



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **201 803**

Int.Cl.³ 3(51) C 08 K 5/54
C 08 L 83/04

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 08 K/ 2321 485
(31) 172874

(22) 28.07.81
(32) 28.07.80

(44) 10.08.83
(33) US

(71) siehe (73)
(72) SKOSTINS, OLGERTS; US;
(73) DOW CORNING CORP, MIDLAND, US
(74) PAB (PATENTANWALTSBUERO BERLIN) 1463655 1130 BERLIN FRANKFURTER ALLEE 286

(54) **HAFTVERBESSERUNGSMITTEL UND DESSEN VERWENDUNG ZUM BINDEN VON SILICONKAUTSCHUK AUF EINEN TRAEGER**

(57) Beschrieben wird eine Mischung aus einem hochviskosen Polydiorganosiloxan, einem Füllstoff, einem Ethylpolysilicat und einem Acryloxyalkylsilan, die sich als Haftverbesserungsmittel für hitzeaktivierte und durch ein Organoperoxid vulkanisierbare Siliconkautschukmassen eignet. Siliconkautschukmassen, die ein solches Haftverbesserungsmittel enthalten, ergeben eine Bindung auf Trägersoberflächen, wenn sie in Kontakt mit entsprechenden Trägern vulkanisiert werden. Diese Siliconkautschukmassen haften auf den verschiedensten Trägern mit so hoher Festigkeit, daß es beim Abtrennen vom jeweiligen Träger zu einem cohäsiven Bruch kommt.

232 148 5

Titel der Erfindung:

Haftverbesserungsmittel und dessen Verwendung
zum Binden von Siliconkautschuk auf einen Träger

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung bezieht sich auf eine Masse, die sich als Zusatz für einen hitzeaktivierten und durch Organoperoxid vulkanisierbaren Siliconkautschuk eignet und diesem Kautschuk dann ein Bindevormögen verleiht, so daß dieser fest auf den verschiedensten Trägern haftet. Zur Erfindung gehören ferner auch Siliconkautschukmassen, die einen solchen Zusatz enthalten, und Verfahren zu ihrer Anwendung.

28.JUL.1981*950005

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Siliconkautschuk hat sich zu einem der sehr brauchbaren Spezialelastomeren entwickelt, welches der Industrie zur Verfügung steht. Bei einer Reihe von Anwendungsgebieten besteht der Wunsch, Siliconkautschuk auf verschiedene Träger zu binden. Siliconkautschuk haftet normalerweise jedoch nicht so stark auf festen Oberflächen, wie man dies haben möchte. Im Laufe der Jahre wurden verschiedene Methoden entwickelt, um die Bindung von Siliconkautschuk auf den verschiedensten Trägern zu verbessern. Hierzu gehört der Auftrag eines Grundiermittels auf die Oberfläche des jeweiligen Trägers oder die Zugabe von Zusätzen zum unvulkanisierten Siliconkautschuk.

In US-PS 2 751 314 wird die Feststellung getroffen, daß es zwar Methoden zum Binden einiger weniger Siliconkautschuke auf einige wenige feste Materialien gibt, jedoch kein einzelnes Mittel bekannt ist, durch das sich manche Kombinationen miteinander verbinden lassen.

Aus obiger US-PS geht ein Verfahren zum Binden von Siliconkautschuk auf die Oberfläche eines Festkörpers hervor, das darin besteht, daß man auf eine solche Oberfläche zuerst einen Überzug aus einer Titanverbindung aufbringt und diesen Überzug aus der Titanverbindung dann mit einer Beschichtung versieht, die im wesentlichen aus einem Gemisch aus einem teilhydrolysierten Alkylpolysilicat und toluollöslichen Organopolysiloxanen besteht. Gewünschtenfalls können auch weitere Schichten aus Siliconkautschuk aufgezogen werden. Dieses Verfahren soll für eine Haftung auf manchen Arten an Oberflächen sorgen. In Beispiel 4 dieser US-PS wird gezeigt, daß ein aus Dimethylsiloxanpolymer, Diatomeenerde, Ethylpolysilicat und Bleioctanoat hergestellter und bei Raumtemperatur vulkanisierbarer Kautschuk ohne Verwendung des darin vorgeschriebenen Grundier-

mittelsystems nicht auf einer Aluminiumplatte haftet. In Beispiel 5 wird festgestellt, daß sich vergleichbare Ergebnisse einstellen auf Stahl, Cadmiumstahl, Nickel, Zinn, Kupfer, Porzellan, Harzlaminate und Glasfasergewebe.

In US-PS 3 261 739 wird eine Windschutzscheibe aus Verbundglas beschrieben, die eine Zwischenschicht aus einem transparenten Organosiliciumelastomer enthält. Diese Zwischenschicht besteht in der bevorzugten Ausführungsform aus einem hochviskosen Organopolysiloxan, einem Füllstoff, einem Ethylpolysilicat und Dicumylperoxid als Katalysator. Das gehärtete Elastomer soll hervorragend haften auf Glas, auf glasabgeschiedenen elektrisch leitenden Filmüberzügen und auf Polyvinylbutyral, wobei jedoch keine Werte über die tatsächliche Bindefestigkeit angeführt sind.

Aus US-PS 3 325 440 ist der Zusatz von unhydrolysierten Organosilicaten zu härtbaren Organopolysiloxanen bekannt, um hierdurch die Reversionsfestigkeit bei Hochtemperaturen zu verbessern. Hierzu eignet sich beispielsweise Ethylorthosilicat. Es sollen sich nach diesem Verfahren entsprechende Massen gut auf eine Reihe von Trägern binden lassen, wobei jedoch wiederum keinerlei Angaben über das Ausmaß oder die Art der erreichten Haftung gemacht werden.

Aus US-PS 3 379 607 geht hervor, daß sich gehärtete Diorganosiloxane am besten auf feste Träger unter Verwendung eines Grundiermittelsystems binden lassen. Es wird darin ausgeführt, daß der Zusatz einer Verbindung, wie Methacryloxypropyltrimethoxysilan, zum ungehärteten Elastomer in der Regel den Nachteil hat, daß es hierdurch zu einer unerwünschten Veränderung der physikalischen Eigenschaften des Polysiloxans kommt. Zur Überwindung dieses Problems wird darin die Verwendung eines Grundiermittels vorgeschlagen, zu dem man durch Vermischen einer phosphorhaltigen Verbin-

dung mit einem Silan gelangt, das wenigstens eine Gruppe $\text{CH}_2=\text{C}-$ enthält. In wenigstens einigen Fällen ergibt sich hierdurch ein Versagen in der Bindung.

Aus US-PS 3 730 932 ist eine selbstbindende und hitzehärtbare Masse bekannt, die zur Haftverbesserung auf entsprechenden Trägern als Zusatz ein Maleat oder ein Silylmaleat enthält. Aus US-PS 3 813 364 geht hervor, daß sich zu diesem Zweck auch Cyanurate, Isocyanurate, Silylcyanurate oder Silylisocyanurate eignen.

In US-PS 3 794 612 wird eine Siliconkautschukmasse beschrieben, die über eine verbesserte Haftung auf ungründierten Trägern verfügt. Diese Masse besteht aus einer Siliconkautschukgrundmasse und 2 bis 10 Teilen Diallylphthalat. Es wird darin die Theorie vertreten, daß die diesbezügliche Wirksamkeit des Diallylphthalats darauf beruht, weil dieses mit dem unvulkanisierten Siliconkautschuk verhältnismäßig verträglich ist, sich infolge seiner lediglich teilweisen Verträglichkeit während der Vulkanisation jedoch abtrennt und hierdurch eine Oberflächenschicht mit Klebeeigenschaften ergibt. Der Zusatz eines Alkoxysilans mit Vinyl- oder Allylresten soll zu einer weiteren Verbesserung eines solchen Gemisches führen. Ein Gemisch, das Diallylo-phthalat und Vinyltrimethoxysilan enthält, haftet auf Glas und Aluminium, wobei es zu einem cohäsiven Versagen des Kautschuks kommt, wenn man das Ganze nach 4-stündigem Erhitzen in kochendem Wasser untersucht.

