



Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

154 991

Int.Cl.³

3(51) C 08 L 83/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 08 L/ 225 682
(31) 099257

(22) 03.12.80
(32) 03.12.79

(44) 05.05.82
(33) US

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

(54) MERCAPTOORGANOPOLYSILOXANMASSEN AUS EINEM MERCAPTOORGANOPOLYSILOXAN, EINEM ALIPHATISCH UNGESAETTIGTEN POLYDIORGANSILOXAN UND EINEM METALLSALZ EINER CARBONSAEURE

(57) Haertbare Organopolysiloxanmassen aus Mercaptoorganopolysiloxanen, aliphatisch ungesaettigten Polydiorganosiloxanen und Metallsalzen von Carbonsaeuren. Durch Vermischen von Mercaptoorganopolysiloxanen, aliphatisch ungesaettigten Polydiorganosiloxanen und Eisen-, Mangan- und/oder Nickelsalzen einer Carbonsaeure werden sauerstoffhaertbare Massen hergestellt, durch deren Haertung man zu Elastomeren gelangt.

225682 -1-

Aktenzeichen:

DC 2263

Anmelder:

Vertreter:

Patentanwaltsbüro Berlin

Titel der Erfindung:

Mercaptoorganopolysiloxanmassen aus einem Mercaptoorganopolysiloxan, einem aliphatisch ungesättigten Polydiorganosiloxan und einem Metallsalz einer Carbonsäure

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung bezieht sich auf sauerstoffhärtbare Massen aus Mercaptoorganopolysiloxanen, aliphatisch ungesättigten Polydiorganosiloxanen und Metallsalzen von Carbonsäuren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

In US-PS 4 039 504 und US-PS 4 039 505 werden allgemein Massen beschrieben, die bei Raumtemperatur oder unter dem Einfluß von Wärme zu Elastomeren härtbar sind. Diese Massen werden hergestellt aus Mischungen aus bestimmten Polymethylvinylsiloxanen und Mercaptoorganopolysiloxanen mit einem organi-

schen Peroxid und gegebenenfalls einem Füllstoff.

Aus US-PS 4 070 329 sind Massen bekannt, die aus Mischungen aus Mercaptoorganopolysiloxanen und Organoperoxiden als Katalysatoren erzeugt werden. Die US-PS 4 070 328 ist auf Massen gerichtet, die aus Mischungen aus Mercaptoorganopolysiloxanen, einem Organohydroperoxid und bestimmten Stickstoffverbindungen hergestellt werden. Die nach obiger Patentliteratur erzeugten Massen können als Dichtungsmaterialien verwendet werden, die rasch zu Elastomeren nicht klebriger Oberfläche härten.

Massen aus Mercaptoorganopolysiloxanen oder Gemischen hiervon mit alkenylgruppenhaltigen Siloxanen, sowie entsprechende Härtungssysteme, die durch elektromagnetische Strahlung oder durch Teilchenstrahlung gehärtet werden können, sind auch aus zahlreicher anderer Literatur bekannt. Es wird in diesem Zusammenhang lediglich hingewiesen auf US-PS 3 445 419, US-PS 3 816 282, US-PS 3 873 499, DE-OS 20 08 426, US-PS 4 064 027, US-PS 4 066 603 oder JP-PS 930 035. Hieraus geht eine gesamte Übersicht über den maßgeblichen Stand der Technik hervor.

Aufgabe der Erfindung:

Die bekannten elastomeren Materialien werden durch Vermischen von Mercaptoorganopolysiloxanen mit alkenylgruppenhaltigen Polysiloxanen und Organoperoxiden, durch Vermischen von Mercaptoorganopolysiloxanen mit Organoperoxiden allein oder durch Vermischen von Mercaptoorganopolysiloxanen mit Organoperoxiden und bestimmten Stickstoffverbindungen erzeugt, und Aufgabe der Erfindung ist demgegenüber nun die Schaffung von Materialien unter Einschluß elastomerer Materialien, die sich einfach dadurch herstellen lassen, daß man bei Raumtemperatur aliphatisch ungesättigte Polydiorganosiloxane, Mer-

