



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 10 627 T2 2005.09.01

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 104 787 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 10 627.6

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 310 508.7

(96) Europäischer Anmeldetag: 27.11.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 06.06.2001

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 12.05.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 01.09.2005

(51) Int Cl.⁷: C08L 83/04

C08L 83/14, C08K 3/26

(30) Unionspriorität:
33809099 29.11.1999 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:
Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.,
Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:
Adachi, Hiroshi, Ichihara-shi, Chiba Prefecture,
JP; Sato, Norio, Ichihara-shi, Chiba Prefecture, JP

(74) Vertreter:
Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,
Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach

(54) Bezeichnung: Bei Umgebungstemperatur härtende Silikonkautschukzusammensetzungen

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung und insbesondere auf eine raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung, die in Bezug auf Lagerstabilität überlegen ist und die nach Härtung fähig ist, Siliconkautschuk mit hervorragender Klebbeständigkeit zu bilden. Aufgrund von hervorragender Wetterbeständigkeit und anderen Eigenschaften nach Härtung haben raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzungen viele Verwendungen als Dichtmaterialien im Baubereich und Maschinenbau gefunden. Zahlreiche solcher Siliconkautschukzusammensetzungen wurden in der Vergangenheit vorgeschlagen. Zum Beispiel wurde eine Zusammensetzung, die ein hydroxylterminiertes Dimethylpolysiloxan, ein leichtes Calciumcarbonatpulver und ein Trialkoxysilan als Hauptbestandteile verwendet und in Gegenwart eines kondensationsreaktionsbeschleunigenden Katalysators, wie etwa Titanethylacetatoacetat, härtet, in japanischer Patentanmeldung Nr. Hei 05-230377 beschrieben. Zusätzlich wurde eine Zusammensetzung, die ein alkoxsilylalkylsiloxyterminiertes Diorganopolysiloxan, ein leichtes Calciumcarbonatpulver und ein Trialkoxysilan als Hauptbestandteile verwendet und in Gegenwart eines kondensationsreaktionsbeschleunigenden Katalysators, wie etwa Titanethylacetatoacetat, härtet, in japanischer Patentanmeldung Nr. 07-70551 beschrieben.

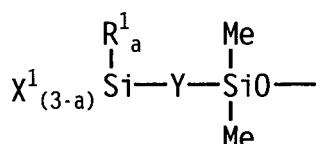
[0002] Der Mangel der ersten Zusammensetzung jedoch besteht in ihrer schlechten Lagerstabilität, was in Polymerzersetzung resultiert, die allmählich stattfindet und es unmöglich macht, die Zusammensetzung zu härten, wenn sie in einen Behälter gegeben wurde und über einen ausgedehnten Zeitraum gelagert wurde. Der Mangel der letzteren Zusammensetzung war, dass sie, während sie hervorragende Lagerstabilität besaß, schlecht in der Klebbeständigkeit war. Zusätzlich war ein anderes Problem mit dieser Art von raumtemperaturhärtbarer Siliconkautschukzusammensetzung, dass, wenn sie als ein Dichtstoff für transparente Grundmaterialien, wie etwa Glas, verwendet wurde, sich ihre Klebeigenschaften in Bezug auf das Grundmaterial mit der Zeit verschlechterten und als ein Ergebnis sich das Dichtmittel bei ausgedehnter Verwendung von dem Grundmaterial abschälte und unfähig war, seine Funktionen zu erfüllen.

[0003] Als ein Ergebnis von in die Tiefe gehenden Untersuchungen, die auf die Eliminierung der oben beschriebenen Probleme gerichtet waren, haben die Autoren der vorliegenden Erfindung entdeckt, dass die oben beschriebenen Probleme eliminiert werden können, wenn eine spezielle Art von leichtem Calciumcarbonat mit einer raumtemperaturhärtbaren Siliconkautschukzusammensetzung, die ein leichtes Calciumcarbonat als Hauptbestandteil verwendet, compoundiert wird. Es ist nämlich ein Ziel der vorliegenden Erfindung, eine raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung bereitzustellen, die überlegene Lagerstabilität, überlegene Klebbeständigkeit nach Härtung aufweist und die fähig ist, Bindungsstärke beizubehalten, sogar wenn sie im Außenbereich über einen ausgedehnten Zeitraum verwendet wird.

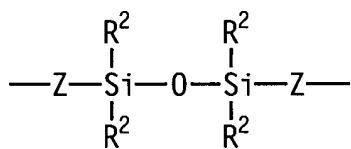
[0004] EP-A-0 438 221 beschreibt ein feuchtigkeitshärtendes Silicondichtmittel, das an einer Vielzahl von Substraten haftet und nach einem Verfahren hergestellt wird, das zuerst ein trialkoxysilethenendblockiertes Polydiorganosiloxan, ein Trialkoxysilan-Vernetzungsmittel und einen β -Dicarbonyltitan-Katalysator vermischt, dann einen gefällten Calciumcarbonatfüllstoff mit einer fettsäurebehandelten Oberfläche zufügt. EP-A-0 438 221 beschreibt, dass die Oberfläche des Füllstoffs einen entscheidenden Effekt auf das erzielte Haftvermögen hat und das behandelte Calciumcarbonate mit einer Oberfläche von mehr als $22 \text{ m}^2/\text{g}$ gute Haftung an einer Vielzahl von Substraten ergeben.

