



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 40 34 976 B4** 2004.12.02

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **P 40 34 976.4**
 (22) Anmeldetag: **02.11.1990**
 (43) Offenlegungstag: **23.05.1991**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **02.12.2004**

(51) Int Cl.7: **C09C 1/30**
C08K 3/36, C01B 33/18, C09C 3/12
// C07F 7/18, C09C 3/12(C08K
3/36,9:06)C08J 3/20, C08L 83:04

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(30) Unionspriorität:
286388/89 02.11.1989 JP

(71) Patentinhaber:
Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

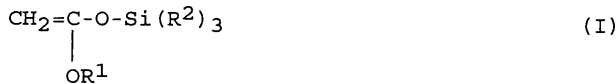
(74) Vertreter:
Diehl, Glaeser, Hiltl & Partner, 80333 München

(72) Erfinder:
Takago, Toshio, Annaka, Gunma, JP; Inomata, Hiroshi, Takasaki, Gunma, JP; Sato, Shinichi, Annaka, Gunma, JP; Kinami, Hitoshi, Annaka, Gunma, JP

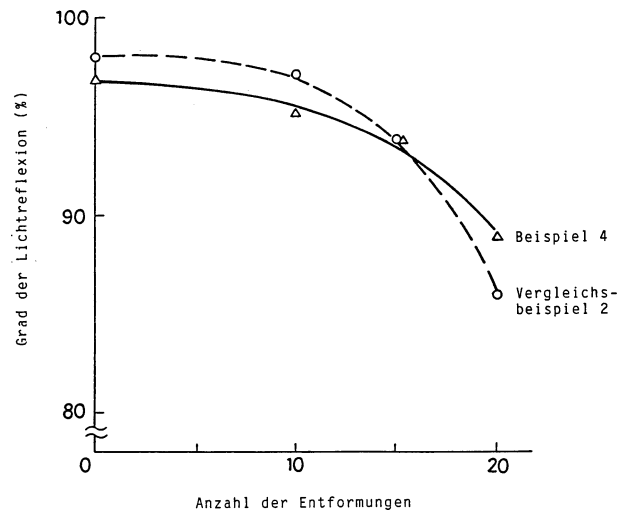
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-OS 20 00 461

(54) Bezeichnung: **Mit einer Organosiliciumverbindung behandeltes Siliciumdioxid und dessen Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Mit einer Organosiliciumverbindung behandeltes Siliciumdioxid, erhalten durch Behandeln
 (A) eines Siliciumdioxidpulvers mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 50 m²/g mit
 (B) einem Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan der allgemeinen Formel I



worin R¹ einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen eine Etherbindung enthaltenden organischen Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet und die Reste R² gleich oder verschieden sind und jeweils einen unsubstituierten oder substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen eine Etherbindung enthaltenden organischen Rest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein mit einer Organosiliciumverbindung behandeltes Siliciumdioxid und die Verwendung dieses Siliciumdioxids zur Herstellung eines Gemisches mit einem Gehalt an einem Organopolysiloxan.

Stand der Technik

[0002] Organosiliciumverbindungen enthaltende Gemische, wie Siliconkautschuke, Siliconfette und Siliconöle, werden mit Siliciumdioxidpulver versetzt, um die Fließfähigkeit einzustellen, die mechanische Festigkeit zu erhöhen oder die Trenneigenschaften, Klebstoffeigenschaften, die Verdichtungsverformung sowie die Wärme oder Chemikalienbeständigkeit zu verbessern. Derartige Siliciumdioxidpulver sind zum Beispiel pyrogenes Siliciumdioxid, das durch Hydrolyse einer Siliciumverbindung in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme hergestellt wurde, oder aus einem Naßverfahren stammendes Siliciumdioxid, das durch Hydrolysieren von zum Beispiel Natriumsilicat in Wasser und nachfolgende Neutralisation erhalten wurde. Jedoch tragen diese Siliciumdioxidpulver eine Anzahl von Silanolgruppen an ihrer Oberfläche. Deshalb können diese Pulver, wenn sie so, wie sie sind, in eine Organopolysiloxanverbindung eingemischt werden und anschließend ein Verkneten erfolgt, beim Lagern eine "Pseudovernetzung" genannte Strukturänderung ("Krepphärten") verursachen. Dabei nimmt die Viskosität zu und die Masse verliert schließlich ihre Fließfähigkeit, ohne daß eine tatsächliche Vernetzung stattgefunden hat. Bei erneutem Kneten der Masse in einem geeigneten Mischer wird die Fließfähigkeit wieder zurückerhalten. Insbesondere kann im Falle von Kautschukmischungen eine weitgehende Pseudovernetzung stattfinden.

[0003] Als Siliciumdioxidpulver, welche die vorgenannten Nachteile des Standes der Technik ausräumen, sind solche bekannt, die mit einem Chlorsilan der Formel R^4_3SiCl , $R^4_3SiCl_2$ oder R^4SiCl_3 , wobei R^4 einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt, oder mit einem Silazan der Formel $(R^4_3Si)_2NH$, worin R^4 die vorstehende Bedeutung hat, behandelt worden sind, wobei die Silanolgruppen an der Oberfläche der Siliciumdioxidpulver silyliert worden sind (vgl. US-A-3 532 664).

[0004] Zur Herstellung eines ein Organopolysiloxan enthaltenden Gemisches, welches das behandelte Siliciumdioxid enthält, ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein Siliciumdioxidpulver mit einem Siliconkautschuk gemischt und dann das erhaltene Gemisch z.B. mit dem genannten Silazan, einem Dialkylsilandiol oder einem Alkoxysilan gemischt wird, gefolgt von einer Reaktion. Im Laufe des Mischvorgangs werden dabei die an der Oberfläche des Siliciumdioxidpulvers vorliegenden Silanolgruppen silyliert (vgl. Japanische Patentveröffentlichungen No. 58-8703 (1983) und 56-34227 (1981)).

[0005] Aus der DE-OS 2000461 ist ein Verstärkerfüllstoff für härtbare Siliconmischungen bekannt. Der Füllstoff basiert auf Siliciumdioxid, das eine Oberfläche von wenigstens $50 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und durch Behandeln von Siliciumdioxid mit Ammoniak, einem primären Amin oder einer Aminoxyverbindung bei erhöhter Temperatur und nachfolgendes Behandeln mit einem Silylierungsmittel der Formel $(R_3Si)_aZ$ hergestellt wird. Der Füllstoff enthält 1 bis 20 Gew.-% chemisch gebundene Triorganosiloxyeinheiten der Formel R_3SiO .

[0006] Bei den eine Organopolysiloxanverbindung enthaltenden Gemischen, in denen ein behandeltes Siliciumdioxid vorliegt, dessen Oberfläche zum Beispiel in der vorgenannten Weise behandelt worden ist, tritt während des Lagerns eine Pseudovernetzung ein.

[0007] Wenn ein Siliciumdioxidpulver in der vorgenannten Weise behandelt wird, tritt die Schwierigkeit auf, daß zum Beispiel das Chlorsilan oder das Silazan mit dem Siliciumdioxid unter Bildung von Nebenprodukten, wie HCl , NH_3 oder einem Alkohol, reagiert. Das Abtrennen des Nebenprodukts ist zeit- und energieaufwendig. Wenn andererseits das Nebenprodukt in dem erhaltenen behandelten Siliciumdioxid bleibt, haben die Gemische, die durch Zugabe des behandelten Siliciumdioxids zu einem Siliconöl oder einem Siliconkautschuk hergestellt worden sind, schlechte Eigenschaften z.B. hinsichtlich der Wärmebeständigkeit, Dauerhaftigkeit der Trenneigenschaften, Dauerhaftigkeit der Durchsichtigkeit und der elektrischen Isoliereigenschaften.

[0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein hochwertiges, mit einer Organosiliciumverbindung behandeltes Siliciumdioxid anzugeben, das frei von Säuren, wie HCl , sowie basischen Stoffen, zum Beispiel NH_3 , oder Salzen hiervon ist und auch keine unangenehm riechenden Stoffe enthält.

