



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäss § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

154 986

Int.Cl.³

3(51) C 08 G 75/04

C 08 L 83/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

[21] AP C 08 G/ 225 689
[31] 099282

[22] 03.12.80
[32] 03.12.79

[44] 05.05.82
[33] US

[71] siehe (73)
[72] HOMAN, GARY R.; LEE, CHI-LONG; US;
[73] DOW CORNING CORP MIDLAND; US;
[74] PATENTANWALTSBUERO BERLIN, 1130 BERLIN, FRANKFURTER ALLEE 286

[54] SAUERSTOFFHAERTBARE MASSEN AUF BASIS MERCAPTOFUNKTIONELLER ORGANISCHER VERBINDUNGEN UND IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG HOEHERMOLEKULARER PRODUKTE

[57] Sauerstoffhaertbare Massen auf Basis mercaptofunktioneller organischer Verbindungen, die in Abwesenheit von Sauerstoff stabil sind, und die durch Vermischen folgender Bestandteile unter praktischer Abwesenheit von Sauerstoff gebildet worden sind (A) 100 Gewichtsteilen wenigstens einer mercaptofunktionellen organischen Verbindung, die im Mittel wenigstens zwei Mercaptogruppen pro Molekuel enthaelt, (B) 0 bis 200 Gewichtsteilen eines Fuellstoffes und (C) einer katalytischen Menge eines Metallcarbonyls aus der Gruppe $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, Dicyclopentadienyldieisentetracarbonyl, Butadieneisentricarbonyl, Cyclohexadieneisentricarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, Dicyclopentadienyldinickeldicarbonyl, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl und/oder Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 6 Gewichtsteilen eines Eisencarbonyls auf 100 Gewichtsteile des Bestandteils (A). Die obigen Massen polymerisieren oder haerten bei Einwirkung von Sauerstoff. In Schichtstaerken von bis zu 3 mm polymerisieren oder haerten diese Massen bei Raumtemperatur innerhalb einer vernuenftigen Zeitdauer unter Bildung hoehermolekularer Produkte, die sich als Ueberzuege, Impregnierungen oder Elastomerdichtungen eignen.

Aktenzeichen:

DC 2302

Anmelder:

Dow Corning Corporation, Midland, Michigan, V. St. A.

Vertreter:

Patentanwaltsbüro Berlin

Titel der Erfindung:

Sauerstoffhärtbare Massen auf Basis mercaptofunktioneller organischer Verbindungen und ihre Verwendung zur Herstellung höhermolekularer Produkte

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Gegenstand der Erfindung sind sauerstoffhärtbare Massen auf Basis mercaptofunktioneller organischer Verbindungen und ihre Verwendung zur Herstellung höhermolekularer Produkte. Weiter ist die Erfindung auch auf Elastomere und Harze gerichtet, die aus schwefelhaltigen organischen Polymeren bestehen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Es sind bereits Massen bekannt, die mercaptofunktionelle organische Verbindungen enthalten, welche frei von aliphatischer Ungesättigtheit, wie Vinyl, sind, und die sich über ihre Mercaptogruppen polymerisieren oder härten lassen. Zu diesem Zweck

können die verschiedensten bekannten Härtings- und Kondensationsmittel verwendet werden, beispielsweise anorganische Peroxide, wie Natriumperoxid oder Bleiperoxid, anorganische Oxidationsmittel, wie Chromat- oder Permanganatsalze, Organoperoxide, wie Benzoylperoxid, Organohydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid, und sonstige organische Härtingsmittel, wie Polyepoxide, Polyisocyanate, Organoborate oder Organotitanate, und in diesem Zusammenhang wird beispielsweise hingewiesen auf US-PS 2 466 963 und US-PS 2 964 503.

Verbindungen der obigen Art lassen sich bei Raumtemperatur unter Verwendung von anorganischen Chromaten, wie Natriumchromat, Trocknern für Anstrichmittel oder Schwermetallsalzen, wie Bleinaphthenat oder Cobalt-2-ethylhexoat, polymerisieren oder härten, und diese Polymerisation oder Härtung dürfte auf einer Oxidation unter dem Einfluß von atmosphärischem Sauerstoff zurückzuführen sein.

In Journal of Organometallic Chemistry 149, Seiten 355 bis 370 (1978) wird berichtet, daß bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und von Thiolen der allgemeinen Formel RSH , worin R Alkyl oder Aryl bedeutet, in einer entsprechenden Lösung bei Raumtemperatur ein Komplex $[\text{RSFe}(\text{CO})_3]_2$ und eine kleine Menge des Disulfids RSSR gebildet wird, und daß hierbei $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ der wirksamste Katalysator ist. Durch thermische Zersetzung dieses Komplexes in n-Dodecanlösung bei 160°C in Gegenwart von Luft entsteht hieraus das obige Disulfid. In dieser Arbeit sind jedoch keinerlei Anzeichen oder Hinweise enthalten, daß sich $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in nicht stöchiometrischen Mengen als Katalysator zur Polymerisation oder Härtung der später beschriebenen Massen bei Raumtemperatur eignen würden.