[0005] Die vorliegende Erfindung ist eine raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung, die enthält:

(A) 100 Gewichtsteile eines Diorganopolysiloxans mit einer Viskosität von $20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bis $1.000.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei 25°C , das an beiden Enden der Molekülkette organische Gruppen, beschrieben durch Formel



aufweist, worin R^1 eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe ist, X^1 eine hydrolysierbare Gruppe ist und Y eine divalente Kohlenwasserstoffgruppe, ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe, dargestellt durch die Formel



ist, worin Z eine divalente Kohlenwasserstoffgruppe ist und R² eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe ist und a gleich 0, 1 oder 2 ist;

(B) 50 Gewichtsteile bis 200 Gewichtsteile eines leichten Calciumcarbonats mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von 10 m²/g bis 18 m²/g;

(C) 1 Gewichtsteil bis 100 Gewichtsteile eines schweren Calciumcarbonats mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von 8 m²/g oder weniger;

(D) 1 Gewichtsteil bis 25 Gewichtsteile eines Silans, das eine hydrolysierbare Gruppe enthält, oder eines Produkts seiner partiellen Hydrolyse und Kondensation, beschrieben durch Formel



worin R³ eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe ist, X² eine hydrolysierbare Gruppe ist und b gleich 0 oder 1 ist, und

(E) 0,01 Gewichtsteil bis 10 Gewichtsteile eines härtungsbeschleunigenden Katalysators.

[0006] Die Erfindung wird durch Bezugnahme auf die beigegebene Zeichnung illustriert, in welcher:

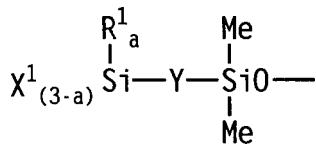
[0007] [Fig. 1](#) eine schematische Darstellung eines Klebebeständigkeitsprüfkörpers ist, der für die Bewertung der Klebbeständigkeit der raumtemperaturhärtbaren Siliconkautschukzusammensetzung in Anwendungsbeispielen 1 bis 4 und Vergleichsbeispielen 1 bis 3 hierin verwendet wurde.

Schlüssel:

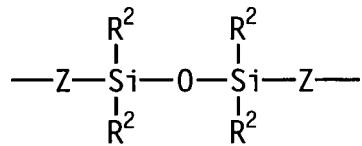
1. Klebbeständigkeitsprüfkörper
2. Flachglasscheibe
3. Siliconkautschuk

[0008] Die vorliegende Erfindung ist eine raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung, die enthält:

(A) 100 Gewichtsteile eines Diorganopolysiloxans mit einer Viskosität von 20 mPa·s bis 1.000.000 mPa·s bei 25°C, das an beiden Enden der Molekülkette organische Gruppen, beschrieben durch Formel



aufweist, worin R¹ eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe ist, X¹ eine hydrolysierbare Gruppe ist und Y eine divalente Kohlenwasserstoffgruppe oder ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe, dargestellt durch die Formel



ist, worin Z eine divalente Kohlenwasserstoffgruppe ist und R² eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe ist und a gleich 0, 1 oder 2 ist;

(B) 50 Gewichtsteile bis 200 Gewichtsteile eines leichten Calciumcarbonats mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von 10 m²/g bis 18 m²/g,

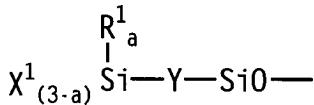
(C) 1 Gewichtsteil bis 100 Gewichtsteile eines schweren Calciumcarbonats mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von 8 m²/g oder weniger,

(D) 1 Gewichtsteil bis 25 Gewichtsteile eines Silans, das eine hydrolysierbare Gruppe enthält, oder eines Produkts seiner partiellen Hydrolyse und Kondensation, beschrieben durch Formel

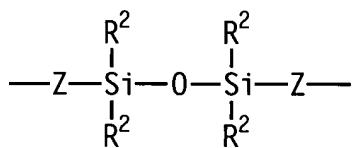


worin R^3 eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe ist, X^2 eine hydrolysierbare Gruppe ist und b gleich 0 oder 1 ist, und
(E) 0,01 Gewichtsteil bis 10 Gewichtsteile eines härtungsbeschleunigenden Katalysators.

[0009] Um das obige detaillierter zu erläutern, das Diorganopolysiloxan der Komponente (A) ist der Hauptbestandteil der vorliegenden Zusammensetzungen. Komponente (A) ist ein Diorganopolysiloxan mit einer Viskosität von 20 mPa·s bis 1.000.000 mPa·s bei 25°C, das an den Enden der Molekülkette organische Gruppen, beschrieben durch Formel



aufweist, worin R^1 eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe ist, X^1 eine hydrolysierbare Gruppe ist, Y eine divalente Kohlenwasserstoffgruppe oder ein Sauerstoffatom ist und a gleich 0, 1 oder 2 ist oder durch Formel



worin R^2 eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe ist und Z eine divalente Kohlenwasserstoffgruppe ist.

