

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08G 77/12, 77/18, C07F 7/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/19667 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. November 1992 (12.11.92)
---	-----------	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00899

(22) Internationales Anmeldedatum: 23. April 1992 (23.04.92)

(30) Prioritätsdaten:
P 41 13 554.7 25. April 1991 (25.04.91) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-8000 München 83 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : STEPP, Michael [DE/DE]; Mehringer Straße 4, D-8263 Burghausen (DE). MÜLLER, Johann [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Straße 3, D-8263 Burghausen (DE).

(74) Anwalt: WACKER-CHEMIE GMBH; Hanns-Seidel-Platz 4, D-8000 München 83 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: ORGANO(POLY)SILOXANES, THEIR PRODUCTION AND USE

(54) Bezeichnung: ORGANO(POLY)SILOXANE, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract

The description relates to novel organo(poly)siloxanes of the general formula (I): $(R^1O)_aHSiR_{2-a}O[SiR_2O]_nSiR_2R^2$, in which R and R^2 are the same or different and represent a monovalent, possibly substituted hydrocarbon radical; R^1 is the same or different and represents a monovalent, possibly substituted hydrocarbon radical; n is a whole number of at least 2; and a is 1 or 2. The organo(poly)siloxanes are used as additives in materials which can be cross-linked to form organopolysiloxane elastomers.

(57) Zusammenfassung

Neue Organo(poly)siloxane der allgemeinen Formel (I): $(R^1O)_aHSiR_{2-a}O[SiR_2O]_nSiR_2R^2$, worin R und R^2 jeweils gleich oder verschieden sind, und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeuten, R^1 gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, n eine ganze Zahl von mindestens 2 und a 1 oder 2 ist, werden beschrieben. Die Organo(poly)siloxane werden als Zusatz in zu Organopolysiloxanelastomeren vernetzbaren Massen verwendet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

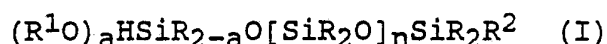
- 1 -

Organo(poly)siloxane, deren Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft Organo(poly)siloxane, deren Herstellung und Verwendung.

Lineare Organo(poly)siloxane mit unterschiedlichen terminalen Endgruppen, wobei eine Endgruppe eine Triorganosiloxygruppe und eine Endgruppe eine kondensationsfähige Gruppe, wie Hydroxyl- oder Alkoxygruppe ist, sind beispielsweise aus EP-OS 311 061 (offengelegt 12. April 1989, Ona Isao et al., Toray Silicone Company), DE-OS 39 39 482 (offengelegt 31. Mai 1990, Kogure et al., Kansai Paint Co.) und DE-OS 39 32 231 (offengelegt 29. März 1990, Yoshioka et al., Shin-Etsu Chemical Co.) bekannt.

Gegenstand der Erfindung sind Organo(poly)siloxane der allgemeinen Formel



worin R und R² jeweils gleich oder verschieden sind, einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeuten,

R¹ gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, n eine ganze Zahl von mindestens 2 und a 1 oder 2 ist.

- 2 -

Vorzugsweise bedeuten R und R² einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 13 Kohlenstoffatom(en) je Rest.

Vorzugsweise bedeutet R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 13 Kohlenwasserstoffatom(en) je Rest, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann.

Vorzugsweise ist n eine ganze Zahl von 3 bis 1 000, bevorzugt von 9 bis 100.

Obwohl durch Formel (I) nicht dargestellt, können bis zu 5 Molprozent der Diorganosiloxaneinheiten durch andere Siloxaneinheiten, wie beispielsweise RSiO_{3/2}⁻ und/oder SiO_{4/2}⁻ Einheiten, ersetzt sein, wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat. Des weiteren können die Organo(poly)siloxane gemäß Formel (I) - obwohl ebenfalls nicht in Formel (I) dargestellt - herstellungsbedingt bis zu 20 Molprozent andere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Hydroxylgruppen, enthalten. Ferner können die erfindungsgemäßen Organo(poly)siloxane, obwohl in Formel (I) nicht angegeben, herstellungsbedingt in einem geringen Umfang auch -OSiH(OR¹)-Gruppen bzw. (R¹O)SiR₂-Gruppen enthalten, wobei R und R¹ die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R und R² sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und

Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl- und der Naphthylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xyl-ylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der alpha- und der beta-Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluor-isopropylrest; Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest; und Acyloxyalkylreste, wie der Acetoxyethylrest und (Meth)acryloxypropylrest.