[0009] Eine weitere Aufgabe besteht darin, ein Gemisch mit einem Gehalt an einem Organopolysiloxan zur Verfügung zu stellen, wobei dieses Gemisch das vorgenannte, mit einer Organosiliciumverbindung behandelte

Siliciumdioxid aufweist.

[0010] Eine weitere Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zum Herstellen dieses Gemisches anzugeben.

[0011] Diese Aufgabenstellungen werden durch die Erfindung gelöst.

[0012] Gemäß der Erfindung wird somit ein mit einer Organosiliciumverbindung oder einem Silicon behandeltes Siliciumdioxid bereitgestellt, das durch Behandeln

(A) eines Siliciumdioxidpulvers mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 50 m²/g mit

(B) einem Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan der allgemeinen Formel I



worin R¹ einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen eine Etherbindung enthaltenden organischen Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet sowie die Reste R² gleich oder verschieden sind und jeweils einen unsubstituierten oder substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen eine Etherbindung enthaltenden organischen Rest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen,

erhalten worden ist.

[0013] Weiterhin wird durch die erfindungsgemäße Verwendung des erfindungsgemäßen Siliciumdioxids ein Gemisch, das ein Organopolysiloxan enthält, bereitgestellt. Das Gemisch enthält

(a) ein Organopolysiloxan der allgemeinen Formel II



worin R³ einen unsubstituierten oder substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, a eine Zahl von 1,90 bis 3,0 und b eine Zahl von 0 bis 1,0, mit der Maßgabe, daß die Summe aus a + b im Bereich von 1,90 bis 3,0 liegt, bedeuten, sowie

(b) das oben beschriebene, mit einer Organosiliciumverbindung behandelte Siliciumdioxidpulver.

[0014] Die erfindungsgemäße Verwendung beinhaltet vorzugsweise eine Stufe, bei der das vorgenannte Organopolysiloxan (a), das erwähnte Siliciumdioxidpulver (A) und das genannte Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan (b) miteinander verknetet werden.

[0015] Das erfindungsgemäße, mit einer Organosiliciumverbindung behandelte Siliciumdioxid hat eine sehr hohe Qualität und ist frei von Säuren, wie HCl, basischen Stoffen, wie NH₃, oder deren Salzen, die als Nebenprodukte während des Herstellungsverfahrens gebildet werden, sowie frei von Stoffen mit einem scharfen oder sonst unangenehmen Geruch oder korrosiven Eigenschaften, wie Isobutyrate. Dabei bilden sich auch sehr wenige große Teilchen, weil die Teilchen des Siliciumdioxidpulvers sich kaum verdichten oder miteinander agglomerieren, so daß die Teilchen des behandelten Siliciumdioxidpulvers äußerst einheitliche Durchmesser aufweisen. Da bei der Herstellung des behandelten Siliciumdioxids keine Nebenprodukte mit einem scharfen oder sonst unangenehmen Geruch oder mit korrosiven Eigenschaften entstehen, ist das behandelte Siliciumdioxid hinsichtlich der Gesundheitsbedingungen im Bereich seiner Handhabung und bei der Auswahl von Materialien für Produktionseinrichtungen sehr wertvoll.

[0016] Da die durch die erfindungsgemäße Verwendung erhaltenen Gemische mit einem Gehalt an einem Organopolysiloxan, die das vorgenannte, mit einer Organosiliciumverbindung behandelte Siliciumdioxid aufweisen, die vorgenannten Nebenprodukte nicht enthalten tritt auch eine Pseudovernetzung kaum auf. Deshalb ändern diese Gemische zum Beispiel die Viskosität, Konsistenz und Plastizität nicht, was in der Praxis von sehr großem Wert ist. Die Gemische zeigen auch eine hervorragende Wärmebeständigkeit, Dauerhaftigkeit der Trenneigenschaften, Dauerhaftigkeit der Durchsichtigkeit und sehr gute elektrische Eigenschaften, wie elektrische Isoliereigenschaften.

[0017] Die in der Anlage beigefügte Figur zeigt eine graphische Darstellung, in der die Änderung des Reflexionsgrades an der Oberfläche eines Formkörpers mit der Anzahl der Entformungsvorgänge erläutert wird, ge-

messen im Test der Trenneigenschaften, der für das gehärtete Produkt der gemäß dem Beispiel 4 und dem Vergleichsbeispiel 2 hergestellten Gemische durchgeführt wurde.

Mit einer Organosiliciumverbindung behandeltes Siliciumdioxid

[0018] Das erfindungsgemäße, mit einer Organosiliciumverbindung behandelte Siliciumdioxid wird durch Behandeln des genannten Siliciumdioxidpulvers (A) mit dem erwähnten Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan hergestellt, wodurch die Silanolgruppen an der Oberfläche silyliert werden.

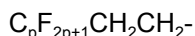
(A) Siliciumdioxidpulver

[0019] Das Siliciumdioxidpulver (A) ist beispielsweise ein aus einem Trockenverfahren stammendes Siliciumdioxid, wie pyrogenes Siliciumdioxid, oder ein aus einem Naßverfahren kommendes Siliciumdioxid. Das Siliciumdioxidpulver weist eine spezifische Oberfläche von mindestens 50 m²/g, vorzugsweise von 100 m²/g oder mehr, insbesondere von 200 bis 400 m²/g, auf, damit der das Siliciumdioxid enthaltende Siliconkautschuk eine hohe Reißbeständigkeit hat. Wenn die spezifische Oberfläche des eingesetzten Siliciumdioxidpulvers weniger als 50 m²/g beträgt, kann dem dieses behandelte Siliciumdioxid enthaltenden Siliconkautschuk keine ausreichend verbesserte mechanische Festigkeit verliehen werden. Beispiele für Siliciumdioxidpulver sind pyrogenes Siliciumdioxid, zum Beispiel erhalten durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid in einer Knallgasflamme (Aerosil 130, 200, 300 und 380 von der Firma Degussa; MS-5 und MS-7 von der Firma Cabot Corp.; Nipsil VN-3, LP, E220, A-330 von der Firma Nippon Silica Co.).

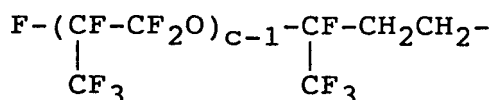
(B) Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan

[0020] Das erfindungsgemäß eingesetzte Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan (B) weist die vorgenannte Formel I auf. Darin bedeutet R¹ einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 3, Kohlenstoffatomen oder einen organischen Rest mit mindestens einer Etherbindung und 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 3, Kohlenstoffatomen. Der einwertige Kohlenwasserstoffrest ist zum Beispiel ein Alkylrest, wie die Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe, ein aliphatischer oder alicyclischer ungesättigter Kohlenwasserstoffrest, wie die Vinyl-, Allyl-, Cyclopentenyl- und Cyclohexenylgruppe, oder ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest, wie die Phenyl-, Toly- und Benzylgruppe. Der eine Etherbindung enthaltende organische Rest ist zum Beispiel eine Methoxyethyl-, Ethoxyethyl- oder Allyloxyethylgruppe.

