



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 G
C 08 J

77/28
3/24

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

646 444

⑳① Gesuchsnummer:	6556/83	㉚③ Inhaber:	Dow Corning Corporation, Midland/MI (US)
㉚② Teilgesuch von:	5854/80		
㉚② Anmeldungsdatum:	31.07.1980	㉚② Erfinder:	Lee, Chi-Long, Midland/MI (US) Homan, Gary Rex, Midland/MI (US)
㉚③ Priorität(en):	02.08.1979 US 063017		
㉚④ Patent erteilt:	30.11.1984		
㉚⑤ Patentschrift veröffentlicht:	30.11.1984	㉚④ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

㉚④ Verfahren zur Herstellung vernetzter Silikonerzeugnisse.

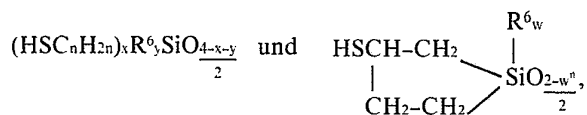
㉚⑤ Das Verfahren besteht darin, dass man ein Gemisch aus mercaptofunktionellen Organosiloxanen, das im Patentanspruch 1 definiert ist, mit einer katalytischen Menge eines Cobaltocens, worin die Cyclopentylreste substituiert sein können, herstellt und es dann der Einwirkung von Sauerstoff aussetzt. Dabei tritt eine Vernetzung ein; die Mercaptofunktionalität sollte dazu grösser als 2 sein. Das Ausgangs-Organosiloxan kann die Mercaptogruppen endständig an der Hauptkette und/oder an Seitenketten enthalten.

Auf diese einfache Weise erhält man insbesondere elastische Dichtungsmaterialien, beispielsweise Dichtungen im Bauwesen, die ohne Grundierungen gut an den Baustoff haften.

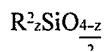
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung vernetzter Silikonerzeugnisse, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) mindestens ein mercaptofunktionelles Organosiloxan mit durchschnittlich mindestens zwei Siloxaneinheiten pro Molekül, ausgewählt aus mercaptofunktionellen Siloxaneinheiten der durchschnittlichen Einheitsformeln



wobei andere gegebenenfalls vorhandene Siloxaneinheiten der Durchschnitts-Einheitsformel



entsprechen, wobei in obigen Formeln

R² eine Hydroxylgruppe, einen 3,3,3-Trifluorpropylrest oder R⁶ bedeutet,

R⁶ für R⁵ oder OR¹ steht,

R⁵ ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein Phenylrest ist,

R¹ für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen steht,

n einen Wert von 2 bis 4 hat,

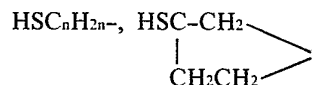
w für 0 bis 1,

x für 1 bis 2,

y für 0 bis 2 und

z für 0 bis 3 steht und die

Summe von x und y einen Wert von 1 bis 3 besitzt, und worin das Verhältnis der Reste R⁵,



und 3,3,3-Trifluorpropyl zusammengekommen zu den Siliciumatomen im mercaptofunktionellen Organosiloxan im Bereich von 0,98:1 bis 3,00:1 liegt, mit

(b) einer katalytischen Menge eines Cobaltocens der Formel (R³C₅H₄)Co(C₅H₄R⁴) vermischt, worin R³ und R⁴ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe sind, und diese Mischung der Einwirkung von Sauerstoff aussetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Cobaltocen 0,01 bis 6 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Komponente (a) beträgt und das Cobaltocen der Formel (C₅H₅)₂Co entspricht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Gemisch vor der Härtung auf 100 Gewichtsteile zusätzlich bis zu 200 Gewichtsteile mindestens eines Füllstoffs beifügt.

4. Vernetzte Silikonerzeugnisse, hergestellt nach dem Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 oder 3.

Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung gehärteter, d.h. vernetzter schwefelhaltiger Organosiloxanpolymere, beispielsweise in Form von Organosiloxan-Gelen, Elastomeren und schwefelhaltigen Harzen.

Zusammensetzungen, welche Mercaptoorganosiloxane enthalten und frei von Vinyl-Funktionalität sind, und welche mit Hilfe der Mercaptogruppen zu Harzen und Dichtungs-

stoffen polymerisiert werden können, sind im Stand der Technik bekannt. So wird z.B. in der US-PS Nr. 4 133 939 (9. Januar 1979) ein Verfahren zum Überziehen eines Substrates mit einer Silikontrennschicht beschrieben, wobei mercaptofunktionelle flüssige Polydiorganosiloxane, die mit einem Sensibilisator wie Benzophenon vermischt sind, strahlungs- vernetzt werden. Während dieser Aushärtungsmechanismus rasch abläuft und Einkomponenten-Systeme liefert, welche in Abwesenheit von Licht und Wärme stabil sind, ist er nur für relativ dünne Überzüge anwendbar und erfordert eine hochintensive Bestrahlungsquelle, wie etwa Ultraviolettlicht oder Elektronenstrahlen.

Eine Peroxidhärtung von Mercaptoorganosiloxanen, welche frei von Vinyl-Funktionen sind, ist auch bekannt, wie beispielsweise im US-Patent Nr. 4 070 329 vom 24. Januar 1978 beschrieben. In diesem Patent werden Mischungen beschrieben, welche Mercaptoorganopolysiloxane, organische Peroxide und fakultativ einen Füllstoff enthalten, und die eine Zusammensetzung ergeben, welche bei Zimmertemperatur oder beim Erwärmen aushärtet, wobei Elastomere gebildet werden, die als Dichtungsmaterial und Gummiartikel verwendet werden können. Ebenso beschreiben Homan und Lee im US-Patent Nr. 4 070 328 vom 24. Januar 1978 Mischungen, welche aus Mercaptoorganopolysiloxanen, organischen Hydroperoxiden, einer Stickstoffverbindung und gegebenenfalls einem Füllstoff bestehen und die Zusammensetzungen ergeben, welche bei Raumtemperatur zu Elastomeren vernetzen und die als Dichtungsmaterial und Gummiartikel verwendet werden können. Jedoch sind die obenerwähnten Zusammensetzungen keine Einkomponenten-Systeme, da die Polymerisation oder die Aushärtung unmittelbar nach dem Mischen der Bestandteile beginnt.

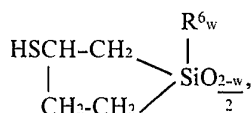
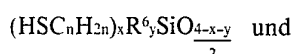
Vanderlinde beschreibt im US-Patent Nr. 3 445 419 vom 20. Mai 1969 die Herstellung von mercaptofunktionellen Copolymeren, die aus Organosiloxanen mit Abschnitten mercaptofunktioneller organischer Verbindungen bestehen. Man stellt sie her durch Aufpfropfen eines mercaptofunktionellen Carbonsäureesters, z.B. Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercaptopropionat) auf ein Organosiloxan mit Vinylendgruppe. Wenn zum erhaltenen Pfcopolymer ein alkalischer Katalysator wie ein Amin hinzugegeben wird, so wird eine Zusammensetzung erhalten, die in Abwesenheit von Luft stabil ist, jedoch bei Lufteinwirkung bei Zimmertemperatur zu einem Elastomeren vernetzt. Zur Herstellung der genannten Copolymeren ist jedoch die Verwendung eines aliphatischen ungesättigten Organopolysiloxanes und ausserdem eine Pfcopolymerisation erforderlich, welche zusätzlich organische Verbindungen in das gehärtete Produkt einführt. Ferner wird in der US-PS nicht vorgeschlagen, dass ein Cobaltocen verwendet werden kann, um die weiter unten beschriebenen Produkte herzustellen oder zu polymerisieren bzw. auszuhärten.

Die Besonderheit der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass zur Vernetzung von bestimmten Harzen eine Cobaltocen-Verbindung als Katalysator verwendet wird, wodurch vernetzbare Zusammensetzungen als Einkomponentensysteme bereitgestellt werden, die in Abwesenheit von Sauerstoff lagerstabil sind und durch Einwirkung von Sauerstoff, wie etwa Luft oder reines Sauerstoffgas, leicht ausgehärtet werden können. Die Zusammensetzungen haben gegenüber acetoxyfunktionellen, mittels Feuchtigkeit härtbaren Einkomponentensystemen, wie etwa jene, welche in den US-PS 3 035 016 und 3 077 465 beschrieben sind, den Vorteil, dass keine korrosiven Nebenprodukte während des Aushärtens entwickelt werden. Die hier beschriebenen Zusammensetzungen sind im wesentlichen frei von jeglichen flüchtigen Nebenprodukten während der Polymerisation oder der Aushärtung.