Aufgabe der Erfindung:

Die bekannten sauerstoffhärtbaren Massen auf Basis mercaptofunktioneller organischer Verbindungen sind bezüglich ihres Härungsverhaltens und ihrer sonstigen Eigenschaften noch immer verbesserungsbedürftig, und Aufgabe der Erfindung ist daher die Schaffung entsprechender neuer sauerstoffhärtbarer Massen auf Basis mercaptohaltiger organischer Verbindungen, die sich demgegenüber besser härten lassen und hierbei höhermolekulare Produkte ergeben, welche über besonders interessante physikalische Eigenschaften verfügen.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Die obige Aufgabe wird erfindungsgemäß nun gelöst durch Massen aus Metallcarbonylen, insbesondere Eisencarbonylen, wie Eisenpentacarbonyl, und mercaptofunktionellen organischen Verbindungen mit im Mittel wenigstens zwei Mercaptogruppen pro Molekül. Diese Massen sind praktisch in Abwesenheit von Sauerstoff lagerstabil, und sie lassen sich durch Einwirkung von Luft bei Raumtemperatur nach einer Zeitdauer von 24 Stunden bis zu einer Stärke von etwa 0,5 mm und nach einer Zeitdauer von mehreren Wochen bis zu einer Stärke von etwa 3 mm polymerisieren oder härten. Produkte dieser Art eignen sich als Beschichtungen, Imprägniermittel für poröse Materialien und elastomere Dichtungsmassen.

Gegenstand der Erfindung ist demnach eine sauerstoffhärtbare Masse auf Basis mercaptofunktioneller organischer Verbindungen, die in Abwesenheit von Sauerstoff stabil ist, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie hergestellt worden ist durch Vermischen folgender Bestandteile unter praktischem Ausschluß von Sauerstoff

- (A) 100 Gewichtsteilen wenigstens einer mercaptofunktionellen organischen Verbindung, die im Mittel wenigstens zwei Mercaptogruppen pro Molekül enthält und frei ist an Siliciumatomen, aliphatischer Ungesättigtheit und Resten, die mit Mercaptogruppen bei Raumtemperatur reagieren,
- (B) 0 bis 200 Gewichtsteilen eines Füllstoffes und
- (C) einer katalytischen Menge eines Metallcarbonyls aus der Gruppe $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, Dicyclopentadienyl-dieisentetracarbonyl, Butadieneisentricarbonyl, Cyclohexadieneisentricarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, Dicyclopentadienyl-dinickel-dicarbonyl, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl und/oder Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl.

Weiter bezieht sich die Erfindung auch auf ein Verfahren zur Herstellung eines höhermolekularen Produkts, aus einer sauerstoffhärtbaren Masse auf Basis mercaptofunktioneller organischer Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man (I) 100 Gewichtsteile wenigstens einer mercaptofunktionellen organischen Verbindung der oben unter (A) angegebenen Art mit einer katalytischen Menge eines Metallcarbonyls der oben unter (C) genannten Art vermischt und (II) auf das erhaltene Gemisch dann Sauerstoff einwirken läßt. Das durch diese Polymerisation oder Härtung mittels Sauerstoff erhaltene Produkt gehört ebenfalls zur Erfindung.

Unter Sauerstoff wird vorliegend gasförmiger Sauerstoff verstanden, der in Form von atmosphärischem oder reinem Sauerstoffgas vorliegen kann. Organische Verbindungen sind im vorliegenden Sinn solche organische Verbindungen, die keine Siliciumatome enthalten und frei an sowohl aliphatischer Ungesättigtheit als auch Resten sind, welche mit Mercaptogruppen bei Raumtemperatur reagieren, wie Epoxy und Isocyanat. Zu solchen organischen Verbindungen gehören auch polymere Verbindungen. Bei entsprechenden niedermolekularen Verbindungen

handelt es sich um organische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von weniger als 1000, und hierzu gehören auch dimere und trimere Verbindungen. Unter organischen Polymeren werden organische Verbindungen verstanden, die ein Molekulargewicht von über 1000 aufweisen und mehr als drei wiederkehrende Einheiten pro Molekül enthalten. Einige niedermolekulare Verbindungen können mehr als drei wiederkehrende Einheiten aufweisen und zugleich über ein Molekulargewicht von unter 1000 verfügen, und diese Verbindungen werden daher lediglich auf Basis der Anzahl der sich wiederholenden Einheiten im Molekül schon als Polymere angesehen. Unter mercaptofunktionell wird verstanden, daß das jeweilige Molekül Mercaptogruppen enthält, die in herkömmlicher Weise als -SH-Gruppen bezeichnet werden.

Massen, die Silicium in Form von Mercaptoorganopolysiloxanen enthalten, sind Gegenstand der amerikanischen Patentanmeldung Nr. 099 252 vom 3. Dezember 1979 von Gary R. Homan und Chi-Long Lee mit dem Titel "Oxygen-Curable Mercaptoorganosiloxane Compositions Catalyzed by Metal Carbonyl Compounds and Method of Forming Higher Molecular Weight Products Therefrom" während Massen, die sowohl Organosiliciumverbindungen als auch organische Verbindungen enthalten, Gegenstand der amerikanischen Patentanmeldung Nr. 099 254 vom 3. Dezember 1979 von Gary R. Homan und Chi-Long Lee mit dem Titel "Oxygen-Curable Mercapto-Functional Organosilicon-Organic Compound Compositions Catalyzed by Metal Carbonyl Compounds and Method of Forming Higher Molecular Weight Products Therefrom" sind.

Katalysierte Massen beginnen nach Kontakt mit Sauerstoff zu polymerisieren oder härten. Zur Aufbewahrung der vorliegenden katalysierten Massen dürfen daher keine Behälter aus Materialien verwendet werden, die so sauerstoffdurchlässig sind, daß hierdurch die Lagerstabilität dieser Massen merklich beeinträchtigt

wird. Entsprechende Techniken zum Vermischen sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlicher Materialien sind bekannt. Zur Anmischung niederviskoser Massen können beispielsweise Mischer mit niedriger Scherwirkung verwendet werden. Für die Zubereitung höherviskoser Massen, wie beispielsweise von Dichtungsformulierungen, welche Füllstoffe enthalten, lassen sich beispielsweise sogenannte Brotteigmischer einsetzen.