In der Diskussion des Standes der Technik wird in US-PS 4 033 924 ausgeführt, daß härtbare Siliconkautschuke und Siliconharze, deren Härtung durch Wärme und Peroxidkatalysatoren erfolgt, auf anderen Materialien nicht völlig zufriedenstellend haften. Gleichzeitig wird darin auch auf die Nachteile der Verwendung von Grundiermitteln hingewiesen. Zur Lösung dieses Problems wird darin eine Masse aus

einem Organopolysiloxan, einem Füllstoff, einem Organoperoxid als Katalysator und einer Organosiliciumverbindung vorgeschlagen, die wenigstens eine Epoxygruppe, wenigstens eine Alkylgruppe und zumindest eine niedermolekulare Alkenylgruppe oder ein Wasserstoffatom an Silicium gebunden enthält. Wird eine solche Masse im Kontakt mit einer Oberfläche gehärtet, dann haftet sie auf Metallen, Kunststoffen, keramischen Materialien, Fasern, Holz, Papier und anderen Materialien. Die darin enthaltenen Beispiele zeigen einen cohäsiven Bruch bei einer Bindung an keramische Oberflächen oder Kunststoffoberflächen, während sich für verschiedene Metalloberflächen eine verbesserte Abschälhaftung ergibt. Ohne den epoxyhaltigen Zusatz haften diese Massen nicht so stark, daß sich ein cohäsiver Bruch ergibt, wobei die Werte für den adhäsiven Bruch wesentlich niedriger sind.

In US-PS 4 177 301 wird ein Grundiermittelsystem beschrieben, durch das sich sowohl raumtemperaturvulkanisierbare Siliconkautschuke als auch hitzevulkanisierbare Siliconkautschuke entsprechend binden lassen. Es wird darin gezeigt, daß selbstbindende und hitzevulkanisierbare Siliconkautschukmassen, die als selbstbindenden Zusatz ein Silylisocyanurat oder ein Silylmaleat enthalten, Schwierigkeiten ergeben. Massen dieser Art stellen demnach gewöhnlich ein sehr komplexes System dar und erfordern den Zusatz oder die Gegenwart chemisch sehr komplexer selbstbindender Zusätze, wodurch sich die Kosten solcher Massen ungebührlich erhöhen. Gleichzeitig wird darin festgestellt, daß solche Massen ohne Verwendung eines Grundiermittels auf dem jeweiligen Träger gelegentlich nicht im an sich erwünschten hohen Ausmaß haften, was insbesondere dann der Fall ist, wenn sich das gehärtete Siliconelastomer über eine wesentliche Zeitdauer in Wasser befindet. Zur Lösung dieser Probleme wird darin die Verwendung eines Grundiermittels vorgeschlagen, das gebildet wird, indem man zuerst

ein Alkylacrylat oder ein Alkylmethacrylat mit einem Acrylatsilan umgesetzt und dann weiteres Acrylatsilan zugibt.

Aufgabe der Erfindung:

Trotz des umfangreichen Standes der Technik, in welchem zudem zum großen Teil auch sich widersprechende Ausführungen gemacht werden, besteht immer noch Bedarf nach einer Verbesserung des Bindevermögens von hitzevulkanisierbaren Siliconkautschukmassen auf entsprechenden Trägern. Systeme, bei denen man hierzu ein Grundiermittel braucht, erfordern eine getrennte Stufe beim Verbinden solcher Materialien, wodurch sich eine Kostenerhöhung ergibt. In einer Reihe von Fällen muß man das jeweilige Grundiermittel sorgfältig auftragen und härten, damit es überhaupt sauber wirkt. Die grundierte Oberfläche muß zudem innerhalb einer kurzen Zeitspanne verklebt werden, wenn man optimale Ergebnisse haben möchte. Viele Systeme, bei welchen Zusätze verwendet werden, haben den Nachteil, daß sie mit einer Reihe von Trägern keine entsprechende Bindung eingehen und daß sie ihre Bindefestigkeit während ihres Einsatzes unter Bedingungen, wie einer Einwirkung erhöhter Temperatur oder einem Eintauchen in Wasser, nicht zufriedenstellend beibehalten.

Eine zufriedenstellende Bindung eines hitzehärtbaren Siliconkautschuks auf die verschiedensten Träger ist sehr komplex, und dies gilt insbesondere bei Verwendung eines entsprechenden Zusatzes. Ein solcher Zusatz muß nämlich alle Vorteile einer verbesserten Bindung ergeben, ohne daß es hierdurch zu einer Reaktion mit dem Siliconkautschuk kommt, welche die Eigenschaften des Kautschuks beeinträchtigt und verschlechtert.

Ein völlig zufriedenstellendes Binde-System soll daher eine Bindung zwischen dem Kautschuk und dem Träger ergeben, die

wenigstens genauso stark ist wie die Bindung im Kautschuk selbst. Wird der Kautschuk daher unter Kraftanwendung vom Träger abgezogen, dann soll es hierdurch zu einem cohäsiven Bruch des Kautschuks kommen. Bei einem entsprechend gebundenen Kautschuk soll ein solcher cohäsiver Bruch bei einer möglichst breiten Vielfalt an Trägern auftreten.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Lösung des oben dargelegten Problems einer ungenügend festen Bindung zwischen Siliconkautschuken und entsprechenden Trägern.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

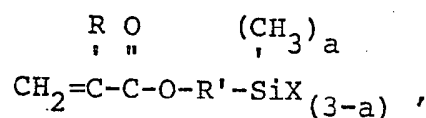
Die obige Aufgabe wird nun erfindungsgemäß gelöst durch eine verbesserte Methode zur Erzielung einer Bindung zwischen einem hitzeaktivierten und organoperoxidvulkanisierten Siliconkautschuk und einer breiten Vielfalt an Trägern. Vermischt man einen Zusatz, der ein hochviskoses Polydiorganosiloxan, ein Ethylpolysilicat, ein Acryloxyalkylsilan und einen Füllstoff enthält, mit einem hitzeaktivierten und organoperoxidvulkanisierbaren Siliconkautschuk, dann wird der Kautschuk auf die entsprechenden Träger gebunden, wenn man diesen Kautschuk in Kontakt mit dem jeweiligen Träger vulkanisiert. Zur Erzielung einer verbesserten Bindefestigkeit ist es hierbei nicht notwendig, daß man die Oberfläche des Trägers zuerst grundiert.

Der unter Anwendung der vorliegenden Methode gebundene Siliconkautschuk haftet auf einer breiteren Anzahl an Trägern als bei den bekannten Methoden, wobei diese Haftung so stark ist, daß sich ein cohäsiver Bruch ergibt, wenn man die Bindung einer Beanspruchung aussetzt, die zu einem Bruch führt.

Im einzelnen wird die obige Aufgabe erfindungsgemäß gelöst durch ein Haftverbesserungsmittel zur Verbesserung der

Bindung eines hitzevulkanisierbaren Siliconkautschuks auf entsprechenden Trägern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es im wesentlichen besteht aus

- (a) 100 Gewichtsteilen eines hochviskosen Polydiorganosiloxans, dessen organische Reste Methyl, Vinyl, Phenyl und/oder 3,3,3-Trifluorpropyl sind,
- (b) 70 bis 220 Gewichtsteilen eines Ethylpolysilicats,
- (c) 10 bis 40 Gewichtsteilen eines Acryloxyalkylsilans der allgemeinen Formel



worin R Wasserstoff und/oder Methyl bedeutet, R' für Alkylen mit 1 bis einschließlich 4 Kohlenstoffatomen steht, X Niederalkoxy mit 1 bis einschließlich 3 Kohlenstoffatomen und/oder Acetoxy darstellt und der Index a für 0 bis einschließlich 2 steht, und

- (d) einer zur Bildung einer Paste ausreichenden Menge eines Füllstoffs,

wobei man diese Paste in einem die Paste vor Feuchtigkeit Zutritt schützenden Behältnis aufbewahrt.

Zur Erfindung gehört ferner auch eine hitzevulkanisierbare Siliconkautschukmasse aus 100 Gewichtsteilen einer Siliconkautschukgrundmischung aus im wesentlichen einem Polydiorganosiloxan, das als organische Reste Methylreste, Vinylreste, Phenylreste und/oder 3,3,3-Trifluorpropylreste enthält, einem verstärkenden Siliciumdioxidfüllstoff

und einem Mittel gegen Verstrammung, aus 0 bis 150 Gewichtsteilen eines siliciumhaltigen streckenden Füllstoffes mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 25 Mikrometer und einer Oberfläche von weniger als 50 m²/g, sowie aus 0,1 bis 5 Gewichtsteilen eines zur Vulkanisierung der Siliconkautschukgrundmischung geeigneten Organoperoxids, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie ferner 1 bis 5 Gewichtsteile eines Ethylpolysilicats sowie 0,1 bis 1 Gewichtsteil des oben angegebenen Acryloxyalkylsilans enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Binden eines Siliconkautschuks auf einen Träger wird durchgeführt, indem man eine Siliconkautschukgrundmasse aus einem Siliconkautschuk, gegebenenfalls einem Füllstoff, und einem Organoperoxid mit einer solchen Menge eines Haftverbesserungsmittels auf 100 Gewichtsteile Siliconkautschuk vermischt, daß sich 1 bis 5 Gewichtsteile Ethylpolysilicat und 0,1 bis 1 Gewichtsteil Acryloxyalkylsilan ergeben. Nach Vermischen der einzelnen Bestandteile bringt man das erhaltene Gemisch mit einem Träger zusammen, auf welchen man es binden möchte, und erhitzt diese Kombination dann auf Vulkanisationstemperatur, wodurch ein auf einen Träger gebundener Siliconkautschuk erzeugt wird.