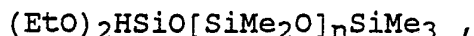
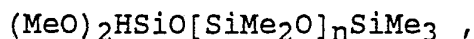
Beispiele für Alkylreste R und R² gelten im vollen Umfang für Alkylreste R¹. Beispiele für Alkylreste R¹, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sind, sind Alkoxyalkylreste, wie der Methoxyethyl- und Ethoxyethylrest.

Bevorzugt bedeutet R ein Alkylrest, besonders bevorzugt ein Methylrest.

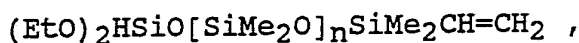
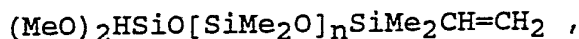
Besonders bevorzugt bedeutet R¹ ein Ethylrest.

Bevorzugt bedeutet R² ein Alkylrest, Alkenylrest oder substituiertes Kohlenwasserstoffrest, besonders bevorzugt ein Methyl-, Vinyl-, Allyl- oder (Meth)acryloxypropylrest.

Beispiele für die erfindungsgemäßen Organo(poly)siloxane sind solche der Formel

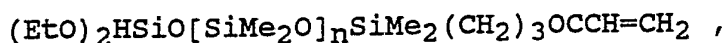


- 4 -



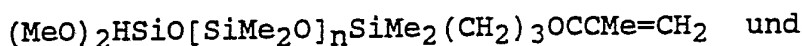
"

O



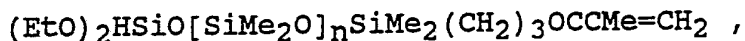
"

O



"

O



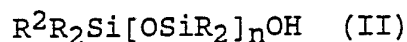
"

O

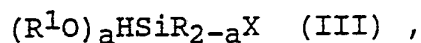
wobei Me ein Methylrest, Et einen Ethylrest ist und n die oben dafür angegebene Bedeutung hat.

Die erfindungsgemäßen Organo(poly)siloxane besitzen eine Viskosität von vorzugsweise 1 bis 10 000 mPa·s bei 23°C.

Die erfindungsgemäßen Organo(poly)siloxane werden vorzugsweise durch Umsetzung von α -Hydroxyorgano(poly)siloxan der Formel



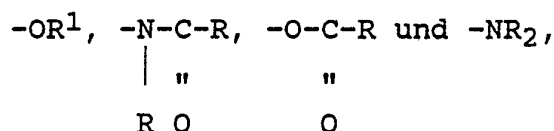
mit Silan der Formel



- 5 -

worin R, R¹, R², n und a die oben dafür angegebene Bedeutung haben und X eine leicht abspaltbare Gruppe bedeutet, hergestellt.

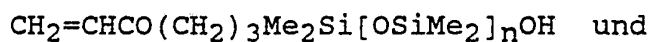
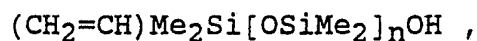
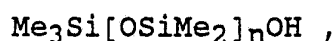
Vorzugsweise bedeutet X ein Chloratom oder eine Gruppe der Formel



bevorzugt $-OR^1$, wobei R und R¹ die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Obwohl durch Formel (II) nicht dargestellt, können bis zu 5 Molprozent der Diorganosiloxaneinheiten durch andere Si-loxaneinheiten, wie beispielsweise $RSiO_{3/2}$ - und/oder $SiO_{4/2}$ -Einheiten, ersetzt sein, wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat.

Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten α -Hydroxyorgano(poly)siloxane gemäß Formel (II) sind solche der Formel



"

O



"

O

- 6 -

wobei Me ein Methylrest, Et einen Ethylrest ist und n die oben dafür angegebene Bedeutung hat.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten α -Hydroxyorgano(poly)siloxane besitzen bei 23°C vorzugsweise eine Viskosität von 1 bis 10 000 mPa·s, bevorzugt von 10 bis 1 000. mPa·s.

