**Ausschliessungspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1587 91Int.Cl.³

3(51) C 08 L 83/04

IMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

21) AP C 08 L/ 2280 483
31) 27114/80(22) 04.03.81
(32) 04.03.80(44) 02.02.83
(33) JP

- 71) siehe (73)
 72) MINE, KATSUTOSHI;TAMAKI, TADAO;JP;
 73) TORAY SILICONE CO, LTD, TOKYO;JP;
 74) PATENTANWALTSBUERO BERLIN, 1130 BERLIN, FRANKFURTER ALLEE 286

54) RAUMTEMPERATURHAERTBARE ORGANOPOLYSILOXANMASSE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

57) Raumtemperaturhärtbare Organopolysiloxanmasse aus einem hydroxyendblockierten Polydiorganosiloxan, einer Aminoxyasiliumverbindung mit zwei Aminoxygruppen pro Molekül, wie Methylvinyl-di(N,N-diethylaminoxy)silan, und einer hydrolysierbaren Organosiliciumverbindung mit wenigstens drei hydrolysierbaren Gruppen pro Molekül unter Einschluß von Oxim, Alkoxy, Amino, Vinyloxy, Amid, Imid oder Lactam, wie Methyltri-(N-methylacetamido)silan oder Methyltri-nethoxysilan, durch deren Härtung ein Siliconkautschuk mit niedrigem Modul entsteht. Diese Massen können in einem einzigen Behälter abgepackt sein und bleiben in verschlossenem Zustand solange stabil, bis sie Feuchtigkeit ausgesetzt werden. Die Massen lassen sich durch ein zweistufiges Verfahren herstellen, indem man zuerst die Aminoxyasiliumverbindung und das hydroxyendblockierte Polydiorganosiloxan miteinander vermischt und in das so erhaltene Gemisch dann die hydrolysierbare Organosiliciumverbindung einmischt.

-1- 228048 3

Toray 55

Anmelder:

Vertreter:

Patentanwaltsbüro Berlin

Titel der Erfindung:

Raumtemperaturhärtbare Organopolysiloxanmasse
und Verfahren zu ihrer Herstellung

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung bezieht sich auf raumtemperaturhärtbare Organopolysiloxanmassen. Sie betrifft insbesondere raumtemperaturhärtbare Organopolysiloxanmassen, die sich als Dichtungsmaterialien auf den verschiedensten Anwendungsgebieten einsetzen lassen, und Verfahren zur Herstellung solcher Massen. Diese Massen sind in Abwesenheit von Feuchtigkeit lagerstabil, härten unter dem Einfluß von Feuchtigkeit jedoch zu hochelastischen/niederm moduligen Siliconkautschuken.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Es gibt bereits raumtemperaturhärtbare Organopolysiloxanmassen auf Basis von Organopolysiloxanen, die am Ende der Molekülketten siliciumgebundene Hydroxylgruppen enthalten, und es sind ferner auch schon Organosiliciumverbindungen bekannt, die wenigstens drei siliciumgebundene Gruppen pro Molekül enthalten, die durch Wasser hydrolysierbar sind, wie Oximgruppen, Alkoxygruppen, Aminogruppen, Vinyloxygruppen, Amidgruppen, Imidgruppen, Lactamgruppen oder Aminoxygruppen, und die als Vernetzungsmittel dienen.

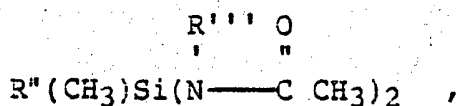
Aus solchen Organopolysiloxanmassen lassen sich jedoch nur schwierig hochelastische/niedermodulige Siliconkautschuke herstellen. Zur Erzeugung von Siliconkautschuken mit solchen Eigenschaften muß man als hydroxylendständiges Organopolysiloxan nämlich hochmolekulare Substanzen verwenden. Infolge der hohen Viskosität treten bei der Handhabung solcher hochmolekularer Substanzen Schwierigkeiten auf, was das Verfahren unwirtschaftlich macht und mit Problemen bei der Extrusion von Produkten verbunden ist. Einer Erhöhung des Molekulargewichts sind daher Grenzen gezogen. Infolgedessen sind auch den physikalischen Eigenschaften, wie hohem Dehnwert und niedrigem Modul, solcher Siliconkautschuke Grenzen gesetzt.

Bei einem Versuch zur Überwindung dieser Nachteile wurden bereits verschiedene raumtemperaturhärtbare Organopolysiloxanmassen vorgeschlagen, die aus einem verhältnismäßig niederviskosen hydroxylendständigen Organopolysiloxan und einer bifunktionellen Organosiliconverbindung als Kettenverlängerungsmittel bestehen. Aus US-PS 3 341 486 geht beispielsweise ein Verfahren zur Erzeugung entsprechender hochelastischer/niedermoduliger Siliconkautschuke hervor. Hiernach wird ein Gemisch aus einer Organosiliconverbindung,

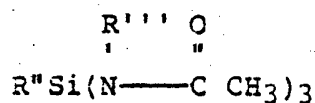
die zwei siliciumgebundene Aminoxygruppen pro Molekül aufweist und als Kettenverlängerungsmittel dient, und aus einer Organosiliconverbindung, die wenigstens drei siliciumgebundene Aminoxygruppen pro Molekül enthält und als Vernetzungsmittel dient, zu einem hydroxylendständigen Organopolysiloxan gegeben, wodurch es dann in Gegenwart von Wasser sowohl zu einer Kettenverlängerungsreaktion als auch zu einer Vernetzungsreaktion kommt.

Diese raumtemperaturhärtbaren und Aminoxygruppen enthaltenden Organopolysiloxanmassen haben jedoch folgende Nachteile. Die Aminoxygruppen sind verhältnismäßig empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Sie sind zudem verhältnismäßig hochbasisch, so daß es, vor allem wenn sie in einer einzigen Packung abgepackt sind, zu einer Kettenaufspaltung des Polydiorganosiloxans kommt. Infolge dieser Nachteile verfügen solche Organopolysiloxanmassen sogar in verschlossenem Zustand über eine ungenügende Lagerstabilität. Besonders instabil sind diese Massen in Gegenwart eines Katalysators.

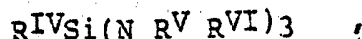
Es sind auch bereits andere Massen bekannt, die bei Raumtemperatur zu niederm moduligen Siliconelastomeren härten. Gemäß US-PS 3 766 127 läßt sich beispielsweise ein niederm moduliger Siliconkautschuk aus einer Masse herstellen, zu der man gelangt durch Vermischen von 100 Gewichtsteilen eines hydroxylendblockierten Polydiorganosiloxans, 3,5 bis 8 Gewichtsteilen eines Silans der allgemeinen Formel



worin R'' Methyl oder Vinyl bedeutet und R''' für Methyl, Ethyl oder Phenyl steht, und 0,3 bis 4,2 Gewichtsteilen eines Silans der allgemeinen Formel

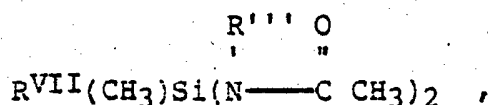


In US-PS 3 766 128 wird die Erzeugung eines niedrmoduligen Siliconkautschuks aus einer Masse beschrieben, die hergestellt wird durch Vermischen von 100 Gewichtsteilen eines hydroxylenblockierten Polydiorganosiloxans, 2 bis 7,5 Gewichtsteilen Methylvinyl-di(N-methylacetamido)silan und 0,5 bis 4 Gewichtsteilen eines Aminosilans der allgemeinen Formel



worin R^{IV} Alkyl, Phenyl oder Vinyl ist, R^{V} Wasserstoff oder Alkyl bedeutet und R^{VI} für Alkyl oder Phenyl steht.