Unter Siliconkautschukgrundmasse oder Siliconkautschukgrundmischung wird vorliegend ein Gemisch aus Polydiorganosiloxan, verstärkendem Siliciumdioxidfüllstoff, Verstrammungsverhütungsmittel und gegebenenfalls anderen Zusätzen in untergeordneter Menge verstanden. Vermischt man eine solche Grundmischung mit einem Organoperoxid, einem weiteren verstärkenden und/oder streckenden Füllstoff und anderen untergeordneten Bestandteilen, dann bezeichnet man das hierdurch erhaltene Gemisch als Vorratsmischung oder Vorratsmasse.

Erfindungsgemäß wurde demnach nun eine einzigartige Kombination von Bestandteilen oder Zusätzen gefunden, die eine hervorragende Bindung zwischen hitzevulkanisierbaren Siliconkautschukmassen und einer Reihe von Trägern ergibt. Unmodifizierter Siliconkautschuk geht gewöhnlich keine Verbindung mit Trägeroberflächen ein. Vulkanisiert man einen solchen unmodifizierten Siliconkautschuk in Kontakt mit einer Oberfläche, dann läßt sich der hierdurch erhaltene Kautschuk gewöhnlich von der Oberfläche abziehen, so daß es zu einem Versagen oder einem Bruch zwischen der Oberfläche und dem Siliconkautschuk kommt.

Wie bereits eingangs erwähnt, gibt es bereits die verschiedensten Methoden zur Verbesserung der Bindung zwischen einem Träger und einem Siliconkautschuk, wobei hierzu unter anderem auch schon die verschiedensten Grundiermittel eingesetzt oder entsprechende Zusätze zu der jeweiligen Siliconkautschukmasse gegeben werden. Ein Arbeiten mit Grundiermitteln erfordert eine zusätzliche Stufe bei der Verbindung der jeweiligen Materialien, was infolge der damit verbundenen zusätzlichen Zeit und Kosten unerwünscht ist. Die Verwendung von Zusätzen zur Siliconkautschukmasse ist ebenfalls unerwünscht, weil sich ein solcher Zusatz nachteilig auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des gehärteten Kautschuks auswirken kann.

Demgegenüber ergibt eine Siliconkautschukmasse, die hergestellt wird aus 1 bis 5 Gewichtsteilen eines Ethylpolysilicats und aus 0,1 bis 1 Gewichtsteil eines Acryloxyalkylsilans auf 100 Gewichtsteile einer Siliconkautschukgrundmischung, eine Masse, die mit den verschiedensten Trägern eine gute Bindung eingeht, wenn man sie in Kontakt mit solchen Trägern vulkanisiert. Innerhalb des angegebenen Bereichs schwankt die optimale Menge an Ethylpolysilicat und Acryloxyalkylsilan in Abhängigkeit von sowohl der Art der Siliconkautschukmasse als auch der Art der Trä-

geroherfläche, auf welche sie gebunden werden soll. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt der Siliconkautschukmasse erhöht sich auch der Bedarf an Ethylpolysilicat und Acryloxyalkylsilan. Die bevorzugte Menge an Ethylpolysilicat beträgt 1,5 bis 3,5 Gewichtsteile zusammen mit 0,2 bis 0,5 Gewichtsteilen Acryloxyalkylsilan. Die am meisten bevorzugte Menge an Ethylpolysilicat beträgt 2,4 Gewichtsteile zusammen mit 0,45 Gewichtsteilen gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan als Acryloxyalkylsilan, und zwar immer jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Siliconkautschukgrundmischung.

Durch Einsatz der Kombination aus Ethylpolysilicat und Acryloxyalkylsilan in Siliconkautschukmassen läßt sich eine Bindung auf einer breiten Vielfalt von Trägern erreichen, ohne daß hierdurch die physikalischen Eigenschaften des gehärteten Siliconkautschuks merklich beeinträchtigt werden. Ein Vermischen von Ethylpolysilicat mit einer Siliconkautschukgrundmischung kann zu einer Verbesserung der Haftung führen, wobei jedoch große Mengen erforderlich sind und die physikalischen Eigenschaften nachteilig beeinflusst werden. Unter Verwendung von Ethylpolysilicat läßt sich bei einigen Trägern eine Haftung erreichen, die einen cohäsiven Bruch ergibt, wenn die Menge an Ethylpolysilicat groß genug ist. Durch Vermischen eines Acryloxyalkylsilans und einer vinylhaltigen Silicongrundmischung kann man die Haftung auf den verschiedensten Trägern so verbessern, daß sich ein cohäsiver Bruch ergibt, wenn man als Peroxid zur Vulkanisation ein vinylspezifisches Organoperoxid verwendet. Die Anwendung einer Kombination aus Ethylpolysilicat und Acryloxyalkylsilan erlaubt den Einsatz von sowohl vinylspezifischem Organoperoxid als auch nichtvinylspezifischem Organoperoxid, ohne daß sich hierdurch die physikalischen Eigenschaften signifikant verändern, und sie ergibt eine Haftung, die auf einer Reihe von Trägern nur zu einem cohäsiven Bruch führt. Die Kombi-

nation aus Ethylpolysilicat und Acryloxysilan läßt sich ferner auch bei Siliconkautschukgrundmischungen mit und ohne Vinylgruppen verwenden.

Die Siliconkautschukmasse läßt sich herstellen, indem man Siliconkautschukgrundmischung, Füllstoff, Organoperoxid, Ethylpolysilicat und Acryloxyalkylsilan mittels herkömmlicher Mischeinrichtungen, wie Teigmischern oder Zweiwalzenkautschukmischern vermischt, wie sie normalerweise zur Compoundierung von Siliconkautschuk verwendet werden. Für das Vermischen gibt es keine kritische Reihenfolge. Normalerweise vermischt man jedoch den Füllstoff mit der Kautschukgrundmischung, wobei man das Ethylpolysilicat und das Acryloxyalkylsilan mit dem Füllstoff zusetzt und dann das Organoperoxid zugibt.

Man kann das Ethylpolysilicat und das Acryloxyalkylsilan ferner auch mit dem hochviskosen Polydiorganosiloxan und dem Füllstoff so vereinigen, daß sich ein Haftverbesserungsmittel in Form einer Paste ergibt. Das Haftverbesserungsmittel ist in dieser Pastenform lagerfähig, sofern man die Paste in einem Behältnis aufbewahrt, das die Paste vor Kontakt mit Feuchtigkeit schützt. Möchte man eine Kombination aus auf einen Träger gebundenem Siliconkautschuk haben, dann kann man die hierzu erforderliche Siliconkautschukmischung herstellen, indem man eine solche Paste mit einer Siliconkautschukgrundmischung, Füllstoff und Organoperoxid vermischt.

Brauchbare Haftverbesserungsmittel lassen sich herstellen aus 100 Gewichtsteilen eines hochviskosen Polydiorganosiloxans, 70 bis 220 Gewichtsteilen Ethylpolysilicat und 10 bis 40 Gewichtsteilen Acryloxyalkylsilan, wobei man das erhaltene Gemisch mit soviel Füllstoff verdickt, daß sich eine Paste ergibt. Ein besonders geeigneter Füllstoff

ist ein verstärkendes Siliciumdioxid, da hierbei etwa 10 Gew.-% Füllstoff zur Bildung einer Paste ausreichen, wenn man 50 Gewichtsteile Ethylpolysilicat und 10 Gewichtsteile Acryloxyalkylsilan mit 30 % hochviskosem Polydiorganosiloxan vereinigt. Ein bevorzugtes Haftverbesserungsmittel läßt sich herstellen durch Verwendung von 110 bis 160 Gewichtsteilen Ethylpolysilicat und 20 bis 35 Gewichtsteilen Acryloxyalkylsilan.

Das Ethylpolysilicat und das Acryloxyalkylsilan können in Kontakt mit Feuchtigkeit hydrolysieren und kondensieren, so daß das Haftverbesserungsmittel in luftdichten Behältnissen aufbewahrt werden soll, damit es keinen übermäßigen Kontakt mit der in der Luft vorhandenen Feuchtigkeit hat.