Bei dem im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten α -Hydroxyorgano(poly)siloxan der Formel (II) kann es sich um eine einzelne Art wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Arten derartiger α -Hydroxyorgano(poly)siloxane handeln.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten α -Hydroxyorgano(poly)siloxane gemäß Formel (II) sind nach bekannten Verfahren durch Ringöffnungspolymerisation von Hexaorganocyclotrisiloxanen herstellbar (z.B. DE-AS 1 720 496, DE-AS 1 770 140, EP-A 331 753, EP-A 338 577 und EP-A 362 710).

Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Silane der Formel (III) sind Hydrogentriethoxysilan, Hydrogentrimethoxysilan, Hydrogenmethyldiethoxysilan, Hydrogenmethyldimethoxysilan und Hydrogenvinyl dimethoxysilan.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Silan der Formel (III) vorzugsweise in Mengen von 1 bis 10 Mol, bevorzugt in Mengen von 1 bis 4 Mol, jeweils bezogen auf 1 Mol α -Hydroxyorgano(poly)siloxan der Formel (II), eingesetzt.

Bei dem im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Silan der Formel (III) kann es sich um eine einzelne Art wie auch

- 7 -

um ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Arten derartiger Silane handeln.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Silane der Formel (III) sind handelsübliche Produkte bzw. nach in der Fachwelt bekannten Verfahren herstellbar. Hierzu sei beispielsweise auf M. Wick, G. Kreis, F.-H. Kreuzer, "Silicone", in "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 4. Aufl., 1982, Bd. 21, Seite 485 ff verwiesen.

Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße Umsetzung von α -Hydroxyorgano(poly)siloxan gemäß Formel (II) mit Silan der Formel (III) in Anwesenheit von Katalysator durchgeführt.

Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren sind Säuren, wie beispielsweise Hexansäure, 2-Ethylhexansäure, Laurinsäure und Malonsäure, Basen, wie beispielsweise Chinolin, sowie Verbindungen mit enolisierbaren Gruppierungen, wie beispielsweise Cumaranon, Dihydrocumarin, Phenole, wie beispielsweise 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 1,3-Bicarbonylverbindungen, wie beispielsweise Pentandion und Benzoylacetone, Carbonsäureester, wie beispielsweise Essigsäurepropylester, Acetessigsäureallylester, sowie Carbonsäuresalze, wie beispielsweise Calciumoctoat.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Katalysator vorzugsweise in Mengen von 0 bis 2 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 0 bis 1 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an eingesetztem α -Hydroxyorgano(poly)siloxan der Formel (II), eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 23 bis 220°C, besonders bevorzugt 50 bis

140°C, und beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa, durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß die erfindungsgemäßen Organo(poly)siloxane auf einfache Weise, weitgehend selektiv, mit kurzen Reaktionszeiten und hohen Ausbeuten hergestellt werden können.

Die erfindungsgemäßen Organo(poly)siloxane zeichnen sich gegenüber den bekannten Organopolysiloxanen, die an einem Kettenende hydrolysierbare und durch Kondensation vernetzbare Gruppen aufweisen, durch die reaktiveren terminalen Hydrogenalkoxysiloxygruppen aus, was eine Vernetzung in überraschend kurzer Zeit in Anwesenheit von Feuchtigkeit bedingt, wobei die Mitverwendung von Metallkatalysatoren, wie Zinnverbindungen, zur Beschleunigung der Vernetzungsgeschwindigkeit nicht erforderlich ist. Zur Beschleunigung der Vernetzung können katalytische Mengen von Brönsted-Säuren, wie Essigsäure, Ölsäure oder Stearinsäure, mitverwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Organo(poly)siloxane können aufgrund der hohen Reaktivität der terminalen Hydrogenalkoxysiloxy-Gruppe mit Feuchtigkeit überall dort eingesetzt werden, wo diese Eigenschaft erwünscht ist.