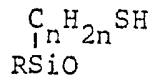
captoorganopolysiloxane und bestimmte Metallsalze von Carbonsäuren einfach miteinander vermischt. Die Verwendung solcher Metallsalze von Carbonsäuren in Mischungen aus aliphatisch ungesättigten Polydiorganosiloxanen, Mercaptoorganopolysiloxanen und Organoperoxiden führt unter wesentlich erhöhter Härtungsgeschwindigkeit zu elastomeren Massen.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

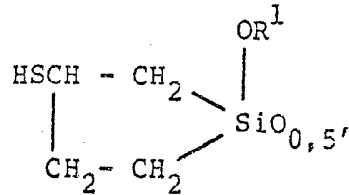
Die obige Aufgabe wird erfindungsgemäß nun gelöst durch neue Mercaptoorganopolysiloxanmassen, die man durch Vermischen von Mercaptoorganopolysiloxanen und aliphatisch ungesättigten Polydiorganosiloxanen mit Eisen-, Mangan- und/oder Nickelsalzen von Carbonsäuren erhält. Zu den erfindungsgemäßen Massen gehören auch Massen, die sich bei Raumtemperatur in Anwesenheit einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, wie Luft, zu Elastomeren härten lassen. Diese härtbaren erfindungsgemäßen Massen können gegebenenfalls auch Füllstoffe enthalten und ergeben Dichtungsmaterialien, die rasch zu elastomeren Materialien mit nicht klebriger Oberfläche härten. Entsprechende Massen, die zusätzlich ein Organoperoxid enthalten, härten innerhalb kürzerer Zeit zu Elastomeren als ähnliche Massen, die kein Metallsalz einer Carbonsäure der oben angegebenen Art enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind demnach härtbare Mercaptoorganopolysiloxanmassen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie hergestellt worden sind durch Vermischen von

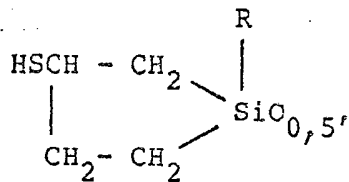
- (A) einem Mercaptoorganopolysiloxan aus im wesentlichen einer Kombination aus Dimethylsiloxan-Einheiten, Hydroxydimethylsiloxan-Einheiten, Trimethylsiloxan-Einheiten, Einheiten der allgemeinen Formel



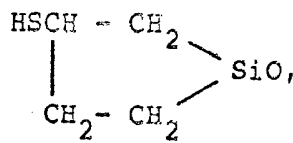
Einheiten der Formel



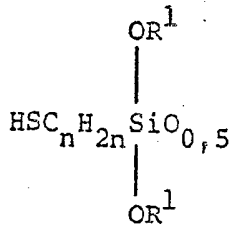
Einheiten der Formel



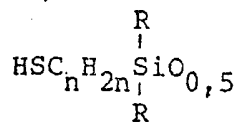
Einheiten der Formel



Einheiten der Formel

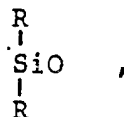


und/oder Einheiten der Formel

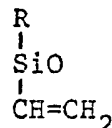


worin R für einen einwertigen Alkylrest mit 1 bis einschließlich 3 Kohlenstoffatomen und/oder einen Phenylrest steht, R¹ einen einwertigen Alkylrest mit 1 bis einschließlich 3 Kohlenstoffatomen bedeutet und n für 1 bis einschließlich 4 steht, wobei in diesem Mercaptoorganopolysiloxan im Mittel wenigstens zwei schwefelhaltige Siloxan-Einheiten pro Molekül und nicht mehr als 10 Mol-% schwefelhaltige Siloxan-Einheiten, bezogen auf die Gesamtanzahl an Siloxan-Einheiten im Mercaptoorganopolysiloxan, vorhanden sind,