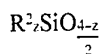
Zusammensetzungen, welche keine flüchtigen Nebenpro-

dukte entwickeln, wie z.B. solche, bei denen eine durch Platin katalysierte Addition von SiH an Vinyl stattfindet, werden zweckmässig durch Erwärmen gehärtet, wenn diese Zusammensetzungen als Einkomponenten-Systeme formuliert werden. Diese bekannten, mit Platin katalysierten Einkomponentensysteme härten bei Zimmertemperatur nur sehr langsam aus. Rasche, bei Zimmertemperatur ausführbare Vernetzungen erforderten bisher die Anwendung von Zweikomponenten-Systemen, währenddem die Zusammensetzungen gemäss der hier vorliegenden Erfindung Einkomponentensysteme sind, welche viel rascher bei Zimmertemperatur aushärten als die genannten, durch Platin katalysierten Einkomponentensysteme.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung vernetzter Silikonerzeugnisse, dadurch gekennzeichnet, dass man (a) mindestens ein mercaptofunktionelles Organosiloxan mit durchschnittlich mindestens zwei Siloxaneinheiten pro Molekül, ausgewählt aus mercaptofunktionellen Siloxaneinheiten der durchschnittlichen Einheitsformel



wobei andere gegebenenfalls vorhandene Siloxaneinheiten der Durchschnitts-Einheitsformel



entsprechen, wobei in obigen Formeln

R² eine Hydroxylgruppe, einen 3,3,3-Trifluorpropylrest oder R⁰ bedeutet,

R⁶ für R⁵ oder OR¹ steht,

R⁵ ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein Phenylrest ist,

R¹ für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen steht,

n einen Wert von 2 bis 4 hat,

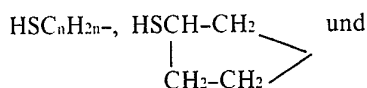
w für 0 bis 1,

x für 1 bis 2,

y für 0 bis 2 und

z für 0 bis 3 steht und die Summe von x und y

einen Wert von 1 bis 3 besitzt, und worin das Verhältnis der Reste R⁵,



3,3,3-Trifluorpropyl zusammengekommen zu den Siliciumatomen im mercaptofunktionellen Organosiloxan im Bereich von 0,98:1 bis 3,00:1 liegt, mit

(b) einer katalytischen Menge eines Cobaltocens der Formel (R³C₅H₄)Co(C₅H₄R⁴) vermischt, worin R³ und R⁴ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe sind, und diese Mischung der Einwirkung von Sauerstoff aussetzt.

Es sei darauf hingewiesen, dass unter dem Ausdruck «Sauerstoff» gasförmiger Sauerstoff verstanden wird, welcher sowohl in Form von reinem Sauerstoffgas oder in Form von Luftsauerstoff verwendet werden kann.

Mercaptofunktionelle Organosiloxane werden gele-

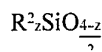
gentlich auch als Mercaptoorganosiloxane bezeichnet und umfassen Disiloxane, Trisiloxane und Polysiloxane, welche aus Siloxan-Einheiten bestehen, von denen einige mercaptofunktionell sind. Arbeitsweisen zum Vermischen von Zusammensetzungen, welche gegen Sauerstoff oder Feuchtigkeit empfindlich sind, kennt man bereits. Für viskose Mercaptoorganosiloxane können Brotteig-Rührwerke verwendet werden, und für Zusammensetzungen mit einer geringeren Viskosität können Mischer mit geringer Scherkraft verwendet werden.

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren für die Polymerisation (d.h. die Vernetzung) von mercaptofunktionellen Organosiloxanen zur Herstellung von Produkten mit einem höheren Molekulargewicht. Dazu wird ein Gemisch aus dem mercaptofunktionellen Organosiloxan und einem Cobaltocen als Katalysator lediglich Sauerstoff ausgesetzt. Falls eine Lagerstabilität nicht gefordert wird, können das mercaptofunktionelle Organosiloxan und das Cobaltocen direkt miteinander in Gegenwart von Sauerstoff vermischt werden, worauf unmittelbar die Polymerisation (Aushärtung) eintritt.

Wenn lagerstabile Zusammensetzungen erwünscht sind, so werden die Bestandteile bei möglicher Abwesenheit von Sauerstoff auf an sich bekannte Weise vermischt. Die bevorzugte Arbeitsweise besteht darin, dass die Mercaptoorganosiloxane und gegebenenfalls der Füllstoff unter trockenem Stickstoff vermischt werden. Die Mischung kann dann kurzfristig einem Vakuum von beispielsweise 30 mm Quecksilbersäule ausgesetzt werden, um eingeschleppten Sauerstoff oder eingeschlepptes Wasser zu entfernen. Dann kann der Cobaltocen-Katalysator hinzugegeben werden, vorzugsweise als eine Lösung in einem organischen Lösungsmittel wie Toluol. Da Cobaltocene etwas gegen Feuchtigkeit und gegenüber einer Oxydation durch Sauerstoff empfindlich sind (solche Verbindungen können auch Kohlendioxid absorbieren), wird es bevorzugt, dass die Zusammensetzungen im wesentlichen frei sind von Wasser und Sauerstoff damit die Lagerungsdauer möglichst gross wird. Kleine Mengen an Wasser reduzieren lediglich etwas die Aushärtungsgeschwindigkeit, während die Anwesenheit von Sauerstoff eine vorzeitige Gelbildung verursacht. Daher müssen die Behälter, welche für die Lagerung der katalysatorhaltigen Zusammensetzungen verwendet werden, sorgfältig ausgewählt werden, damit vermieden wird, dass Materialien verwendet werden, welche zu sauerstoffdurchlässig sind und so die Lagerstabilität beträchtlich beeinträchtigen können.

Die Substituenten, welche an das Siliciumatom gebunden sind, werden mit R² bezeichnet, für das Hydroxyl, R⁶ oder 3,3,3-Trifluorpropyl steht. R⁶ kann R⁵ sein, welches ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl oder ein Phenylrest ist, oder aber Alkoxy der Formel OR¹, worin R¹ ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist, nämlich Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy oder Butoxy. Die mercaptofunktionellen Substituenten, welche in der Form von HSC_nH_{2n} mit n = 2 bis 4 vorliegen, sind beispielsweise β-Mercaptoethyl, γ-Mercaptopropyl, 3-Mercaptoethyl oder 2-Mercapto-2-methylpropyl. Ein anderer mercaptofunktioneller Substituent ist 2-Mercaptotetramethylen, worin beide endständigen Valenzen des 2-Mercaptotetramethylen-Moleküls an das gleiche Siliciumatom gebunden sind.

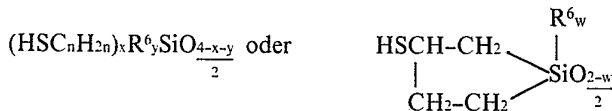
Die Siloxan-Einheiten, welche keine Mercaptogruppen enthalten und welche die durchschnittliche Formel



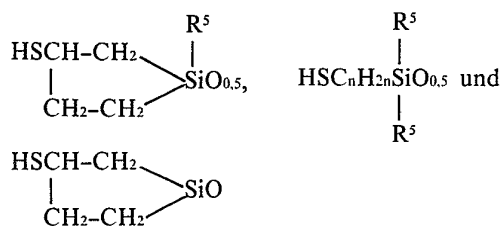
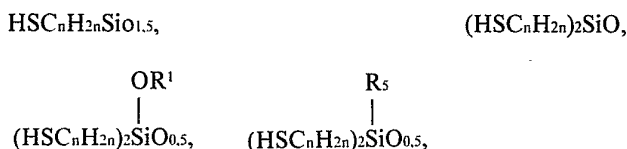
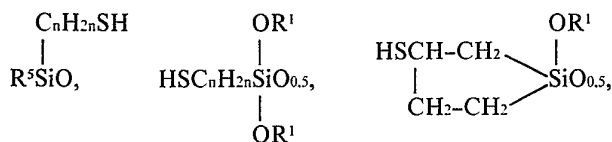
haben, können sein: SiO₂-Einheiten, monosubstituierte Einheiten wie Monomethylsiloxan-Einheiten, Monoethylsiloxan-Einheiten, Monopropylsiloxan-Einheiten, Monobu-

tylsiloxan-Einheiten oder Monophenylsiloxan-Einheiten; disubstituierte Einheiten wie Dimethylsiloxan-Einheiten, Diethylsiloxan-Einheiten, Diphenylsiloxan-Einheiten, Phenylmethylsiloxan-Einheiten, Methylbutylsiloxan-Einheiten, Phenylethylsiloxan-Einheiten, 3,3,3-Trifluorpropylmethylsiloxan-Einheiten und Methylisopropylsiloxan-Einheiten; und trisubstituierte Einheiten wie Trimethylsiloxan-Einheiten, Phenyldimethylsiloxan-Einheiten, Triethylsiloxan-Einheiten, Diphenylmethylsiloxan-Einheiten, Diphenylisopropylsiloxan-Einheiten, 3,3,3-Trifluorpropyldimethylsiloxan-Einheiten, Diphenylbutylsiloxan-Einheiten und Triphenylsiloxan-Einheiten.