Die Erfindung ist einmal auf ein neues Verfahren zur Polymerisation oder Härtung mercaptofunktioneller organischer Verbindungen unter Bildung höhermolekularer Produkte gerichtet, und sie betrifft zum anderen Mal die Bildung lagerstabiler Massen.

Im erstgenannten Fall läßt man auf eine Mischung aus einer entsprechenden mercaptofunktionellen organischen Verbindung und einem Metallcarbonyl einfach Sauerstoff einwirken. Möchte man daher keine lagerfähige Masse haben, dann kann man hierzu die mercaptofunktionelle organische Verbindung und das Metallcarbonyl einfach in Anwesenheit von Sauerstoff miteinander vermischen und das Ganze dann sofort polymerisieren oder härten lassen. Braucht man dagegen lagerstabile Massen, dann vermischt man hierzu die einzelnen Bestandteile in praktischer Abwesenheit von Sauerstoff in bekannter Weise miteinander. Zur Herstellung eines Materials mit maximaler Lagerfähigkeit vermischt man die jeweilige organische Verbindung und den ggf. zu verwendenden Füllstoff vorzugsweise unter trockenem Stickstoff miteinander. Zur Entfernung eventueller Spuren an mitgeschlepptem Sauerstoff oder Wasser kann man an das Gemisch kurzzeitig Vakuum anlegen, beispielsweise Vakuum mit einem Druck von 30 mmHg. Im Anschluß daran kann der Katalysator zugesetzt werden, und zwar vorzugsweise in Form einer Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel, wie Toluol oder Mineralöl. Viele dieser Katalysatoren sind gegenüber Sauerstoff und/oder Wasser empfindlich, und zwar insbesondere die Cobalt- und Nickelverbindungen, wobei einige dieser Verbindungen auch Kohlendioxid absorbieren. Die angemischten Massen sollten daher vorzugsweise

praktisch weder Wasser noch Sauerstoff enthalten, damit sie über eine maximale Lagerfähigkeit verfügen. Kleine Wassermengen ergeben anscheinend eine geringe Erniedrigung der Härtungsgeschwindigkeit, während die Anwesenheit von Sauerstoff zu einer vorzeitigen Gelierung führt.

Die für die vorliegenden Massen verwendbaren mercaptofunktionellen organischen Verbindungen sind bekannt und können irgendwelche organische Verbindungen sein, die im Mittel wenigstens zwei Mercaptogruppen pro Molekül enthalten und frei sind an Siliciumatomen, aliphatischer Ungesättigtheit und Resten, welche mit Mercaptogruppen reagieren, wie Epoxy oder Isocyanat, wodurch die vorliegenden Massen nicht lagerstabil würden.

Solche mercaptofunktionelle organische Verbindungen können die allgemeine Formel $Q(SH)_x$ haben, worin x für einen Mittelwert von 2 oder darüber steht und Q einen divalenten oder polyvalenten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der auch Heteroatome enthalten kann, wie Halogen, Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Bei solchen Verbindungen kann es sich handeln um Monomere, wie 1,2-Dimercaptoethan, Dimere, wie $HS(CH_2)_2SS(CH_2)_2SH$ oder $HS(CH_2)_2O(CH_2)_2SH$, Trimere, wie $HS(CH_2CH_2OCH_2CH_2SS)_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2SH$, und Polymere, wie $HSCH_2COOCH_2(CH_2OCH_2)_yCH_2OOCH_2SH$, worin der Mittelwert von y größer als 3 ist.

Bei entsprechenden niedermolekularen mercaptofunktionellen organischen Verbindungen kann es sich beispielsweise handeln um Aliphaten, wie 1,2-Dimercaptoethan, 1,3-Dimercapto-3-methylbutan, 1,6-Dimercaptohexan, 1,12-Dimercaptododecan oder 1,2,3-Trimercapto-2-methylbutan, Cycloaliphaten, wie 1,2,3-Trimercaptocyclohexan oder 1,2-Dimercaptocycloheptan, Aromaten, wie 1,2-Dimercaptobenzol oder 3,4-Dimercaptotoluol, oder Alkyларomaten, wie α ,2-Dimercaptotoluol. Entsprechende niedermolekulare mercaptofunktionelle organische Verbindungen mit Heteroatomen können beispielsweise Verbindungen sein, die Sauerstoff enthalten, wie Ether der allgemeinen Formeln $(HSR^1)_2O$ oder $HS(C_3H_6O)_2C_3H_6SH$ oder vollständige Ester der

allgemeinen Formeln $(\text{HSR}^2\text{COO})_2\text{R}^3$, $\text{R}^4\text{C}(\text{CH}_2\text{OOCR}^2\text{SH})_3$, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OOCR}^2\text{SH})_4$, $(\text{HSR}^2\text{COOCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OOCR}^2\text{SH})_3$, $[\text{HSR}^2\text{COO}(\text{H})\text{C}][\text{CH}_2\text{OOCR}^2\text{SH}]_2$ oder $(\text{HSR}^2\text{COOCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OOCR}^2\text{SH})_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OOCR}^2\text{SH})_3$, worin R^1 Alkylen mit 2 bis einschließlich 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, R^2 Alkylen mit 1 bis einschließlich 20 Kohlenstoffatomen oder Phenylen ist, R^3 Alkylen mit 2 bis einschließlich 6 Kohlenstoffatomen darstellt und R^4 für Alkyl mit 1 bis einschließlich 2 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele für geeignete stickstoffhaltige Verbindungen sind Tris(2-mercaptoethyl)amin,