In US-PS 3 817 909 wird die Herstellung eines niedrmoduligen Siliconkautschuks aus einer Masse beschrieben, zu der man gelangt durch Vermischen von 100 Gewichtsteilen eines hydroxylenblockierten Polydiorganosiloxans, 2 bis 20 Gewichtsteilen eines Silans der allgemeinen Formel



worin R^{VII} Methyl, Vinyl oder Phenyl ist und R^{III} die oben angegebene Bedeutung hat, sowie 0,25 bis 7 Gewichtsteilen einer Aminoxysiliciumverbindung mit 3 bis 10 Aminoxygruppen pro Molekül.

Ziel der Erfindung:

Die bekannten raumtemperaturhärtbaren Organopolysiloxanmas-

sen haben alle mehr oder weniger die oben angegebenen Nachteile, und Aufgabe der Erfindung ist daher die Schaffung neuer raumtemperaturhärthbarer Organopolysiloxanmassen, aus denen sich Siliconkautschuke mit hohem Dehnwert/niedrigem Modul erzeugen lassen. Zugleich sollen diese Organopolysiloxanmassen sogar in Gegenwart eines Katalysators hervorragend lagerstabil sein. Weiter soll hierdurch auch ein Verfahren zur Herstellung raumtemperaturhärthbarer Organopolysiloxanmassen bereitgestellt werden, aus denen sich Siliconkautschuke mit hohem Dehnwert/niedrigem Modul bilden lassen.

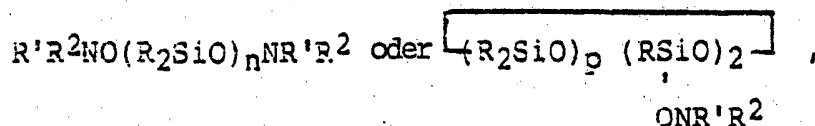
Darlegung des Wesens der Erfindung:

Die obige Aufgabe wird nun erfindungsgemäß gelöst durch raumtemperaturhärthbare Organopolysiloxanmassen, die man erhält durch Vermischen eines hydroxylendblockierten Polydiorganosiloxans, einer Aminoxysiliciumverbindung mit zwei Aminoxygruppen pro Molekül und einer hydrolysierbaren Organosiliciumverbindung mit drei hydrolysierbaren Gruppen pro Molekül, bei denen es sich um Oximgruppen, Alkoxygruppen, Aminogruppen, Vinyloxygruppen, Amidgruppen, Imidgruppen und/oder Lactamgruppen handelt.

Die Erfindung bezieht sich demnach auf eine raumtemperaturhärthbare Organopolysiloxanmasse, die dadurch gekennzeichnet ist, daß es sich hierbei um ein durch Vermischen folgender Bestandteile erhaltenes Produkt handelt:

- (A) 100 Gewichtsteilen eines hydroxylendblockierten Polydiorganosiloxans mit einer Viskosität bei 25°C von etwa 0,00005 bis 0,5 m²/s, dessen organische Reste einwertige Kohlenwasserstoffreste und/oder Halogenkohlenwasserstoffreste sind,
- (B) einer zur Bildung wenigstens eines Mols Aminoxygruppe pro Mol Hydroxylgruppe im Bestandteil (A) ausreichenden

Menge einer Aminoxyorganosiliciumverbindung der allgemeinen Formeln



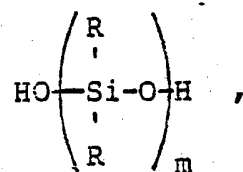
worin R, R' und R² einwertige Kohlenwasserstoffreste und/oder Halogenkohlenwasserstoffreste sind, n für 1 bis einschließlich 50 steht und p für 1 bis einschließlich 5 steht, und

- (C) 0,5 bis 20 Gewichtsteilen einer hydrolysierbaren Organosiliciumverbindung, die wenigstens drei siliciumgebundene hydrolysierbare Gruppen pro Molekül enthält, bei denen es sich um Oximgruppen, Alkoxygruppen, Aminogruppen, Vinyloxygruppen, Amidgruppen, Imidgruppen und/oder Lactamgruppen handelt.

Jeder Bestandteil der erfindungsgemäßen Masse wird im folgenden näher erläutert.

Der in der erfindungsgemäßen Masse vorhandene Bestandteil

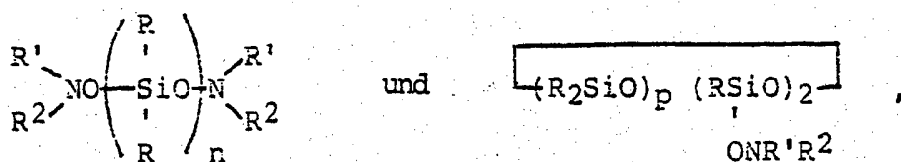
- (A) ist ein Polydiorganosiloxan der allgemeinen Formel



welches an beiden Enden Hydroxylgruppen aufweist. Hierin bedeuten die Substituenten R einwertige Kohlenwasserstoffreste und/oder einwertige Halogenkohlenwasserstoffreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Octyl, Phenyl, Vinyl oder 3,3,3-Trifluorpropyl. Der Index m hat einen solchen Wert, daß sich eine Viskosität bei 25°C von 0,00005 bis 0,5 m²/s ergibt. Macht die Viskosität bei 25°C mehr als 0,5 m²/s aus, dann wird die

Verarbeitbarkeit bei der Herstellung der vorliegenden Massen schlecht, und die hierdurch schließlich erhaltenen Massen lassen sich nur schwer aus einem Behälter, wie einer Patrone, einer Tube oder einem Kunststoffolienbehälter, extrudieren, wie dies aus BE-PS 870 566 hervorgeht. Ist dagegen die Viskosität der jeweiligen Masse zu niedrig, dann läßt sich kein Produkt mit hohem Dehnwert und niedrigem Modul herstellen. Das zu verwendende Polydiorganosiloxan soll daher vorzugsweise über eine Viskosität von 0,00005 bis 0,05 m²/s verfügen. Der Bestandteil (A) kann auch ein Copolymer sein, sofern an beiden Enden der Molekülkette siliciumgebundene Hydroxylgruppen vorhanden sind. Wahlweise läßt sich als Bestandteil (A) auch ein Gemisch aus zwei oder mehr Polymerarten verwenden. In einem solchen Fall können zum Verschneiden Polydiorganosiloxane mit höherer Viskosität als 0,5 m²/s verwendet werden, sofern die nach Vermischen erhaltene Viskosität 0,5 m²/s oder weniger ausmacht.