Die erfindungsgemäßen Organo(poly)siloxane eignen sich als Zusatz in zu Organopolysiloxanelastomeren vernetzbaren Massen. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Organo(poly)siloxane den vernetzbaren Massen als Weichmacher und/oder als Mittel zur Verbesserung der Haftung der Elastomere auf Unterlagen, auf denen sie erzeugt wurden, als sogenannte Haftvermittler, zugegeben.

- 9 -

Als vernetzbare Massen, denen die erfindungsgemäßen Organo(poly)siloxane zugesetzt werden, werden vorzugsweise unter Ausschluß von Wasser lagerfähige, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren vernetzende Organopolysiloxanmassen verwendet. Bevorzugt werden solche Massen verwendet, die

- (1) kondensationsfähige Endgruppen aufweisendes Organopolysiloxan,
 - (2) je Molekül mindestens drei direkt an Silicium gebundene hydrolysierbare Gruppen aufweisende Organosiliciumverbindung und gegebenenfalls
 - (3) Kondensationskatalysator
- enthalten.

Besonders bevorzugt werden unter Abspaltung von Alkoholen zu Elastomeren vernetzbare Organopolysiloxanmassen verwendet. Solche Massen sind dem Fachmann hinlänglich bekannt und sind beispielsweise in der deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen P 40 29 481.1, US-A 3 334 067, DE-A 38 01 389, US-A 3 708 467 und US-A 4 755 578 beschrieben.

Zur Beschleunigung der Feuchtigkeitsvernetzung können die erfindungsgemäßen Organo(poly)siloxane im Gemisch mit katalytischen Mengen an Brönsted-Säuren, wie Essigsäure, Ölsäure oder Stearinsäure, den vernetzbaren Massen zugesetzt werden.

Weiterhin werden als vernetzbare Massen, denen die erfindungsgemäßen Organo(poly)siloxane zugesetzt werden, vorzugsweise durch Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an SiC-gebundene Reste mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung vernetzbare Organopolysiloxanmassen verwen-

- 10 -

det. Bevorzugt werden solche Massen verwendet, die

- (4) SiC-gebundene Reste mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung aufweisendes Organopolysiloxan, insbesondere Si-gebundene Vinylgruppen aufweisendes Organopolysiloxan,
- (5) Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisendes Organopolysiloxan,
- (6) Katalysator und gegebenenfalls
- (7) Inhibitor.

enthalten. Solche Massen sind dem Fachmann hinlänglich bekannt und sind beispielsweise in der deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen P 40 25 281.7, US-A 4 855 378 und CA-A 11 80 482 beschrieben.

Schließlich werden als vernetzbare Massen, denen die erfindungsgemäßen Organo(poly)siloxane zugesetzt werden, vorzugsweise solche Organopolysiloxanmassen verwendet, bei denen die Vernetzung durch freie Radikale bildende Mittel erfolgt. Beispiele für derartige Mittel sind peroxidische Verbindungen, wie Acylperoxide, z.B. Dibenzoylperoxid, Bis-(4-chlorbenzoyl)-peroxid und Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxid; Alkylperoxide und Arylperoxide, wie Di-tert.-butylperoxid und Dicumylperoxid; Perketale, wie 2,5-Bis-(tert.-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan; Perester, wie Diacetylperoxy-dicarbonat, tert.-Butylperbenzoat und tert.-Butylperisononanoat; tert.-Butyl-beta-hydroxyethylperoxid; und als freie Radikale bildende Mittel bekannte Azoverbindungen, wie Azoisobuttersäurenitril.

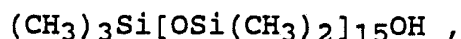
Die erfindungsgemäßen Organo(poly)siloxane werden den vernetzbaren Massen in Mengen von vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der vernetzbaren Massen, zugegeben.

- 11 -

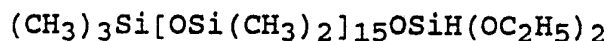
Die erfindungsgemäßen Organo(poly)siloxane können weiterhin zur Modifizierung von organischen Polymeren, wie Polyvinylchlorid, Polyurethane, Polyamide und Polyacrylate, z.B. als Schlagzähmodifizier oder Weichmacher, eingesetzt werden oder zur Beschichtung von Oberflächen, z.B. als Bestandteil von Enteisungsmitteln oder Trennmitteln, wie Reifentrennmitteln, verwendet werden.