$(\text{HSCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})_2$ oder 3,5-Dimercaptopyridin. Beispiele für geeignete schwefelhaltige Verbindungen sind $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ oder $\text{HS}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{S}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{SH}$. Ein Beispiel für eine geeignete halogenhaltige Verbindung ist 1,3-Dimercapto-4-chlorbenzol. Die mercaptofunktionellen Carbonsäureester mit drei oder mehr Mercaptogruppen pro Molekül sind bevorzugt. Solche Ester lassen sich als einzige Art an mercaptofunktioneller organischer Verbindung in zu harzartigen Produkten härtbaren Massen verwenden oder sie können in Kombination mit den später erwähnten Polymeren als Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Die oben beschriebenen verschiedenen mercaptofunktionellen organischen Verbindungen können in bekannter Weise hergestellt werden, und hierzu wird beispielsweise hingewiesen auf The Chemistry of the Thiol Group, Teil 1 von Patai, Verlag John Wiley and Sons, New York, Seiten 163 bis 269 (1974) oder US-PS 4 082 790.

Zu in den vorliegenden Mischungen geeigneten Polymeren gehören organische Polymere mit im Mittel wenigstens zwei Mercaptogruppen pro Molekül, wie Alkylensulfidpolymere gemäß US-PS 2 466 963 oder US-PS 3 056 841, Arylensulfidpolymere oder Amylensulfidpolymere gemäß GB-PS 1 056 226, Oxyalkylenpolymere gemäß US-PS 3 258 495, Urethanpolymere gemäß US-PS 3 114 734, GB-PS 1 133 365 oder CA-PS 911 098, organische Polymere, die verschiedene Arten an organischen Polymersegmenten im gleichen Polymermolekül enthalten und bei denen beispielsweise die

eine Segmentart Disulfidbrücken und die andere Segmentart Oxyalkylenbrücken enthält, gemäß CA-PS 783 649 und organische Polymere, deren Mercaptogruppe von einer Veresterung einer mercaptofunktionellen Carbonsäure, wie 3-Mercaptopropionsäure, mit einem freie Hydroxylgruppen enthaltenden organischen Polymer, wie Polyalkylenglykol, herrührt, und bei solchen organischen Polymeren handelt es sich um Polymere der allgemeinen Formel $(\text{HSGCOO})(\text{R}^3\text{OR}^3)_y(\text{OOCGSH})$, worin G Alkylen mit 1 bis einschließlich 20 Kohlenstoffatomen oder Phenylen bedeutet und R^3 sowie y die oben angegebenen Bedeutungen haben. In den unmittelbar oben angeführten acht Patentschriften wird die Herstellung siliciumfreier organischer Polymerer beschrieben, die sich zur Erzeugung der vorliegenden Massen verwenden lassen.

Erfindungsgemäße Massen können aus einzelnen Polymeren, Gemischen von Polymeren aus der gleichen allgemeinen chemischen Klasse (mit einem Unterschied in lediglich dem Molekulargewicht) oder aus Gemischen von Polymeren aus verschiedenen chemischen Klassen, beispielsweise ein Gemisch aus einem mercaptofunktionellen Polysulfidpolymer und einem mercaptofunktionellen Polyurethanpolymer, erzeugt werden, sofern die einzelnen Polymeren miteinander verträglich sind. Das als Katalysator jeweils verwendete Metallcarbonyl sollte in der jeweiligen Masse so stark löslich sein, daß sich ein ausreichendes Maß an Polymerisation oder Härtung ergibt, ohne daß man hierzu zu große Katalysatormengen braucht. Katalysatormengen von über 6 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile mercaptofunktionaler organischer Verbindung werden im allgemeinen als zu groß angesehen. Die mercaptofunktionellen organischen Verbindungen, und zwar insbesondere die Polymeren, stellen bei Raumtemperatur vorzugsweise Flüssigkeiten dar. Sollen die jeweiligen Massen für Beschichtungszwecke und elastomere Dichtungsmaterialien mit niedriger Konsistenz verwendet werden, dann kommt man bei der Formulierung von Massen mit ausreichender Viskosität mit einem Minimum an Lösungsmitteln aus, wenn man

mit flüssigen mercaptofunktionellen organischen Verbindungen arbeitet.

Zur Herstellung der vorliegenden Massen bevorzugte Polymere sind bei Raumtemperatur flüssige Polysulfidpolymere gemäß US-PS 2 466 963. Solche Polymere haben die allgemeine Formel $\text{HS}(\text{R}^5\text{SS})_z\text{R}^5\text{SH}$, worin R^5 für einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, einen Oxyalkylenrest, wie $(-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4-)$, oder einen Thiokohlenwasserstoffrest, wie $(-\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4-)$ steht, wobei dieser Rest R^5 vorzugsweise ein zweiwertiger Oxyalkylenrest der allgemeinen Formeln $(-\text{R}^1\text{OCH}_2\text{OR}^1-)$ und $(-\text{R}^1\text{OR}^1-)$ ist, worin R^1 Alkylen mit 2 bis einschließlich 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, und z einen Mittelwert von 1 bis 50, vorzugsweise von 4 bis 23, darstellt. Die Polymeren dieser Art können auch trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Moleküle enthalten, wie $[-\text{SSCH}(\text{CH}_2\text{SS}-)_2]$, was zu einer Verzweigung der Polymerkette führt. Die bevorzugten oben beschriebenen Polysulfidpolymeren stellen organische Polydisulfidpolymercaptanpolymere mit einem Molekulargewicht von etwa 500 bis 12000 dar, die mehrere zwischen Kohlenstoffatomen befindliche wiederkehrende Disulfidbrücken $(-\text{SS}-)$ enthalten, bei 25°C flüssig sind und im Mittel wenigstens zwei Mercaptogruppen pro Molekül aufweisen.