Als mercaptofunktionelle Siloxan-Einheiten, welche die durchschnittliche Einheitsformel



haben, kommen folgende in Betracht:



worin die Bedeutungen von R^1 , R^5 und n weiter oben definiert sind und n vorzugsweise 3 ist. Mercaptoorganosiloxane, welche in der hier vorliegenden Erfindung nützlich sind, enthalten im Durchschnitt mindestens zwei mercaptofunktionelle Siloxan-Einheiten pro Molekül.

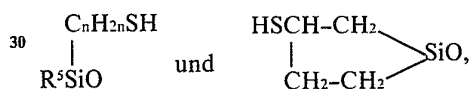
Die vernetzten Produkte gemäss vorliegender Erfindung können sich bezüglich ihrer Eigenschaften von weichen Gelen über zähe Elastomere bis zu harten Harzen erstrecken. Die physikalischen Eigenschaften wie etwa der Durometerwert und die Härte stehen mit der Vernetzungsdichte im Zusammenhang. Die Vernetzungsdichte kann durch verschiedene Mechanismen verändert werden. Ein solcher Mechanismus besteht darin, dass man das Verhältnis der organischen Substituenten (Summe aus Alkylresten, mercaptofunktionellen Resten, 3,3,3-Trifluorpropyl- und Phenyl-Substituenten), welche durch Si-C-Bindungen an das Siliciumatom gebunden sind, verändert. Im allgemeinen gilt, dass je kleiner dieses Verhältnis ist, desto härter das ausgehärtete Produkt ist, wenn alle anderen Variablen, wie etwa die Art der Substituenten und die Struktur, gleichbleiben. Ein anderes Mittel zum Variieren der Vernetzungsdichte besteht darin, die Zahl der mercaptofunktionellen Siloxaneinheiten pro Molekül im Mercaptoorganosiloxan zu erhöhen.

Zusammensetzungen, die nur aus Mercaptoorganosiloxanen bestehen, welche im Durchschnitt nur 2 Mercapto-

gruppen pro Molekül enthalten, sind im allgemeinen nur zur Kettenverlängerung fähig, wenn sie dem Sauerstoff ausgesetzt werden, und ergeben höhermolekulare Gummis, die als Kapsel-Umhüllungen Verwendung finden könnten. Zusammensetzungen, welche im Durchschnitt mehr als zwei Mercaptogruppen im Molekül enthalten, sind in Gegenwart von Sauerstoff zur Vernetzung unter Bildung dreidimensionaler Netzwerke befähigt, die von weichen Gelen, wenn die durchschnittliche Anzahl von Mercaptogruppen pro Molekül nahe bei zwei liegt, bis zu harten Harzen reichen können, wenn sich der Molanteil an mercaptofunktionellen Siloxan-Einheiten, bezogen auf die Gesamtzahl der Siloxan-Einheiten im Mercaptoorganosiloxan, dem Wert von 100% nähert.

Die erfindungsgemäss verwendeten Zusammensetzungen sind zur Herstellung von elastomeren Produkten mit nicht klebrigen Oberflächen geeignet, und die durch Sauerstoffeinwirkung einfach hergestellt werden können. Zusammensetzungen, welche zu Elastomeren aushärtbar sind und eine Vielfalt von interessanten physikalischen Eigenschaften aufweisen, können durch Auswahl geeigneter mercaptofunktioneller polydiorganosiloxane leicht formuliert werden.

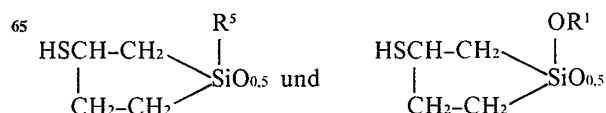
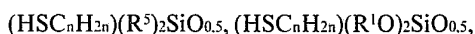
Seitenkettenfunktionelle Mercaptopolydiorganosiloxane, welche sich in Zusammensetzungen der hier vorliegenden Art eignen, sind Mercaptopolydiorganosiloxane, die als endblockierende Siloxan-Einheiten solche der Formel $(R^5)_3SiO_{0.5}$ oder $(R^5)_2(HO)SiO_{0.5}$ aufweisen, sowie mercaptofunktionelle Siloxan-Einheiten folgender Formeln



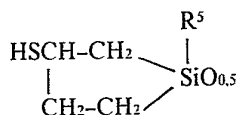
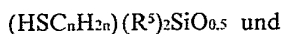
wobei die übrigen Siloxan-Einheiten der Formel $(R^5)_2SiO$ entsprechen, worin R^5 und n weiter oben definiert sind, die durchschnittliche Zahl an mercaptofunktionellen Siloxan-Einheiten pro Molekül grösser als 2 und das Molekulargewicht (Zahlenmittel) der seitenkettenfunktionellen Mercaptopolyorganosiloxane kleiner ist als 400 000. Zusammensetzungen, welche ausschliesslich aus seitenkettenfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen bestehen, können Produkte ergeben, deren Eigenschaften sich von weichen Gelen über Elastomere bis hin zu harten Harzen erstrecken können, wenn sie Sauerstoff ausgesetzt werden.

Wenn seitenkettenfunktionelle Mercaptopolydiorganosiloxane als einzige Art von Mercaptoorganosiloxanen in zu Elastomeren aushärtbaren Formulierungen verwendet werden, so ist R^5 vorzugsweise Methyl, und n ist vorzugsweise 3, und vorzugsweise hat das seitenkettenfunktionelle Mercaptopolydiorganosiloxan ein durchschnittliches Molekulargewicht von weniger als 100 000 und enthält eine genügende Zahl an mercaptofunktionellen Siloxan-Einheiten, damit ein Prozentgehalt an Mercaptogruppen im Bereich von 0,1 bis 2,5% resultiert, bezogen auf das Gesamtgewicht der seitenfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxane.

Endständigfunktionelle Mercaptopolydiorganosiloxane, die sich in elastomeren Dichtungstoffen, Gelen und Gummi-Formulierungen als Kettenverlängerungs-Polymere eignen, sind Mercaptopolydiorganosiloxane, welche mercaptofunktionelle Siloxan-Einheiten enthalten, die aus folgenden Einheiten ausgewählt sind:

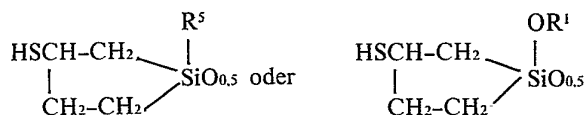
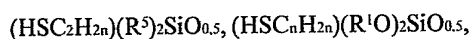


und die gegebenenfalls restlichen Einheiten entsprechen der Formel $(R^5)_2SiO$, worin R^5 , R^1 und n weiter oben definiert worden sind und das durchschnittliche Molekulargewicht der endständigfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxane weniger als 400 000 beträgt. Vorzugsweise werden die mercaptofunktionellen Siloxan-Einheiten ausgewählt aus den Gruppen

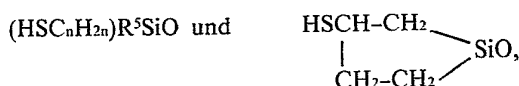


wobei R^5 als auch R^1 Methyl ist, n für 3 steht, das Molekulargewicht des Mercaptopolydiorganosiloxanes (Zahlenmittel) weniger als 100 000 beträgt und der Anteil der vorhandenen Mercapto-Gruppen im Bereich von 0,07 bis 0,5 liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der endständigfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxane. Die Polymerisation von endständigfunktionellen Strukturen allein liefert im allgemeinen Gummis, weil nur eine Kettenverlängerung möglich ist.