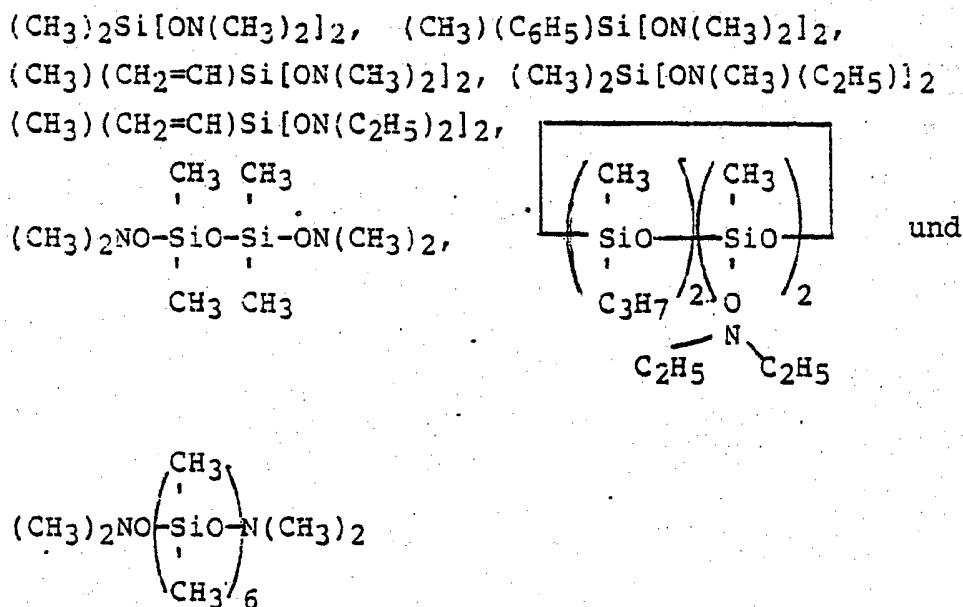
Der erfindungsgemäß verwendete Bestandteil (B) ist ein wichtiger Bestandteil zur Bildung von Siliconkautschuken mit hohem Dehnwert und niedrigem Modul durch Kettenverlängerung des Polydiorganosiloxans (A). Beim Bestandteil (B) handelt es sich um ein Aminoxyasilan und/oder ein Aminoxyasiloxan mit zwei siliciumgebundenen Aminoxygruppen pro Molekül und den allgemeinen Formeln



worin die Substituenten R, R' und R² jeweils stehen für einwertige Kohlenwasserstoffreste, beispielsweise Alkylreste, wie Methyl, Ethyl oder Propyl, Alkenylreste, wie Vinyl, Allyl oder Butadienyl, Arylreste, wie Phenyl, Xenyl oder Naphthyl,

Cycloalkylreste, wie Cyclohexyl, Cycloalkenylreste, wie Cyclohexenyl, Aralkylreste, wie Benzyl, oder Alkarylreste, wie Toly1 oder Xyly1, oder einwertige Halogenkohlenwasserstoffreste, und somit halogenierte Derivate der soeben angeführten Reste. Die Substituenten R, R' und R² können gleich oder verschieden sein, wobei n für 1 bis 50 und p für 1 bis 5 steht.

Beispiele für solche Aminoxyasilane oder Aminoxyasiloxane sind folgende Verbindungen:



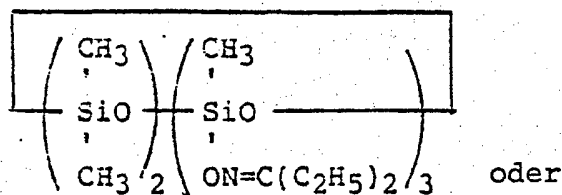
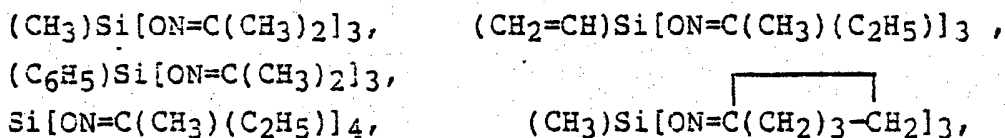
Der Bestandteil (B) muß in einer Menge verwendet werden, daß die Anzahl an Molen an Aminoxygruppen wenigstens gleich ist der Gesamtanzahl an Molen an siliciumgebundenen Hydroxylgruppen im Bestandteil (A), und zwar unabhängig vom jeweiligen Mischverfahren. Wird der Bestandteil (B) in einer weniger als äquimolaren Menge verwendet, dann bleiben Hydroxylgruppen des Bestandteils (A) zurück, und zwar insbesondere bei einem zweistufigen Mischverfahren, und diese restlichen Hydroxylgruppen reagieren dann mit dem Bestand-

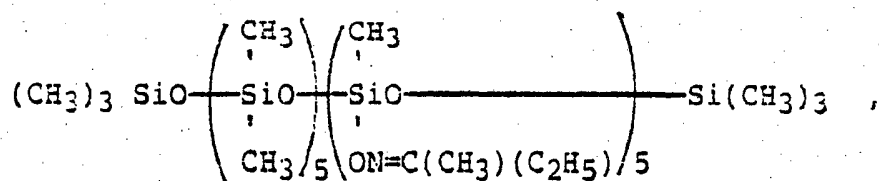
teil (C), wodurch die Lagerstabilität solcher Massen beeinträchtigt wird. Der Bestandteil (B) wird vorzugsweise in einer Menge zugesetzt, die etwa 2 bis 15 Mol Aminoxygruppen pro Mol Hydroxylgruppen der Komponente (A) ausmacht. Als Bestandteil (B) kann auch ein Gemisch aus zwei oder mehr verschiedenen Aminoxy-siliciumverbindungen verwendet werden.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Bestandteil (C) ist eine hydrolysierbare Organosiliciumverbindung, die als Vernetzungsmittel dient. Bei diesen hydrolysierbaren Organosiliciumverbindungen kann es sich um Organosilane oder Organosiloxane mit einem Polymerisationsgrad von 1 bis 50 handeln. Die hydrolysierbaren Organosiliciumverbindungen enthalten wenigstens drei siliciumgebundene Gruppen pro Molekül, die durch Wasser hydrolysierbar sind, wie Oximgruppen, Alkoxygruppen, Aminogruppen, Vinyloxygruppen, Amidgruppen, Imidgruppen und/oder Lactamgruppen. Cyclische Siloxane gehören ebenfalls hierzu. Außer den tetrafunktionellen Organosilanen enthalten diese Verbindungen im allgemeinen siliciumgebundene einwertige Kohlenwasserstoffreste oder einwertige Halogenkohlenwasserstoffreste. Diese einwertigen Reste sind gleich wie die oben im Zusammenhang mit den Resten R beim Bestandteil (B) erwähnten Reste.