Entsprechende gehärtete Massen mit jeweils besonderen Eigenschaften lassen sich durch verschiedene Methoden erhalten. Eine hierzu geeignete und oben bereits erwähnte Methode besteht darin, daß man Polymere und/oder niedermolekulare Verbindungen, die im Mittel zwei Mercaptogruppen pro Molekül enthalten, mit niedermolekularen organischen Verbindungen vermischt, welche drei oder mehr Mercaptogruppen pro Molekül aufweisen. Die Verwendung niedermolekularer organischer Verbindungen mit drei oder mehr Mercaptogruppen pro Molekül führt zu einer Erhöhung der Vernetzungsdichte des gehärteten Polymers. Eine solche Erhöhung der Vernetzungsdichte äußert sich im allgemeinen

durch eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften des gehärteten Produkts, beispielsweise eine Erhöhung der Härte oder der Sprödigkeit. Das gleiche Ergebnis läßt sich auch erzielen, indem man in eine solche Masse Polymere einarbeitet, die im Mittel drei oder mehr Mercaptogruppen pro Molekül enthalten. Harte und hochvernetzte Produkte eignen sich als Beschichtungen für Gegenstände, wie elektronische Komponenten oder Schaltungsplatten.

Polymere mit im Mittel mehr als zwei Mercaptogruppen pro Molekül können als einzige Polymerart in einer Masse verwendet werden, durch deren Härtung sich Überzüge bilden lassen. Die Vernetzungsdichte der hierdurch erhaltenen gehärteten Produkte läßt sich auch durch Erhöhung der Gesamtanzahl an Mercaptogruppen pro Polymermolekül steigern. Durch Auswahl eines Polymers mit einer ausreichenden Anzahl an Mercaptogruppen läßt sich eine Masse bilden, die in einem ausreichenden Maße härtet, ohne daß zusätzliche Vernetzungsmittel verwendet werden müssen, wie niedermolekulare Verbindungen und/oder Polymere.

Als elastomere Dichtungsmassen geeignete Formulierungen müssen im allgemeinen in gewissem Ausmaß dehnbar sein, ohne daß sie reißen. Solche Formulierungen sollen zweckmäßigerweise große Mengen, nämlich von über 50 Gew.-%, an organischen Verbindungen mit im Mittel nur zwei Mercaptogruppen pro Molekül enthalten, und zwar vorzugsweise lineare organische Verbindungen. Zur Herstellung eines gehärteten Elastomers mit nicht klebender Oberfläche werden im allgemeinen ausreichende Mengen niedermolekularer Verbindungen verwendet, die drei oder mehr Mercaptogruppen pro Molekül enthalten..

Organische Verbindungen mit einem Gehalt an lediglich zwei Mercaptogruppen pro Molekül lassen sich nur durch Kettenverlängerung polymerisieren und bilden im allgemeinen klebrige gummiartige Massen, wenn die verwendete organische Verbindung nicht schon von Anfang an entweder ausreichend vernetzt ist oder über ein so hohes Molekulargewicht verfügt, daß sich nach Einwirkung von Sauerstoff ein Material mit nicht klebriger Oberfläche ergibt. Derartige klebrige gummiartige Massen lassen sich als weiche Schutzüberzüge verwenden, die von dem jeweils zu schützenden Gegenstand später abgeschält oder mit einem geeigneten Lösungsmittel abgelöst werden können. Massen dieser Art können auch als Imprägniermittel für poröse Materialien eingesetzt werden, welche solche Massen absorbieren.

Die erfindungsgemäßen Massen können auch Füllstoffe und/oder Pigmente enthalten, was jedoch nicht unbedingt notwendig ist. Entsprechende streckende Füllstoffe werden vorzugsweise in Mengen von 10 bis 200 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile der mercaptofunktionellen organischen Verbindung eingesetzt, und zwar insbesondere in elastomeren Dichtungsformulierungen. Beispiele für hierzu geeignete streckende Füllstoffe sind Calciumcarbonat, Talcum, gemahlener oder zerkleinerter Quarz, Diätomeenerde oder faserartige Füllstoffe, wie Glas oder Asbest. Es können auch verstärkende Füllstoffe verwendet werden, wie pyrogenerzeugtes Siliciumdioxid, oberflächenbehandeltes Siliciumdioxid oder Ruß. Die verstärkenden Füllstoffe können bekanntlich nicht in der gleich großen Menge eingesetzt werden als die streckenden Füllstoffe, so daß derartige Formulierungen im allgemeinen nicht mehr als 70 Gewichtsteile, und vorzugsweise 5 bis 30 Gewichtsteile, auf 100 Gewichtsteile der mercaptofunktionellen organischen Verbindung enthalten. Formulierungen mit verstärkenden Füllstoffen können auch streckende Füllstoffe enthalten, und zwar in Mengen von bis zu 200 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile der mercaptofunktionellen organischen Verbindung minus der Menge an vorhandenem verstärkendem Füllstoff, sofern hierdurch das Fassungsvermögen der mercaptofunktionellen

organischen Verbindungen für solche Mengen an Füllstoffen nicht überschritten wird. In den vorliegenden Massen können, wie oben bereits erwähnt, auch Pigmente enthalten sein, wie Titandioxid oder färbende Pigmente, und ferner auch Zusätze enthalten sein, wie flammhemmende Zusätze oder Weichmacher. Der Einfluß der Füllstoffe und Zusätze auf die Lagerfähigkeit der jeweiligen Masse läßt sich durch übliche Untersuchung bestimmen.