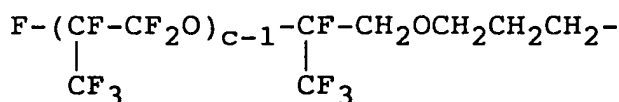
[0021] In der Formel I sind die Reste R² gleich oder verschieden und bedeuten jeweils einen unsubstituierten oder substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 3, Kohlenstoffatomen oder einen organischen Rest mit mindestens einer Etherbindung und 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 3, Kohlenstoffatomen. Der unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffrest ist zum Beispiel ein Alkylrest, wie die Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe, ein aliphatischer oder alicyclischer ungesättigter Kohlenwasserstoffrest, wie die Vinyl-, Allyl-, Cyclopentenyl- und Cyclohexenylgruppe, oder ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest, wie die Phenyl-, Toly- und Benzylgruppe. Der substituierte einwertige Kohlenwasserstoffrest ist zum Beispiel ein solcher Rest, bei dem die Wasserstoffatome, die an ein Kohlenstoffatom des obengenannten unsubstituierten Kohlenwasserstoffrests gebunden sind, teilweise oder ganz beispielsweise durch ein Halogenatom, wie ein Chlor- oder Fluoratom, eine Cyangruppe, eine Nitrilgruppe oder einen Alkoxyrest substituiert sind. Der durch Fluor substituierte Kohlenwasserstoffrest und der eine Etherbindung enthaltende organische Rest sind zum Beispiel Reste der folgenden Formeln



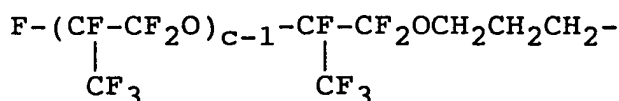
worin p eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet,



worin c eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet,

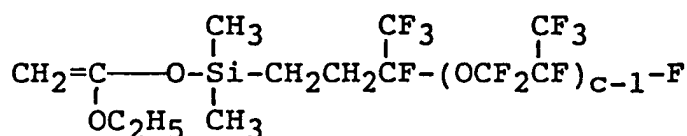
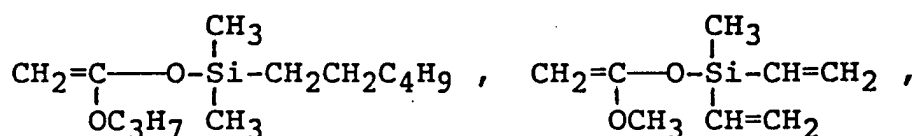
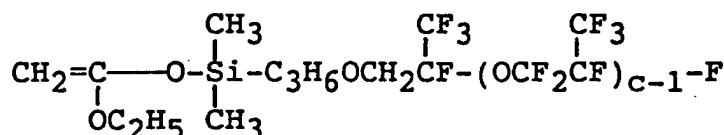
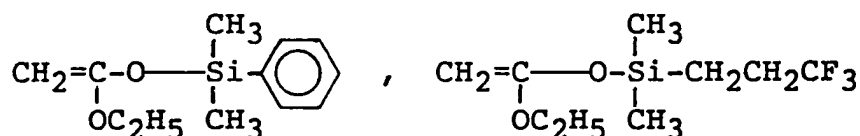
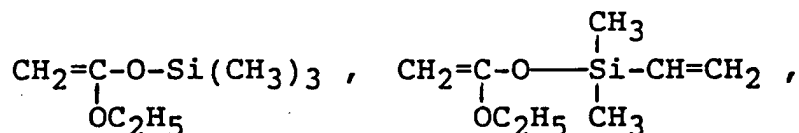


worin c die vorstehende Bedeutung hat, und



worin c die vorstehende Bedeutung hat, sowie die Methoxyethyl-, Ethoxyethyl- und Allyloxyethylgruppe.

[0022] Beispiele für das Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan der allgemeinen Formel I sind die Verbindungen der nachfolgend angegebenen Formeln

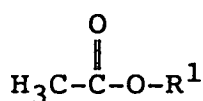


worin c eine ganze Zahl von 2 bis 5 bedeutet.

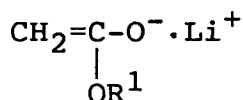
[0023] Das vorgenannte, erfindungsgemäß eingesetzte Silan kann jeweils einzeln oder in Kombination aus zwei oder mehreren verwendet werden.

[0024] Vorzugsweise weist das Silan ein niedriges Molekulargewicht auf, weil ein als Nebenprodukt auftretendes Acetat oder ein nicht umgesetztes Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan leicht abgetrennt werden kann, nachdem das Siliciumdioxidpulver (A) damit behandelt worden ist. Aus diesem Grund bedeutet R¹ in der Formel I vorzugsweise die Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe und R² vorzugsweise die Methyl- oder Vinylgruppe.

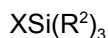
[0025] Zur Herstellung des Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silans der allgemeinen Formel I wird beispielsweise zuerst Diisopropylamin mit Butyllithium zum sogenannten "LDA-Reagens", d.h. zu (Isopropyl)₂N·Li, umgesetzt. Das Acetat der Formel



in der R¹ die gleiche Bedeutung wie in der Formel I aufweist, wird dann bei einer niedrigen Temperatur von -70 bis -80°C dem Reaktionsgemisch tropfenweise zugegeben. Dabei bildet sich ein Lithiumenolat der Formel



[0026] Nachfolgend wird das Reaktionsgemisch bei einer niedrigen Temperatur von -70 bis -80°C tropfenweise mit einem Triorganohalogensilan der Formel



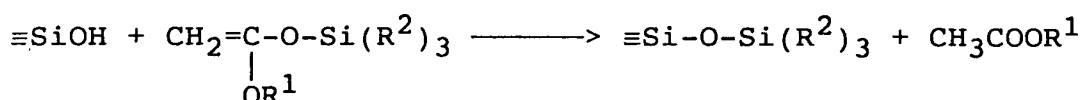
versetzt, in der X ein Halogenatom darstellt und R^2 die gleiche Bedeutung wie in der Formel I hat. Bei dieser Reaktion wird die gewünschte Verbindung gebildet. Das Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan kann durch Abfiltrieren und nachfolgendes Destillieren isoliert werden (J. Organometh. Chem., Band 46 (1972), Seiten 59–71).

[0027] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen behandelten Siliciumdioxids wird das Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan (B) normalerweise in einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 100 Gew.teilen, vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 50 Gew.teilen, pro 100 Gew.-teile des Siliciumdioxidpulvers (A) eingesetzt. Wenn die Menge dieses Silans zu klein ist, schreitet die Silylierung der Silanolreste an der Oberfläche des Siliciumdioxidpulvers nicht ausreichend voran. Es ergibt sich dann der Nachteil, daß dann, wenn das erhaltene Siliciumdioxidpulver einer Kautschukmasse zugegeben wird, die Pseudovernetzung der Masse zunehmen kann, oder daß, wenn das behandelte Siliciumdioxidpulver zu einer als Einkomponentensystem vorliegenden RTV-Silikonkautschukmasse, die durch Feuchtigkeit härtet, hinzugegeben wird, viel Vernetzungsmittel eingesetzt werden muß, um zu verhindern, daß die Viskosität der Masse mit der Zeit zunimmt.

[0028] Wenn das Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan in einer zu großen Menge benutzt wird, ergibt sich der Nachteil, daß die Menge an unreaktiver Verbindung, die nach dem vollständigen Ablauf der Reaktion abgetrennt werden muß, zunimmt.

Herstellung des mit einer Organosiliciumverbindung behandelten Siliciumdioxids

[0029] Die Reaktion zur Herstellung des erfindungsgemäßen, mit einer Organosiliciumverbindung behandelten Siliciumdioxids erfolgt dadurch, daß das Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan (B) tropfenweise oder durch Aufsprühen dem Siliciumdioxidpulver (A), das sich in einer gegebenen Menge in einem Reaktionsgefäß befindet, unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben wird. Die Umsetzung verläuft normalerweise unter Bildung von Wärme und eines Acetats als Nebenprodukt. Die Reaktion kann durch die folgende Gleichung dargestellt werden



in der R^1 und R^2 die vorstehend für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben. Man läßt die Reaktion unter den vorgenannten Bedingungen in einem Zeitraum von 10 min bis zu mehreren Tagen ablaufen. Anschließend werden Nebenprodukte, wie das Acetat und nicht umgesetztes Organo-(1-alkoxyvinyloxy)-silan, abgetrennt, und das mit einer Organosiliciumverbindung behandelte Siliciumdioxid kann dadurch erhalten werden. Die vorgenannte Reaktion kann sogar bei Raumtemperatur ablaufen. Sie kann durch Erhitzen auf eine Temperatur im Bereich zwischen der Raumtemperatur und etwa 200°C beschleunigt werden. Beispielsweise kann die Reaktionszeit auf eine Dauer von weniger als 1 h reduziert werden. Vorzugsweise werden vor der Reaktion instabile Siloxanbindungen an dem Siliciumdioxidpulver (A) in Silanolreste überführt, und das Siliciumdioxidpulver wird an der Luft mit einer relativen Feuchtigkeit von etwa 80 % stehengelassen, um den Feuchtigkeitsgehalt einzustellen, so daß die Silylierung ausreichend fortschreitet.