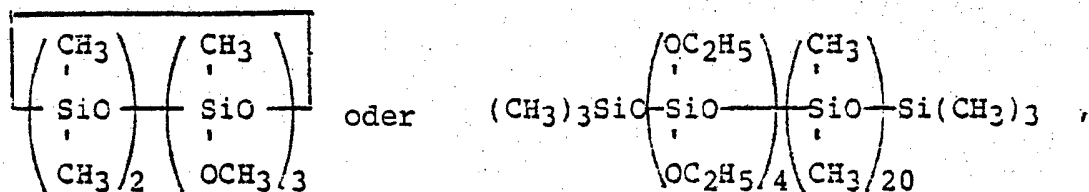
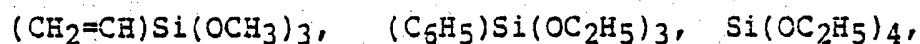
Beispiele für den Bestandteil (C) sind folgende:

Oximsilane und Oximsiloxane, wie

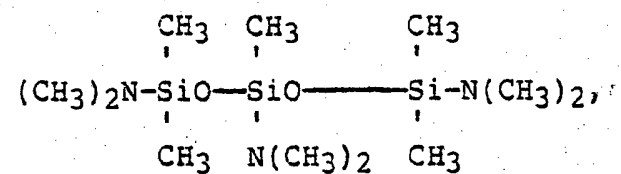




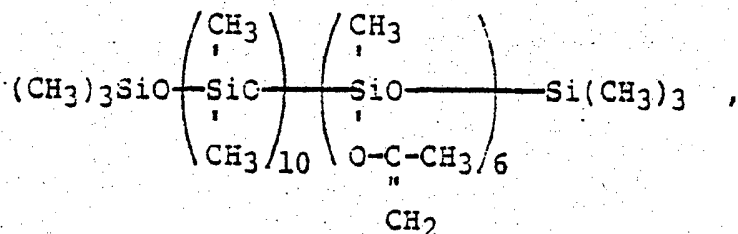
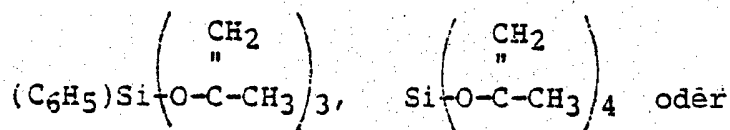
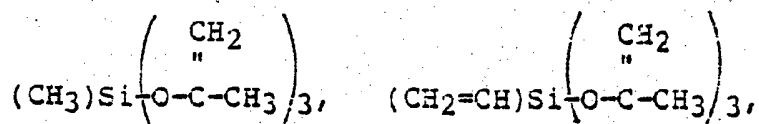
Alkoxysilane und Alkoxysiloxane, wie



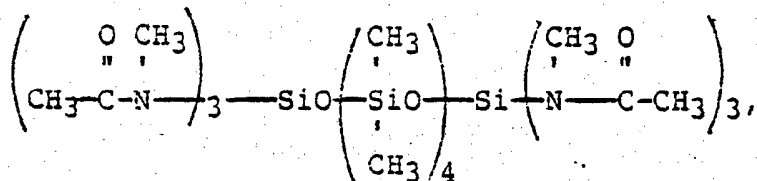
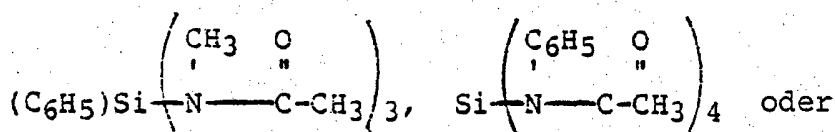
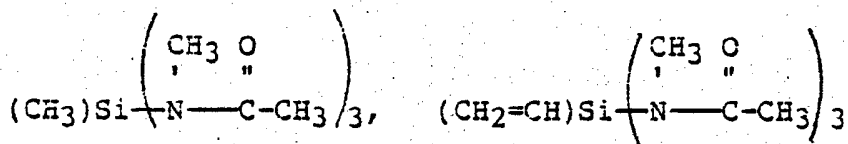
Aminosilane und Aminosiloxane, wie



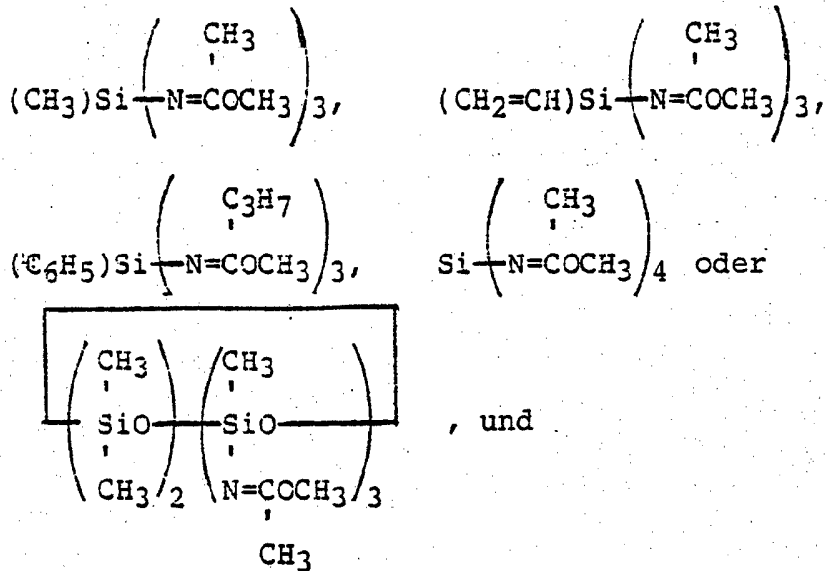
alpha,ß-Vinyloxysilane und alpha,ß-Vinyloxysiloxane, wie