Beispiele für Metallcarbonyle, die erfindungsgemäß als Katalysatoren verwendet werden können, sind $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, Dicyclopentadienyldieisentetracarbonyl oder $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, Butadieneisentricarbonyl oder $(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$, Cyclohexadieneisentricarbonyl oder $(\text{C}_6\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, Dicyclopentadienyldinickeldicarbonyl oder $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl oder $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ und Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl. Die jeweils erforderliche Katalysatormenge ist nicht kritisch. Es läßt sich jede katalytische Menge verwenden, die zu einer ausreichenden Polymerisation oder Härtung der Massen in Gegenwart von Sauerstoff unter Bildung eines Produkts führt, das dem jeweils beabsichtigten Verwendungszweck genügt. Durch Veränderung der Katalysatormenge lassen sich die Eigenschaften des erhaltenen Produkts, insbesondere bei den elastomeren Produkten, abwandeln. Katalysatormengen von etwa 0,1 bis 6 Gewichtsteilen Metallcarbonyl auf 100 Gewichtsteile mercaptofunktioneller organischer Verbindung sind gewöhnlich ausreichend. Die bevorzugten Metallcarbonyle sind die eisenhaltigen Verbindungen. Bei Verwendung von Eisencarbonylen als Katalysatoren werden entsprechende Massen vorzugsweise so formuliert, daß in ihnen das Verhältnis aus den gesamten Molen an Mercaptogruppen ($-\text{SH}$) in den mercaptofunktionellen organischen Verbindungen und den gesamten Molen an Eisenatomen im Katalysator (SH/Fe -Verhältnis) größer als 1 ist. Eisencarbonyle sind bekanntlich toxisch und etwas flüchtig, so daß diese Verbindungen vorsichtig gehandhabt werden sollen und während

der Polymerisation oder Härtung derartiger Massen für eine ausreichende Belüftung gesorgt werden muß.

Wie oben bereits erwähnt, werden viele Metallcarbonyle durch Sauerstoff und/oder Wasser beeinflusst, wobei einige Metallcarbonyle sogar Kohlendioxid absorbieren können. Dies gilt besonders für Cobalt- und Nickelverbindungen. Zur Unterstützung der Handhabung dieser Verbindungen und zur Beschleunigung der Einarbeitung des Katalysators in die jeweilige Masse löst man die Metallcarbonyle daher vorzugsweise zuerst in einem hydrophoben Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel, wie Toluol oder Mineralöl. Die Metallcarbonyle stellen bekannte Verbindungen dar und lassen sich nach literaturbekannten Verfahren herstellen, und hierzu wird beispielsweise hingewiesen auf Organometallic Compounds, Band I, von Dub, Springer-Verlag, New York (1966), und Handbook of Organometallic Compounds von Hagihara, Kumada und Okawara, Verlag W. A. Benjamin Co., New York, Seiten 822 bis 903 (1968).

Es wird angenommen, daß die vorliegenden Massen bei Einwirkung von Sauerstoff unter dem Einfluß von Metallcarbonylen durch Bildung von Disulfidbindungen (-SS-) zu höhermolekularen Produkten polymerisieren oder härten. Die Massen polymerisieren oder härten bei Raumtemperatur und scheinen bei Kontakt mit Sauerstoff von der Oberfläche nach innen zu polymerisieren oder zu härten. Die Härtungsgeschwindigkeit des dem Einfluß von Sauerstoff ausgesetzten Materials wird anscheinend vom Diffusionsvermögen des Sauerstoffs durch die darüber befindliche polymerisierte oder gehärtete Schicht beeinflusst, da die Härtungsgeschwindigkeit offenbar mit zunehmender Dicke der darüber befindlichen Schicht langsamer wird. Dünne Produktschichten mit Schichtstärken von bis zu 0,5 mm werden innerhalb von 24 Stunden nach Einwirkung von Sauerstoff bei Raumtemperatur gebildet, während sich Schichten mit einer Stärke von bis zu 3 mm unter den gleichen Bedingungen nach mehreren Wochen erhalten lassen. Schichten mit Stärken von über 3 mm können unter dem Einfluß von Sauerstoff bei Raumtemperatur eine zu lange Härtungszeit

(mehr als zwei Wochen) erfordern. Eine Härtung der vorliegenden Massen bei Raumtemperatur ist daher nur zur Bildung von Überzügen, bei denen man lediglich dünne Filmstärken braucht, wie Anstrichmittelüberzügen mit Stärken von im allgemeinen 0,01 bis 0,5 mm, oder zur Erzeugung elastomerer Dichtungen, wie für Rahmendichtungen, bei denen man es im allgemeinen mit Stärken von bis zu 3 mm zu tun hat, brauchbar. Solche raumtemperaturhärtbare Massen können auch zur Imprägnierung poröser Materialien, wie Leder, oder sonstiger Materialien verwendet werden, die wärmeempfindlich sind. Durch Anwendung von Wärme erhöht sich natürlich die Polymerisations- oder Härtungsgeschwindigkeit genauso wie bei den meisten chemischen Reaktionen, die durch Anheben der Temperatur beschleunigt werden, so daß ein Erhitzen immer dann von Vorteil sein kann, wenn man auf einen entsprechenden Träger einen Schutzüberzug aus Harz aufbringen möchte.