[0030] Durch den Einsatz eines Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silans, das eine funktionelle Gruppe, wie eine Vinylgruppe, als organischen Rest enthält, der mindestens einen Teil der Komponente (B) bildet, ist es möglich, die funktionelle Gruppe in einer gegebenen Menge auf die Oberfläche des erhaltenen behandelten Siliciumdioxidpulvers aufzubringen.

[0031] Bei der Herstellung des behandelten Siliciumdioxidpulvers kann gegebenenfalls ein inertes organisches Lösungsmittel benutzt werden. Beispiele dafür sind Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Benzol, Toluol und Xylol, sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Trichlorethan und Trichlortrifluorethan. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in Kombination aus zwei oder mehreren Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Organopolysiloxanhaltiges Gemisch

[0032] Das oben hergestellte, mit einer Organosiliciumverbindung behandelte Siliciumdioxidpulver kann einem Organopolysiloxan zugesetzt werden, um beispielsweise ein Gemisch mit einem Gehalt an einem Organopolysiloxan bzw. eine Organopolysiloxanzusammensetzung herzustellen, die folgende Komponenten enthält:

(a) ein Organopolysiloxan der allgemeinen Formel II



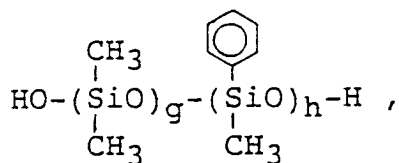
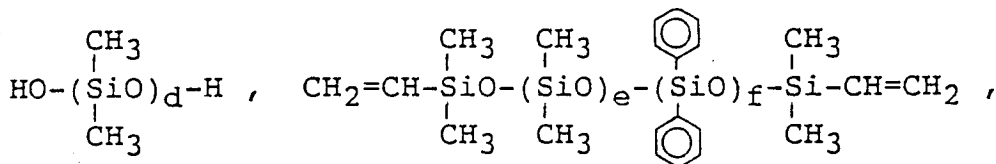
worin R^3 , a und b die vorstehende Bedeutung haben, und

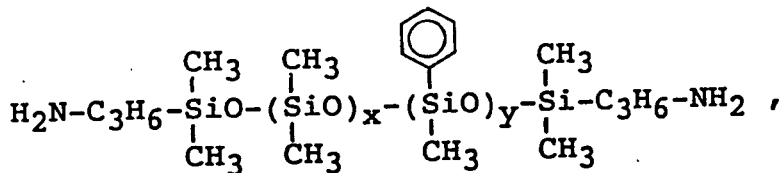
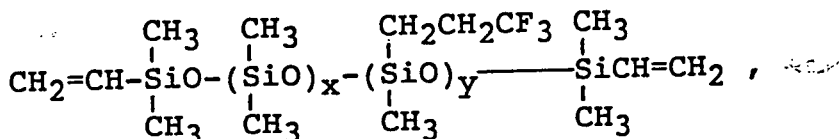
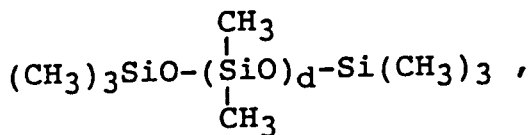
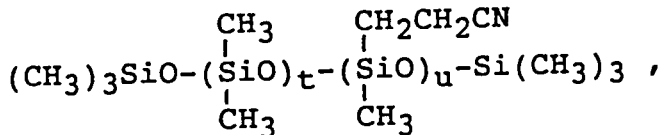
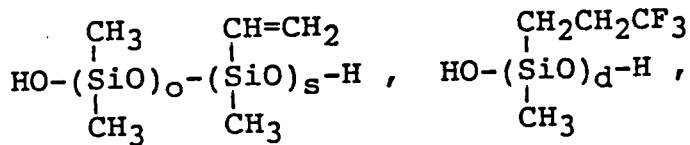
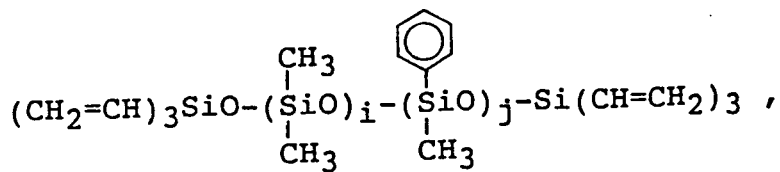
(b) das oben beschriebene, mit einer Organosiliciumverbindung behandelte Siliciumdioxidpulver.

[0033] In der allgemeinen Formel II des Organopolysiloxans bedeutet R^3 einen substituierten oder unsubstituierten, einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6, Kohlenstoffatomen, beispielsweise und vorzugsweise einen Alkylrest, wie eine Methyl-, Ethyl- und Propylgruppe, einen aliphatischen oder alicyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, wie eine Vinyl-, Allyl-, Cyclopentenyl- und Hexenylgruppe, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, wie eine Phenyl-, Toly-, Xylyl- und Benzylgruppe, oder einen entsprechenden substituierten Kohlenwasserstoffrest, in dem ein Teil der an diesen Kohlenwasserstoffrest gebundenen Wasserstoffatome oder alle Wasserstoffatome durch ein Halogenatom, wie ein Chlor- oder Fluoratom, eine Cyangruppe, einen Alkoxyrest oder eine Aminogruppe, zum Beispiel eine Chlorpropyl-, eine Cyanethyl-, eine Methoxyethyl- oder eine 3,3,3-Trifluorpropylgruppe, substituiert ist. In der genannten Formel bedeutet a eine Zahl von 1,90 bis 3,0, vorzugsweise von 1,96 bis 2,40. Ferner stellt b eine Zahl von 0 bis 1,0, vorzugsweise von 0 bis 0,40 dar. Schließlich liegt die Summe a + b im Bereich von 1,90 bis 3,0, vorzugsweise bei 1,96 bis 2,40. Die oben unter a genannten Organopolysiloxane können jeweils allein oder in Kombination aus zwei oder mehr dieser Siloxane eingesetzt werden.

[0034] Das Organopolysiloxan (a) weist normalerweise einen Polymerisationsgrad von nicht mehr als 10000 auf. Beispielsweise kann diese Verbindung in Form einer niedrigviskosen Flüssigkeit oder als ein Stoff mit höherer Viskosität, die bis zu einer gummiartigen Konsistenz reichen kann, vorliegen. Wenn eine flüssige Siliconkautschukzusammensetzung hergestellt wird, ist ein Organopolysiloxan mit einer Viskosität von 500 bis 100000 mm²/s (500 bis 100000 cSt) bevorzugt.

[0035] Nachfolgend werden Beispiele für das oben unter (a) erwähnte Organopolysiloxan angegeben.





[0036] In den vorgenannten Formeln bedeuten d, e, f, g, h, i, j, o, s, t, u, x und y jeweils die Zahl 0 oder eine positive ganze Zahl, beispielsweise eine Zahl von 50 bis 1000.

[0037] Das Organopolysiloxan (a) kann nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise erhält man es dadurch, daß ein cyclisches Siloxan der allgemeinen Formel III



worin R^1 die oben im Zusammenhang mit der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung hat und z eine ganze Zahl, zum Beispiel eine ganze Zahl von 3 bis 8, darstellt, beispielsweise ein Cyclotriorganosiloxan oder ein Cyclotetraorganosiloxan, und ein Triorganodisiloxan oder eine kleine Menge Wasser einer Gleichgewichtsreaktion, einer Polymerisation durch Ringöffnung oder einer ähnlichen Reaktion in Gegenwart eines sauren oder alkalischen Katalysators unterworfen wird.

[0038] Das beide erfindungsgemäßen Verwendung gebildete, ein Organopolysiloxan enthaltende Gemisch weist normalerweise 1 bis 100 Gew.-teile, vorzugsweise 10 bis 50 Gewichtsteile, des vorgenannten, mit einer Organosiliciumverbindung behandelten Siliciumdioxidpulvers (b) pro 100 Gew.-teile des genannten Organopolysiloxans (a) auf.