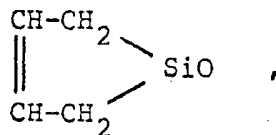
- (B) einem aliphatisch ungesättigten Polydiorganosiloxan mit wenigstens drei Diorganosiloxan-Einheiten pro Molekül, wobei jede die Kombination des Moleküls bildende Einheit ausgewählt ist aus Einheiten der folgenden allgemeinen Formel



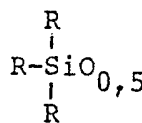
Einheiten der Formel



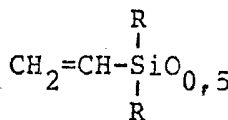
und/oder Einheiten der Formel



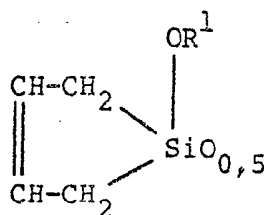
und wobei eventuelle endblockierende Einheiten ausgewählt sind aus Einheiten der folgenden allgemeinen Formel



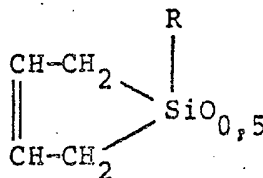
Einheiten der Formel



Einheiten der Formel



und/oder Einheiten der Formel

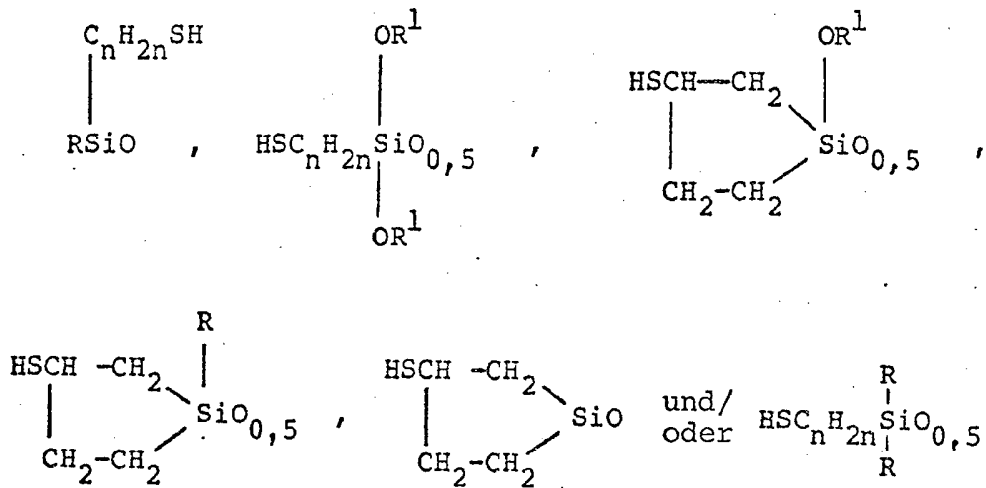


worin R und R¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben, wobei wenigstens zwei aliphatisch ungesättigte Siloxan-Einheiten pro Molekül vorhanden sind,

- (C) einem Organoperoxid in einer Menge von etwa 0 bis 10 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgewichts aus den Bestandteilen (A) und (B),
- (D) einem Füllstoff in einer Menge von etwa 0 bis 200 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgewichts aus den Bestandteilen (A) und (B) und