Werden katalysatorhaltige erfindungsgemäße Massen im wesentlichen in Abwesenheit von Sauerstoff hergestellt, dann stellen sie sogenannte einpackige Massen dar, die verhältnismäßig langfristig lagerstabil sind. Durch Aufbewahrung solcher Massen in verschlossenen Aluminiumbehältern, wie beispielsweise den auch für die Verpackung für Zahnpasta üblichen Tuben, ergibt sich hierfür eine Haltbarkeit von etwa einem Jahr, ohne daß sich während dieser Zeit die Viskosität der Masse zu stark erhöht. Nach entsprechender Anwendung oder Extrusion polymerisieren oder härten diese Massen unter dem Einfluß von atmosphärischem Sauerstoff, und beim Endverbraucher ist daher kein Mischvorgang oder Zusatz von Vernetzungsmitteln erforderlich. Weitere Vorteile und Verwendungszwecke für die vorliegenden Massen sind dem Fachmann geläufig.

Ausführungsbeispiele:

Die Erfindung wird anhand folgender Beispiele weiter erläutert. Alle darin enthaltenen Prozentangaben sind auf das Gewicht bezogen, sofern nichts anderes gesagt ist.

B e i s p i e l 1

Zur Herstellung und Härtung einer sogenannten einpackigen sauerstoffhärtbaren erfindungsgemäßen Masse geht man wie folgt vor.

Man gibt 20 g Dipentaerythrithexakis(3-mercaptopropionat) in eine Tube aus Niederdruckpolyethylen (erhältlich unter der Bezeichnung SemKit von Semco, Inc., Division of Products Research and Chemical Corporation, Glendale, CA), bei der es sich um einen zur Abpackung von Dichtungsmassen üblichen tubenförmigen Zylinder handelt, der mit einem Rührer versehen und so ausgestaltet ist, daß sich nach Füllen der Tube mit den jeweiligen Bestandteilen die flüchtigen Materialien unter Vakuum entfernen lassen. Die obige Verbindung wird in die Tube in Gegenwart von Luft eingefüllt, so daß sie anschließend durch Anlegen eines Vakuums mit einem Druck von 30 mmHg über eine Zeitdauer von etwa 30 Minuten von Luft befreit wird. Sodann wird die Tube an ihrem unteren Ende verschlossen. In die verschlossene Tube spritzt man dann 0,5 g einer 10%igen Lösung von Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) in Mineralöl ein und verteilt die Katalysatorlösung durch Rühren sauber in der Grundmasse. Auf eine Probe der hierdurch erhaltenen katalysierten Masse läßt man dann bei Raumtemperatur (22°C) Luft einwirken. Nach 30-minütiger Einwirkungszeit läßt sich keine sichtbare Veränderung der Probenoberfläche feststellen. Nach 90 Minuten läßt sich eine Gelierung der Probenoberfläche beobachten, die jedoch die Oberfläche nicht vollständig bedeckt. Nach 3 Stunden klebt die Probenoberfläche bei Berührung mit einer Polyethylenfolie nicht mehr.

Nach 24 Stunden ist eine etwa 0,5 mm starke Oberflächenschicht entstanden. Das berechnete Molverhältnis von SH/Fe beträgt bei diesem Beispiel 600:1.

Nach 3-tägiger Aufbewahrung bei Raumtemperatur ist die in der verschlossenen Tube verbleibende katalysierte Masse in ihrer Viskosität praktisch unverändert. Man extrudiert daher eine weitere Probe aus der Tube und läßt darauf wiederum Luft bei Raumtemperatur einwirken. Nach einer Einwirkungszeit von etwa 1,9 Stunden ist die Probe vollständig mit einer klebrigen Schicht überzogen.

B e i s p i e l 2

In einer offenen Schale wird eine Masse hergestellt aus 20 g Dipentaerythrithexakis(3-mercaptopropionat) und 0,5 g Eisenpentacarbonyl (rein). Die Masse wird entsprechend vermischt und in Anwesenheit von Luft bei Raumtemperatur (22°C) aufgehoben. Nach etwa 3,8 Stunden ist eine Oberflächenschicht aus geliertem Material entstanden. Nach 7-tägiger Einwirkungszeit von Luft bei Raumtemperatur hat sich eine glänzende Haut mit einer Stärke von etwa 0,6 mm gebildet. Das berechnete Molverhältnis von SH/Fe beträgt bei diesem Beispiel 60:1.

B e i s p i e l 3

Dieses Beispiel zeigt die Härtung einer katalysierten Masse, die ein flüssiges Polydisulfidpolymercaptanpolymer enthält, mittels Sauerstoff.

Zur Herstellung einer entsprechenden Masse verwendet man ein handelsübliches flüssiges Polydisulfidpolymercaptanpolymer der mittleren allgemeinen Formel

$\text{HS}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SS})_{\sim 23}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, das 1,8 Gew.-% Mercaptogruppen enthält, eine Viskosität bei 27°C von 40 Pa.s hat und den Angaben zufolge einen Gehalt an etwa 2 % trifunktionellen Molekülen aufweist, so daß sich ein geringes Ausmaß

an Polymerverzweigung ergibt. In einer gegenüber der Atmosphäre offenen Schale vermischt man 20 g dieses flüssigen Polydisulfidpolymercaptanpolymers, 2 g Dipentaerythrithexakis(3-mercaptopropionat) und 0,5 g Eisenpentacarbonyl (rein) miteinander. Das berechnete Molverhältnis von SH/Fe beträgt bei diesem Beispiel 10:1.