Herstellung des ein Organopolysiloxan enthaltenden Gemisches

[0039] Die Herstellung des ein Organopolysiloxan enthaltenden Gemisches kann beispielsweise, wie oben beschrieben, durch ein Verfahren hergestellt werden, bei dem ein Siliciumdioxidpulver (A) mit dem Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan behandelt wird, um das mit einer Organosiliciumverbindung behandelte Siliciumdioxidpulver (b) zu bilden, und das mit einer Organosiliciumverbindung behandelte Siliciumdioxid mit dem genannten Organopolysiloxan in der gegebenen Menge gemischt wird. Das Mischen kann auf übliche Weise erfolgen, zum Beispiel unter Einsatz eines Mischers nach Art eines Planetenmischers, eines Kneters oder eines Banbury-Mischers oder mittels eines Drei- oder Zweiwalzenstuhls.

[0040] Alternativ kann das organopolysiloxanhaltige Gemisch durch Methoden erhalten werden, bei denen das Siliciumdioxidpulver (A) und das Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan (B) dem Organopolysiloxan (a) direkt zugegeben werden, gefolgt von einem Knetvorgang. Insbesondere kann beispielsweise die Herstellung durch ein Verfahren geschehen, bei dem ein Gemisch aus

- 100 Gew.-teilen des oben unter (a) genannten Organopolysiloxans der allgemeinen Formel II,
- 10 bis 100 Gew.-teile des Siliciumdioxidpulvers (A) mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 50 m²/g und
- 0,1 bis 200 Gew.-teile des oben unter (B) genannten Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silans der allgemeinen Formel I

verknetet wird.

[0041] Dieses Verfahren wird nachfolgend beschrieben. Da es jedoch in der gleichen Weise, wie vorstehend beschrieben, durchgeführt werden kann, ausgenommen die bevorzugte Menge des eingesetzten Siliciumdioxidpulvers, die Menge des eingesetzten Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silans sowie das direkte Mischen und Kneten der Bestandteile, wird das Verfahren nachfolgend bezüglich der besonders zu beachtenden Punkte beschrieben.

[0042] Beispielsweise beträgt bei dem Herstellungsverfahren die Menge des Siliciumdioxidpulvers (A) 10 bis 100 Gew.-teile, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-teile, pro 100 Gew.-teile des Organopolysiloxans (a). Die Menge des Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silans (B) beträgt beispielsweise 0,1 bis 200 Gew.teile, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-teile, pro 100 Gew.-teile des Organopolysiloxans (a). Wenn die Menge des Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silans (B) zu klein ist, verläuft damit die Silylierung der Silanole an der Oberfläche des Siliciumdioxidpulvers nicht ausreichend. Eine zu große Menge führt nach der Reaktion zu einer zeit- und energieaufwendigen Nachbehandlung, zum Beispiel, um nicht umgesetztes Silan (B) wiederzugewinnen. Dies ist wirtschaftlich nachteilig.

[0043] Gemäß dem Herstellungsverfahren für das organopolysiloxanhaltige Gemisch erlaubt ein Mischen der Bestandteile (a), (A) und (B) bei Raumtemperatur in einer abgeschlossenen Atmosphäre ein Reagieren der Silanolgruppen an der Oberfläche des Siliciumdioxidpulvers (A) mit dem Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan (B), so daß die Silylierung der Silanolgruppen fortschreitet. Wenn das Gemisch erhitzt wird, beispielsweise auf etwa 100°C, wird die Reaktion beschleunigt. Nachfolgend kann das Reaktionsgemisch weiter erhitzt werden, zum Beispiel auf etwa 160°C. So können das bei der Reaktion gebildete Acetat, Silanole und Siloxane mit niedrigem Molekulargewicht sowie das nicht umgesetzte Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan unter Erhitzen oder unter vermindertem Druck und Erhitzen abgetrennt werden.

[0044] Um das in der vorstehenden Weise erhaltene organopolysiloxanhaltige Gemisch zur härten, kann zum Beispiel ein geeignetes Vernetzungsmittel oder ein Katalysator zugegeben werden, wie es üblich ist. Dies hängt zum Beispiel vom Verwendungszweck, von der Härtungsmethode und von der Art des Organopolysiloxans (a), des Siliciumdioxidpulvers (A) und des Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silans ab. Beispielsweise kann im Falle des Wärmehärtens von Kautschuk ein organisches Peroxid zugesetzt werden und das Härten oder Vernetzen kann durch Erhitzen unter Druck erfolgen. Im Falle eines durch Additionsreaktion härtenden flüssigen Kautschuks werden ein eine Vinylgruppe enthaltendes Organopolysiloxan als Organopolysiloxan (A), ein polyfunktionelles Hydrogenopolysiloxan als Vernetzungsmittel und eine entsprechende Menge eines Platinkatalysators verwendet. Das erhaltene Gemisch kann bei Raumtemperatur oder durch Erhitzen gehärtet werden. Im Falle eines durch Kondensationsreaktion härtenden flüssigen Kautschuks werden ein Siloxan mit endständigem Silanolgruppen als Organopolysiloxan (A) und eine polyfunktionelle, mit einer Silanolgruppe vernetzbare Siliciumverbindung, zum Beispiel ein Acetoxysilan, Alkoxysilan oder ein Teilhydrolysat davon, eingesetzt. So kann ein härtpbares Gemisch erhalten werden. Diese Methoden, organopolysiloxanhaltige Gemische härtpbar zu machen, sind bekannt.

[0045] Das beide erfindungsgemäßen Verwendung gebildete Gemisch mit einem Gehalt an einem Organopolysiloxan kann irgendwelche Zusatzstoffe enthalten, die üblicherweise entsprechend dem Anwendungszweck, den gestellten Anforderungen und den Eigenschaften des organopolysiloxanhaltigen Gemisches zugefügt werden. Die Zusatzstoffe sind zum Beispiel Pigmente, Stoffe zur Verbesserung der Wärmebeständigkeit, Stoffe zur Verbesserung der Adhäsion, Trennmittel und Stoffe zur Verbesserung der Ölbeständigkeit.

[0046] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutert. Die darin angegebenen Viskositätswerte wurden bei 25°C gemessen.

Beispiel 1

[0047] Ein Kolben wurde mit 20 g Siliciumdioxidpulver (Aerosil 300 der Firma Nippon-Aerosil Co.) mit einer spezifischen Oberfläche von 310 m²/g beschickt. Dazu wurden allmählich tropfenweise unter Rühren bei Raumtemperatur 5,0 g Trimethyl-(1-ethoxyvinyloxy)-silan gegeben, um die Reaktion ablaufen zu lassen. Sofort wurde Wärme freigesetzt und der Geruch nach Ethylacetat festgestellt. Das Reaktionsgemisch wurde in einer geschlossenen Atmosphäre während 1 h gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch zum Ausreifen 16 h bei Raumtemperatur gestanden war, wurde es in eine emaillierte Schale überführt und dann in einem Abzug während 2 h an der Luft getrocknet, gefolgt von einer Wärmebehandlung während 16 h bei 150°C in einem Heißluft-Umluftofen, um das als Nebenprodukt gebildete Ethylacetat sowie nicht umgesetztes Silan abzutrennen. Auf diese Weise wurden 22,3 g eines behandelten Siliciumdioxids in Form eines feinen weißen Pulvers erhalten.

[0048] Dieses behandelte Siliciumdioxid wurde hinsichtlich seiner spezifischen Oberfläche sowie seines Gehalts an Kohlenstoff, Chlor und Ammoniak geprüft. Die spezifische Oberfläche betrug 167 m²/g, und der Gehalt an Kohlenstoff lag bei 4,8 Gew.-%, der Chlorgehalt bei 25 ppm und der Ammoniakgehalt bei höchstens 1 ppm.

[0049] Dann wurden 1,0 g des behandelten Siliciumdioxids, 40 g Toluol und 100 g deionisiertes Wasser in einen Behälter gegeben und 1 h lang geschüttelt. Danach wurde das Wasser, welches sich als untere Schicht absetzte, auf seine elektrische Leitfähigkeit (nachfolgend als "Extraktwasser-Leitfähigkeit" genannt) hin geprüft, wobei sich 1,1 µS/cm ergaben.