Beispiel 1:

Eine Mischung aus 96 g (0,08 Mol) eines α -Hydroxyorganopolysiloxans der mittleren Formel

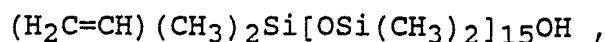


49,2 g (0,1 Mol) Triethoxysilan und 0,72 g (3,6 mMol) 2,6-Bis(tert.butyl)-4-methylphenol wurde eine Stunde bei 100°C gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer bei 60°C und 5 mbar verblieben 103,5 g eines klaren farblosen Öles, aus dessen ^{29}Si -NMR-Spektrum sich die folgende Struktur ergab:



Beispiel 2:

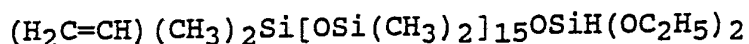
Eine Mischung aus 96 g (0,08 Mol) eines α -Hydroxyorganopolysiloxans der mittleren Formel



49,2 g (0,1 Mol) Triethoxysilan und 0,72 g (3,6 mMol) 2,6-Bis(tert.butyl)-4-methylphenol wurde eine Stunde bei 100°C gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer bei 60°C und 5 mbar verblieben 103,5 g

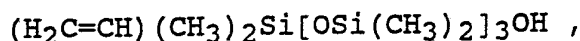
- 12 -

eines klaren farblosen Öles, aus dessen ^{29}Si -NMR-Spektrum sich die folgende Struktur ergab:

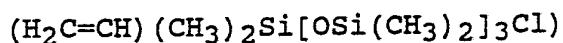


Beispiel 3:

Eine Mischung aus 32,4 g (0,1 Mol) eines α -Hydroxyorgano-polysiloxans der mittleren Formel

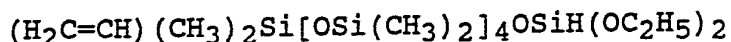


(Herstellung gemäß DE-AS 29 18 312 durch Umsetzung von Hexamethylcyclotrisiloxan mit Vinyltrimethylchlorsilan und anschließender Hydrolyse des Umsetzungsproduktes



32,8 g (0,2 Mol) Triethoxysilan und 0,3 g

2,6-Bis(tert.butyl)-4-methylphenol wurde eine Stunde bei 100°C gerührt. Nach Abkühlen auf 30°C wurde am Rotationsverdampfer im Vakuum bei 10 mbar eingeengt. Als Rückstand verblieben 44,0 g eines klaren Öles, aus dessen ^{29}Si -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum sich die folgende Struktur ergab:



Beispiel 4:

Eine unter dem Einfluß von (Luft-)Feuchtigkeit härtende Organopolysiloxanmasse wurde erhalten durch Abmischen von 60 Gewichtsteilen eines α,ω -Dihydroxydimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 80 000 mPa·s bei 23°C, 46 Gewichtsteilen des in Beispiel 1 erhaltenen H-alkoxyfunktionellen Organopolysiloxans, 11,5 Gewichtsteilen eines Si-gebundene Ethoxy-Gruppen aufweisenden Siliconharzes, das durch Um-

- 13 -

setzung von 164 Gewichtsteilen Triethoxysilan mit 13,5 Gewichtsteilen Wasser in Gegenwart von 100 Gew.-ppm Essigsäure hergestellt wurde, 11,5 Gewichtsteilen pyrogener Kieselsäure (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen Aerosil R972 bei der Fa. Degussa) und 0,5 Gewichtsteilen Ölsäure (käuflich erwerblich bei der Fa. Merck).