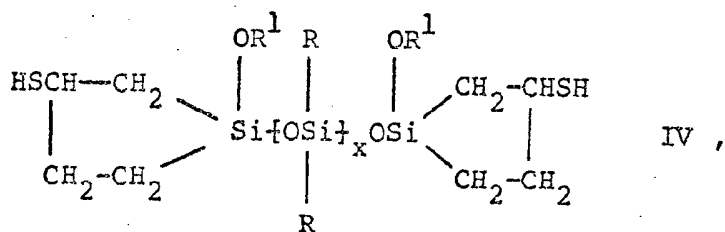
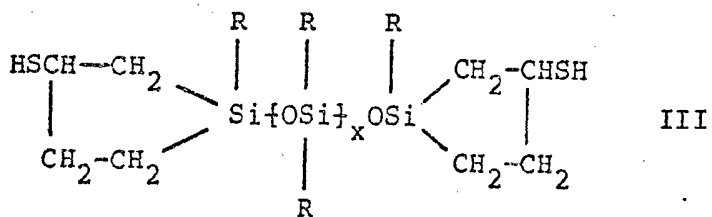
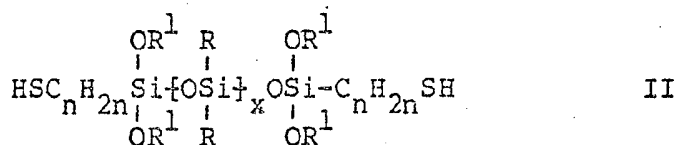
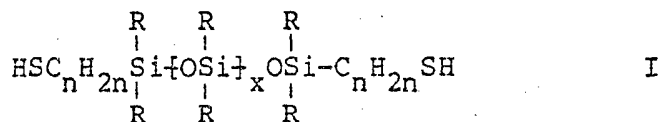
(E) einem Carbonsäuresalz eines Übergangmetalls aus der Gruppe Eisen, Mangan und/oder Nickel in einer Menge von etwa 0,01 bis 5 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgewichts aus den Komponenten (A) und (B).

Die erfindungsgemäß verwendbaren Mercaptoorganopolysiloxane bestehen im wesentlichen aus Dimethylsiloxan-Einheiten, Trimethylsiloxan-Einheiten, Hydroxydimethylsiloxan-Einheiten und Einheiten der allgemeinen Formeln

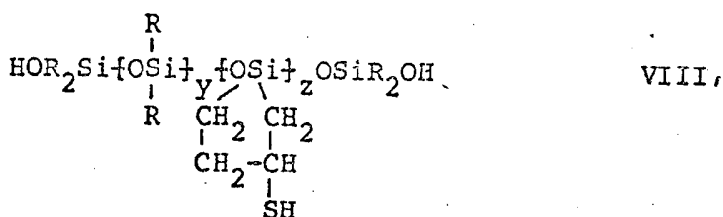
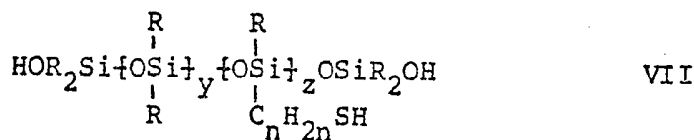
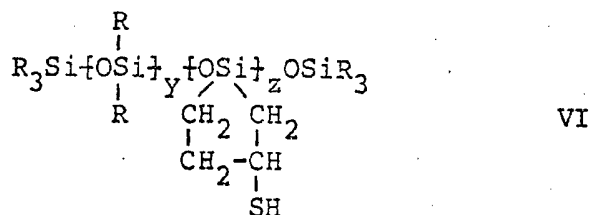
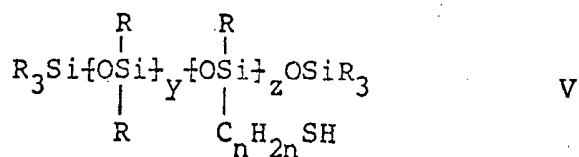


worin R für einen einwertigen Alkylrest mit 1 bis einschließlich 3 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl oder Propyl, und/oder einen Phenylrest steht, R¹ Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl oder Propyl, bedeutet und n für 1 bis einschließlich 4 steht, wobei in diesem Mercaptoorganopolysiloxan im Mittel wenigstens zwei mercaptohaltige Siloxan-Einheiten pro Molekül und nicht mehr als 10 Mol-% mercaptohaltige Siloxan-Einheiten, bezogen auf die Gesamtanzahl an Siloxan-Einheiten im Mercaptoorganopolysiloxan, vorhanden sind.