Die erfindungsgemäß verwendete Siliconkautschukgrundmischung ist ein Gemisch aus Polydiorganosiloxan, verstärkendem Siliciumdioxidfüllstoff, Verstrammungsverhütungsmittel und geringen Mengen an Zusätzen. Grundmischungen dieser Art sind im Handel erhältlich. Das Polydiorganosiloxan enthält Methylreste, Vinylreste, Phenylreste und/oder 3,3,3-Trifluorpropylreste als organische Reste, wobei ein Polydiorganosiloxan bevorzugt ist, bei dem wenigstens 50 % der organischen Reste Methylreste und nicht mehr als 2 % Vinylreste sind. Das Polydiorganosiloxan ist mit Hydroxylgruppen oder den oben angegebenen organischen Resten endblockiert, und zwar vorzugsweise mit Methylresten oder Vinylresten. Die Polydiorganosiloxane haben gewöhnlich eine Viskosität von 1000 Pa·s bis hinauf zu hochviskosen nichtfließenden Produkten. Derartige Polydiorganosiloxane sind bekannt und im Handel erhältlich.

Die Siliconkautschukgrundmischung enthält einen verstärkenden Siliciumdioxidfüllstoff, der zu einer Verbesserung

der physikalischen Festigkeit des Siliconkautschuks führt. Die verstärkenden Siliciumdioxidfüllstoffe haben Oberflächen von 150 bis mehr als 400 m²/g. Diese verstärkenden Siliciumdioxidfüllstoffe sind ebenfalls wohl bekannt und im Handel erhältlich. Die verstärkenden Füllstoffe können unbehandelt, behandelt oder im Reaktionsgemisch während der Herstellung der Siliconkautschukgrundmischung behandelt sein. Bei den behandelten verstärkenden Siliciumdioxidfüllstoffen kann es sich um in herkömmlicher Weise behandelte Materialien handeln, die mit Organosilanen, Organosiloxanen und Silazanen behandelt worden sind. Die Menge an verstärkendem Füllstoff kann im allgemeinen 10 bis 100 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile des Polydiorganosiloxans ausmachen, und sie beträgt normalerweise 15 bis 75 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile Polydiorganosiloxan.

Eine Siliconkautschukgrundmischung kann ferner auch ein Verstrammungsverhütungsmittel enthalten. Derartige Verstrammungsverhütungsmittel werden zur Verminderung der Reaktion zwischen dem Polydiorganosiloxan und dem verstärkenden Siliciumdioxid verwendet, die dazu führt, daß die Grundmischung beim Lagern durch Alterung härter oder pseudovulkanisiert wird. Durch eine solche Reaktion kann die Grundmischung gewissermaßen so nervig werden, daß sie sich nicht mehr verarbeiten läßt.

Die für diesen Zweck geeigneten Verstrammungsverhütungsmittel sind ebenfalls bekannt. Es kann sich hierbei beispielsweise um Zusätze handeln, wie flüssige hydroxylendblockierte kurzkettige Polydimethylsiloxane. Wird ein behandelter verstärkender Füllstoff verwendet, dann braucht man in der Siliconkautschukgrundmischung gegebenenfalls kein weiteres Verstrammungsverhütungsmittel.

Die Siliconkautschukgrundmischung kann ferner auch geringe Mengen an Zusätzen enthalten, die unter anderem zu einer Verbesserung der Wärmestabilität, der Handhabbarkeit, der Zusammendrückbarkeit und der Ölbeständigkeit führen. Man kann entweder eine einzelne Siliconkautschukgrundmischung oder ein Gemisch aus Grundmischungen verwenden, um auf diese Weise für den gehärteten Siliconkautschuk den jeweils gewünschten Bereich an physikalischen Eigenschaften zu bekommen.

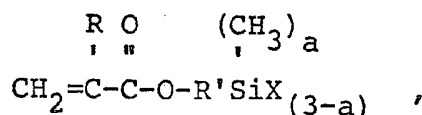
Eine entsprechende Siliconkautschukgrundmischung kann zum Gebrauch auch mit einem streckenden Füllstoff gestreckt werden, wodurch sich eine Erhöhung der Masse oder des Volumens der Mischung ergibt. Auf diese Weise lassen sich die Kosten des jeweiligen fertigen Teils erniedrigen, da streckende Füllstoffe wesentlich wohlfeiler sind als die Siliconkautschukgrundmischung.

Der Zusatz eines streckenden Füllstoffes kann ferner auch zu einer Herabsetzung der Bindefestigkeit einer Masse führen, die man auf eine Trägeroberfläche binden möchte. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht daher auch die erfolgreiche Bindung von Massen, die große Mengen siliciumhaltiger streckender Füllstoffe enthalten, auf entsprechende Trägeroberflächen. Mit zunehmender Menge an siliciumhaltigen streckenden Füllstoffen wird die Erzielung einer zufriedenstellenden Bindung auf eine Trägeroberfläche schwieriger. Die maximal verwendbare Menge an siliciumhaltigem streckendem Füllstoff, die noch eine zufriedenstellende Bindung auf eine Trägeroberfläche ergibt, ist abhängig von der Art der verwendeten Siliconkautschukgrundmischung und dem jeweiligen streckenden Füllstoff. Die Maximalmenge beträgt etwa 150 Gewichtsteile an streckendem Füllstoff auf 100 Gewichtsteile Siliconkautschukgrundmischung.

Die bekannten siliciumhaltigen und kieselsäureartigen streckenden Füllstoffe, die zusammen mit Siliconkautschukgrundmischungen verwendet werden, sind feingemahlene Teilchen aus hitzestabilen anorganischen Materialien mit einer mittleren Teilchengröße von unter 25 Mikrometer. Die feinsten streckenden Füllstoffe haben eine solche Teilchengröße und Konfiguration, daß sie über eine Oberfläche von bis zu 50 m²/g verfügen. Zu Beispielen für siliciumhaltige streckende Füllstoffe gehören Quarz, Diatomeenerde und Glas in gemahlener Form.

Die erfindungsgemäße Siliconkautschukmasse enthält ein Organoperoxid, das sich zur Vulkanisation des Polydiorganosiloxans in der Siliconkautschukgrundmischung eignet. Enthält das Polydiorganosiloxan keinerlei Vinylreste, dann muß es mit solchen Organoperoxiden vulkanisiert werden, die zu einer sauberen Vernetzung derartiger Polydiorganosiloxane befähigt sind. Solche Organoperoxide werden als nichtvinylspezifische Organoperoxide bezeichnet, und Beispiele für derartige Organoperoxide sind Benzoylperoxid, Dicumylperoxid oder 2,4-Dichlorbenzoylperoxid. Enthält das Polydiorganosiloxan Vinylreste, dann läßt es sich entweder mit nichtvinylspezifischen oder mit vinylspezifischen Organoperoxiden vulkanisieren. Beispiele für vinylspezifische Organoperoxide sind Di-t-butylperoxid und 2,5-Bis-(t-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan. Alle diese Organoperoxide und ihre Eigenschaften sind bekannt. Die Eigenschaften des vulkanisierten Siliconkautschuks lassen sich durch Art und Menge des zur Vulkanisierung der jeweiligen Masse verwendeten Organoperoxids verändern. Die durch eine solche Auswahl möglichen Veränderungen sind dem Fachmann bekannt. Das Organoperoxid ist im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 2,0 Gewichtsteilen, auf 100 Gewichtsteile Siliconkautschukgrundmischung vorhanden.

Eine erforderliche Komponente der erfindungsgemäßen Siliconkautschukmasse ist ein Acryloxyalkylsilan der allgemeinen Formel

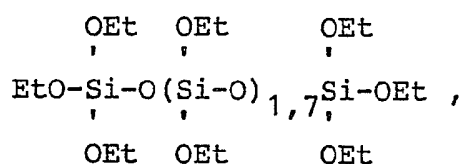


worin R für Wasserstoff und/oder Methyl steht, R' einen Alkylenrest mit 1 bis einschließlich 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, X einen Alkoxyrest mit 1 bis einschließlich 3 Kohlenstoffatomen und/oder einen Acetoxyrest bedeutet und der Index a für 0 bis einschließlich 2 steht. Bevorzugt wird hierbei ein Silan, bei welchem R Methyl bedeutet, a für 0 steht und X einen Methoxyrest darstellt. Das am meisten bevorzugte Silan ist gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, da sich mit diesem Silan der vulkanisierte Siliconkautschuk auf eine Trägeroberfläche binden läßt, gegen die der Siliconkautschuk vulkanisiert worden ist.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Acryloxyalkylsilane sind ebenfalls bekannt. Acryloxyalkylsilane, bei denen a für 0 steht, gehen aus US-PS 3 567 497 hervor, worin solche Silane und Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben werden. Das aus US-PS 3 567 497 bekannte Verfahren läßt sich auch zur Herstellung von Silanen verwenden, bei denen a für 1 oder 2 steht, indem man statt des dort verwendeten Silans der Formel HSiX_3 ein entsprechendes Silan der Formel $(\text{CH}_3)\text{HSiX}_2$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{HSiX}$ verwendet.