[0010] In den obigen Formeln werden die monovalenten Kohlenwasserstoffgruppen, die durch R^1 und R^2 dargestellt werden, veranschaulicht durch Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- und andere Alkylgruppen und Vinyl-, Allyl-, und andere Alkenylgruppen. Die hydrolysierbaren Gruppen, die durch X^1 dargestellt werden, werden veranschaulicht durch Gruppen, wie etwa Alkoxy, Ketoximo, Acyloxy und Aminoxy. Im Allgemeinen ist es bevorzugt, dass X^1 Alkoxy- oder alkoxy substituierte Alkylgruppen sind. Die Alkoxygruppen werden veranschaulicht durch Methoxy-, Ethoxy-, Butoxy- und andere Alkoxygruppen und die alkoxy substituierten Alkylgruppen werden veranschaulicht durch Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methoxypropyl und Mehtoxybutyl. Zusätzlich werden die divalenten Kohlenwasserstoffgruppen, die durch Y und Z dargestellt werden, veranschaulicht durch Methilen-, Ethylen-, Propylen- und andere Alkylengruppen. Die Viskosität von Komponente (A) sollte im Bereich von 20 mPa·s bis 1.000.000 mPa·s bei 25°C sein, wobei 1.000 mPa·s bis 100.000 mPa·s vorzuziehen sind. Zusätzlich kann ein Diorganopolysiloxan, bei dem eines der Enden mit einer Trimethylsiloxy- oder Dimethylvinylsiloxygruppe inert gemacht wurde, oder ein Diorganopolysiloxan, bei dem beide Enden mit einer Trimethylsiloxy- oder Dimethylvinylsiloxygruppe inert gemacht wurden, zum Zwecke der Viskositätssteuerung und zum Zwecke der Steuerung der Vernetzungsdichte nach Härtung in der vorliegenden Komponente enthalten sein.

[0011] Das leichte Calciumcarbonat der Komponente (B) wird verwendet, um der vorliegenden Zusammensetzung mechanische Festigkeit zu verleihen. Komponente (B) wird auch gefälltes Calciumcarbonat genannt. Üblicherweise wird Komponente (B) durch Entwässern und Trocknen einer Aufschämmung von leichtem Calciumcarbonat erhalten, die durch Umsetzen von dichtem Kalk mit Kohlensäuregas erhalten wurde. Es ist notwendig, dass Komponente (B), die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ein leichtes Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von mindestens 10 m²/g bis zu 18 m²/g sein sollte. Zusätzlich dispergiert ein Calciumcarbonat, das mit einer Fettsäure oberflächenbehandelt wurde, besser in Komponente (A), was günstig ist, da dann hervorragende Viskositätseigenschaften erhalten werden. Das leichte Calciumcarbonat ist kommerziell erhältlich, z. B. von Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd., Japan, unter der Handelsbezeichnung Hakukenka CC oder von Maruo Calcium Co., Ltd., Japan unter der Handelsbezeichnung KARUFAIN 200, und kann somit am Markt erhalten werden.

[0012] Die Menge von Komponente (B) in der vorliegenden Zusammensetzung sollte zwischen 50 Gewichtsteilen und 200 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Komponente (A) betragen, wobei 70 Gewichtsteile bis 150 Gewichtsteile vorzuziehen sind. Der Grund dafür ist, dass, wenn die Menge kleiner als 50 Gewichtsteile ist, die vorliegende Zusammensetzung Absacken zeigt und die mechanischen Eigenschaften, die für ihre Verwendung als Baudichtmaterial notwendig sind, nicht erreicht werden. Andererseits wird, wenn die Menge von Komponente (B) 200 Gewichtsteile übersteigt, die Viskosität der vorliegenden Zusammensetzung übermäßig hoch und ihre bequeme Aufbringung als ein Baudichtmaterial stellt ein Problem dar.

[0013] Das schwere Calciumcarbonat der Komponente (C), das in der vorliegenden Zusammensetzung ver-

wendet wird, ist wesentlich, um Klebstabilität zu verleihen. Das schwere Calciumcarbonat wird auch gemahlenes Calciumcarbonat genannt und wird üblicherweise hergestellt, indem weißer Kalkstein gemahlen wird und das resultierende gemahlene Material klassiert wird. Es ist notwendig, dass Komponente (C) ein schweres Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von 8 m²/g oder weniger sein sollte. Es ist auch vorzuziehen, dass Komponente (C) ein schweres Calciumcarbonat sein sollte, dass mit einer Fettsäure oberflächenbehandelt wurde. Zusätzlich ist es vorzuziehen, dass Komponente (C) einen Ölabsorptionswert (JIS K5101) im Bereich von 15 ml/100 g bis 40 ml/100 g hat. Ein solches schweres Calciumcarbonat ist kommerziell von Toyo Fine Chemicals Co., Ltd., Japan, unter der Handelsbezeichnung WHITON P-30 oder von Maruo Calcium Co., Ltd., Japan, unter der Handelsbezeichnung NANOKKUSU #30 erhältlich und kann somit leicht am Markt erhalten werden.