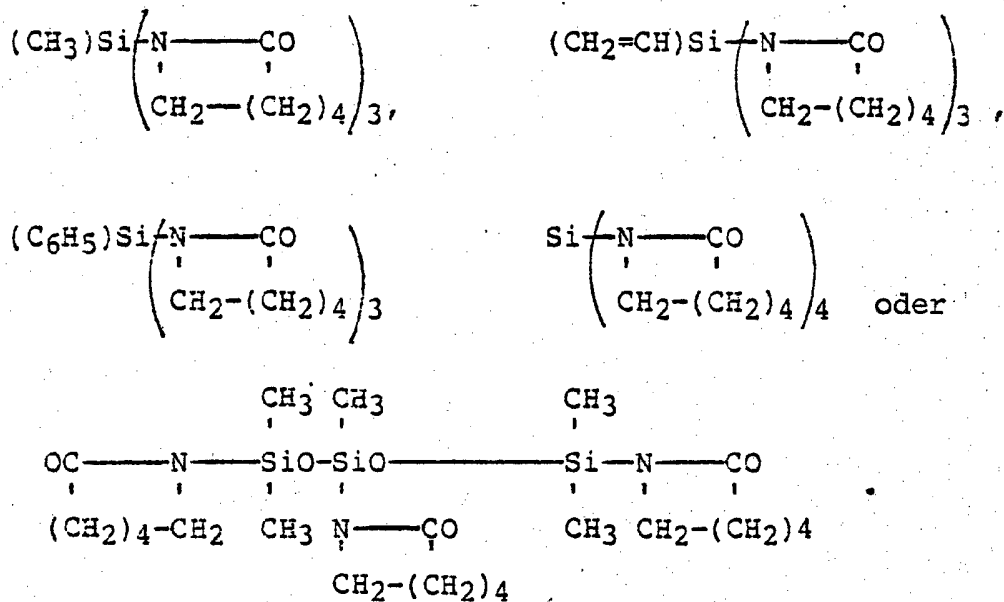
Amidsilane und Amidsiloxane, wie



Imidsilane und Imidsiloxane, wie



Lactamsilane und Lactamsiloxane, wie



Als Bestandteil (C) kann auch eine Mischung aus zwei oder mehr verschiedenen hydrolysierbaren Organosiliciumverbindungen verwendet werden, die identische hydrolysierbare Gruppen enthalten. Wahlweise läßt sich auch eine Kombination aus zwei oder mehr verschiedenen hydrolysierbaren Organosiliciumverbindungen einsetzen, die verschiedene hydrolysierbare Gruppen aufweisen. Die Menge des Bestandteils (C) ist abhängig von der Art, dem Molekulargewicht und der Anzahl an funktionellen Gruppen im Bestandteil (C), dem Molekulargewicht des Bestandteils (A) und dem Ausmaß an Kettenverlängerung durch den Bestandteil (B). Die Menge des Bestandteils (C) reicht von 0,5 bis 20 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Bestandteils (A). Vorzugsweise beträgt die Menge des Bestandteils (C) 2 bis 10 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile des Bestandteils (A) bezogen.

Die erfindungsgemäßen Massen werden vorzugsweise durch ein zweistufiges Mischverfahren hergestellt. Der Bestandteil (B) wird zum Bestandteil (A) gegeben, worauf man das erhaltene Gemisch dann mit irgendeinem geeigneten Mischer homogen vermischt. Sodann setzt man den Bestandteil (C) zu und vermischt das Ganze wiederum bis zur Homogenität miteinander. Die Bestandteile (B) und (C) sind feuchtigkeitsempfindlich, so daß man den Mischvorgang unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchführen soll und auch die erhaltenen Produkte von Feuchtigkeit freihalten soll. Hierdurch wird für eine verbesserte Lagerstabilität und eine ausreichende Kettenverlängerung gesorgt, so daß Siliconkautschuke mit hohem Dehnwert und niedrigem Modul entstehen. Wird eine alkoxysubstituierte Siliconverbindung als Vernetzungsmittel verwendet, dann kann es nach dem Verschneiden eines Gemisches aus einem Kettenverlängerungsmittel und einem Vernetzungsmittel oder nach dem einzelnen Verschneiden beider Mittel zur selben Zeit zu einer Gelbildung kommen, so daß ein zweistufiges Mischverfahren bevorzugt wird. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese zweistufige Mischmethode

beschränkt. Es können hierzu auch folgende andere Methoden angewandt werden: Zugabe eines Gemisches aus den Bestandteilen (B) und (C) zum Bestandteil (A) oder getrennte Zugabe der Bestandteile (B) und (C) zum Bestandteil (A) zur selben Zeit. Die erfindungsgemäßen Massen werden nach ihrer Herstellung vorzugsweise in einer einzigen Verpackung aufgehoben.

Zusätzlich zu den Bestandteilen (A), (B) und (C) können auch herkömmliche Katalysatoren verwendet werden, die die Kondensationsreaktion katalysieren. Im Falle des zweistufigen Mischens wird der Katalysator vorzugsweise zum Bestandteil (C) gegeben. Die Erfindung ist jedoch nicht auf ein solches Vorgehen beschränkt. Beispiele für hierzu geeignete Katalysatoren sind Metallsalze organischer Carbonsäuren, wie die Metallsalze gesättigter aliphatischer Carbonsäuren, ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren oder aromatischer Carbonsäuren, bei denen das Metall Zinn, Blei, Eisen, Antimon, Zirkonium, Cadmium, Titan, Wismut, Calcium, Mangan oder Barium bedeutet. Ferner können auch Titanate verwendet werden. Titanatkatalysatoren werden vorzugsweise zur Beschleunigung der Härtungsgeschwindigkeit von Massen verwendet, die ein Alkoxyvernetzungsmittel enthalten. Unbedingt notwendig ist dies jedoch nicht. Beispiele für geeignete Titanatkatalysatoren sind Tetraäthyltitanat, Tetraäthoxytitanat, Dibutoxytitanacetylacetonat oder Bis-(acetylacetonat)titan. Die Menge an Titanatkatalysator beträgt vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% auf 100 Gewichtsteile des Bestandteils (A).

Die erfindungsgemäßen Massen können auch mit anderen üblichen Zusätzen versetzt werden, wie pyrogen erzeugtem Siliciumdioxid, durch Fällung erzeugtem Siliciumdioxid, Quarzpulver, Diatomeenerde, Titandioxid, Calciumcarbonat, Ruß, Asbestpulver, Aluminiumoxid, Glaspulver, Glasperlen, Glashohlkugeln, Glasfasern, Eisenoxid, Zinkoxid, organischen

Harzen, Pigmenten, Farbstoffen, Antioxidationsmitteln, Haftverbesserern, Hitzestabilisatoren oder flammhemmenden Mitteln. Die Oberflächen entsprechender Füllstoffe können mit Organosilanen, Silazanen, organischen Verbindungen oder niedermolekularen Polysiloxanen behandelt sein. Diese Füllstoffe und Zusätze werden vorzugsweise zum Bestandteil (A) gegeben. Gewünschtenfalls kann auch ein organisches Lösungsmittel verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Massen eignen sich als Dichtungsmaterialien. Werden sie in einem feuchtigkeitsundurchlässigen Behälter gelagert, dann verändert sich ihre Viskosität während einer langzeitigen Lagerung überhaupt nicht. Besonders hervorragend lagerstabil sind Massen, die durch ein zweistufiges Mischverfahren hergestellt werden. Da die erfindungsgemäßen Massen unter Härtung gleichzeitig eine Kettenverlängerung erfahren, kann man als Bestandteil (A) ein verhältnismäßig niederviskoses Polydiorganosiloxan verwenden, so daß sich diese Massen verhältnismäßig leicht aus einer Patrone oder Tube extrudieren lassen. Die hierdurch erhaltenen gehärteten Siliconkautschuke weisen einen hohen Dehnwert und einen niedrigen Modul auf, so daß sie sich leicht deformieren und von einer Kompression oder Dehnung leicht wieder erholen. Hierdurch eignen sich die vorliegenden Massen besonders als Dichtungsmaterialien im Bauwesen und in sonstigen hierfür üblichen Anwendungsgebieten in der Technik.