Das in obiger US-PS 3567 497 beschriebene dritte allgemeine Herstellungsverfahren läßt sich dort anwenden, wo R' einen Methylenrest bedeutet, worin das Chloralkylsilan die allgemeine Formel $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_a \text{SiX}_{3-a}$ hat. Solche Chloralkylsilane, bei denen a für 1 oder 2 steht, lassen sich nach den in US-PS 2 510 149 beschriebenen Verfahren herstellen. Das bevorzugte gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan ist im Handel erhältlich.

Eine weitere für die erfindungsgemäße Masse erforderliche Komponente ist Ethylpolysilicat. Ein hierfür geeignetes Handelsprodukt ist von der Stauffer Chemical Company, Specialty Chemical Division, Akron, Ohio, unter der Handelsbezeichnung "Ethylsilicate - 40" erhältlich. Dieses Produkt ist so polymerisiert, daß es einem Äquivalent von 40 Gew.-% SiO_2 entspricht. Es hat die mittlere Formel



worin Et für den Rest $-\text{C}_2\text{H}_5$ steht.

Die erfindungsgemäße Masse ergibt eine Verbindung mit der Trägeroberfläche, wenn man diese Masse in Kontakt mit der Trägeroberfläche während der Vulkanisation der Masse härtet. Die Masse kann in Kontakt mit dem jeweiligen Träger durch jede zur Formung elastomerer härthbarer Massen geeignete Methode geformt werden, wie durch Preßformung, Kalandrierung oder Extrudierung. Die Masse ergibt eine Bindung ohne Verwendung von Grundiermitteln, so daß während der Vulkanisierung spezielle Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden müssen, damit die vulkanisierte Masse nur auf solchen Oberflächen haftet, auf denen sie wirklich haften soll. So müssen beispielsweise die Oberflächen von Preßplatten oder Formen sauber mit einem geeigneten Trennmittel überzogen sein.

Zu diesem Zweck geeignete Trennmittel sind schwere Beschichtungen aus einer 2- bis 5-gewichtsprozentigen Lösung eines Detergens in Wasser oder vorzugsweise Beschichtungen aus einem Fluorkohlenstoffformtrennmittel. Für flache Oberflächen ist eine Folie aus Polytetrafluorethylen ausreichend.

Die erfindungsgemäße Siliconkautschukmasse ergibt eine Bindung auf verschiedenen Trägerarten. Es lassen sich hervorragende Bindungen auf siliciumhaltigen Trägeroberflächen, metallischen Trägeroberflächen oder Kunststoffoberflächen erreichen. Erfindungsgemäße Siliconkautschukmassen gehen beispielsweise mit Glasfasergewebe, Aluminium, kaltgewalztem Stahl, rostfreiem Stahl, Kupfer oder Messing Bindungen ein, die einen cohäsiven Bruch ergeben.

Die geformten erfindungsgemäßen Massen lassen sich in jeder Weise vulkanisieren, die zu einer Zersetzung des Organoperoxids führt. Eine Erhitzung wird hierfür bevorzugt. Zeit und Temperatur, die zu einer Vulkanisation der Masse erforderlich sind, sind abhängig vom jeweiligen Organoperoxid, der Methode des Erhitzens, der Methode, durch die die Masse in die jeweils gewünschte Form gebracht wird, und der Stärke des jeweiligen Formteils. Die für einen vorgegebenen Satz von Bedingungen ausreichende Temperatur ist dem mit der Siliconkautschuktechnik vertrauten Fachmann bekannt. Die Formtemperaturen liegen beispielsweise zwischen 110 und 175°C, und sie betragen beispielsweise etwa 200°C bis zu 300°C bei den Öfen, die bei kontinuierlichen Heißluftvulkanisationen verwendet werden.

Für Preßformverfahren oder Spritzgießformverfahren wird am besten ein vinylspezifisches Organoperoxid ausgewählt, und zwar vorzugsweise 2,5-Bis-(t-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan. Durch Verwendung eines vinylspezifischen Organoperoxids zusammen mit Ethylpolysilicat und Acryloxyalkylsilan läßt sich Siliconkautschuk auf Träger binden, ohne daß hierbei eine Nachhärtung erforderlich ist.

Für Kalandrierverfahren oder Extrudierverfahren, bei welchen die zur Vulkanisation erforderliche Erhitzung in heißen Gasen durchgeführt wird, wie einem Heißluftofen, verwendet man am besten ein nichtvinylspezifisches Organoperoxid, vor-

zugsweise 2,4-Dichlorbenzoylperoxid. Der Einsatz eines nichtvinylspezifischen Organoperoxids macht ein weiteres Erhitzen erforderlich, damit sich zwischen dem Siliconkautschuk und dem Träger eine Bindung ergibt, die einen cohäsiven Bruch ergibt. So führt beispielsweise ein Erhitzen einer Kombination aus vulkanisiertem Siliconkautschuk und Träger über eine Zeitdauer von 30 Minuten auf 170°C zu einer zufriedenstellenden Bindung im Falle von Trägern, wie Aluminium, kaltgewalztem Stahl oder rostfreiem Stahl.

Eine Bindung eines Siliconkautschuks auf einen Träger läßt sich durch verschiedene Verfahren erreichen. Bei diesen Verfahren kann die gleiche Siliconkautschukgrundmischung verwendet werden, wobei die einzig erforderliche Veränderung in der Auswahl eines solchen Organoperoxids besteht, das für das Vulkanisationsverfahren zur Herstellung eines Laminats aus Siliconkautschuk und Träger am besten geeignet ist. Bei Verwendung von nur Acryloxyalkylsilan und einem vinylspezifischen Organoperoxid braucht man eine Vinylreste enthaltende Siliconkautschukgrundmischung, so daß dem Vulkanisationsverfahren Grenzen gesetzt sind. Eine aus lediglich gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan als Haftverbesserungsmittel und 2,4-Dichlorbenzoylperoxid hergestellte Siliconkautschukmasse ergibt sogar dann keine cohäsive Bindung an Aluminium oder rostfreien Stahl, wenn man den vulkanisierten Verbundstoff 4 Stunden auf 200°C erhitzt. Die erfindungsgemäßen Siliconkautschukmassen führen dagegen mit Aluminium und rostfreiem Stahl unter geringerer Erhitzung und Verwendung eines nichtvinylspezifischen Peroxids zu einer cohäsiven Bindung.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung von Siliconkautschukgegenständen, die auf eine Trägeroberfläche gebunden sind. Zu Beispielen für solche Gegenstände gehören metallhaltige Wellendichtungen, stoßabsorbieren-

de Befestigungen, Walzen und verschiedene Arten an gewebverstärkten Gegenständen, wie Schläuche, Bänder oder Diaphragmen. Die erfindungsgemäße hitzevulkanisierbare Silikonkautschukmasse zeichnet sich vor allem dadurch aus, daß sie mit einer breiteren Vielfalt an Trägern eine Bindung eingeht und hierbei eine stärkere Bindung ergibt als die entsprechenden bekannten Massen.

Beim Binden auf einen Träger soll die Bindung wenigstens genauso fest wie der Kautschuk selbst sein. Kommt es zur Ausbildung einer solchen Bindung, dann bleibt auf der Trägeroberfläche anhaftender Kautschuk zurück, wenn man an das Ganze eine solche Kraft anlegt, daß es zu einer Entfernung des gehärteten Kautschuks vom Träger kommt. Eine solche Bruchart wird als cohäsiver Bruch oder cohäsives Versagen bezeichnet. Ist die Bindung schwächer als der Kautschuk, dann kommt es zwischen der Trägeroberfläche und dem Kautschuk zum Bruch oder Versagen. Diese Art an Bruch oder Versagen wird als cohäsiver Bruch oder cohäsives Versagen bezeichnet.

Wie aus den später folgenden Beispielen hervorgeht, ergibt die erfindungsgemäße Masse Bindungen mit einer Festigkeit, die nur ein cohäsives Versagen oder einen cohäsiven Bruch ergeben.

Ausführungsbeispiele:

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen weiter erläutert. Alle darin enthaltenen Teilangaben sind als Gewichtsteile zu verstehen.

B e i s p i e l 1

A. Es wird eine Reihe von Haftungstests durchgeführt, um die Vorteile zu zeigen, die die Verwendung eines Haftverbesserungsmittels in einer Siliconkautschukmasse bei der Bindung auf die verschiedensten Träger ohne Einsatz eines Grundiermittels ergibt.