[0050] Das behandelte Siliciumdioxid wurde hinsichtlich seiner Benetzbarkeit mit Wasser dadurch geprüft, daß man etwas behandeltes Siliciumdioxid und Wasser zusammen in einer Flasche schüttelte. Das gesamte Siliciumdioxidpulver schwamm an die Wasseroberfläche. Dies zeigte, daß das behandelte Siliciumdioxidpulver eine gute Wasserabstoßung aufwies.

[0051] Das behandelte Siliciumdioxidpulver wurde durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,289 mm (50 mesh) gesiebt. Der Siebrückstand betrug 0,6 %.

Vergleichsbeispiel 1

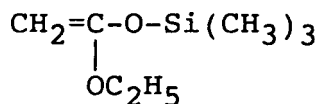
[0052] Ein Kolben wurde mit 20 g des gemäß Beispiel 1 eingesetzten Siliciumdioxidpulvers beschickt, zu dem tropfenweise bei Raumtemperatur unter Rühren 2 g deionisiertes Wasser gegeben wurden. Anschließend wurden 4,0 g Hexamethyldisilazan tropfenweise allmählich zugesetzt. Man beobachtete eine leichte Wärmeentwicklung sowie die Entstehung eines Geruchs nach Ammoniak. Nachfolgend wurde das Reaktionsgemisch in einer geschlossenen Atmosphäre während 1 h gerührt und dann zum Ausreifen während etwa 16 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 behandelt. Man erhielt 22,0 g behandeltes Siliciumdioxid.

[0053] Dieses Siliciumdioxid wurde hinsichtlich seiner spezifischen Oberfläche, seines Gehalts an Kohlenstoff, Chlor und Ammoniak sowie seiner Extraktwasser-Leitfähigkeit untersucht. Die spezifische Oberfläche betrug 186 m²/g, der Kohlenstoffgehalt 4,3 Gew.-%, der Chlorgehalt 30 ppm, der Ammoniakgehalt 35 ppm und die Extraktwasser-Leitfähigkeit 2,3 µS/cm. Das behandelte Siliciumdioxid wurde auch gemäß Beispiel 1 auf seine Benetzbarkeit mit Wasser hin geprüft. Das gesamte Siliciumdioxidpulver schwamm an die Wasseroberfläche auf und zeigte damit, daß das behandelte Siliciumdioxidpulver eine gute Wasserabstoßung aufweist. Der Siebrückstand in einem Sieb mit 0,289 mm betrug 5 %.

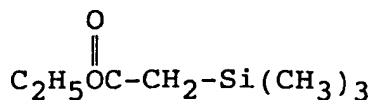
Beispiel 2

[0054] Ein Kolben wurde mit 10 g Siliciumdioxidpulver (Aerosil 200 von der Firma Nippon Aerosil Co.) mit ei-

ner spezifischen Oberfläche von 200 m²/g beschickt. Dazu wurden 2 g eines Gemisches aus 50 Gew.-% einer Verbindung der Formel



und 50 Gew.-% einer Verbindung der Formel

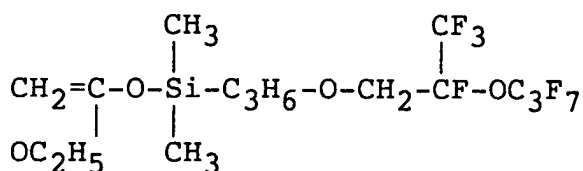


allmählich tropfenweise unter Rühren bei Raumtemperatur gegeben. Es wurde sofort eine Wärmeentwicklung sowie ein Geruch nach Ethylacetat festgestellt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in einer geschlossenen Atmosphäre während 30 min gerührt und dann auf 100°C erhitzt sowie während etwa 2 h gerührt, so daß das Reaktionsgemisch in Form eines Pulvers erhalten wurde. Dieses Pulver wurde in eine Aluminiumschale überführt, die dann während etwa 12 h bei 120°C in einer Vakuumtrockenkammer gehalten wurde. Auf diese Weise wurden das Nebenprodukt Ethylacetat sowie nicht umgesetztes Silan abgetrennt. Man erhielt 10,7 g eines behandelten Siliciumdioxids in Form eines feinen weißen Pulvers.

[0055] Dieses Siliciumdioxid wurde hinsichtlich seiner spezifischen Oberfläche sowie seines Gehalts an Kohlenstoff, Chlor und Ammoniak untersucht. Die spezifische Oberfläche betrug 120 m²/g und der Gehalt an Kohlenstoff lag bei 3,3 Gew.-%, der Gehalt an Chlor bei 25 ppm und der Ammoniakgehalt bei nicht mehr als 1 ppm. Ferner wurde das Siliciumdioxid hinsichtlich seiner Benetzbarkeit mit Wasser gemäß Beispiel 1 überprüft. Das gesamte Siliciumdioxidpulver schwamm an die Wasseroberfläche auf, wodurch gezeigt wurde, daß das behandelte Siliciumdioxidpulver eine gute Wasserabstoßung aufweist.

Beispiel 3

[0056] Ein Kolben wurde mit 10 g Siliciumdioxidpulver (Aerosil 200 von der Firma Nippon Aerosil Co.) mit einer spezifischen Oberfläche von 200 m²/g beschickt. Dazu wurden 10,4 g eines fluorhaltigen Ethoxyvinylloxysilans der Formel

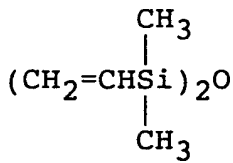


allmählich tropfenweise unter Rühren bei Raumtemperatur gegeben. Es wurde sofort die Bildung von Wärme sowie ein Geruch nach Ethylacetat festgestellt. Nachfolgend wurde das Reaktionsgemisch während 1 h in einer geschlossenen Atmosphäre gerührt und dann zum Ausreifen während etwa 16 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dabei wurde ein Reaktionsgemisch in Form eines Pulvers erhalten. Dieses Pulver wurde in eine Aluminiumschale überführt, die in einer Vakuumtrockenkammer während etwa 16 h bei 150°C gehalten wurde. Auf die Weise wurden das Nebenprodukt Ethylacetat sowie nicht umgesetztes Silan abgetrennt. Man erhielt 14,9 g eines behandelten Siliciumdioxids in Form eines feinen weißen Pulvers.

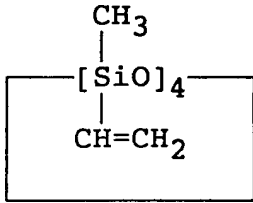
[0057] Dieses Siliciumdioxid wurde hinsichtlich seiner spezifischen Oberfläche sowie seines Gehalts an Kohlenstoff, Fluor, Chlor und Ammoniak untersucht. Die spezifische Oberfläche betrug 110 m²/g und der Gehalt an Kohlenstoff lag bei 9,7 Gew.-%, der Gehalt an Fluor bei 15,0 Gew.-%, der Gehalt an Chlor bei 20 ppm und der Gehalt an Ammoniak bei nicht mehr als 1 ppm. Das behandelte Siliciumdioxid wurde auch auf seine Benetzbarkeit mit Wasser gemäß Beispiel 1 geprüft. Das ganze Siliciumdioxidpulver schwamm an die Wasseroberfläche auf, wodurch gezeigt wurde, daß das Siliciumdioxidpulver eine gute Wasserabstoßung aufwies.

Beispiel 4

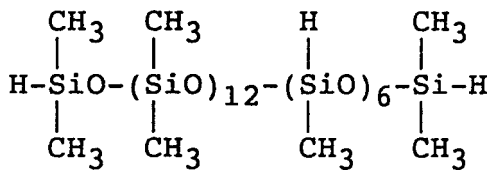
[0058] 100 Gew.-teile eines an beiden Enden mit Vinylgruppen blockierten Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 5000 mm²/s (5000 cSt), 10 Gew.-teile des gemäß Beispiel 1 erhaltenen behandelten Siliciumdioxidpulvers, 0,1 Gew.-teile eines im wesentlichen chlorfreien Platinkatalysators (Platingehalt 1,0 Gew.-%, in Toluollösung), hergestellt aus dem Vinylsiloxan der Formel



und Chloroplatinsäure, sowie 0,2 Gew.-teile Cyclotetrasiloxan der Formel



wurden gleichmäßig gemischt und auf einem Dreiwalzenstuhl verknetet. Man erhielt ein Produkt, in dem die Bestandteile gleichmäßig dispergiert waren. 110,3 Gew.-teile des verkneteten Produkts wurden mit 2,3 Gew.-teilen des Methylhydrogenpolysiloxans der durchschnittlichen Formel



versetzt. Die Komponenten wurden gemischt und unter vermindertem Druck entschäumt.