[0014] Die Menge von Komponente (C), die zu der vorliegenden Zusammensetzung gegeben wird, sollte im Bereich von 1 Gewichtsteil bis 100 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Komponente (A) sein, wobei 5 Gewichtsteile bis 50 Gewichtsteile vorzuziehen sind. Der Grund dafür ist, dass, wenn die Menge kleiner als 1 Gewichtsteil ist, Verbesserung in der Klebstabilität nicht erwartet werden kann, und, wenn die Menge 100 Gewichtsteile übersteigt, die bequeme Aufbringung der vorliegenden Zusammensetzung als ein Baudichtmaterial ein Problem darstellt.

[0015] Das Gewichtsverhältnis von Komponente (B) zu Komponente (C) liegt vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:0,01, bevorzugter im Bereich von 1:0,70 bis 1:0,05 und noch bevorzugter im Bereich von 1:0,40 bis 1:0,03.

[0016] Komponente (D) der vorliegenden Zusammensetzung ist ein Vernetzungsmittel, beschrieben durch Formel R³_bSiX²_{4-b}, worin R³ eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe ist, beispielhaft dargestellt durch Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- und andere Alkylgruppen und Vinyl-, Allyl- und andere Alkenylgruppen. X² ist eine hydrolysierbare Gruppe, beispielhaft dargestellt durch Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxy- und andere Alkoxygruppen; Methoxyethyl-, Ethoxyethyl-, Methoxypropyl-, Methoxybutyl- und andere alkoxysubstituierte Alkylgruppen; Isopropenoxy-, 1-Ethyl-2-methylvinyloxim- und andere Alkenyloxygruppen; Dimethylketoxim-, Methylethylketoxim- und andere Ketoximgruppen; Acetoxy-, Propionoxy-, Butyloyloxy-, Benzoyloxim- und andere Acyloxygruppen; Dimethylamino-, Diethylamino- und andere Aminogruppen; Dimethylaminoxy-, Diethylaminoxy- und andere Aminoxygruppen und N-Methylacetamido-, N-Ethylacetamido-, N-Methylbenzamido- und andere Amidogruppen. Bevorzugt ist, wenn X² eine Alkoxygruppe oder alkoxysubstituierte Alkylgruppe ist.

[0017] Komponente (D) wird veranschaulicht durch Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Butyltrimethoxysilan, Butyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan und andere trifunktionelle Alkoxy silane; Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan und andere tetratfunktionelle Alkoxy silane; Methyltris(methoxyethoxy)silan, Methyltripropenoxy silan, Methyltriacetoxy silan, Vinyltriacetoxy silan, Methyltri(butanoxim)silan, Vinyltri(butanoxim)silan, Phenyltri(butanoxim)silan, Propyltri(butanoxim)silan, Tetra(butanoxim)silan, 3,3,3-Trifluorpropyl(butanoxim)silan, 3-Chlorpropyl(butanoxim)silan, Methyltri(propanoxim)silan, Methyltri(pentanoxim)silan, Methyltri(isopentanoxim)silan, Vinyl(cyclopentanoxim)silan, Methyltri(cyclohexanoxim)silan und Produkte ihrer partiellen Hydrolyse.

[0018] Um als Komponente (D) zu dienen, können diese Verbindungen entweder einzeln oder durch Mischen von zwei oder mehr Verbindungen verwendet werden. Die Menge von Komponente (D), die zu der vorliegenden Zusammensetzung gegeben wird, liegt im Bereich von 1 Gewichtsteil bis 25 Gewichtsteile oder vorzugsweise von 2 Gewichtsteilen bis 10 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Komponente (A). Ursache hierfür sind verschiedene Probleme, wie etwa die unzureichende Härtung der Zusammensetzung, erhöhte Viskosität und eine Tendenz zur Gelbildung bei Lagerung, die auftreten, wenn die Menge zu klein ist, oder die Verzögerung der Härtung, die auftritt, wenn die Menge zu groß ist.

[0019] Komponente (E) ist ein Katalysator, der verwendet wird, um die vorliegende Zusammensetzung zu härten. Komponente (E) kann z. B. Tetraisopropoxytitantitan, Tetra-t-butoxytitantitan, Titandi(isopropoxy)bis(ethylactoacetat), Titandi(isopropoxy)bis(acetylacetonat) und andere Organotitanverbindungen; Dibutylzinnndilaurat, Dibutylzinnbisacetylacetonat, Zinnoctylat und andere Organozinnverbindungen; Bleidiocetyl und andere Dicarbon-säuresalze von Metallen; Zirconiumtetraacetylacetonat und andere Organozirconiumverbindungen; Aluminiumtriacetylacetonat und andere Organoaluminiumverbindungen und Hydroxylamin, Tributylamin und andere Amine sein. Bevorzugt ist, wenn Komponente (E) eine Organotitanverbindung ist. Die Menge von Komponente (E), die zu der vorliegenden Zusammensetzung gegeben wird, sollte im Bereich von 0,01 Gewichtsteil bis 10 Gewichtsteilen oder vorzugsweise von 0,1 Gewichtsteil bis 5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Komponente (A) liegen. Der Grund dafür ist, dass, wenn die Menge zu klein ist, die Härtung der vorliegenden Zusammensetzung langsamer wird, und, wenn die Menge zu groß ist, sich die Lagerstabilität verschlechtern kann oder

ihre physikalischen Eigenschaften als ein Kautschuk nach Härtung beeinträchtigt werden können.