Es werden Mischungen compoundiert, die aus folgenden Bestandteilen bestehen:

- a) 100 Gewichtsteilen einer handelsüblichen Siliconkautschukgrundmischung auf Basis eines vinylhaltigen Siliconkautschuks, die zur Compoundierung allgemein verwendbarer Massen ausgelegt ist. Die Grundmischung ist translucent und hat nach Härtung ein spezifisches Gewicht von 1,12. Sie besteht aus einem vinylhaltigen Polydimethylsiloxan, einem pyrogen erzeugten verstärkenden Siliciumdioxid und einem flüssigen hydroxylendblockierten Polydimethylsiloxan als Verstrammungsverhinderungsmittel,
- b) 2 Gewichtsteilen Eisenoxidpaste, falls in der Tabelle I angegeben,
- c) 1 Gewichtsteil Organoperoxidvulkanisierungsmittel in Form einer Dispersion von 50 Gew.-% 2,5-Bis(t-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan in einem inerten Trägerpulver und
- d) dem aus Tabelle I hervorgehenden Haftverbesserungsmittel.

Nach Compoundieren einer jeden Mischung mit dem aus Tabelle I hervorgehenden jeweiligen Haftverbesserungsmittel verarbeitet man die Mischungen nach einer von zwei Methoden zu Testproben.

Die erste Methode besteht in einem Kalandrieren der Mischung auf ein Stück Glasgewebe. Sodann reinigt man Metallplatten, indem man sie zuerst gründlich mit 1,1,1-Trichlorethan und dann mit Aceton abreibt. Im Anschluß daran preßt man das durch Kalandrieren erhaltene Glasfasergewebe derart gegen die gereinigte Oberfläche der Metallplatten, daß die mit Siliconkautschuk behandelte Oberfläche des kalandrierten Glasfasergewebes auf die Metalloberfläche zu liegen kommt. Zwei Stücke des durch Kalandrieren behandelten Glasfasergewebes preßt man ferner auch so aufeinander, daß die mit Siliconkautschuk behandelten Oberflächen in Kontakt kommen. Alle Formkörper vulkanisiert man dann 10 Minuten bei 171°C.

Bei der zweiten Methode gibt man ein Stück Glasfasergewebe auf den Boden eines Formrahmens, legt auf die Oberseite dann eine Lage aus ungehärtetem Siliconkautschukgemisch und gibt die zu bindenden Materialproben dann auf das Siliconkautschukgemisch. Der so erhaltene Schichtkörper wird hierauf 10 Minuten bei 171°C preßgeformt.

Nach erfolgter Formung schneidet man jede Probe in 25,4 mm breite Streifen auf. Die erhaltenen Streifen werden dann von den verschiedenen Trägeroberflächen mittels üblicher Zugfestigkeitsprüfgeräte unter einer Geschwindigkeit von 50,8 mm pro Minute abgezogen. Der Abziehwinkel der Streifen von der Trägeroberfläche beträgt 180°. Die Proben aus Glasfasergewebe werden unter einem Gesamtwinkel von 180° oder unter einem Winkel von 90° jeweils an der Stelle des Abschälens voneinander gezogen.

Für jede Probe wird die Methode des Bruchs oder Versagens angegeben. Beim Abziehen des Kautschuks von der Oberfläche kann die Bruchstelle zwischen der Oberfläche und dem Kautschuk bei unterschiedlichem Krafteinsatz liegen, der zur Erzielung einer Abtrennung erforderlich ist, oder die

Bruchstelle kann auch innerhalb des Kautschuks liegen, so daß eine auf dem Träger haftende Kautschukschicht zurückbleibt. Die erstgenannte Art an Versagen oder Bruch der Bindung wird als adhäsives Versagen oder adhäsiver Bruch bezeichnet und ist in den Tabellen durch A gekennzeichnet. Die zweitgenannte Art an Versagen oder Bruch bezeichnet man als cohäsiven Bruch oder cohäsives Versagen und ist in den Tabellen durch C gekennzeichnet. Ist die Bindefestigkeit zwischen der Trägersoberfläche und dem Kautschuk stärker als die Festigkeit des Kautschuks selbst, dann kommt es zu einem cohäsiven Versagen oder Bruch.

Den in Tabelle I zusammengestellten Ergebnissen kann entnommen werden, daß die Kautschukmasse, die das erfindungsgemäße Haftverbesserungsmittel enthält, einer Kautschukmasse überlegen ist, die nur einen der beiden haftvermittelnden Zusätze einzeln enthält, da sie höhere Werte für die Abschälfestigkeit und den bevorzugten cohäsiven Bruch ergibt.

B. Zur Herstellung einer Reihe von Mischungen geht man wie oben unter A. beschrieben vor, wobei man jedoch ausgeht von 100 Teilen der oben unter A. genannten Grundmischung, 50 Teilen gemahlenem Quartz als streckendem Füllstoff, 1 Teil des auch bei A. als Vulkanisiermittel verwendeten Organoperoxids und den in der später folgenden Tabelle II angegebenen Mengen an Haftverbesserungsmittel.

Die hierdurch erhaltenen Mischungen werden nach der oben unter A. angegebenen zweiten Methode zu Testproben geformt und entsprechend untersucht.

Die in der Tabelle II zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß die Kombination aus den einzelnen Zusätzen des Haftverbesserungsmittels zu besseren Ergebnissen führt als

einer der haftvermittelnden Zusätze allein. Ein cohäsiver Bruch läßt sich lediglich unter Verwendung von gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan erreichen, wobei demgegenüber die erfindungsgemäße Kombination jedoch die Erzielung eines cohäsiven Bruchs in Kombination mit höheren Abschälfestigkeiten ermöglicht. Ein Arbeiten mit der erfindungsgemäßen Kombination erfordert weniger Acryloxyalkylsilan und ermöglicht somit eine Erniedrigung der Kosten der Bestandteile.

B e i s p i e l 2

Eine handelsübliche Siliconkautschukgrundmischung, die der Mischung von Beispiel 1 ähnlich ist, jedoch ein spezifisches Gewicht von 1,09 hat, wird mit 1,0 Teilen des auch bei Beispiel 1 als Vulkanisiermittel verwendeten Organoperoxids katalysiert. Diese Mischung versetzt man dann mit verschiedenen Mengen an Ethylpolysilicat (Y) und gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (X) als Haftverbesserungsmittel, wie dies im einzelnen aus der später folgenden Tabelle III hervorgeht.

Die erhaltenen Mischungen werden wie in Beispiel 1 beschrieben auf verschiedene Träger aufgeformt und zu Testproben verarbeitet, indem man die einzelnen Mischungen gegen die Träger mit einer Glasfaserunterseite formt. Zur Ermittlung des Ausmaßes der Haftung zieht man den gebundenen Streifen vom Träger ab und beurteilt hierbei die Art des Bruches und den zur Erzielung des Bruches erforderlichen Kraftaufwand. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse gehen aus der später folgenden Tabelle III hervor. Die Beurteilungszahl 1 bedeutet, daß keine Haftung besteht. Die Beurteilungszahlen 2 bis 4 bedeuten zunehmend festere Haftungen, wobei adhäsiver Bruch besteht. Die Beurteilungszahl 5 bedeutet einen cohäsiven Bruch, bei welchem auf dem Träger eine Kautschukschicht gebunden zurückbleibt.

Den Versuchsergebnissen kann entnommen werden, daß die Kombination aus Ethylpolysilicat und gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan gegenüber der alleinigen Verwendung einer dieser Bestandteile eine verbesserte Haftung ergibt. Diese Kombination führt zu einer überlegenen Haftung bei allen untersuchten Trägern, während die einzelnen Bestandteile bei allen diesen Trägern keine gute Haftung ergeben. Die erfindungsgemäße Kombination eröffnet somit die Möglichkeit, eine breite Vielfalt unterschiedlicher Trägerarten unter Verwendung einer einzelnen Masse zu binden.

B e i s p i e l 3

Man compoundiert eine handelsübliche Siliconkautschukgrundmischung, die unter die Ansprüche fällt und infolge ihrer hohen Grünfestigkeit mit einem spezifischen Gewicht von 1,20 zur Schlauchproduktion ausgelegt ist, mit verschiedenen Mengen an gemahlenem Quartz als Füllstoff, sowie mit Ethylpolysilicat (Y) und gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (X), wie dies im einzelnen aus der später folgenden Tabelle IV hervorgeht, und versetzt die erhaltene Mischung dann mit 1 Teil des auch bei Beispiel 1 als Vulkanisiermittel verwendeten Organoperoxids. Die hierdurch erhaltenen Mischungen werden dann wie in Beispiel 2 beschrieben geformt, zu Testproben verarbeitet und untersucht. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse gehen aus der später folgenden Tabelle IV hervor.