Zur vollständigen Vulkanisation ließ man in einer Schicht von 2 mm Dicke an Luft zwei Wochen bei Raumtemperatur aushärten. Die mechanischen Werte des Elastomers wurden daraufhin an geeigneten Probekörpern gemessen. Der extrahierbare Anteil wird durch Quellung der kleingeschnittenen Probekörper in Toluol (5 Tage bei Raumtemperatur) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsversuch 1:

Die Arbeitsweise von Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 46 Gewichtsteile eines mit Trimethylsiloxgruppen endblockierten Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 100 mPa·s bei 23°C anstelle der 46 Gewichtsteile des H-alkoxyfunktionellen Organopolysiloxans verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsversuch 2:

Die Arbeitsweise von Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 46 Gewichtsteile des α,ω -Dihydroxydimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 80 000 mPa·s bei 23°C anstelle der 46 Gewichtsteile des H-alkoxyfunktionellen Organopolysiloxans verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

	Beispiel	Vergleichsversuch	
	3	1	2
Shore Härte A	26	28	45
Reißfestigkeit (N/mm ²)	1,3	1,4	--
Reißdehnung (%)	320	350	--
Weiterreißwiderstand (N/mm)	4,4	4,3	--
extrahierbarer Anteil (Gew.-%)	13,5	38,0	4,0

Berücksichtigt man den Blindwert beim Vergleichsversuch 2 (ohne Weichmacher) an extrahierbaren Bestandteilen, so ist der Anteil an ausschwitzbarem Weichmacher beim Vergleichsversuch 1 (herkömmlicher Weichmacher) um das 3,2-fache höher als beim Beispiel 3 (erfindungsgemäßer Weichmacher). Die mechanischen Eigenschaften des Elastomers werden dagegen nicht beeinflusst.

Beispiel 5:

a) Komponente A

58,9 g eines α,ω -Divinyldimethylpolysiloxans mit einer Kettenlänge von etwa 900 Siloxaneinheiten und einer Viskosität von 20 000 mPa·s, 33 g Quarzmehl (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Silbond 600TST bei Quarzwerke GmbH, D-5020 Frechen), 0,005 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Gemisch mit 0,2 g Isopropanol und 0,25 g 1,3-Divinyln-tetramethyldisiloxan wurden gut vermischt.

b) Komponente B

50,9 g eines α,ω -Divinyldimethylpolysiloxans mit einer Kettenlänge von etwa 900 Siloxaneinheiten und einer Viskosität von 20 000 mPa·s, 19,3 g silylierte Kieselsäure (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung T30 bei der

- 15 -

Wacker-Chemie GmbH, D-8000 München), 19,3 g Quarzmehl (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Silbond 600TST bei Quarzwerke GmbH, D-5020 Frechen), 7 g eines Mischpolymerisats aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten mit einem Molverhältnis von Dimethylsiloxaneinheiten zu Methylhydrogensiloxaneinheiten von 1:1 und einer Viskosität von 60 mPa·s und 0,175 g 1-Ethinyln-cyclohexanol wurden gut vermischt.

Eine Mischung aus 2,5 g der oben beschriebenen Komponente A und 2,5 g der oben beschriebenen Komponente B wurde mit 0,4 g des Organopolysiloxans, dessen Herstellung in Beispiel 3 beschrieben ist, versetzt und auf den jeweiligen in Tabelle 2 angegebenen Substraten bei 40°C beziehungsweise 80°C binnen 1 Stunde ausgehärtet. Die Prüfung der Haftung erfolgte im Reißtest. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Durch zusätzliche Zugabe von 0,05 g Essigsäure zu der oben beschriebenen Mischung konnte gute Haftung sogar auf Kunststoffen sofort nach der Vulkanisation erreicht werden.

- 16 -

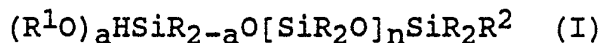
Tabelle 2:

Glas	1 h / 80°C	Kohäsionsriß
	1 h / 40°C	Kohäsionsriß
Aluminium	1 h / 80°C	Kohäsionsriß
	1 h / 40°C	Kohäsionsriß
Polycarbonat	1 h / 80°C	Kohäsionsriß
	1 h / 40°C	keine Haftung
Polyamid	1 h / 80°C	Kohäsionsriß
	1 h / 40°C	Kohäsionsriß
Polyepoxyharz	1 h / 80°C	Kohäsionsriß
	1 h / 40°C	Kohäsionsriß
Hart-PVC	1 h / 80°C	Kohäsionsriß
	1 h / 40°C	keine Haftung

Kohäsionsriß = Riß im Elastomeren

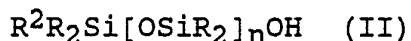
Patentansprüche

1. Organo(poly)siloxane der allgemeinen Formel

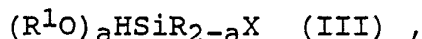


worin R und R² jeweils gleich oder verschieden sind, einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeuten, R¹ gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, n eine ganze Zahl von mindestens 2 und a 1 oder 2 ist.