Eine weitere Art von Mercaptopolydiorganosiloxanen, die sich in Zusammensetzungen gemäss der hier vorliegenden Art eignet, ist ein endständigfunktionelles Mercaptopolydiorganosiloxan, welches ausserdem mercaptofunktionelle Siloxan-Einheiten in den Seitenketten enthält (nachstehend als hybridfunktionelle Mercaptopolydiorganosiloxane bezeichnet). Solche Mercaptopolydiorganosiloxane enthalten 2 endständige mercaptofunktionelle Siloxan-Einheiten, ausgewählt aus den Gruppen

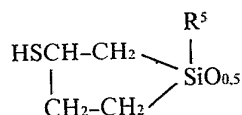
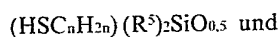


und mindestens eine mercaptofunktionelle Siloxan-Einheit, ausgewählt aus Siloxan-Einheiten der Formel



wobei restliche Siloxan-Einheiten der Formel $(R^5)_2SiO$ entsprechen, worin R^1 , R^5 und n weiter oben definiert sind und das Molekulargewichts-Zahlenmittel des Mercaptopolydiorganosiloxanes weniger als 400 000 ist. Zusammensetzungen, welche ausschliesslich aus hybridfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen bestehen, können Produkte ergeben, deren Eigenschaften sich von weichen Gelen über Elastomere bis hin zu harten Harzen erstrecken, wenn sie Sauerstoff ausgesetzt werden.

Hybridfunktionelle Mercaptopolydiorganosiloxane sind sehr vielseitig und können als einzige Art von Mercaptopolydiorganosiloxanen in Formulierungen verwendet werden, die zu Elastomeren vernetzen. In solchen Formulierungen sind die endständig mercaptofunktionellen Siloxan-Einheiten vorzugsweise ausgewählt aus Einheiten



wobei R^1 und R^5 jeweils Methyl, und das hybridfunktionelle Mercaptopolydiorganosiloxan ein Molekulargewicht-Zahlenmittel von weniger als 100 000 hat und eine genügende Anzahl an mercaptofunktionellen Siloxan-Einheiten enthält, damit ein Anteil an Mercaptogruppen im Bereich von 0,1 bis 3% resultiert, bezogen auf das Gesamtgewicht der hybridfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxane. Hybridfunktionelle Mercaptopolydiorganosiloxane können hergestellt werden, die zu elastomeren Produkten aushärten, deren Eigenschaften sich von weichen Produkten mit hohen Dehnungswerten bis hin zu Produkten erstrecken, welche nicht leicht gedehnt werden können, indem man das Molekulargewicht und/oder den Prozentanteil der Mercaptogruppen im Mercaptopolydiorganosiloxan entsprechend einstellt.

Gemische aus seitenketten- und endständigfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen können verwendet werden, um Produkte zu zeigen, deren Eigenschaften sich von weichen Gelen über harte Harze oder von Gummiharzen bis hin zu hartem Gummi erstrecken können. Auf ähnliche Weise können die Eigenschaften von hybridfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen verändert werden, indem diese mit endständigfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen gemischt werden. Um Mischungen zu erhalten, welche zu Elastomeren aushärtbar sind, werden vorzugsweise solche Mercaptopolydiorganosiloxane verwendet, die sich im bereits erwähnten bevorzugten Bereich der Mercaptopolydiorganosiloxane befinden. Demnach enthält eine Mischung aus seitenketten- und endständigfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen wenigstens 0,1, aber weniger als 2,5-Gew. % an Mercaptogruppen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mercaptopolydiorganosiloxane in der Mischung, während eine Mischung aus hybrid- und endständigfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht an Mercaptopolydiorganosiloxanen in der Mischung.

Verfahren zur Herstellung der erwähnten Mercaptopolydiorganosiloxane sind im allgemeinen bekannt. Ein Verfahren für die Herstellung von seitenkettenfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxane, welche $(HSC_nH_{2n})R^3SiO$ - und $(R^5)_2SiO_{0.5}$ -Siloxan-Einheiten enthalten, ist im US-Patent Nr. 3.346.405 beschrieben. Ein anderes Verfahren wird im erwähnten Patent (Bokerman et. al.) beschrieben. Seitenkettenfunktionelle Mercaptopolydiorganosiloxane, welche $(HSC_nH_{2n})R^3SiO$ - und $(HO)(R^5)_2SiO_{0.5}$ -Siloxan-Einheiten enthalten, können durch Abänderung der Verfahren von Viventi oder Bokerman et al. hergestellt werden. Beispielsweise können hydroxyl-endsblockierte Mercaptopolydiorganosiloxane durch Weglassen der Zugabe von Triorganochlorsilan zum Reaktionsgemisch in dem von Viventi beschriebenen Verfahren hergestellt werden. LeGrow beschreibt im US-Patent Nr. 3 655 713 ein Verfahren zur Herstellung von sowohl seitenkettenfunktionellen als auch endständigfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen, welche Siloxan-Einheiten enthalten, die 2-Mercaptotetramethylen-Substituenten besitzen.

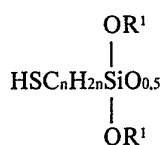
Verschiedene Verfahren zur Herstellung von endständigfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen, welche $(HSC_nH_{2n})(R^5)_2SiO_{0.5}$ -Siloxan-Einheiten enthalten, sind bekannt. Bei einem Verfahren wird ein Disiloxan verwendet, welches einen an Silicium gebundenen Mercaptoalkyl-Rest trägt, wie beispielsweise sym-Tetramethyl-bis(3-mercaptopropyl)disiloxan, und ein cyclisches Polydiorganosiloxan wie Octamethylcyclotetrasiloxan. Geeignete Mengen an mercaptofunktionellem Disiloxan und cyclischem Polydiorganosiloxan werden zusammen mit einem sauren Katalysator wie Trifluormethansulfonsäure während 3 bis 8 Stunden erwärmt. Das Gemisch wird anschliessend neutralisiert, und das mercaptotermionierte Polydiorganosiloxan wird zurück-

genommen. Hybridfunktionelle Polymere können hergestellt werden mit den gleichen Arten von Verbindungen und Techniken wie weiter oben für die Herstellung von endständigfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen beschrieben, indem man ein cyclisches Mercaptopolydiorganosiloxan, wie etwa $[\text{HSC}_2\text{H}_4\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$, zum Reaktionsgemisch hinzugefügt, um die seitenkettenfunktionellen Gruppen in das Mercaptopolydiorganosiloxan einzuführen. Auch können die Verbindungen und Techniken angewendet werden, die für die Herstellung von seitenkettenfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen bekannt sind, um hybridfunktionelle Arten durch Substitution von mercaptofunktionellen Endblockierungseinheiten herzustellen, welche in Form eines Disiloxanes eingeführt werden können, z.B. sym-Tetramethyl-bis(3-mercaptopropyl)-disiloxan an Stelle der nicht-funktionellen Endblockierungseinheiten wie solche, die in Form von Hexamethyldisiloxan dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden.

Cyclische Mercaptopolydiorganosiloxane können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Ein Verfahren geht davon aus, dass das entsprechende Chloralkylsilan hergestellt wird, wie beispielsweise 3-Chlorpropylmethyldichlorsilan, und die anschliessende Hydrolyse des Silanes ergibt ein Gemisch aus linearen und cyclischen Polydiorganosiloxanen. Falls gewünscht, kann das Verhältnis von cyclischen zu linearen Polydiorganosiloxanen verändert werden durch Erwärmung in Gegenwart eines sauren Katalysators während einer bestimmten Zeit, in der ein Teil des gebildeten cyclischen Polydiorganosiloxanes durch Destillation entfernt wird, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion in die Richtung verschoben wird, welche die Bildung des cyclischen Polydiorganosiloxanes bevorzugt. Ferner ist beispielsweise bei Viventi nachzulesen, dass Chloralkyldiorganosiloxane mit Natriumsulphhydriden umgesetzt werden können, um Mercaptopolydiorganosiloxane zu ergeben. Mercaptofunktionelle Silane, welche Alkoxy-Gruppen enthalten, wie etwa 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, können auch bei einer Temperatur von etwa 40°C bis 50°C hydrolysiert werden, und zwar in Gegenwart eines sauren Katalysators, und bei einer Temperatur von 120°C können Alkohol und andere unerwünschte, flüchtige entstandene Verbindungen unter Vakuum entfernt werden. Solche Gemische können auch als das 3-Mercaptopropylmethyl-Hydrolysat von 3-Mercaptopropyldimethoxysilan bezeichnet werden. Andere Mittel für die Herstellung von cyclischen Mercaptopolydiorganosiloxanen sind den Fachleuten bekannt.