Ausführungsbeispiele:

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen weiter erläutert. Alle darin enthaltenen Teilan-
gaben verstehen sich in Gewichtsteilen. Die entsprechenden
Viskositätswerte sind bei 25°C gemessen. Die in den chemi-
schen Formeln der Beispiele enthaltenen Abkürzungen haben
folgende Bedeutungen:

Me = Methyl
Et = Ethyl
Bu = n-Butyl
Ph = Phenyl und
Vi = Vinyl

B e i s p i e l 1

Zur Herstellung eines Gemisches vermischt man in einem Pla-
netenmischer 1 Stunde 100 Gewichtsteile Calciumcarbonat und
100 Gewichtsteile eines hydroxylendblockierten Polydimethyl-
siloxans mit einer Viskosität von 0,014 m²/s miteinander.
Sodann vermischt man das Ganze gründlich in einem Dreiwal-
zenstuhl. Das erhaltene Gemisch wird dann wiederum in einem
Mischer mit 3,6 Teilen (Me)(Vi)Si/ON(Et)₂/2 als Kettenver-
längerungsmittel versetzt. Nach gründlicher Durchmischung
versetzt man das Ganze mit 3 Teilen (Vi)Si/ON=C^{Me}/_{Et}/3 als
Vernetzungsmittel, wodurch man zur Masse gemäß Versuch Nr. 1
gelangt. Das hierdurch erhaltene Gemisch wird dann unter
Vakuum von Gas befreit.

Unter den gleichen Bedingungen wie oben werden auch folgen-
de weitere Massen hergestellt:

Vernetzungsmittelmengen 5 Teile, 7 Teile oder 10 Teile (Ver-

suche Nr. 2 bis 4), Zugabe eines Vorgemisches aus Kettenverlängerungsmittel und Vernetzungsmittel unter Anwendung einer einstufigen Mischmethode (Versuch Nr. 5) und kein Zusatz eines Kettenverlängerungsmittels zu Vergleichszwecken (Vergleichsbeispiel 1).

Jede Masse wird zu einer 2 mm starken Platte verarbeitet und dann bei Raumtemperatur gehärtet, indem man die Platte 7 Tage liegen läßt. Hierauf werden die physikalischen Eigenschaften der jeweils erhaltenen Materialien nach dem Verfahren JIS A 5758 ermittelt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse gehen aus der später folgenden Tabelle I hervor.

Wie die in Tabelle I zusammengefaßten Versuchsdaten zeigen, ergeben sich aus den jeweiligen erfindungsgemäßen Massen im Vergleich zur Masse nach dem Vergleichsbeispiel 1 jeweils Siliconkautschuke mit hervorragend hohen Dehnwerten und niedrigem Modul. Im Vergleich zum herkömmlichen, einstufigen Vermischen werden durch das zweistufige Mischverfahren Siliconkautschuke mit ausgezeichnet hohen Dehnwerten und niedrigem Modul gebildet.

Die nach den Versuchen mit den Nummern 2 und 5 sowie nach dem Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Massen füllt man jeweils unmittelbar nach ihrer Herstellung in eine Aluminiumtube ab und verschließt sie entsprechend. Nach 6-monatiger Aufbewahrung bei Raumtemperatur untersucht man den Zustand einer jeden Masse. Bei den Massen gemäß der Versuchsnummern 2 und 5 zeigen sich nach dieser 6-monatigen Lagerungszeit keinerlei Veränderungen. Die Masse gemäß Vergleichsbeispiel 1 ist nach dieser Zeit dagegen in der Tube gehärtet.

B e i s p i e l 2

Zur Herstellung eines entsprechenden Gemisches vermischt man in einem Planetenmischer über eine Zeitdauer von 1 Stunde 100 Teile Calciumcarbonat und 100 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen hydroxylendblockierten Polydimethylsiloxans miteinander. Anschließend wird das erhaltene Gemisch in einem Dreiwalzenstuhl weiter vermischt. Sodann versetzt man das Ganze in einem Mischer mit 4 Teilen $(\text{Me})(\text{Vi})\text{Si}/\text{ON}(\text{Et})_{2-2}$ als Kettenverlängerungsmittel, und durchmischt alles dann gründlich. Im Anschluß daran vermischt man mit dem erhaltenen Gemisch eine Mischung aus 3 Teilen $(\text{Me})\text{Si}(\text{OMe})_3$ als Vernetzungsmittel und 0,2 Teilen Tetrabutyltitanat als Katalysator, wodurch man zur Masse gemäß Versuch Nr. 6 gelangt.

Unter den gleichen Bedingungen wie oben werden auch folgende weitere Mischungen hergestellt:

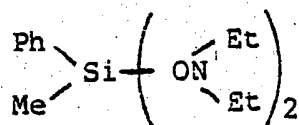
Zugabe von 0,2 Teilen Dibutylzinndioctanoat als Katalysator zu entsprechenden Massen, die statt $(\text{Me})\text{Si}(\text{OMe})_3$ ein anderes Vernetzungsmittel in der aus der später folgenden Tabelle II hervorgehenden Art und Menge enthalten (Versuche mit den Nummern 8 und 9), Zugabe eines Vorgemisches aus einem Kettenverlängerungsmittel und einem Vernetzungsmittel (Versuch Nr. 10) und kein Zusatz eines Kettenverlängerungsmittels als Vergleichsbeispiel (Vergleichsbeispiel 2). Beim Versuch Nr. 10 und beim Vergleichsbeispiel 2 wird jeweils mit 0,2 Teilen Tetrabutyltitanat als Katalysator gearbeitet. Jede in obiger Weise erhaltene Masse wird wie in Beispiel 1 beschrieben gehärtet und bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften untersucht. Jede Masse wird wie in Beispiel 1 beschrieben in eine Aluminiumtube abgefüllt und 6 Monate bei Raumtemperatur gelagert. Im Anschluß daran wird die Lagerstabilität entsprechend untersucht, und die hierbei erhaltenen Ergebnisse gehen aus der später folgenden Tabelle II hervor.

Beispiel 3

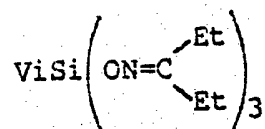
Wie der später folgenden Tabelle III zu entnehmen ist, ist bei diesem Beispiel die Menge an Kettenverlängerungsmittel auf 5 Teile erhöht, wobei verschiedene Vernetzungsmittel eingesetzt werden und mit jeweils 0,2 Teilen Dibutylzinn-dilaurat als Katalysator gearbeitet wird. Ansonsten werden die gleichen Bedingungen wie beim obigen Beispiel 2 angewandt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse gehen aus der später folgenden Tabelle III hervor. Sie zeigen, daß sich hierdurch ähnliche Ergebnisse wie bei Beispiel 2 einstellen.