[0020] Die vorliegende Zusammensetzung, die die oben erwähnten Komponenten (A) bis (E) enthält, kann zusätzlich Silankupplungsmittel, wie etwa aminohaltige Organotrialkoxysilane, epoxyhaltige Organotrialkoxysilane und mercaptohaltige Organotrialkoxysilane enthalten, um das Haftvermögen an Grundmaterialien weiter zu verbessern. Die Silankupplungsmittel können einzeln oder in Kombination aus zwei oder mehr Silankupplungsmitteln verwendet werden. Zusätzlich kann eine Reaktionsmischung aus einem organischen Amin oder einem aminohaltigen Organotrialkoxysilan mit einem epoxyhaltigen Organotrialkoxysilan verwendet werden. Unter den oben erwähnten Komponenten sind aminohaltige Silankupplungsmittel besonders wirksam und erzeugen erhebliche haftverstärkende Wirkungen. Zusätzlich können Dimethyldimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan und andere bifunktionelle Alkoxy silane zu der vorliegenden Zusammensetzung gegeben werden, um das Modul des gummielastischen Materials nach Härtung zu erniedrigen.

[0021] Die vorliegende Zusammensetzung, die die oben erwähnten Komponenten (A) bis (E) enthält, kann zusätzlich verschiedene Bestandteile enthalten, von denen bekannt ist, dass sie mit raumtemperaturhärtbaren Siliconkautschukzusammensetzungen compoundiert werden, z. B. pyrogene Kieselsäure, Fällungskieselsäure, Quarzmikropulver, pyrogenes Titandioxid, Diatomeenerde, Aluminiumhydroxidpulver, Aluminiumoxidpulver, Magnesiumpulver, Zinkoxidpulver, Zinkcarbonatpulver und andere anorganische Füllstoffe; organische Lösungsmittel, Schimmel verhindernde Mittel, Flammverzögerungsmittel, Mittel zur Verbesserung der Wärmebeständigkeit, Weichmacher, Viskositätsverbesserer, Mittel zur Verleihung von Hafteigenschaft, Härtungsbeschleuniger und Pigmente, so lange solche Zugaben für das Ziel der vorliegenden Erfindung nicht schädlich sind.

[0022] Die vorliegende Zusammensetzung kann leicht hergestellt werden, indem Komponenten (A) bis (E) und, falls notwendig, verschiedene andere Additive unter Bedingungen, die vor Feuchtigkeit geschützt sind, einheitlich vermischt werden. Die so erhaltene Zusammensetzung wird dann zur Lagerung in einen hermetisch verschlossenen Behälter gegeben, und wenn sie zum Zeitpunkt der Benutzung Umgebungsluft ausgesetzt wird, härtet sie durch Wirkung der Feuchtigkeit, die in der Luft vorhanden ist, und verwandelt sich in einen Siliconkautschuk, der Gummielastizität besitzt.

[0023] Infolge der Tatsache, dass die vorliegende Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet ist, dass sich ihre Hafteigenschaften, sogar, wenn sie den Elementen im Außenbereich für einen ausgedehnten Zeitraum ausgesetzt ist, nicht verschlechtern, ist sie extrem effektiv für Anwendungen, die solche Eigenschaften erfordern, z. B. zur Verwendung in Baudichtstoffen und insbesondere Baudichtstoffen, die auf Substrate, die lichtdurchlässig sind, wie etwa Glas, aufgebracht werden.

Anwendungsbeispiele

[0024] Die vorliegende Erfindung wird nun detaillierter anhand der folgenden Anwendungsbeispiele beschrieben. In den Anwendungsbeispielen bedeutet "Me" eine Methylgruppe, "Et" bedeutet eine Ethylgruppe und die Viskosität ist ein Wert, der bei 25°C gemessen wurde. Die Bewertung der Klebbeständigkeit der raumtemperaturhärtbaren Siliconkautschukzusammensetzung wurde gemäß dem folgenden Verfahren durchgeführt.

Verfahren zur Bestimmung der Klebbeständigkeit einer raumtemperaturhärtbaren Siliconkautschukzusammensetzung

[0025] Die Klebbeständigkeitsprüfkörper wurden nach dem Verfahren hergestellt, das in JIS A1439, "Testverfahren für Dichtmittel zur Abdichtung und Verglasung in Gebäuden" definiert ist. Es wurde nämlich, um einen Klebbeständigkeitsprüfkörper (üblicherweise als Prüfkörper des H-Typs bezeichnet), der in [Fig. 1](#) gezeigt ist, herzustellen, der Raum zwischen zwei Flachglasscheiben (Flachglasscheibe wie in JIS R3202 definiert) mit der raumtemperaturhärtbaren Siliconkautschukzusammensetzung gefüllt. Nachfolgend wurde die raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung gehärtet, indem man sie 28 Tage bei einer Temperatur von 23°C und einer Luftfeuchtigkeit von 50 % stehen ließ. Dann wurde der Prüfkörper in eine Fluoreszenz-UV-Testvorrichtung des verstärkten Typs zur beschleunigten Belichtung (von R. B. Atlas Inc., Handelsbezeichnung UV-CON UC-1) gegeben und mit UV-Licht unter Verwendung einer UVA-340-Fluoreszenzlampe durch das Glas des Klebbeständigkeitsprüfkörpers gemäß ASTM G53 bestrahlt. Nach Verstreichen von 500 h und 1.000 h Bestrahlung wurde der Klebbeständigkeitsprüfkörper aus dem Apparat entnommen und einem Zugfestigkeitstest gemäß JIS A1439 unterworfen und der Bruchmodus des Siliconkautschuks wurde beobachtet. Der Bruchmodus wurde gemäß den folgenden drei Arten dargestellt.