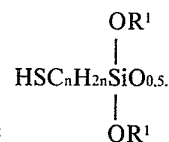
Die Herstellung von mercaptofunktionellen Organosiloxanharzen durch Teilhydrolyse von Silanen wie $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ und $(\text{R}^5)_2\text{Si}(\text{OR}^1)_2$ wird ebenfalls im Viventi-Patent gezeigt. Auch können mercaptofunktionelle Organosiloxanharze erhalten werden, wenn eine genügende Anzahl an Siloxan-Einheiten, wie $\text{R}^5\text{SiO}_{1.5}$ in den von LeGrow beschriebenen Mercaptoorganosiloxanen vorhanden sind. Die Patente von Viventi, LeGrow und Bokerman et al. beschreiben die Herstellung von Mercaptoorganosiloxanen, welche in den Zusammensetzungen gemäss der hier vorliegenden Art Verwendung finden.

Mercaptopolydiorganosiloxane, welche Endblockierungseinheiten der Formel



enthalten, können hergestellt werden durch Reaktion eines hydroxylendblockierten Polydiorganosiloxans und eines

(Mercaptoalkyl)trialkoxysilans der Formel $\text{HSC}_n\text{H}_{2n}\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ in Gegenwart von festen Kaliumhydroxid oder Kaliumsilanolat als Katalysatoren. Der Kaliumsilanolat-Katalysator wird für höherviskose Polydiorganosiloxane bevorzugt. Das (Mercaptoalkyl)trialkoxysilan wird vorzugsweise in einem Überschuss von etwa 10 Molprozent über die stöchiometrische Menge eingesetzt. Das resultierende Produkt ist im wesentlichen ein Polydiorganosiloxan, das endblockiert ist mit Einheiten der Formel



Es können auch kleinere Mengen von Einheiten vorhanden sein, Worin sich zwei SiOH-Gruppen mit einem (Mercaptoalkyl)trialkoxysilan-Molekül umgesetzt haben, aber diese Mengen sind im allgemeinen so klein, dass sich der Charakter des endblockierten Polydiorganosiloxanes nicht merklich verändert.

Zusammensetzungen mit den verschiedensten Eigenschaften können unter Verwendung der oben erwähnten Mercaptopolydiorganosiloxane formuliert werden. Im allgemeinen ergibt die Verwendung von nur seitenkettenfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen Elastomere mit höheren Modulwerten als Formulierungen, welche zusätzlich endständigfunktionelle Mercaptopolydiorganosiloxane enthalten. Letztere ergeben Elastomere mit niederen Modulwerten, welche daher zu einer viel grösseren Dehnung fähig sind, bevor die gehärtete Zusammensetzung reisst. Man erhält bei alleiniger Verwendung von seitenkettenfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen gehärtete Dichtungsmaterialien, welche weniger leicht dehnbar sind und daher insbesondere dort verwendet werden können, wo die Dichtung nur wenig Bewegung aufnehmen muss. Kombinationen von seitenkettenhybridfunktionellen mit endständigfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen sind dort bevorzugt, wo elastomere Gebäudedichtungen erforderlich sind für Anwendungen, wo relativ grosse Bewegungen an der Dichtung auftreten, bedingt durch variierende Temperaturen, obwohl Kombinationen auch bei vielen anderen Dichtungsanwendungen brauchbar sind. Formulierungen, welche zu Elastomeren mit Bruchdehnungen von mehr als 100% aushärten und einen Modul bei 100% Dehnung im Bereich von 210–415 kPa haben, werden manchmal niedermodul-elastomere Dichtungsmittel genannt. Die Verwendung von hybridfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen allein, Gemischen von seitenketten- und endständigfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen oder Gemischen aus hybrid- und endständigfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen können niedermodul-elastomere Dichtungsmittel mit hervorragender Haftfähigkeit ohne Primer an den unterschiedlichen Baustoffen sein. Um solche niedermodul-elastomere Dichtungsmittel herzustellen, ist es bevorzugt, dass die verwendeten Mercaptopolydiorganosiloxane solche sind, die oben beschrieben worden sind, worin R^1 und R^5 Methyl bedeuten, $n \geq 3$ ist, das durchschnittliche Molekulargewicht der verwendeten Mercaptopolydiorganosiloxane weniger als 100 000 ist und der Anteil der Mercapto-Gruppen entweder im hybridfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxan oder in der ganzen Mischung im Bereich von 0,1 bis 0,45 Gew. % liegt. Es sei darauf hingewiesen, dass gehärtete Elastomere mit höheren Modulwerten, ganz speziell jene, die mit seitenkettenfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxan allein formuliert worden sind, keine speziell gute Haftung an Substrat

haben und für gewisse Anwendungen einen Primer erfordern.

Gemäss der vorliegenden Erfindung können in den Zusammensetzungen Füllstoffe verwendet werden, doch werden sie nicht unbedingt benötigt. Als Streckmittel dienende Füllstoffe können vorzugsweise in Mengen von 10 bis 200 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Mercaptoorganosiloxan verwendet werden, ganz speziell bei elastomeren Dichtungsmitteln. Geeignete Streckmittel sind beispielsweise Titandioxyd, Calciumcarbonat, Talk, Tonerde, Quarzmehl oder zerkleinerter Quarz, Diatomeenerde, faserförmige Füllstoffe wie etwa Glas oder Asbest usw. Verstärkende Füllstoffe wie etwa Rauchkieselsäure, oberflächenbehandelte Rauchkieselsäure, Russ und ähnliche können ebenfalls verwendet werden. Es ist dem Fachmann bekannt, dass Verstärkungs-Füllstoffe nicht in so grossen Mengen verwendet werden können wie die Streckmittel. Daher enthalten Formulierungen, welchen solche Füllstoffe einverleibt sind, üblicherweise nicht mehr als 70 Gewichtsteile Mercaptoorganosiloxan, und vorzugsweise werden 5 bis 30 Gewichtsteile eingesetzt. Streckende Füllstoffe können auch in Formulierungen eingearbeitet werden, welche Verstärkungs-Füllstoffe enthalten, und zwar in Mengen von bis zu 200 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Mercaptoorganosiloxan, abzüglich der Menge des anwesenden Verstärkungs-Füllstoffes, mit der Massgabe, dass die Verträglichkeitsgrenze der Mercaptopolydiorganosiloxane, solche Mengen an Füllstoffen aufzunehmen, nicht überschritten wird. Andere Additive wie etwa Farbpigmente, feuerhemmende Verbindungen und ähnliche werden auch als nützlich für die vorliegende Erfindung betrachtet. Weil die katalytische Wirkung des Cobaltocens durch Wasser beeinträchtigt wird, werden vorzugsweise alle Füllstoffe und sonstigen Additive im wesentlichen wasserfrei eingesetzt, damit eine möglichst hohe Lagerbeständigkeit erreicht wird. Mit routinemässigen Überprüfungen kann der Effekt der Füllmaterialien und Additiven auf die Lagerbeständigkeit bestimmt werden.

Cobaltocen, welche als Katalysatoren beim erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden können, sind beispielsweise Cobaltocen, d.h. Dicyclopentadienylcobalt, $(C_5H_5)Co(C_5H_5)$ und substituierte Cyclopentadienyl-Derivate, wie etwa $(CH_3C_5H_4)CO(C_5H_5)$ und $(CH_3C_5H_4)Co(sH_4C-H_5)$. Die Menge an erforderlichem Katalysator ist nicht kritisch. Jede katalytische Menge kann verwendet werden, die die Zusammensetzungen in Gegenwart von Sauerstoff hinreichend polymerisiert oder aushärtet, um ein Produkt zu ergeben, welches der gewünschten Verwendung genügt. Die Änderung der Menge an verwendetem Katalysator kann die Geschwindigkeit der Polymerisation oder der Aushärtung, aber auch die Eigenschaften des Produktes, speziell bei den Elastomeren, verändern. Es wurde gefunden, dass ein Bereich von 0,01 bis 6 Gewichtsteilen der Verbindung pro 100 Gewichtsteilen Mercaptoorganosiloxan bevorzugt ist. Der bevorzugte Katalysator ist Cobaltocen. Für elastomere Dichtungsmittel werden 0,08 bis 0,30 Gewichtsteile Cobaltocen pro 100 Gewichtsteile Mercaptoorganosiloxan bevorzugt.

Wie oben schon bemerkt, können Cobaltocene durch Luft oxydiert werden und können Kohlendioxyd absorbieren. Üblicherweise reduziert auch Wasser die katalytische Aktivität der Verbindungen, was sich in einer längeren Härtungszeit äussert. Daher werden die Cobaltocene vorzugsweise in einem nichtpolaren organischen Lösungsmittel wie Toluol gelöst. Zur Erzielung von guten Resultaten wird in der Regel eine 8 gew.-%ige Lösung von Cobaltocen in Toluol verwendet. Cobaltocene sind dem Fachmann bekannt, und Verfahren für die Herstellung von Cobaltocenen können in der Literatur gefunden werden. So beschreiben z.B. Green, Pratt

und Wilkinson, «A New Type of Transition Metal-Cyclopentadiene Compound», Journal of the Chemical Society, Seiten 3753-3767 (1959), die Herstellung von Cobaltocenen, welche bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können.