Beispiel 4

Ein Gemisch aus 100 Teilen eines hydroxylendblockierten Polydiorganosiloxans, das 95 Mol-% Dimethylsiloxan-Einheiten und 5 Mol-% Methylphenylsiloxan-Einheiten enthält und eine Viskosität von 0,003 m²/s hat, wird gründlich mit 100 Teilen Calciumcarbonat vermischt. Das erhaltene Gemisch versetzt man hierauf mit 7 Teilen eines Kettenverlängerungsmittels der Formel



und vermischt das Ganze dann gründlich. Sodann versetzt man dieses Gemisch mit 4 Teilen eines Vernetzungsmittels der Formel

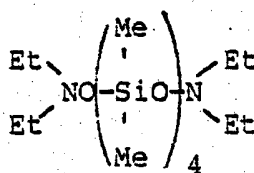


und mit 0,2 Teilen Dibutylzinndilaurat. Die auf diese Weise

erhaltene Masse wird als Versuch Nr. 16 bezeichnet.

Unter den gleichen Bedingungen werden auch folgende weitere Massen hergestellt:

Zugabe von $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ als Vernetzungsmittel (Versuch Nr. 17).
Zugabe eines Kettenverlängerungsmittels der Formel



unter Verwendung der beiden oben erwähnten Vernetzungsmittel (Versuche Nr. 18 und 19). Bei Verwendung von $\text{MeSi}(\text{OME})_3$ als Vernetzungsmittel werden als Katalysator 0,2 Teile Tetra-butyltitanat eingesetzt. Weiter wird auch eine Masse aus den gleichen Bestandteilen wie beim Versuch Nr. 16 nach einem einstufigen Mischverfahren hergestellt (Versuch Nr. 20). Als Vergleichsbeispiel wird eine Masse aus den gleichen Bestandteilen wie beim Versuch Nr. 16 hergestellt, wobei jedoch ohne Kettenverlängerungsmittel gearbeitet wird (Vergleichsbeispiel 4). Die in obiger Weise erhaltenen jeweiligen Massen werden ähnlichen Untersuchungen wie bei den Beispielen 1 bis 3 unterzogen. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse gehen aus der später folgenden Tabelle IV hervor.

Tabelle I

<u>Bestandteile</u>	<u>Versuchs-Nr.</u>					<u>Vergleichs- beispiel</u>
	1	2	3	4	5	
Polydimethylsiloxan, Teile	100	100	100	100	100	100
Calciumcarbonat, Teile	100	100	100	100	100	100
MeVisi(ONET ₂) ₂ , Teile	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	-
ViSi(ON=CMeEt) ₃ , Teile	3	5	7	10	5	5
Mischmethode, Stufen	2	2	2	2	1	-
<u>Eigenschaften</u>						
Härte	8	14	16	20	15	25
150 % Modul, kPa	121,6	211,8	247,1	279,5	223,6	500,1
Bruchdehnung, %	1590	1090	790	730	920	380
Zugfestigkeit beim Bruch, kPa	883	902	883	892	883	1079
Lagerstabilität*	-	KVA	-	-	KVA	G

* Viskositäts- und Extrusionsverhalten nach 6-monatiger Lagerung bei Raumtemperatur.
 KVA = keine Veränderung der Viskosität und gute Extrudierbarkeit, EV = erhöhte Viskosität, wobei eine Extrusion jedoch immer noch möglich ist, G = in der Tube gehärtet.

Tabelle II

Vergleichs-
beispiel

Versuchs-Nr.

Bestandteile	6	7	8	9	10	2
Polydimethylsiloxan, Teile	100	100	100	100	100	100
Calciumcarbonat, Teile	100	100	100	100	100	100
MeViSi(ONeEt ₂) ₂ , Teile	4	4	4	4	4	-
MeSi(OMe) ₃ , Teile	3	6	-	-	6	6
MeSi(NMeBu) ₃ Teile CH ₂ " 2	-	-	6	-	-	-
MeSi(OC-Me) ₃ , Teile	2	2	2	2	1	-
Mischmethode, Stufen	2	2	2	2	1	-
<u>Eigenschaften</u>						
Härte	7	12	14	13	13	23
150 % Modul, kPa	106	194	199	196	206	441
Bruchdehnung, %	1650	1180	1110	1150	970	420
Zugfestigkeit beim Bruch, kPa	853	883	892	883	883	1030
Lagerstabilität**	KVA	KVA	KVA	KVA	EV	G

** Siehe Fußnote von Tabelle I

Tabelle III

Bestandteile	<u>Versuchs-Nr.</u>					<u>Vergleichs- beispiel</u>
	11	12	13	14	15	
Polydimethylsiloxan, Teile	100	100	100	100	100	100
Calciumcarbonat, Teile	100	100	100	100	100	100
MeViSi(ONeT ₂) ₂ , Teile	5	5	5	5	5	-
Me O ' "						
MeSi(N-C Me) ₃ , Teile	3	6	-	-	6	6
Me						
MeSi(N-COME) ₃ , Teile	-	-	6	-	-	-
MeSi/N - C = O (CH ₂ -(CH ₂) ₄) ₃ , Teile	-	-	-	6	-	-
Dibutylzinndilaurat, Teile	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Mischmethode, Stufen	2	2	2	2	1	-
<u>Eigenschaften</u>						
Härte	8	13	13	14	13	21
150 % Modul, kPa	113	206	216	213	220	466
Bruchdehnung, %	1520	1080	1050	1060	960	380
Zugfestigkeit beim Bruch, kPa	814	873	892	863	863	1000
Lagerstabilität**	KVA	KVA	KVA	KVA	EV	G

** Siehe Fußnote von Tabelle I

Tabelle IV

Bestandteile	Versuchs-Nr.				Vergleichs- beispiel
	16	17	18	19	20
Polyorganosiloxan, Teile	100	100	100	100	100
Calciumcarbonat, Teile	100	100	100	100	100
MePhSi(ONe ₂) ₂ , Teile	7	7	-	-	7
Et ₂ NO(Me ₂ SiO) ₄ NEt ₂ , Teile	-	-	10	10	-
ViSi(ON=CET ₂) ₃ , Teile	4	-	4	-	4
MeSi(OMe) ₃ , Teile	-	4	-	4	-
Mischmethode, Stufen	2	2	2	2	1

Eigenschaften

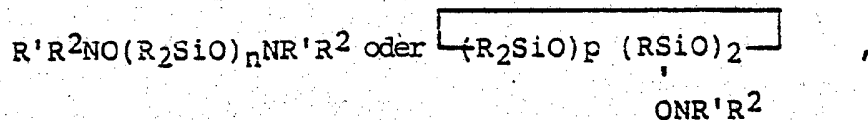
Härte	16	15	14	14	16	25
150 % Modul, kPa	210	216	209	211	226	521
Bruchdehnung, %	1170	1080	1260	1190	930	360
Zugfestigkeit beim Bruch, kPa	941	1020	961	1030	1000	1314
Lagerstabilität**	KVA	KVA	KVA	KVA	EV	G