CF	Kohäsionsbruch (Bruch 100 % innerhalb der Siliconkautschukschicht)
tCF	Dünnschicht-Kohäsionsbruch (Bruch innerhalb der Siliconkautschukschicht in Nähe der Grenzfläche zu dem Haftgrund)
AF	Adhäsionsbruch (Abziehen entlang der Grenzfläche der Siliconkautschukschicht und des Haftgrundes)

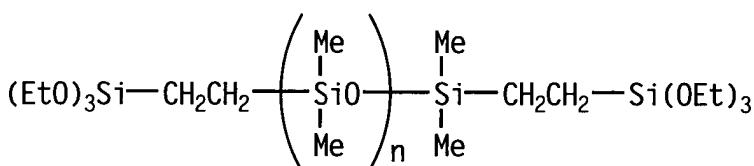
[0026] Für Dichtstoffe, die für verschiedene Anwendungen im Baubereich und Maschinenbau verwendet werden, ist es notwendig, dass der Prozentsatz von CF auf der Bruchoberfläche nach 1.000 h Bestrahlung mit UV-Licht mindestens 70 % sein sollte, wobei mindestens 80 % bevorzugt sind.

Verfahren zur Bewertung der Lagerstabilität einer raumtemperaturhärtbaren Siliconkautschukzusammensetzung

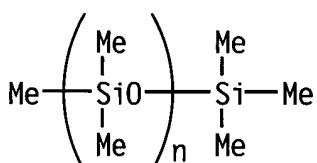
[0027] Eine Plastikkartusche wurde mit der raumtemperaturhärtbaren Siliconkautschukzusammensetzung gefüllt und 4 Wochen, 8 Wochen und 12 Wochen bei einer Temperatur von 40°C und einer Luftfeuchtigkeit von 40 % gelagert. Die Härte des gehärteten Produkts aus der raumtemperaturhärtbaren Siliconkautschukzusammensetzung nach Lagerung wurde gemäß dem Verfahren, das in JIS K6253 definiert ist, gemessen und mit seiner Härte vor Lagerung (Anfangszeitraum) verglichen. Physikalische Eigenschaften werden als stabil betrachtet, wenn die Änderung in der Härte innerhalb von $\pm 20\%$ im Vergleich zum Anfangszeitraum liegt. Zusätzlich ist es für Dichtmaterialien, die für verschiedene Anwendungen im Baubereich und Maschinenbau eingesetzt werden, notwendig, dass das Material unter solchen Bedingungen 8 Wochen stabil sein sollte, und es ist vorzuziehen, dass es 12 Wochen stabil sein sollte.

[0028] Anwendungsbeispiel 1. Eine raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung wurde hergestellt, indem 100 Gewichtsteile leichtes Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von $18 \text{ m}^2/\text{g}$, das mit einer Fettsäure oberflächenbehandelt war (das Calciumcarbonat war nach dem Fällungsverfahren hergestellt worden und seine Oberfläche war mit einer Fettsäure behandelt worden), 25 Gewichtsteile gemahlenes Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von $5,8 \text{ m}^2/\text{g}$, das mit einer Fettsäure oberflächenbehandelt war (das Calciumcarbonat war nach dem Vermahlungsverfahren hergestellt worden und seine Oberfläche war mit einer Fettsäure behandelt worden), 2,8 Gewichtsteile Methyltrimethoxysilan und 2,8 Gewichtsteile Isobutyltrimethoxysilan als Vernetzungsmittel, 2,5 Gewichtsteile Titandi(isopropoxy)bis(ethylacetacetat) als Härtungskatalysator und 1 Gewichtsteil einer Reaktionsmischung aus γ -Aminopropyltrimethoxysilan und γ -Glycidoxypipryltrimethoxysilan (eine Mischung, die erhalten wurde, indem γ -Aminopropyltrimethoxysilan und γ -Glycidoxypipryltrimethoxysilan in einem 1:2-Molverhältnis vermischt wurden und man diese 4 Wochen bei Raumtemperatur und einer Luftfeuchtigkeit von 50 % stehen ließ) als Haftvermittler zu 65 Gewichtsteilen α,ω -Di(triethylsilylethylen)dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von $60.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, das durch Formel 1 unten beschrieben ist, und 35 Gewichtsteilen α,ω -Di(trimethylsiloxy)dimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, das durch Formel 2 unten beschrieben ist, gegeben wurden und diese unter Bedingungen, die vor Feuchtigkeit geschützt sind, einheitlich vermischt wurden. Die Lagerstabilität und Klebbeständigkeit der raumtemperaturhärtbaren Siliconkautschukzusammensetzung wurden gemessen und sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 angegeben.

