Inliner abgefüllt. Es wurde eine standfeste Masse
30 erhalten.

Die Kennwerte dieser Mischung wurden analog Beispiel 1 ermittelt und sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Beispiel	Hautbildungszeit [min]	Klebfreiheit [h]	Härte [ShA]	Zugfestigkeit [MPa]	Modul [MPa]	Reißdehnung [%]
1	120	8	14	1,38	0,26	690
2	45	3,5	18	1,64	0,32	600
3	55	8	17	1,34	0,26	660
4	30	2	44	1,82	0,96	490
5	30	2	40	1,63	0,87	520
6	40	2,5	31	1,57	0,58	850
7	3	4	19	2,43	0,40	600
8	110	8	13	1,44	0,25	680

Patentansprüche

1. Durch Kondensationsreaktion vernetzbare Massen herstellbar unter Verwendung von

5 (B) heterocyclischen Verbindungen der Formel



wobei

10 A einen auf einem Heterocyclus AH_x basierenden Rest darstellt enthaltend mindestens ein ringbildendes Element der 3. und/oder 5. Hauptgruppe, bei dem x Wasserstoffatome durch chemische Bindungen zum CR^1_2 -Rest ersetzt sind, wobei sich mindestens eine dieser Bindungen an einem ringbildenden Element der 3. oder 5.

15 Hauptgruppe befindet,

R gleiche oder verschiedene, einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet,

R^1 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste

20 bedeutet,

R^2 gleich oder verschieden sein kann und einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet,

a gleich 0 oder 1 ist und

x gleich 1, 2 oder 3 ist,

25 und/oder deren Teilhydrolysate.

2. Vernetzbare Massen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Rest A um cyclische Verbindungen mit ringbildenden Atomen aus mindestens zwei verschiedenen Elementen han-

30 delt, mit der Maßgabe, dass mindestens ein ringbildendes Atom ein Element der 3. und/oder 5. Hauptgruppe darstellt, welches eine Bindungsstelle zum Kohlenstoffatom des Rests $-CR^1_2-$ in Formel (I) aufweist.

3. Vernetzbare Massen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Rest A um 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrige Heterocyclen handelt, die als ringbildende Atome neben Kohlenstoff Stickstoff und/oder Phosphor und/oder Sauerstoff und/oder Schwefel als Heteroatom aufweisen, mit der Maßgabe, dass mindestens ein ringbildendes Atom ein Element der 3. und/oder 5. Hauptgruppe darstellt, wobei auch weitere Ringe anelliert sein können.

10

4. Vernetzbare Massen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass x gleich 1 ist.

15

5. Vernetzbare Massen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um solche handelt herstellbar unter Verwendung

(A) Organosiliciumverbindung mit mindestens zwei OH-Gruppen,

(B) heterocyclische Verbindungen der Formel (I),

gegebenenfalls

20

(C) weitere Vernetzer,

gegebenenfalls

(D) Katalysator,

gegebenenfalls

(E) basischen Stickstoff aufweisende Verbindung,

25

gegebenenfalls

(F) Füllstoffe,

gegebenenfalls

(G) Haftvermittler,

gegebenenfalls

30

(H) Weichmacher und

gegebenenfalls

(I) Additive.

6. Vernetzbare Massen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Organosiliciumverbindungen (A) um solche enthaltend Einheiten der Formel

5



handelt, wobei

10 R^3 gleich oder verschieden sein kann und gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die durch Sauerstoffatome unterbrochen sein können, bedeutet,

b 0, 1, 2 oder 3 und

c 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe aus $b+c \leq 3$ ist und pro Molekül

15 mindestens zwei kondensationsfähige Reste OH anwesend sind.

7. Vernetzbare Massen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um solche handelt, herstellbar unter Verwendung von

20 (A) Organosiliciumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel (II),

(B) Verbindungen der Formel (I),

gegebenenfalls

(C) Vernetzer,

25 gegebenenfalls

(D) Katalysator,

(E) basischen Stickstoff aufweisende Verbindung,

(F) hydrophile pyrogene Kieselsäure,

gegebenenfalls

30 (G) Haftvermittler,

(H) Weichmacher und

gegebenenfalls

(I) Additiven.

8. Verfahren zur Herstellung der vernetzbaren Massen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass alle Bestandteile in beliebiger Reihenfolge miteinander vermischt werden.
- 5
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei kontinuierlicher Verfahrensweise zunächst Organosiliciumverbindung (A) mit Verbindung (B) sowie gegebenenfalls Weichmacher
- 10 (H) kontinuierlich vermischt wird, wobei die Reaktionszeit von Organosiliciumverbindung (A) mit Verbindungen (B) 1 bis 60 Minuten beträgt, bevor gegebenenfalls weitere Mischungsbestandteile eingemischt werden.
- 15 10. Formkörper, hergestellt durch Vernetzung der Massen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/059928

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08L83/08 C08L83/04

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)
 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)

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	EP 0 885 931 A (HUELS SILICONE GMBH [DE] WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 23 December 1998 (1998-12-23) page 3, line 1 - page 5, line 39 -----	1-10
X	WO 2005/108495 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]; BRIEHN CHRISTOPH [DE]; STANJEK VOLKER) 17 November 2005 (2005-11-17) claims 1-9; example 1 -----	1-10

☐ 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 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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 Oktober 2008

Date of mailing of the international search report

05/11/2008

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

Buestrich, Ralf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/059928

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0885931	A	23-12-1998	CA	2240309 A1		17-12-1998
			CN	1202506 A		23-12-1998
			DE	19725501 C1		10-12-1998
			JP	11012469 A		19-01-1999
			TW	526240 B		01-04-2003
			US	6001948 A		14-12-1999
WO 2005108495	A	17-11-2005	CN	1950458 A		18-04-2007
			DE	102004022400 A1		15-12-2005
			EP	1745107 A2		24-01-2007
			JP	2007536418 T		13-12-2007
			KR	20070007363 A		15-01-2007
			US	2007232729 A1		04-10-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/059928

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08L83/08 C08L83/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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)

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	EP 0 885 931 A (HUELS SILICONE GMBH [DE] WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 23. Dezember 1998 (1998-12-23) Seite 3, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 39 -----	1-10
X	WO 2005/108495 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]; BRIEHN CHRISTOPH [DE]; STANJEK VOLKER) 17. November 2005 (2005-11-17) Ansprüche 1-9; Beispiel 1 -----	1-10

☐

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Oktober 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/2008

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

Buestrich, Ralf

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/059928

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0885931 A	23-12-1998	CA 2240309 A1	17-12-1998
		CN 1202506 A	23-12-1998
		DE 19725501 C1	10-12-1998
		JP 11012469 A	19-01-1999
		TW 526240 B	01-04-2003
		US 6001948 A	14-12-1999
WO 2005108495 A	17-11-2005	CN 1950458 A	18-04-2007
		DE 102004022400 A1	15-12-2005
		EP 1745107 A2	24-01-2007
		JP 2007536418 T	13-12-2007
		KR 20070007363 A	15-01-2007
		US 2007232729 A1	04-10-2007