** Siehe Fußnote von Tabelle I

E r f i n d u n g s a n s p r ü c h e

1. Raumtemperaturhärtbare Organopolysiloxanmasse, dadurch gekennzeichnet, daß es sich hierbei um ein durch Vermischen folgender Bestandteile erhaltenes Produkt handelt:

- (A) 100 Gewichtsteilen eines hydroxylenblockierten Polydiorganosiloxans mit einer Viskosität bei 25°C von etwa 0,00005 bis 0,5 m²/s, dessen organische Reste einwertige Kohlenwasserstoffreste und/oder Halogenkohlenwasserstoffreste sind,
- (B) einer zur Bildung wenigstens eines Mols Aminoxygruppe pro Mol Hydroxylgruppe im Bestandteil (A) ausreichenden Menge einer Aminoxyorganosiliciumverbindung der allgemeinen Formeln



worin R, R' und R² einwertige Kohlenwasserstoffreste und/oder Halogenkohlenwasserstoffreste sind, n für 1 bis einschließlich 50 steht und p für 1 bis einschließlich 5 steht, und

- (C) 0,5 bis 20 Gewichtsteilen einer hydrolysierbaren Organosiliciumverbindung, die wenigstens drei siliciumgebundene hydrolysierbare Gruppen pro Molekül enthält, bei denen es sich um Oximgruppen, Alkoxygruppen, Aminogruppen, Vinyloxygruppen, Amidgruppen, Imidgruppen und/oder Lactamgruppen handelt.

2. Organopolysiloxanmasse nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Vermischen der Bestandteile (A), (B) und (C) unter Feuchtigkeitsausschluß hergestellt und gelagert wird, in Gegenwart von Feuchtigkeit jedoch härtet.
3. Organopolysiloxanmasse nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner einen Füllstoff enthält.
4. Organopolysiloxanmasse nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner einen Füllstoff enthält.
5. Organopolysiloxanmasse nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (A) ein hydroxylendblockiertes Polydiorganosiloxan mit einer Viskosität bei 25°C von etwa 0,00005 bis 0,05 m²/s enthält, als Bestandteil (B) eine solche Menge einer Aminoxysiliciumverbindung enthält, daß sich 2 bis einschließlich 15 Mol Aminoxygruppen pro Mol Hydroxylgruppen im Bestandteil (A) ergeben und als weiteren Bestandteil (C) einen Härtungskatalysator enthält.
6. Organopolysiloxanmasse nach Punkt 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (A) ein hydroxylendblockiertes Polydiorganosiloxan mit einer Viskosität bei 25°C von etwa 0,00005 bis 0,05 m²/s enthält und als Bestandteil (B) eine solche Menge einer Aminoxysiliciumverbindung enthält, daß sich 2 bis einschließlich 15 Mol Aminoxygruppen pro Mol Hydroxylgruppen im Bestandteil (A) ergeben.
7. Organopolysiloxanmasse nach Punkt 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (C) eine hydrolysierbare Organosiliciumverbindung in einer Menge von 2 bis einschließlich 10 Gewichtsteilen enthält.

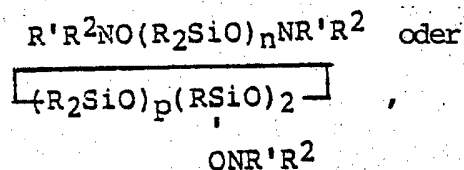
8. Organopolysiloxanmasse nach Punkt 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (A) ein hydroxylendblockiertes Polydiorganosiloxan enthält, dessen organische Reste Methylreste sind.

9. Verfahren zur Herstellung einer raumtemperaturhärtbaren Organopolysiloxanmasse, dadurch gekennzeichnet, daß man

(I) durch Vermischen unter praktisch wasserfreien Bedingungen ein homogenes Gemisch bildet aus

(A) 100 Gewichtsteilen eines hydroxylendblockierten Polydiorganosiloxans mit einer Viskosität bei 25°C von etwa 0,00005 bis 0,5 m²/s, dessen organische Reste einwertige Kohlenwasserstoffreste und/oder Halogenkohlenwasserstoffreste sind, und

(B) einer zur Bildung wenigstens eines Mols Aminoxygruppe pro Mol Hydroxylgruppe im Bestandteil (A) ausreichenden Menge einer Aminoxyorganosiliciumverbindung der allgemeinen Formeln



worin R, R' und R² einwertige Kohlenwasserstoffreste und/oder Halogenkohlenwasserstoffreste sind, n für 1 bis einschließlich 50 steht und p für 1 bis einschließlich 5 steht,

(II) mit dem gemäß (I) erhaltenen homogenen Gemisch unter praktisch wasserfreien Bedingungen

- (C) 0,5 bis 20 Gewichtsteile einer hydrolysierbaren Organosiliciumverbindung, die wenigstens drei siliciumgebundene hydrolysierbare Gruppen pro Molekül enthält, bei denen es sich um Oximgruppen, Alkoxygruppen, Aminogruppen, Vinyloxygruppen, Amidgruppen, Imidgruppen und/oder Lactamgruppen handelt,

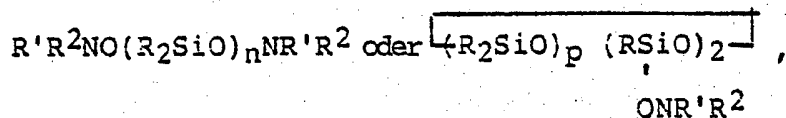
vermischt und schließlich

- (III) das gemäß (II) erhaltene Produkt in einem Behälter aufbewahrt, in dem es sich unter praktisch wasserfreien Bedingungen lagern läßt.

10. Verfahren zur Herstellung einer raumtemperaturhärtbaren Organopolysiloxanmasse, dadurch gekennzeichnet, daß man

- (I) durch Vermischen von

- (B) einer zur Bildung wenigstens eines Mols Aminoxygruppe pro Mol Hydroxylgruppe im Bestandteil (A) ausreichenden Menge einer Aminoxyorganosiliciumverbindung der allgemeinen Formeln



worin R, R' und R² einwertige Kohlenwasserstoffreste und/oder Halogenkohlenwasserstoffreste sind, n für 1 bis einschließlich 50 steht und p für 1 einschließlich 5 steht, und

- (C) 0,5 bis 20 Gewichtsteilen einer hydrolysierbaren Organosiliciumverbindung, die wenigstens drei silicium-

gebundene hydrolysierbare Gruppen pro Molekül enthält, bei denen es sich um Oximgruppen, Alkoxygruppen, Aminogruppen, Vinyloxygruppen, Amidgruppen, Imidgruppen und/oder Lactamgruppen handelt,

ein Gemisch herstellt und

(II) das gemäß (I) erhaltene Produkt dann mit

(A) 100 Gewichtsteilen eines hydroxylenblockierten Polydiorganosiloxans mit einer Viskosität bei 25°C von etwa 0,00005 bis 0,5 m²/s, dessen organische Reste einwertige Kohlenwasserstoffreste und/oder Halogenkohlenwasserstoffreste sind,

vermischt.