Formel 1:



Formel 2:



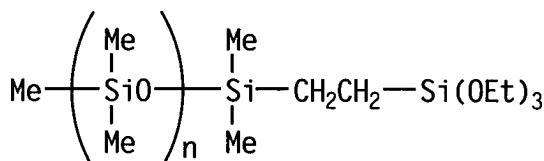
[0029] Anwendungsbeispiel 2. Mit der Ausnahme, dass 25 Gewichtsteile gemahlenes Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von $3,4 \text{ m}^2/\text{g}$, das nicht mit einer Fettsäure oberflä-

chenbehandelt worden war, anstelle von 25 Teilen gemahlenem Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von $5,8 \text{ m}^2/\text{g}$, das mit einer Fettsäure oberflächenbehandelt war, wie es in Anwendungsbeispiel 1 der Fall war, verwendet wurden, wurde eine raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung in der gleichen Art und Weise wie in Anwendungsbeispiel 1 hergestellt. Die Lagerstabilität und Klebbeständigkeit der raumtemperaturhärtbaren Siliconkautschukzusammensetzung wurden gemessen und die Ergebnisse sind in Tabellen 1 und 2 angegeben.

[0030] Anwendungsbeispiel 3. Mit der Ausnahme, dass 25 Teile gemahlenes Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von $3,4 \text{ m}^2/\text{g}$, das mit einer Fettsäure oberflächenbehandelt war, anstelle von 25 Teilen gemahlenem Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von $5,8 \text{ m}^2/\text{g}$, das mit einer Fettsäure behandelt war, wie es in Anwendungsbeispiel 1 der Fall war, verwendet wurden, wurde eine raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung in der gleichen Art und Weise wie in Anwendungsbeispiel 1 hergestellt. Die Lagerstabilität und Klebbeständigkeit der raumtemperaturhärtbaren Siliconkautschukzusammensetzung wurden gemessen und die Ergebnisse sind in Tabellen 1 und 2 bereitgestellt.

[0031] Anwendungsbeispiel 4. Eine raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung wurde hergestellt, indem 40 Gewichtsteile α,ω -Di(triethoxysilyl ethylen)dimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von $15.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 34 Gewichtsteile α -Methyl- ω -triethoxysilyl ethylendimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von $15.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, das durch Formel 3 unten beschrieben ist, 26 Gewichtsteile α,ω -Di(trimethylsiloxy)dimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, das durch die oben erwähnte Formel 2 beschrieben ist, 110 Gewichtsteile gefälltes Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von $18 \text{ m}^2/\text{g}$, das mit einer Fettsäure oberflächenbehandelt war, 10 Gewichtsteile gemahlenes Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von $1 \text{ m}^2/\text{g}$, das nicht mit einer Fettsäure oberflächenbehandelt worden war, 2,8 Gewichtsteile Methyltrimethoxysilan und 2,8 Gewichtsteile Isobutyltrimethoxysilan als Vernetzungsmittel, 2,5 Gewichtsteile Titandi(isopropoxy)bis(ethylacetooacetat) als Härtungskatalysator und 0,5 Gewichtsteile einer Reaktionsmischung aus γ -Aminopropyltrimethoxysilan und γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan (eine Mischung, die erhalten wurde, indem γ -Aminopropyltrimethoxysilan und γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan in einem 1:2-Molverhältnis vermischt wurden und man sie 4 Wochen bei Raumtemperatur und einer Luftfeuchtigkeit von 50 % stehen ließ) als Haftvermittler vereinigt wurden und diese einheitlich unter Bedingungen, die vor Feuchtigkeit geschützt waren, vermischt wurden. Die Lagerstabilität und Klebbeständigkeit der raumtemperaturhärtbaren Siliconkautschukzusammensetzung wurden gemessen und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 bereitgestellt.

Formel 3



[0032] Vergleichsbeispiel 1. Eine raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung wurde in der gleichen Art und Weise wie in Anwendungsbeispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 25 Teile gemahlenes Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von $5,8 \text{ m}^2/\text{g}$, das mit einer Fettsäure oberflächenbehandelt war, welches in Anwendungsbeispiel 1 zugegeben wurde, dieses Mal nicht zugegeben wurden, aber stattdessen wurden 25 Teile leichtes Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von $18 \text{ m}^2/\text{g}$, das mit einer Fettsäure oberflächenbehandelt war, verwendet. Die Lagerstabilität und Klebbeständigkeit der raumtemperaturhärtbaren Siliconkautschukzusammensetzung wurden in der gleichen Art und Weise wie in Anwendungsbeispiel 1 gemessen und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 bereitgestellt.

[0033] Vergleichsbeispiel 2. Eine raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung wurde in der gleichen Art und Weise wie in Anwendungsbeispiel 4 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 25 Teile gemahlenes Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von $1 \text{ m}^2/\text{g}$, das mit einer Fettsäure oberflächenbehandelt war, welches in Anwendungsbeispiel 4 zugegeben wurde, dieses Mal nicht zugegeben wurde, stattdessen wurden 25 Teile leichtes Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von $18 \text{ m}^2/\text{g}$, das mit einer Fettsäure oberflächenbehandelt war, verwendet. Die Lagerstabilität und Klebbeständigkeit der raumtemperaturhärtbaren Siliconkautschukzusammensetzung wurden in der gleichen Art und Weise wie in Anwendungsbeispiel 1 gemessen und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Ta-

belle 2 bereitgestellt.