Es wird im allgemeinen angenommen, dass erfindungsgemässe Härtung (Vernetzung) zu Produkten mit einem höheren Molekulargewicht eintritt, indem bei der Einwirkung von Sauerstoff und bedingt durch die Tätigkeit des Cobaltocen-Katalysators Disulfid-Bindungen ($-SS-$) gebildet werden.

Bei Zimmertemperatur erfolgt die Polymerisation oder Aushärtung der Zusammensetzungen rasch, und es scheint, dass in der Masse die Aushärtung von der Oberfläche her, welche in Kontakt mit Sauerstoff steht, nach innen verläuft. Es wurde nun gefunden, dass elastomere Dichtungsmittel innert 5 Stunden in einer Tiefe von 0,3 cm aushärten und innert 14 Tagen zu einer Tiefe von 2,5 cm. Erwärmung beschleunigt die Geschwindigkeit der Aushärtung, wie auch die meisten chemischen Reaktionen erfahrungsgemäss durch eine Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Zusammensetzungen, welche geringe Mengen an Mercapto-Gruppen enthalten, wie etwa jene, die weniger als 2 Gew.% Mercapto-Gruppen aufweisen, sind im wesentlichen frei von aggressiven Gerüchen. Im Vergleich mit feuchtigkeitsgehärteten Dichtungen, welche Essigsäure während der Aushärtung freisetzen, wie beispielsweise in den US-Patenten 3 035 016 und 3 077 465 beschrieben, sind die Zusammensetzungen der hier vorliegenden Erfindung nicht korrosiv gegenüber den Substraten und entwickeln praktisch keine flüchtigen Nebenprodukte beim Aushärten. Die Polymerisations-Reaktion erfordert nur die Anwesenheit von Sauerstoff, welcher in der umgebenden Atmosphäre zur Verfügung steht. Bei der praktischen Ausführung der vorliegenden Erfindung kann der Fachmann die Polymeren und die Füllstoffe wie auch die passende Menge an Katalysator auswählen und kann so eine Vielzahl von Produkten erhalten, wie etwa Gele für die Einkapselung, harte Harze, Überzüge und speziell nützliche elastomere Dichtungsstoffe.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der hier vorliegenden Erfindung und beschränken in keinem Fall deren Geltungsbereich.

Beispiel 1

Um die Nützlichkeit der hier vorliegenden Erfindung bei der Bildung von elastomeren Dichtungsstoffen zu zeigen, wird die folgende Zusammensetzung hergestellt. Ein seitenkettenfunktionelles Mercaptopolydiorganosiloxan, welches ein Trimethylsiloxy-endblockiertes Copolymer aus Dimethylsiloxan und 3-Mercaptopropylmethylsiloxan-Einheiten war, wurde hergestellt unter Anwendung des folgenden Verfahrens. In einen 22 l fassenden Dreihalskolben mit Thermometer, Rührwerk und Rückflusskühler wurden die folgenden Bestandteile gegeben: 51,5 g Hexamethyldisiloxan und 256 g 3-Mercaptopropylmethyl-Hydrolysat von 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan. Der Inhalt wurde unter Rühren und unter trockenem Stickstoff auf 65°C erwärmt. Bei einer Temperatur von 65°C wurden 2 ml Trifluormethansulfonsäure hinzugefügt. Anschliessend wurden 2 l (1900 g) eines cyclischen Polydimethylsiloxan-Gemisches, welches der durchschnittlichen Formel $(Me_2SiO)_4$ entsprach, im Verlauf von 2 Stunden zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Das trübe Gemisch wurde auf 80°C erwärmt, 9,2 ml Trifluormethansulfonsäure wurden hinzugefügt, und das Gemisch wurde bei dieser Temperatur gehalten, bis die Mischung klar wurde (annähernd 30 Minuten). Zu diesem Zeitpunkt wurden 16 793 g des genannten obigen cyclischen Polydimethylsiloxan-Gemisch rasch in die Reaktionsmischung gegeben, und zwar während einer Zeitspanne von 15 Minuten. Nach

vollendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von 80°C 16 Stunden lang gerührt. Danach wurden 1,14 g destilliertes Wasser hinzugefügt, und das Gemisch wurde während weiteren 8 Stunden bei 80°C ausreagieren gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend abgekühlt, und 112 g Natriumbicarbonat wurden hinzugegeben, um den sauren Katalysator zu neutralisieren. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit einem gleichen Volumen Toluol verdünnt, um die Filtration zu vereinfachen. Das Gemisch wurde durch einen Holzkohlefilter filtriert. Die flüchtigen Materialien wurden danach aus dem Filtrat abdestilliert, indem bei einem Druck von ungefähr 5 mm Quecksilbersäule solange erwärmt wurde, bis die Temperatur des Rückstandes im Kolben 155°C erreichte. Das Mercaptopolydiorganosiloxan, im folgenden als Polymer A bezeichnet, welches nach dem Entfernen der flüchtigen Anteile erhalten wurde, hatte eine Viskosität von 38,93 Pa·s bei 25°C und enthielt 0,41 Gew. % Mercaptogruppen. Die Gewichtsprozentage an Mercaptogruppen wurden analytisch bestimmt unter Verwendung des Jodtitrationstestes, welcher von Critchfield, Organic Functional Group Analysis, MacMillan Co., NY, S. 166 (1963) beschrieben ist. Das Polymer A hatte ein Zahlenmittel-Molekulargewicht von 80 500, bestimmt durch Gel-schnellpermeations-Chromatographie unter Verwendung von Polydimethylsiloxan als Bezugsstandard.

Eine Grundmischung wurde durch Mahlen bei 100 Gewichtsteilen des obigen Polymers mit 150 Gewichtsteilen Calciumcarbonat-Füllstoff auf dem Dreiwalzenstuhl hergestellt. Diese Grundmischung wurde danach in ein SemKit®-Rohr (SemKit® ist ein Warenzeichen von Semco, Inc., Division of Products Research and Chemical Corp., Glendale, CA, wo dieses Rohr auch käuflich ist) gegeben, welches ein Zylinder ist und das Aussehen eines Rohres hat, das herkömmlicherweise zum Abdichten von Verbindungen verwendet wird und eine Vorrichtung zum Rühren des Inhaltes enthält und dazu vorgesehen ist, an ein Vakuum angelegt zu werden, damit die flüchtigen Materialien aus den Zusammensetzungen, welche sich im Rohr befinden, entfernt werden können. Weil die Grundmischung in Gegenwart von Luft hergestellt worden war, wurde sie entlüftet, indem man sie unter ein Vakuum von 30 mm Quecksilbersäule während 30 Minuten setzte. Das wurde dann verschlossen. Verschiedene Mengen an Cobaltocen-Katalysator, $(C_5H_5)Co(C_5H_5)_2$, wurden gemäss Tabelle 1 in die verschlossenen SemKit®-Rohre injiziert, und zwar als 8 gew.%ige Toluol-Lösung, und mit dem Rühren wurde der Katalysator gleichmässig in der Grundmischung verteilt.

Bei der Einwirkung von Luft bei Zimmertemperatur (22°C) bildeten die Zusammensetzungen rasch eine Oberflächenhaut und wurden in weniger als 1 Stunde klebfrei bei der Berührung mit Polyethylenfolie. Die Mengen an Katalysator und die Eigenschaften der Zusammensetzung, welche während 7 Tagen bei Zimmertemperatur gehärtet worden waren, sind in Tabelle I angegeben. Der Durometerwert wurde bestimmt nach ASTM-D-2240, und die Resultate sind in Shore A angegeben, während die Zugfestigkeit, die Dehnung und der Modul bei 100% Dehnung gemäss ASTM-D-412 bestimmt wurden.

Beispiel 2

Der Einsatz von seitenketten- und endständigfunktionalen Mercaptopolydiorganosiloxanen zur Herstellung einer Niedermodul-Dichtungsmasse, welche für die Verwendung als Gebäudedichtungen geeignet ist, wurde geprüft. Die vernetzten Zusammensetzungen besaßen eine hervorragende Haftung ohne Primer an Glas, Beton und Metallen wie etwa Aluminium.