Bevorzugte Mercaptoorganopolysiloxane sind solche mit endständigen Mercaptogruppen, nämlich Mercaptoorganopolysiloxane der allgemeinen Formeln I bis IV



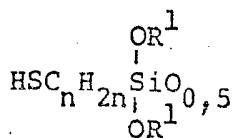
worin R, R¹ und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und x für etwa 18 bis 1000, vorzugsweise etwa 200 bis 800, steht, sowie Mercaptoorganopolysiloxane mit seitenständigen Mercaptogruppen, nämlich Mercaptoorganopolysiloxane der allgemeinen Formeln V bis VIII



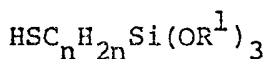
worin n und R die oben angegebenen Bedeutungen haben, y + z für etwa 18 bis 1000, vorzugsweise für etwa 200 bis 800, steht und z wenigstens 2 und nicht mehr als eine Zahl ist, die 10 Mol-% mercaptohaltige Siloxan-Einheiten auf die im Polymer enthaltenen gesamten Siloxan-Einheiten ergibt.

Die Mercaptoorganopolysiloxane der allgemeinen Formeln I und V sind aus dem bereits angeführten Stand der Technik bekannt. Die Mercaptosilacyclopentylpolysiloxane der allgemeinen Formeln III und VI und ihre Stellungsisomeren sind aus US-PS 3 655 713 bekannt und lassen sich nach dem darin angegebenen Verfahren herstellen. Die Mercaptoorganopolysiloxane

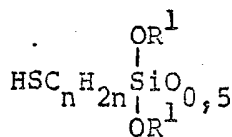
der allgemeinen Formel II, die durch Einheiten der allgemeinen Formel



endblockiert sind, können hergestellt werden, indem man ein hydroxylenblockiertes Polydimethylsiloxan und ein Mercaptoalkyltrialkoxysilan der allgemeinen Formel



in Gegenwart von festem Kaliumhydroxid oder Kaliumsilanolat als Katalysator umgesetzt. Zur Erzeugung höherviskoser Polydimethylsiloxane wird der Einsatz von Kaliumsilanolat als Katalysator bevorzugt. Das Mercaptoalkyltrialkoxysilan wird vorzugsweise in einem Überschuß von etwa 10 Mol-% gegenüber der stöchiometrisch erforderlichen Menge eingesetzt. Als Produkt erhält man dabei praktisch ein Polydimethylsiloxan, das mit Einheiten der allgemeinen Formel

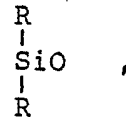


endblockiert ist. Dieses Produkt kann jedoch auch noch eine gewisse geringe Menge an Einheiten enthalten, bei denen zwei Gruppen SiOH mit einem Mercaptoalkyltrialkoxysilanmolekül reagiert haben. Die Mengen dieses Nebenprodukts sind jedoch so klein, daß hierdurch der Charakter des endblockierten Polydimethylsiloxans nicht merklich verändert wird.

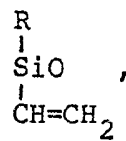
Die erfindungsgemäß geeigneten aliphatisch ungesättigten Polydiorganosiloxane verfügen über wenigstens drei Diorganosil-

oxan-Einheiten pro Molekül, wobei jede die Kombination des Moleküls bildende Einheit ausgewählt ist aus Einheiten der folgenden allgemeinen Formel

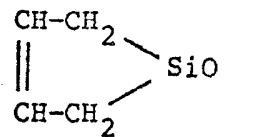
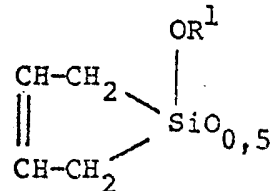
Einheiten der Formel



Einheiten der Formel

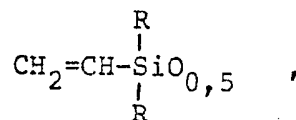
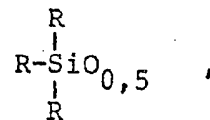


und/oder Einheiten der Formel

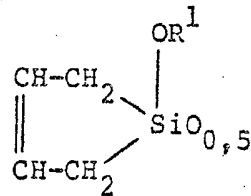


und wobei eventuelle endblockierende Einheiten ausgewählt sind aus Einheiten der folgenden allgemeinen Formel