2. Organo(poly)siloxane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß n eine ganze Zahl zwischen 3 und 1 000 ist.
3. Verfahren zur Herstellung der Organo(poly)siloxane gemäß Anspruch 1 oder 2 durch Umsetzung von α-Hydroxyorgano(poly)siloxan der Formel



mit Silan der Formel



worin R und R² gleich oder verschieden sind, einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeuten,

R^1 gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
X eine leicht abspaltbare Gruppe bedeutet,
n eine ganze Zahl von mindestens 2 und
a 1 oder 2 ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß α -Hydroxyorgano(poly)siloxan gemäß Formel (II) mit Silan der Formel (III) in Anwesenheit von Katalysator umgesetzt wird.
5. Verwendung der Organo(poly)siloxane gemäß Anspruch 1 als Zusatz in zu Organopolysiloxanelastomeren vernetzbaren Massen.
6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1 als Weichmacher und/oder Mittel zur Verbesserung der Haftung der Elastomeren auf den Unterlagen, auf denen sie erzeugt wurden, verwendet werden.
7. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß als vernetzbare Massen unter Ausschluß von Wasser lagerfähige, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren vernetzende Organopolysiloxanmassen verwendet werden.

8. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß als vernetzbare Massen durch Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an SiC-gebundene Reste mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung vernetzbare Organopolysiloxanmassen verwendet werden.
9. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1 in Mengen von 1 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der vernetzbaren Massen, eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP92/00899

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.: ⁵ C08G77/12; C08G77/18; C07F7/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.: ⁵ C08G; C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO,A,9 116 371 (WACKER-CHEMIE GMBH) 31 October 1991 see claims 1-6,8-10,12,13,15 cited in the application	1-9
A	EP,A,0 022 976 (BAYER AG) 28 January 1981 see claims 1-4	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 1992 (26-08-92)

Date of mailing of the international search report

02 September 1992 (02-09-92)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200899
SA 59220**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 26/08/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9116371	31-10-91	DE-A- 4013281	31-10-91
		DE-A- 4025281	13-02-92
		DE-A- 4029481	19-03-92
		AU-A- 7754591	11-11-91
EP-A-0022976	28-01-81	DE-A- 2929635	12-02-81
		AU-B- 550448	20-03-86
		AU-A- 6033080	22-01-81
		CA-A- 1160788	17-01-84
		JP-A- 56018649	21-02-81
		JP-B- 63014019	29-03-88
		US-A- 4434283	28-02-84

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGS-GEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C08G77/12; C08G77/18; C07F7/08		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08G ; C07F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
P,A	WO,A,9 116 371 (WACKER-CHEMIE GMBH) 31. Oktober 1991 siehe Ansprüche 1-6,8-10,12,13,15 in der Anmeldung erwähnt ---	1-9
A	EP,A,0 022 976 (BAYER AG) 28. Januar 1981 siehe Ansprüche 1-4 ---	1-3
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ .: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
26.AUGUST 1992	- 2. 09. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	KANETAKIS I.	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9200899
SA 59220

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26/08/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9116371	31-10-91	DE-A- 4013281	31-10-91
		DE-A- 4025281	13-02-92
		DE-A- 4029481	19-03-92
		AU-A- 7754591	11-11-91
EP-A-0022976	28-01-81	DE-A- 2929635	12-02-81
		AU-B- 550448	20-03-86
		AU-A- 6033080	22-01-81
		CA-A- 1160788	17-01-84
		JP-A- 56018649	21-02-81
		JP-B- 63014019	29-03-88
		US-A- 4434283	28-02-84

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82