Ein endständigfunktionelles Mercaptopolydiorganosiloxan, welches ein 3-Mercaptopropyl-dimethylsiloxy-endblockiertes Polydimethylsiloxan war (hier im folgenden als Polymer B bezeichnet), wurde gemäss dem nachfolgend beschriebenen Verfahren hergestellt. In einen 5-l-Dreihalskolben mit Rührwerk, Rückflusskühler und Stickstoffeinleitungsrohr wurden die folgenden Bestandteile gegeben:

2988,9 g (~3136 ml) des cyclischen Polydimethylsiloxan-Gemisches, welches in Beispiel 1 verwendet worden war, und 11,06 g sym-Tetramethyl-bis(3-mercaptopropyl)disiloxan. Der Inhalt wurde unter trockenem Stickstoff gerührt, während auf eine Temperatur von 65°C erwärmt wurde. Bei einer konstanten Temperatur von 65°C wurden 1,77 ml Trifluor-methansulfonsäure zugefügt. Nach 4,6stündiger Reaktionszeit in Gegenwart des Säurekatalysators wurden 6 Mikrotropfen (ungefähr 0,06 g) destilliertes Wasser zum Inhalt gegeben. Nach weiteren 1,9 Stunden bei einer Temperatur von 65°C wurde das Gemisch mit 17,7 g Natriumbicarbonat neutralisiert und über Nacht bei Zimmertemperatur weiter gerührt. Das Gemisch wurde mit einem gleichen Volumen Toluol verdünnt und unter Druck filtriert. Unter Vakuum (1 mm Quecksilbersäule) und einer Sumpftemperatur von 150°C wurde flüchtiges Material entfernt. Das Polymer B enthielt 0,14 Gew. % Mercaptogruppen und hatte eine Viskosität von 41,01 Pa·s bei einer Temperatur von 25°C und ein Molekulargewicht-Zahlenmittel von 49 600.

Das in diesem Beispiel verwendete seitenkettenfunktionelle Mercaptopolydiorganosiloxan stammte von einem anderen Ansatz der Polymers A, welches 0,41 Gew. % Mercaptogruppen enthielt und eine Viskosität von 40,10 Pa·s bei einer Temperatur von 25°C und ein Zahlenmittel-Molekulargewicht von 104 000 aufwies.

Die in diesem Beispiel verwendeten Proben wurden entsprechend dem Verfahren, welches in Beispiel 1 beschrieben ist, hergestellt. Eine Grundmischung wurde hergestellt unter Verwendung von 87 Teilen Polymer B, 13 Teilen des oben erwähnten seitenkettenfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxans und 150 Teilen eines Calciumcarbonat-Füllstoffes. Die Mengen des Katalysators, welche zu dieser Grundmischung gegeben wurden, sind in Tabelle 2 angegeben. Die katalysierten Zusammensetzungen wurden anschliessend extrudiert und während 7 Tagen bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Luft ausgehärtet. Von den so ausgehärteten Dichtungsmassen wurden die physikalischen Eigenschaften bestimmt.

Beispiel 3

Verschiedene Mengen an Cobaltocen-Katalysator wurden verwendet, um die optimale Katalysator-Menge herauszufinden, welche für Niedermodul-Gebäudedichtungen gemäss der in Beispiel 2 verwendeten Formulierung nötig ist. Eine Vermischung unter Verwendung von 87 Gewichtsteilen eines endständigfunktionalen Mercaptopolydimethylsiloxanes von der gleichen allgemeinen Struktur wie Polymer B hergestellt, jedoch aus einem anderen Ansatz stammend, welcher 0,1 Gew. % Mercaptogruppen enthielt und eine Viskosität von 37,80 Pa·s bei einer Temperatur von 25°C aufwies. Der gleiche Typ und die gleiche Menge an seitenkettenfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxan (aus einem anderen Ansatz, aber mit annähernd identischer Viskosität und annähernd gleich vielen Gew. % Mercaptogruppen) und eines Füllstoffes wurden verwendet, wie in Beispiel 2 angegeben. Vier verschiedene Mengen an Katalysator wurden zu dieser Vermischung hinzugegeben, und die erhaltenen Eigenschaften sind in Tabelle III angegeben.

Beispiel 4

Um die Bildung eines Harzes durch Aushärten von Zusammensetzungen gemäss der hier vorliegenden Erfindung zu demonstrieren, wurde 3-Mercaptopropylmethyl-Hydrolysat aus 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysiloxan und einer Viskosität von 0,08 Pa·s bei einer Temperatur von 25°C mit 24,6 Gew. % Mercaptogruppen, hergestellt. 20 g dieses Hydrolysates wurden mit 2,5 g einer 8 gew.-%igen Lösung aus Cobaltocen in Toluol gemischt und der Luft bei Zimmertemperatur ausgesetzt. Nach 10stündiger Einwirkung der Luft hatte sich eine ungefähr 0,25 mm dicke Schicht aus stark vernetztem Material auf der Oberfläche gebildet. Nach 3 Tagen bei Zimmertemperatur hatte sich eine spröde Schicht mit einer Dicke von ungefähr 1,4 mm gebildet, während die Viskosität der nicht ausgesetzten Flüssigkeit praktisch unverändert erhalten blieb. Nach 6 Tagen war die gehärtete Schicht ungefähr 1,8 mm dick. Man darf annehmen, dass eine Erwärmung die Aushärtungszeit stark beschleunigt. Im allgemeinen erstreckt sich die Dicke eines Schutzüberzugs im Bereich von 0,1 bis 0,50 mm und ist abhängig von der letztlich gewünschten Anwendung. Demnach können dünne Schichten dieser Zusammensetzung dazu verwendet werden, um einen harzartigen Überzug auf einem Substrat zu bilden.

Beispiel 5

Die Aushärtungsgeschwindigkeit von erfindungsgemässen Dichtungsmassen wurde durch Messung der Dicke der ausgehärteten Dichtungsmassen als Funktion der Zeit untersucht. Durchsichtige zylindrische Glasgefässe wurden verwendet, welche ein Volumen von ungefähr 15 ml und einen Aussendurchmesser von 1,9 cm hatten. Eine Niedermodul-Dichtungsmasse, die gleiche wie bei der Formulierung A im Beispiel 3, wurde in dieses Glasgefäss extrudiert, so dass die Oberfläche der Luft ausgesetzt war und die Dicke der ausgehärteten Schicht von der Seite her beobachtet werden konnte. Die Zusammensetzungen wurden der Luft bei Zimmertemperatur (22°C) ausgesetzt, und die Dicke der ausgehärteten Zusammensetzungen bei verschiedenen Intervallen ist nachfolgend angegeben:

Zeit	Dicke (mm)
0	0
2 Stunden	1,6
5 Stunden	3,2
20 Stunden	6,4
2 Tage	9,5
5 Tage	15,9
12 Tage	23,8
14 Tage	25,4
20 Tage	30,2
23 Tage	33,3

Das obige Beispiel zeigt, dass die Zusammensetzung von der der Luft ausgesetzten Oberfläche her nach innen hin aushärtet.

Die obigen Werte zeigen auch einen signifikanten Vorteil dieser Dichtungsmassen gegenüber bei Raumtemperatur vulkanisierbaren Einkomponenten-Dichtungsmassen (RTV), die allgemein erhältlich sind. Feuchtigkeitsgehärtete RTV-Massen benötigen im allgemeinen mindestens einen Tag, um in einer Tiefe von 3,2 bis 6,4 mm auszuhärten, und es kann einige Wochen dauern, bis auf eine Tiefe von 12,7 mm ausgehärtet ist. Aus obigen Werten geht andererseits hervor, dass eine Dicke von 1,6 mm bereits nach 2 Stunden erreicht ist, eine Dicke von 6,4 mm wird nach 20 Stunden und eine Dicke

von 25,4 mm wird innert 2 Wochen erreicht. Es können also bedeutend raschere Aushärtungsgeschwindigkeiten bei Zimmertemperatur erhalten werden, wenn Zusammensetzungen gemäss der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

Beispiel 6

Eine Untersuchung über die Lagerbeständigkeit von katalysierten Zusammensetzungen wurde angestellt. Die zu diesem Zweck verwendete Zusammensetzung war die gleiche Zusammensetzung, welche in der Formulierung B in Beispiel 3 verwendet worden war. Die Zusammensetzung wurde in eine Anzahl von identischen Aluminium-Zahnpastatuben eingesiegelt, und die Proben wurden bei Raumtemperatur (22°C) und in einem Ofen bei einer Temperatur von 70°C aufbewahrt. Eine geringe Menge an Katalysator ging sowohl beim Mischen als auch beim Abfüllen der Proben in die Tuben verloren. Jedoch wurden dadurch die gehärteten Eigenschaften nicht signifikant beeinflusst, so dass die Prüfung fortgesetzt werden konnte. Nach dem Altern während einer Zeitspanne wurde der Inhalt der abgeschlossenen Tuben bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Luft extrudiert, und es wurde sowohl die Zeit bis zum Klebefreiwerden als auch die Haut-Überzugs-Zeit registriert. Nach 7 Tagen bei Raumtemperatur wurden die Eigenschaften der ausgehärteten Zusammensetzungen bestimmt, und sie sind in der Tabelle IV angegeben.