[0059] Die erhaltene Zusammensetzung wurde gehärtet. Das gehärtete Produkt wurde bezüglich seiner Trenneigenschaften, Härte, Dehnung, Zugfestigkeit und Dichte gemäß den folgenden Methoden überprüft.

Prüfung der Trenneigenschaften

[0060] Das unter vermindertem Druck entschäumte Gemisch wurde auf die spiegelartigen Oberflächen eines Metallblocks mit den Abmessungen 5 cm × 5 cm × 0,5 cm aufgebracht, der in einer schachtelartigen Form mit den Abmessungen 7 cm × 7 cm × 1,5 cm aus einem Acrylharz angeordnet war. Das eingesetzte Gemisch ließ man 24 h bei Raumtemperatur stehen und dabei aushärten. Das gehärtete Produkt wurde dann aus der Form genommen, und man ließ es während 2 Tagen altern zum weiteren Härten. So erhielt man eine negative Form. In diese negative Form wurde eine Harzzusammensetzung gegossen, die durch Mischen eines Härtemittels mit einem Gehalt an Triethyltetramin als Hauptkomponente mit einem flüssigen Epoxidharz vom Bisphenol-Typ hergestellt worden war. Die Harzzusammensetzung wurde während 30 min bei 80°C gehärtet. Das so gebildete geformte Produkt wurde dann entformt. Die Verfahrensschritte vom Eingießen der Harzzusammensetzung bis zum Entformen des geformten Produkts wurden wiederholt und die Trenneigenschaften sowie ihre Dauerhaftigkeit wurden gemäß den nachfolgenden Kriterien an der negativen Form bestimmt.

1. Trenneigenschaften

[0061] Die Trenneigenschaften wurden gemäß den folgenden Kriterien bestimmt:

- A: Es besteht ein äußerst geringer Widerstand beim Entformen des gehärteten geformten Produkts;
- B: Es besteht ein mittlerer Widerstand beim Entformen des gehärteten geformten Produkts;
- C: Es besteht ein beträchtlicher Widerstand beim Entformen des gehärteten geformten Produkts.

2. Dauerhaftigkeit der Trenneigenschaften

[0062] Die Änderung des Grades der Lichtreflexion an der Oberfläche des geformten Produkts wurde bezüglich der Anzahl der Entformungsvorgänge gemessen. Die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Anzahl der Entformungsvorgänge, die bis zu 20 betragen, sind in der beigefügten Zeichnung dargestellt.

Härte, Dehnung, Zugfestigkeit und Dichte

[0063] Das Gemisch wurde in eine Metallform mit den Abmessungen 12 cm × 15 cm × 0,2 cm eingebracht und dann an ihrer oberen Oberfläche mit einer Platte aus korrosionsbeständigem Stahl geglättet. Das Gemisch

wurde zum Härten 24 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend wurde das gehärtete Gemisch aus der Metallform entnommen, und man ließ es weitere 2 Tage altern bzw. härten. Aus der gehärteten Platte wurden hantelförmige Prüfkörper ausgestanzt und gemäß der Prüfmethode JIS K 6301 auf Härte, Dehnung und Zugfestigkeit geprüft. Die Härte wurde unter Einsatz des in der genannten Testmethode beschriebenen Härteprüfgeräts mit einer Feder vom A-Typ gemessen. Die Dichte der gehärteten Platte wurde gleichfalls bestimmt.

[0064] Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiel 2

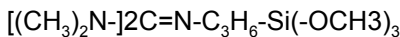
[0065] Gemäß Beispiel 4 wurde ein Produkt hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß das im Beispiel 4 eingesetzte behandelte Siliciumdioxid durch das gemäß dem Vergleichsbeispiel 1 erhaltene behandelte Siliciumdioxid ersetzt wurde. Das gehärtete Produkt wurde bezüglich seiner Trenneigenschaften und ihrer Dauerhaftigkeit, der Härte, der Dehnung, der Zugfestigkeit und der Dichte geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I und in der beigefügten Zeichnung angegeben.

Tabelle I

	Beispiel 4	Vergleichs- beispiel 2
Trenneigenschaften	A	B
Mechanische Eigenschaften		
Härte	25	26
Dehnung (%)	315	300
Zugfestigkeit (kg/cm ²)	15	14
(N/cm ²)	147	137
Dichte	1,02	1,02

Beispiel 5

[0066] 100 Gew.-teile eines an seinen beiden Enden durch Hydroxylgruppen blockierten Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 20200 mm²/s (20200 cSt), 15 Gew.-teile des gemäß Beispiel 1 erhaltenen behandelten Siliciumdioxids, 7,0 Gew.-teile Vinyltriisopropenyloxysilan und 0,5 Gew.-teile eines guanidylgruppenhaltigen organischen Silicons der Formel



wurden unter Feuchtigkeitsausschluß gemischt.

[0067] Das erhaltene Gemisch wurde in eine Platte mit einer Dicke von 2 mm überführt. Diese wurde gehärtet, wobei sie in einer Atmosphäre mit einer Temperatur von 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 55 % stehengelassen wurde. Aus der gehärteten Platte wurden hantelförmige Prüfkörper ausgestanzt und bezüglich der Härte, der Zugfestigkeit und der Dehnung gemäß der Testmethode JIS K 6301 geprüft. Ferner wurde eine in der gleichen Weise hergestellte gehärtete Platte 7 Tage lang unter Erhitzen auf 230°C gealtert. Anschließend wurden auch aus ihr hantelförmige Prüfkörper ausgestanzt und bezüglich ihrer Härte, Zugfestigkeit und Dehnung gemäß JIS K 6301 geprüft. Die Ergebnisse wurden benutzt, um die Wärmebeständigkeit zu bewerten.

[0068] Außerdem wurde aus dem gebildeten Gemisch eine Platte mit einer Dicke von 1 mm hergestellt, die durch Stehenlassen in einer Atmosphäre von 20°C und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 55 % während 7 Tagen gehärtet wurde. Die gehärtete Platte wurde bezüglich des spezifischen Widerstandes, der dielektri-

sehen Durchschlagsfestigkeit, der Dielektrizitätskonstante und des dielektrischen Verlustfaktors gemäß der Prüfmethode JIS C 2123 geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II angegeben.

Vergleichsbeispiel 3

[0069] Gemäß Beispiel 5 wurde ein Gemisch hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß das gemäß Beispiel 5 eingesetzte behandelte Siliciumdioxid durch jenes gemäß dem Vergleichsbeispiel 1 ersetzt wurde. Gemäß Beispiel 4 wurden die Härte, die Dehnung, die Zugfestigkeit des gehärteten Produkts sowie diese mechanischen Eigenschaften des gehärteten Produkts nach dem Altern unter Erhitzen gemessen. Ferner wurden der spezifische Widerstand, die dielektrische Durchschlagsfestigkeit, die Dielektrizitätskonstante und der dielektrische Verlustfaktor des gehärteten Produkts gemäß Beispiel 5 festgestellt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II angegeben.

Vergleichsbeispiel 4

[0070] Gemäß Beispiel 4 wurde ein Gemisch hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß das gemäß Beispiel 1 hergestellte behandelte Siliciumdioxid durch ein Siliciumdioxid ersetzt wurde, das mit Dimethyldichlorsilan (R-972 von der Firma Nippon Aerosil Co.) behandelt worden war. Am gehärteten Produkt wurden die Härte, die Dehnung und die Zugfestigkeit bestimmt. Das Gleiche geschah gemäß Beispiel 4 nach dem Altern des gehärteten Produkts unter Erhitzen. Ferner wurden der spezifische Widerstand, die dielektrische Durchschlagsfestigkeit, die Dielektrizitätskonstante und der dielektrische Verlustfaktor des gehärteten Produkts gemäß Beispiel 5 gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II angegeben.