Die Kombination aus den haftverbessernden Zusätzen ergibt eine Masse, die mit unterschiedlicheren Trägern ein höheres Ausmaß an Bindung ergibt als eine Mischung, welche lediglich einen der beiden Zusätze, und dies sogar in größerer Menge, enthält. Die Versuchsergebnisse zeigen ferner, daß der Füllstoffzusatz eine Erniedrigung des Ausmaßes an Haftung ergibt.

B e i s p i e l 4

Die in Beispiel 3 beschriebene Grundmischung compoundiert man mit 50 Gewichtsteilen gemahlenem Quarz, 1 Teil eines hitzestabilisierenden Zusatzes, 1 Teil des auch bei Beispiel 1 als Vulkanisiermittel verwendeten Organoperoxids und den aus der später folgenden Tabelle V hervorgehenden Mengen an Haftverbesserungsmittel auf jeweils 100 Gewichtsteile der Grundmischung. Zur Herstellung von Proben formt man diese Mischungen dann über eine Zeitdauer von 10 Minuten bei 171°C zu etwa 2,75 mm starken Platten. Die gehärteten Platten werden zu Testproben aufgeschnitten und bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften untersucht, und zwar hinsichtlich ihrer Zugfestigkeit und Dehnung gemäß ASTM-D412 und hinsichtlich ihrer Durometer-Härte, Shore A, gemäß ASTM-D2240. Die Versuchsergebnisse gehen aus der Tabelle V hervor.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Haftverbesserungsmittel die physikalischen Eigenschaften der Grundmischung in den untersuchten Mengen nicht signifikant beeinflussen.

B e i s p i e l 5

Zur Herstellung eines Haftverbesserungsmittels verrührt man in einem Behälter 145 Teile Ethylpolysilicat, 27 Teile gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 30 Teile pyrogen erzeugtes Siliciumdioxid mit einer Oberfläche von etwa 250 m²/g zu einer Mischung, gibt auf ein Doppelwalzenwalzwerk dann 100 Teile hochviskoses Polydimethylsiloxan auf, das durch Dimethylvinylsiloxyeinheiten endblockiert ist und dessen Diorganosiloxyeinheiten zusammengesetzt sind aus etwa 0,14 Mol-% Methylvinylsiloxaneinheiten und etwa 99,86 Mol-% Dimethylsiloxaneinheiten, und mischt in das hochviskose Polydimethylsiloxan dann derart die obige Mi-

schung ein, daß sich ein pastenartiges Haftverbesserungsmittel ergibt.

Zur Herstellung einer Siliconkautschukmasse vermischt man auf einem Zweiwalzenwalzwerk 100 Teile der in Beispiel 1 beschriebenen Siliconkautschukgrundmischung, 1 Teil des auch bei Beispiel 1 als Vulkanisiermittel verwendeten Organoperoxids und 5 Teile des obigen Haftverbesserungsmittels miteinander. Sodann formt man die erhaltene Siliconkautschukmasse auf gereinigte Platten von Aluminium, Kupfer, Messing, rostfreiem Stahl und kaltgewalztem Stahl auf, wobei man zur Verhinderung einer Haftung auf den Preßplatten eine Lage aus Polyesterfilm verwendet. Von den hierdurch erhaltenen Verbundstoffen läßt sich der Kautschuk von keinem der Träger abziehen, ohne daß es zu einem cohäsiven Bruch im Kautschuk kommt. Die Polyesterfolie kann ebenfalls nicht vom Kautschuk entfernt werden, da die Bindung hiermit stärker ist als die Polyesterfolie, so daß die Folie reißt.

B e i s p i e l 6

Zur Herstellung einer Siliconkautschukmasse vermischt man auf einem Zweiwalzenwerk 100 Teile der in Beispiel 1 beschriebenen Siliconkautschukgrundmischung, 2,4 Teile Ethylpolysilicat, 0,45 Teile gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und Organoperoxid als Katalysator miteinander. Eine mit A bezeichnete Probe katalysiert man mit 1,2 Teilen pastenförmigem 2,4-Dichlorbenzoylperoxid. Eine mit B bezeichnete Probe katalysiert man mit 0,5 Teilen pastenförmigem 2,4-Dichlorbenzoylperoxid und 0,7 Teilen pastenförmigem p-Chlorbenzoylperoxid. Mit Ausnahme des Organoperoxids sind diese Massen bestandteilmäßig und mengenmäßig genauso zusammengesetzt wie bei Beispiel 5. Die erhaltenen Massen werden dann wie in Beispiel 5 beschrieben 5 Mi-

nuten bei 116°C auf gereinigte Platten geformt und entsprechend untersucht. Die hierbei erhaltenen Versuchsergebnisse gehen aus der später folgenden Tabelle VI hervor. Die darin enthaltene Probe C entspricht der Probe von Beispiel 5, und sie soll die Verwendung des bevorzugten 2,5-Bis(t-butylperoxy)-2,5-dimethylhexans zeigen.

B e i s p i e l 7

Als Vergleichsbeispiel vermischt man auf einem Zweiwalzenwalswerk 100 Teile der in Beispiel 1 beschriebenen Silikonkautschukgrundmischung, 1,3 Teile pastenförmiges 2,4-Dichlorbenzoylperoxid und die aus Tabelle VII hervorgehenden Mengen an gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan miteinander. Die hierdurch erhaltenen Massen werden dann nach der in Beispiel 1 angegebenen zweiten Methode geformt und untersucht, wobei sie jedoch 5 Minuten bei 116°C vulkanisiert werden.

Im Gegensatz zu Beispiel 6 führt die Anwendung von lediglich gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan sogar nach zusätzlicher Erhitzung und bei höheren Zusatzmengen zu keiner zufriedenstellenden Haftung.

Tabelle I

Abschälhaftung, Kilonewton pro Meter

Haftzusatz Eisenoxid	(1) 0,5 Teile X(2)		0,25 X(2)		0,5 X(1)		(2)		(2)	
	Keiner	1,5 Y	0,25 X(2)	3,0 Y	Nein	Ja	Nein	1,0 Y	1,5 Y	3,0 Y
Träger	Ja	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Nein	Nein	Nein	Nein
Aluminium	0.12A	13.1C	1.35A	11.7C	3.68C	--	A	0.79A	--	A
Kaltgewalzter Stahl	0.35A	11.4C	14.9C	10.5C	3.32C	--	A	1.36A	--	C
Rostfreier Stahl	0.52A	11.4C	16.6C	12.2C	3.15C	--	A	2.62A	--	C
Glasfasergewebe	0.88A	7.35C	< 9.62C	7.35C	3.68*A	--	A	2.28A	--	A+

Haftzusatz: X = gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
Y = Ethylpolysilicat

+ = Gebunden, jedoch adhäsiver Bruch

* = Dieser Wert ist auf eine mechanische Bindung zurückzuführen, da der Bruch adhäsiv ist

(1) = Auf Glasfasergewebe kalandrierter Kautschuk

(2) = Auf eine Glasfaserunterlage kalandrierter Kautschuk

232148 5

Tabelle II

Abschälhaftung, Kilonewton pro Meter

Haftzusatz	Keiner	0,5 X	— X	0,25 X
		— Y	3,0 Y	1,5 Y

Träger

Aluminium	0 A	7.8 C	0.35 A	> 9.9 C
Kaltgewalzter Stahl	0 A	7.5 C	4.7 C	> 10.5 C
Rostfreier Stahl	0.52 A	7.4 C	0.88 A/C	> 11.4 C
Glasfasergewebe	0.35 A	> 0.9 C	0.79 A	> 6.6 C
Kupfer	0 A	5.8 C	0.79 A	> 9.6 C
Messing	0 A	5.8 C	0.61 A	7.5 C

Tabelle III

		Bewertung der Haftung			
Haftzusatz	Keiner	0,1 Teile X	1,0 Y	3,0 Y	0,1 X 1,0 Y
<u>Träger</u>					
Glasfasergewebe	2	4	2	2	5
Aluminium	1	4	1	2	4
Kaltgewalzter Stahl	1	3	1	5	5
Rostfreier Stahl	1	2	1	5	5
Kupfer	1	1	1	4	4
Messing	1	1	1	4	4