[0034] Vergleichsbeispiel 3. Eine raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung wurde in der gleichen Art und Weise wie in Anwendungsbeispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass α,ω -Dihydroxydimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 60.000 mPa·s anstelle des α,ω -Di(triethoxysilylethylen)dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 60.000 mPa·s, das in Anwendungsbeispiel 1 verwendet wurde, verwendet wurde. Die Lagerstabilität der raumtemperaturhärtbaren Siliconkautschukzusammensetzung wurde in der gleichen Art und Weise wie in Anwendungsbeispiel 1 gemessen und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 bereitgestellt.

Tabelle 1

Lagerstabilität (Härte)

Lagerzeit	Anwendungsbeispiele				Vergleichsbeispiele		
	1	2	3	4	1	2	3
0 Stunden (Anfangszeitraum)	29	30	29	24	29	23	25
4 Wochen	32	29	29	23	29	23	21
8 Wochen	29	26	27	23	25	21	8
12 Wochen	25	25	25	21	25	19	nicht gehärtet

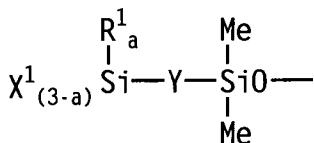
Tabelle 2

Klebbeständigkeit

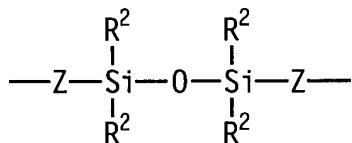
Zeit der UV-Bestrahlung	Bruchmodus	Anwendungsbeispiele				Vergleichsbeispiele	
		1	2	3	4	1	2
0 Stunden (Anfangszeitraum)	CF (%)	95	94	96	97	96	93
	tCF (%)	0	0	0	0	0	0
	AF (%)	5	6	4	3	4	7
500 Stunden	CF (%)	89	100	100	100	53	35
	tCF (%)	9	0	0	0	20	65
	AF (%)	2	0	0	0	22	0
1.000 Stunden	CF (%)	85	100	85	85	50	25
	tCF (%)	13	0	15	15	45	50
	AF (%)	2	0	0	0	10	25

Patentansprüche

- Raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung, enthaltend
(A) 100 Gewichtsteile eines Diorganopolysiloxans mit einer Viskosität von 20 mPa·s bis 1.000.000 mPa·s bei 25°C, das an beiden Enden der Molekülkette organische Gruppen, beschrieben durch Formel:



aufweist, wobei R^1 eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe ist, X^1 eine hydrolysierbare Gruppe ist und Y eine divalente Kohlenwasserstoffgruppe, ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe, dargestellt durch die Formel:



ist, wobei Z eine divalente Kohlenwasserstoffgruppe ist und

R^2 eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe ist und a gleich 0, 1 oder 2 ist;

(B) 50 Gewichtsteile bis 200 Gewichtsteile eines leichten Calciumcarbonats mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von $10 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $18 \text{ m}^2/\text{g}$;

(C) 1 Gewichtsteil bis 100 Gewichtsteile eines schweren Calciumcarbonats mit einer spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren von $8 \text{ m}^2/\text{g}$ oder weniger;

(D) 1 Gewichtsteil bis 25 Gewichtsteile eines Silans, das eine hydrolysierbare Gruppe enthält, oder eines Produkts seiner partiellen Hydrolyse und Kondensation, beschrieben durch Formel



wobei R^3 eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe ist, X^2 eine hydrolysierbare Gruppe ist und b gleich 0 oder 1 ist, und

(E) 0,01 Gewichtsteil bis 10 Gewichtsteile eines härtungsbeschleunigenden Katalysators.

2. Raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei X^1 der Komponente (A) und X^2 der Komponente (D) Alkoxygruppen sind.

3. Raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei (Y) der Komponente (A) eine divalente Kohlenwasserstoffgruppe ist.

4. Raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Komponente (B) mit einer Fettsäure oberflächenbehandelt worden ist.

5. Raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei Komponente (C) mit einer Fettsäure oberflächenbehandelt worden ist.

6. Raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei Komponente (E) eine Organotitanverbindung ist.

7. Raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente (B) zu Komponente (C) im Bereich von 1:1 bis 1:0,01 liegt.

8. Raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Viskosität der Komponente (A) im Bereich von $1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bis $100.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei 25°C liegt.

9. Raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, die 70 Gewichtsteile bis 150 Gewichtsteile Komponente (B) enthält.

10. Raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, die 5 Gewichtsteile bis 50 Gewichtsteile Komponente (C) enthält.

11. Raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente (B) zu Komponente (C) im Bereich von 1:0,4 bis 1:0,03 liegt.

12. Raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung nach Anspruch 11, wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente (B) zu Komponente (C) im Bereich von 1:0,70 bis 1:0,05 liegt.

13. Raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, die 2 Gewichtsteile bis 10 Gewichtsteile Komponente (D) enthält.

14. Raumtemperaturhärtbare Siliconkautschukzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, die als Komponente (E) 0,1 Gewichtsteile bis 5 Gewichtsteile einer Organotitanverbindung enthält.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