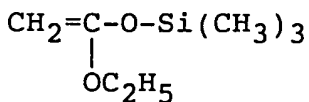
Tabelle II

	Vergleichsbeispiel		
	Beispiel 5	3	4
Mechanische Eigenschaften			
Härte	27	28	31
Zugfestigkeit (kg/cm ²)	23	20	21
(N/cm ²)	225	196	206
Dehnung (%)	420	380	370
Mechanische Eigenschaften nach dem Altern unter Erhitzen			
Härte	30	35	38
Zugfestigkeit (kg/cm ²)	22	21	19
(N/cm ²)	216	206	186
Dehnung (%)	320	180	200
Elektrische Eigenschaften			
spezifischer Widerstand (10 ¹⁴ Ωcm)	5,8	1,4	1,1
Dielektrische Durchschlagsfestigkeit (kV/mm)	29	24	25
Dielektrizitätskonstante*	2,63	2,98	2,95
Dielektrischer Verlustfaktor	0,0008	0,003	0,002

* gemessen bei 50 Hz

Beispiel 6

[0071] Ein Knetter wurde mit 90 Gew.-teilen eines an beiden Enden mit Vinylgruppen blockierten Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 10000 mm²/s (10000 cSt) sowie 7,5 Gew.-teilen Trimethyl-(1-ethoxyvinyl)-silan mit der Formel



beschickt. Die Komponenten wurden gleichmäßig gemischt. Das Gemisch wurde mit 30 Gew.-teilen Siliciumdioxidpulver (Aerosil 200 von der Firma Nippon Aerosil Co.) allmählich versetzt. Mit fortschreitender Zugabe des Siliciumdioxidpulvers wurden die Entwicklung von Wärme sowie die Bildung eines Geruchs nach Ethylacetat beobachtet. Nach der Zugabe des gesamten Siliciumdioxidpulvers wurde das Gemisch durch Rühren bei Raumtemperatur in einer geschlossenen Atmosphäre 1 h lang weitergemischt. Dann folgte zum Reifen bzw. Altern ein Mischen bei 80°C während 1 h. Nachfolgend wurde der Deckel des Kneters geöffnet, und das Gemisch wurde unter Rühren 3 h lang bei 160°C erhitzt, um das Nebenprodukt Ethylacetat und nicht umgesetztes Silan verdampfen zu lassen.

[0072] 120 Gew.-teile des so erhaltenen Gemisches wurden mit 10 Gew.-teilen des gleichen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 10000 mm²/s (10000 cSt), wie es oben erwähnt wurde, 0,2 Gew.-teilen des gemäß Beispiel 4 eingesetzten Platinkatalysators und 0,15 Gew.-teilen einer 50-%igen Ethynylcyclohexanol-lösung in Toluol versetzt. Das Gemisch wurde auf einem Dreiwalzenstuhl gleichmäßig verknetet, um eine Kautschukzusammensetzung herzustellen.

[0073] Die Viskosität der erhaltenen Zusammensetzung wurde gemessen und betrug 740 Pa·s (7400 P). Nach einem sechsständigen beschleunigten Altern bei 105°C wurde eine Viskosität von 890 Pa·s (8900 P) gemessen. Obwohl die untersuchte Zusammensetzung ursprünglich eine hohe Viskosität hatte, zeigte sie eine gute Viskositätsstabilität.

[0074] 130 Gew.-teile der Kautschukzusammensetzung wurden mit 1,7 Gew.-teilen des gemäß Beispiel 4 eingesetzten Methylhydrogenpolysiloxans versetzt. Die beiden Komponenten wurden gleichmäßig gemischt, entschäumt, in eine Metallform gegossen und 10 min bei 150°C unter Druck gehärtet, um zwei geformte Platten mit den Abmessungen 12 cm × 15 cm × 0,2 cm herzustellen. Eine der Platten wurde 4 h bei 200°C nachgehärtet. Dann wurden gemäß JIS K 6301 die mechanischen Eigenschaften der beiden Platten gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III angegeben.

Tabelle III

	nach dem Härten unter Druck	nach dem Nachhärten
Härte	37	39
Dehnung (%)	710	665
Zugfestigkeit (kg/cm ²)	93	101
	(N/cm ²)	990
Reißfestigkeit (kg/cm)	15	14
	(N/cm)	137

Patentansprüche

1. Mit einer Organosiliciumverbindung behandeltes Siliciumdioxid, erhalten durch Behandeln (A) eines Siliciumdioxidpulvers mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 50 m²/g mit (B) einem Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan der allgemeinen Formel I



worin R¹ einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen eine Etherbindung enthaltenden organischen Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet und die Reste R² gleich oder verschieden sind und jeweils einen unsubstituierten oder substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen eine Etherbindung enthaltenden organischen Rest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen.

2. Siliciumdioxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan (B) in einer Menge von 0,5 bis 100 Gew.-teilen pro 100 Gew.-teile des Siliciumdioxids (A) eingesetzt worden ist.

3. Siliciumdioxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-teilen pro 100 Gew.-teile des Siliciumdioxids (A) eingesetzt worden ist.

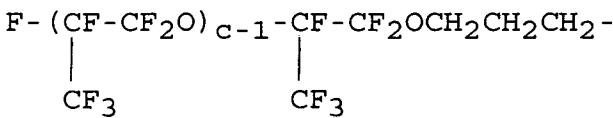
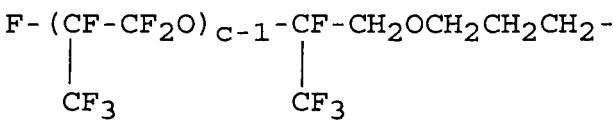
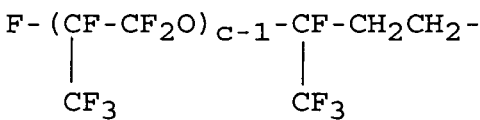
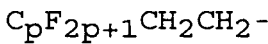
4. Siliciumdioxid nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Triorgano-(1-alko-

xyvinyloxy)silan (B) der allgemeinen Formel I eingesetzt worden ist, in der R¹ einen Alkylrest, einen aliphatischen oder alicyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffrest oder einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

5. Siliciumdioxid nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan (B) der allgemeinen Formel I eingesetzt worden ist, in der R¹ eine Methoxyethyl-, Ethoxyethyl- oder Allyloxyethylgruppe bedeutet.

6. Siliciumdioxid nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan (B) der allgemeinen Formel I eingesetzt worden ist, in der ein oder alle Reste R² jeweils einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten.

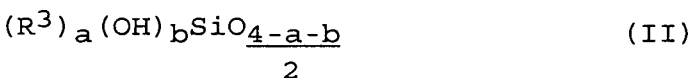
7. Siliciumdioxid nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan (B) der allgemeinen Formel I eingesetzt worden ist, in der R² einen Rest mit einer der folgenden Formeln



bedeutet, in denen p eine ganze Zahl von 1 bis 12 und c eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellen.

8. Siliciumdioxid nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silan (B) der allgemeinen Formel I eingesetzt worden ist, in der R¹ eine Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe und R² eine Methyl- oder Vinylgruppe bedeuten.

9. Verwendung eines Siliciumdioxids gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung eines Gemisches mit einem Gehalt an einem Organopolysiloxan der allgemeinen Formel II



in der R³ einen unsubstituierten oder substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, a eine Zahl von 1,90 bis 3,0 und b eine Zahl von 0 bis 1,0 bedeuten, wobei die Summe a + b im Bereich von 1,90 bis 3,0 liegt.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Siliciumdioxid in einer Menge von 1 bis 100 Gew.teilen pro 100 Gew.-teile des Organopolysiloxans eingesetzt wird.

11. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß 100 Gew.-teile des Organopolysiloxans der allgemeinen Formel II, 10 bis 100 Gew.-teile des im Anspruch 1 angegebenen Siliciumdioxidpulvers (A) mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 50 m²/g und 0,1 bis 200 Gew.-teile des im Anspruch 1 angegebenen Triorgano-(1-alkoxyvinyloxy)-silans (B) der allgemeinen Formel I miteinander verknüpft werden.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