Tabelle IV

Bewertung der Haftung						
Haftzusatz	Keiner	0,1 Teile X	0,1 X	1,0 Y	2,0 Y	0,1 X 1,0 Y
Füllstoff	Keiner	Keiner	25 Teile	25 Teile	50 Teile	50 Teile
<u>Träger</u>						
Glasfasergewebe	1	4	3	4	4	5
Aluminium	1	5	5	1	1	5
Kaltgewalzter Stahl	1	2	1	5	5	5
Rostfreier Stahl	1	2	1	5	5	5
Kupfer	1	1	1	1	1	4

Tabelle V

Haftzusatz	Keiner	0,25 X	1,0 Y	0,25X 1,0 Y	0,5 X 1,0 Y	0,25 X 2,0 Y
Durometer-Härte, Shore A	75	79	75	76	80	75
Zugfestigkeit, MPa	6.75	8.16	7.92	8.06	7.01	7.48
Dehnung, %	230	190	230	180	170	190

Tabelle VI

Art des Haftungsversagens

<u>Probe</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
<u>Träger</u>			
Glasfasergewebe	A	A	-
Aluminium	A	A	C
Kaltgewalzter Stahl	A/C	A	C
Rostfreier Stahl	A	A	C
Kupfer	A	C	C
Messing	A	A	C

Nach dreimonatiger Lagerung ergibt eine erneute Untersuchung der Platten aus rostfreiem Stahl einen cohäsiven Bruch. Die Werte für alle anderen Platten entsprechen den ursprünglich ermittelten Werten. Im Anschluß daran härtet man die Platten weitere 30 Minuten bei 170°C. Die hierdurch erhaltenen Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle VIa hervor.

Tabelle VIa

<u>Träger</u>			
Aluminium	C	C	-
Kaltgewalzter Stahl	C	C	-
Rostfreier Stahl	C	C	-
Kupfer	A	-	-

Es ist zu erkennen, daß das Ausmaß an erzielbarer Haftung durch das jeweilige Organoperoxid und die jeweiligen Härtingsbedingungen beeinflusst wird.

Tabelle VII

<u>Haftzusatz, Teile</u>	<u>Keiner</u>	<u>0,15</u>	<u>0,75</u>	<u>1,5</u>	<u>3,0</u>
--------------------------	---------------	-------------	-------------	------------	------------

Eigenschaften des Kautschuks

Durometer-Härte, Shore A	40	45	46	38	35
Zugfestigkeit, MPa	980	1000	1000	1020	1000
Dehnung, %	510	440	420	600	780

Art des Haftungsversagens

Träger

Aluminium	A	A	A	A	A
Rostfreier Stahl	A	A	A	A	A

Nach 4-stündigem Erhitzen auf 200°C

Aluminium	A	A	A	A	A
Rostfreier Stahl	A	A	A	A	A

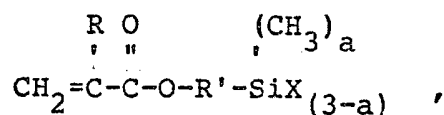
Erfindungsansprüche

1. Haftverbesserungsmittel zur Verbesserung der Bindung eines hitzevulkanisierbaren Siliconkautschuks auf entsprechenden Trägern in Form einer in Abwesenheit von Feuchtigkeit lagerfähigen Paste, im wesentlichen bestehend aus

- (a) 100 Gewichtsteilen eines hochviskosen Polydiorgano-siloxans, dessen organische Reste Methyl, Vinyl, Phenyl und/oder 3,3,3-Trifluorpropyl sind, und
- (d) einer zur Bildung einer Paste ausreichenden Menge eines Füllstoffes,

dadurch gekennzeichnet, daß es ferner

- (b) 70 bis 220 Gewichtsteile eines Ethylpolysilicats, und
- (c) 10 bis 40 Gewichtsteile eines Acryloxyalkylsilans der allgemeinen Formel



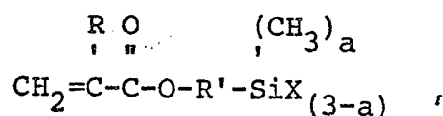
worin R Wasserstoff und/oder Methyl bedeutet, R' für Alkylen mit 1 bis einschließlich 4 Kohlenstoffatomen steht, X Niederalkoxy mit 1 bis einschließlich 3 Kohlenstoffatomen und/oder Acetoxy darstellt und der Index a für 0 bis einschließlich 2 steht,

enthält.

2. Haftverbesserungsmittel nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Acryloxyalkylsilan (c) gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan enthält.

3. Haftverbesserungsmittel nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 110 bis 160 Gewichtsteile der Komponente (b), 20 bis 35 Gewichtsteile der Komponente (c) und ferner als Komponente (d) ein verstärkendes Siliciumdioxid enthält.

4. Hitzevulkanisierbare Siliconkautschukmasse aus 100 Gewichtsteilen einer Siliconkautschukgrundmischung aus im wesentlichen einem Polydiorganosiloxan, das als organische Reste Methylreste, Vinylreste, Phenylreste und/oder 3,3,3-Trifluorpropylreste enthält, einem verstärkenden Siliciumdioxidfüllstoff und einem Mittel gegen Verstrammung, aus 0 bis 150 Gewichtsteilen eines siliciumhaltigen streckenden Füllstoffes mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 25 Mikrometer und einer Oberfläche von weniger als 50 m²/g, sowie aus 0,1 bis 5 Gewichtsteilen eines zur Vulkanisierung der Siliconkautschukgrundmischung geeigneten Organoperoxids, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner 1 bis 5 Gewichtsteile eines Ethylpolysilicats sowie 0,1 bis 1 Gewichtsteil eines Acryloxyalkylsilans der allgemeinen Formel

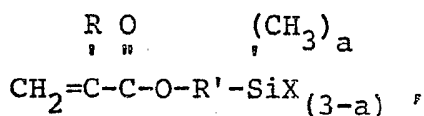


enthält, worin R für Wasserstoff und/oder Methyl steht, R' Alkylen mit 1 bis einschließlich 4 Kohlenstoff bedeutet, X Niederalkoxy mit 1 bis einschließlich 3 Kohlenstoffatomen und/oder Acetoxy ist und a für 0 bis einschließlich 2 steht.

5. Haftverbesserungsmittel nach Punkt 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Acryloxyalkylsilan (c) gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan enthält.

6. Verfahren zum Binden von Siliconkautschuk auf einen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß man

- (1) eine Siliconkautschukmischung aus 100 Gewichtsteilen Siliconkautschukgrundmischung, 0 bis 150 Gewichtsteilen siliciumhaltigem streckendem Füllstoff mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 25 Mikrometer und einer Oberfläche von weniger als 50 m²/g und 0,1 bis 5 Gewichtsteilen eines zur Vulkanisation der Siliconkautschukgrundmischung geeigneten Organoperoxids mit einer solchen Menge eines Haftverbesserungsmittels vermischt, das im wesentlichen besteht aus
 - (a) 100 Gewichtsteilen eines hochviskosen Polydiorganosiloxans, dessen organische Reste Methyl, Vinyl, Phenyl und/oder 3,3,3-Trifluorpropyl sind,
 - (b) 70 bis 220 Gewichtsteilen eines Ethylpolysilicats, und
 - (c) 10 bis 40 Gewichtsteilen eines Acryloxyalkylsilans der allgemeinen Formel



worin R Wasserstoff und/oder Methyl bedeutet, R' für Alkylen mit 1 bis einschließlich 4 Kohlenstoffatomen steht, X Niederalkoxy mit 1 bis einschließlich 3 Kohlenstoffatomen und/oder Acetoxy darstellt und der Index a für 0 bis einschließlich 2 steht, so daß sich 1 bis 5 Gewichtsteile Ethylpolysilicat und 0,1 bis 1 Gewichtsteil Acryloxyalkylsilan auf 100 Gewichtsteile Siliconkautschukgrundmischung ergeben und man zu einer

hitzevulkanisierbaren Siliconkautschukmasse gelangt,

- (2) eine Kombination bildet, bei der die Siliconkautschukgrundmischung von (1) mit einer Oberfläche des jeweiligen Trägers in Kontakt ist, und
 - (3) die erhaltene Kombination auf eine zur Vulkanisierung der Siliconkautschukmasse ausreichend hohe Temperatur erhitzt und so zu einem vulkanisierten Siliconkautschuk gelangt, der auf die Trägeroberfläche gebunden ist.
7. Verfahren nach Punkt 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Acryloxyalkylsilan gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan verwendet.
8. Verfahren nach Punkt 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Organoperoxid ein vinylspezifisches Organoperoxid verwendet und die Formung und das Erhitzen mittels einer heißen Form durchführt.
9. Verfahren nach Punkt 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Organoperoxid ein nichtvinylspezifisches Organoperoxid verwendet und die Formung durch Extrusion und die Erhitzung mittels heißer Gase durchführt.