Einen Teil der in obiger Weise erhaltenen Mischung überträgt man rasch in jeweils zwei offene Schalen, wobei man die in der ersten Schale befindliche Masse in Anwesenheit von Luft bei Raumtemperatur (22°C) härtet und die in der zweiten Schale enthaltene Masse in einem Zwangsumluftofen bei 150°C härtet. Die bei 22°C aufgehobene Masse ist nach 4 Stunden an ihrer Oberfläche etwas geliert. Nach 7-tägiger Einwirkung von Luft bei Raumtemperatur ist eine etwa 0,8 mm starke Oberflächenschicht entstanden. Die zweite, bei 150°C gehärtete Probe weist nach 3 Minuten langer Härtung einen Oberflächenhautüberzug von etwa 0,3 mm Stärke auf.

E r f i n d u n g s a n s p r ü c h e

1. Sauerstoffhärtbare Masse auf Basis mercaptofunktioneller organischer Verbindungen, die in Abwesenheit von Sauerstoff stabil ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie hergestellt worden ist durch Vermischen folgender Bestandteile unter praktischem Ausschluß von Sauerstoff

(A) 100 Gewichtsteilen wenigstens einer mercaptofunktionellen organischen Verbindung, die im Mittel wenigstens zwei Mercaptogruppen pro Molekül enthält und frei ist an Siliciumatomen, aliphatischer Ungesättigtheit und Resten, die mit Mercaptogruppen bei Raumtemperatur reagieren,

(B) 0 bis 200 Gewichtsteilen eines Füllstoffes und

(C) einer katalytischen Menge eines Metallcarbonyls aus der Gruppe $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, Dicyclopentadienyl-dieisentetracarbonyl, Butadieneisentricarbonyl, Cyclohexadieneisentricarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, Dicyclopentadienyl-dinickel-dicarbonyl, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl und/oder Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl.

2. Masse nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der als Katalysator dienende Bestandteil (C) in einer Menge von 0,1 bis 6 Gewichtsteilen des Metallcarbonyls auf 100 Gewichtsteile des Bestandteils (A) vorhanden ist.

3. Masse nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Metallcarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ enthält.

4. Masse nach Punkt 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (A) wenigstens eine mercaptofunktionelle organische Verbindung aus der Gruppe $\text{R}^4\text{C}(\text{CH}_2\text{OOCR}^2\text{SH})_3$, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OOCR}^2\text{SH})_4$, $(\text{HSR}^2\text{COOCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OOCR}^2\text{SH})_3$, $[\text{HSR}^2\text{COO}(\text{H})\text{C}][\text{CH}_2\text{OOCR}^2\text{SH}]_2$ und $(\text{HSR}^2\text{COOCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OOCR}^2\text{SH})_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OOCR}^2\text{SH})_3$, worin R^2 Alkylen mit 1 bis

einschließlich 20 Kohlenstoffatomen oder Phenylen ist und R^4 Alkyl mit 1 bis einschließlich 2 Kohlenstoffatomen bedeutet, enthält.

5. Masse nach Punkt 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit wenigstens einem organischen Polydisulfidpolymercaptanpolymer vermischt ist, das ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 12000 aufweist, mehrfach wiederkehrende Disulfidbrücken (-SS-) zwischen Kohlenstoffatomen enthält, bei 25°C eine Flüssigkeit darstellt und im Mittel wenigstens zwei Mercaptogruppen pro Molekül enthält.

6. Masse, dadurch gekennzeichnet, daß sie praktisch ein nach Einwirken von Sauerstoff auf die Masse gemäß den Punkten 1 bis 5 gebildetes Produkt darstellt.

7. Verfahren zur Herstellung eines höhermolekularen Produkts aus einer härtbaren Masse auf Basis mercaptofunktioneller organischer Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man

(I) (a) 100 Gewichtsteile wenigstens einer mercaptofunktionellen organischen Verbindung, die im Mittel wenigstens zwei Mercaptogruppen pro Molekül enthält und frei ist an Siliciumatomen, aliphatischer Ungesättigtheit und Resten, die mit Mercaptogruppen bei Raumtemperatur reagieren und

(b) eine katalytische Menge eines Metallcarbonyls aus der Gruppe $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$, $Fe_3(CO)_{12}$, Dicyclopentadienyl-dieisentetracarbonyl, Butadieneisentricarbonyl, Cyclohexadieneisentricarbonyl, $Ni(CO)_4$, Dicyclopentadienyl-dinickeldicarbonyl, $Mn_2(CO)_{10}$, Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl und/oder Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl miteinander vermischt und

(II) auf das erhaltene Gemisch Sauerstoff einwirken läßt.

8. Verfahren nach Punkt 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Metallcarbonyl etwa 0,1 bis 6 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile des Bestandteils (I) (a) ausmacht und als Metallcarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ verwendet wird.

9. Verfahren nach Punkt 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch gemäß Bestandteil (I) ferner bis zu 200 Gewichtsteile wenigstens eines Füllstoffes auf 100 Gewichtsteile des Bestandteils (I) (a) enthält.

10. Masse, dadurch gekennzeichnet, daß sie praktisch aus dem nach dem Verfahren von Punkt 7 erhaltenen höhermolekularen Produkt besteht.