Aus den in Tabelle IV angegebenen Werten geht hervor, dass eine Lagerung die klebefreie Zeit stärker beeinflusst als die Haut-Überzugs-Zeit. Die anderen Eigenschaften ändern sich nur gering mit der Zeit. Basierend auf dieser Erfahrung, zeigen die Ofen-Stabilitäts-Daten an, dass die Zusammensetzungen eine Lagerbeständigkeit von mehr als einem Jahr in Aluminiumtuben aufweisen sollten.

Beispiel 7

Ein hybridfunktionelles Mercaptopolydiorganosiloxanpolymer wurde gemäss dem nachfolgend beschriebenen Verfahren hergestellt. 3,8 g sym-Tetramethyl-bis(3-mercaptopropyl)-disiloxan und 1,35 g 3-Mercaptopropylmethyl-Hydrolysat aus 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan wurden in einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer gegeben. Anschliessend wurden 100 ml (ungefähr 95 g) eines cyclischen Polydimethylsiloxan-Gemisches, welches einer durchschnittlichen Formel $[(CH_3)_2SiO]_n$ entspricht, hinzugefügt, und das trübe Gemisch wurde gerührt und auf eine Temperatur von 65°C erwärmt. Bei 65°C wurden 0,59 ml (ungefähr 1 g) Trifluormethansulfonsäure hinzugefügt, und die Temperatur wurde auf 85°C erhöht und während 15 Minuten so gehalten. An diesem Punkt wurde die Mischung wieder klar. Anschliessend wurden 944 ml (ungefähr 899 g) des obigen cyclischen Polydimethylsiloxan-Gemisches langsam während einer Stunde hinzugegeben, und die gerührte Reaktionsmischung wurde bei einer Temperatur von 85°C gehalten. Nach vollendeter Zugabe wurde das Gemisch durch Rühren während weiteren 6 Stunden bei 85°C reagieren gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend abgekühlt und 5,9 g Natriumbicarbonat wurden zugegeben, um den Säurekatalysator zu neutralisieren. Die Reaktionsmischung wurde danach abgelassen und in der Viskosität mit einem gleichen Volumen Toluol reduziert, damit die Filtration erleichtert wurde, und anschliessend wurde durch einen Kohlefilter filtriert. Die flüchtigen Materialien wurden aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert, indem man erwärmte und einen Druck von weniger als 2 mm Quecksilbersäule anlegte und das Destillat sammelte, bis die Temperatur im Destillationskolben auf 150°C gestiegen war. Das erhaltene hybridfunktionelle Mercaptopolydiorganosiloxan-Produkt hatte eine Viskosität von

38,4 Pa·s bei einer Temperatur von 25°C und enthielt 0,13 Gew. % Mercaptogruppen und war ein 3-Mercaptopropyldimethylsiloxyl-enderblockiertes Copolymer aus Dimethylsiloxan und 3-Mercaptopropyldimethylsiloxan-Einheiten. Das Zahlenmittel-Molekulargewicht des Produktes wurde nach der Gel-Schnellpenetrations-Chromatographie unter Verwendung von Polydimethylsiloxan als Standard bestimmt und betrug 65 000.

Eine Niedermolul-Dichtungsmasse wurde dann unter Verwendung des SemKit®-Verfahrens hergestellt, welches im Beispiel 1 erläutert ist. Die Formulierung bestand aus 100 Gewichtsteilen des hybridfunktionellen Polymers, welches

wie oben hergestellt worden war; 150 Gewichtsteile eines Calciumcarbonat-Füllstoffes und 2 Teilen einer 8 gew.-%igen Lösung von Cobaltocen in Toluol. Nach Extraction einer mit dieser Zusammensetzung in Anwesenheit von Luft bei Zimmertemperatur (22°C) wurde eine Haut-Überzugs-Zeit von 5 Minuten und eine klebfreie Zeit von 11 Minuten beobachtet. Nach 7-tägiger Aussetzung an Luft bei Zimmertemperatur zeigte die ausgehärtete Zusammensetzung die nachfolgend angegebenen physikalischen Eigenschaften: Durometerhärte (Shore A): 18; Zugfestigkeit: 827 kPa; Druckdehnung 1280%; und Modul bei 100%iger Dehnung 345 kPa. Proben, welche auf Haftung geprüft wurden, zeigten eine gute primerfreie Haftung auf Substraten wie etwa kalt gewalztem Stahl.

Tabelle I

Elastomere Dichtungsstoffe

Formulierung	Teile ¹ (C ₅ H ₅) ₂ Co	Hautüberzugszeit (Minuten)	Klebfreie Zeit (Minuten)	Durometer (Shore A)	Zugfestigkeit (kPa)	Bruchdehnung (%)	Modul bei 100% Dehnung (kPa)
A	0,040 (0,10)	4	10	33	793	250	724
B	0,024 (0,06)	8	30	30	814	300	724
C	0,008 (0,02)	~20	~40	16	745	745	345

1) Gew.-Teile Katalysator pro 100 Gew.-Teile Grundmischung, zugegeben als 8 gew.-%ige Lösung in Toluol. Die Zahlen in Klammern bedeuten Katalysatorteile, welche pro 100 Teile Mercaptopolydiorganosiloxan hinzugegeben worden sind.

Tabelle II

Niedermolul-elastomere Dichtungsmassen

Formulierung	Teile ¹ (C ₅ H ₅) ₂ Co	Hautüberzugszeit (Minuten)	Klebfreie Zeit (Minuten)	Durometer (Shore A)	Zugfestigkeit (kPa)	Bruchdehnung (%)	Modul bei 100% Dehnung (kPa)
A	0,12	6	18	15	621	1360	241
B	0,08	25	55	14	482	1250	241

1) Gew.-Teile Katalysator pro 100 Teile Mercaptopolydiorganosiloxan, zugegeben als 8%ige Lösung in Toluol.

Tabelle III

Optimierte Katalysatorkonzentration, Niedermolul-Dichtungsmassen

Formulierung	Teile ¹ (C ₅ H ₅) ₂ Co	Hautüberzugszeit (Minuten)	Klebfreie Zeit (Minuten)	Durometer (Shore A)	Zugfestigkeit (kPa)	Bruchdehnung (%)	Modul bei 100% Dehnung (kPa)
A	0,16	9	14	15	745	1510	276
B	0,12	9	15	15	724	1560	262
C	0,08	12	32	14	676	1515	262
D	0,04	65	2 Tage	8	379	1170	138

1) Gew.-Teile Katalysator pro 100 Teile Mercaptopolydiorganosiloxan, zugegeben als 8%ige Lösung in Toluol.

Tabelle IV

Lagerbeständigkeitsprüfung

A. Zimmertemperaturlagerung (22°C)

Lagerzeit	Hautüberzugszeit (Minuten)	Klebfreie Zeit (Minuten)	Durometer (Shore A)	Zugfestigkeit (kPa)	Bruchdehnung (%)	Modul bei 100% Dehnung (kPa)
Anfänglich	10	22	15	772	1310	276
1 Tag	12	25	—	—	—	—
3 Tage	13	30	16	779	1360	276
7 Tage	13	36	15	793	1270	290
15 Tage	12	34	16	689	1280	276
22 Tage	16	48	16	724	1230	296
28 Tage	15	33	16	758	1275	290

Tabelle IV (Fortsetzung)

Lagerbeständigkeitsprüfung
B. Ofenlagerung (70°C)

Lagerzeit	Hautüberzugszeit (Minuten)	Klebfreie Zeit (Minuten)	Durometer (Shore A)	Zugfestigkeit (kPa)	Bruchdehnung %	Modul bei 100% Dehnung (kPa)
Anfänglich	10	22	15	772	1310	276
2 Tage	12	36	–	–	–	–
3 Tage	11	57	15	758	1280	276
7 Tage	14	56	15	793	1310	276
15 Tage	16	76	14	711	1340	276
22 Tage	14	78	13	655	1230	276
28 Tage	19	76	13	642	1240	269
37 Tage	22	80	–	–	–	–
13 Wochen	18	63	12	621	1370	207