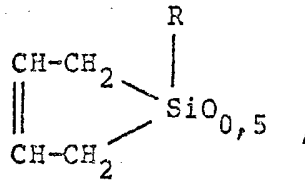
Einheiten der Formel



Einheiten der Formel

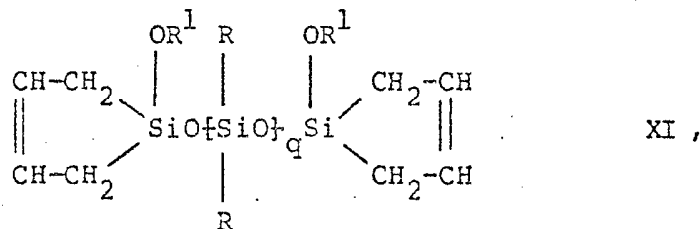
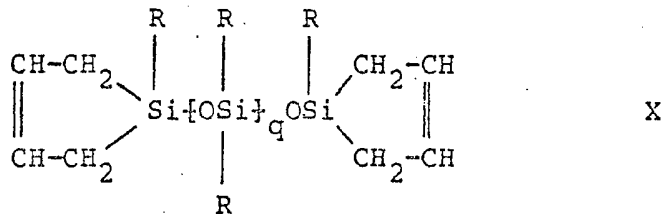
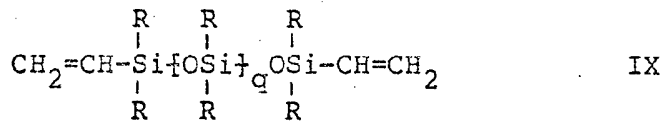


und/oder Einheiten der Formel

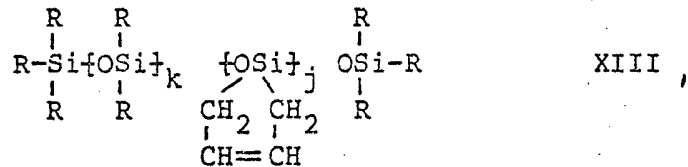
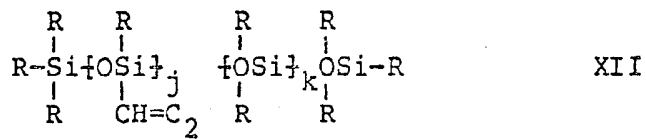


worin R und R¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben, wobei wenigstens zwei aliphatisch ungesättigte Siloxan-Einheiten pro Molekül vorhanden sind.

Beispiele für solche aliphatisch ungesättigte Polydiorganosiloxane sind solche mit endständigen ungesättigten Gruppen, nämlich Polydiorganosiloxane der allgemeinen Formeln IX bis XI.

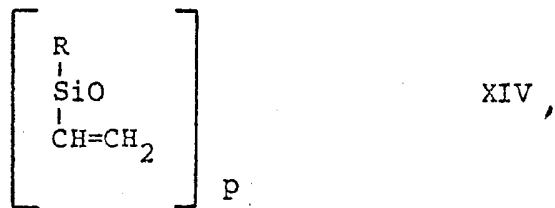


worin R und R¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben und q für etwa 1 bis 1000, vorzugsweise etwa 200 bis 800, steht, sowie Polydiorganosiloxane mit seitenständigen ungesättigten Gruppen, nämlich Polydiorganosiloxane der allgemeinen Formeln XII und XIII



worin R obige Bedeutung hat, die Summe aus j und k für etwa 2 bis 1000, vorzugsweise etwa 200 bis 800, steht und j wenigstens 2 beträgt.

Ferner gehören hierzu auch cyclische aliphatisch ungesättigte Polydiorganosiloxane, nämlich Polydiorganosiloxane der allgemeinen Formel XIV

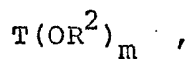


worin R obige Bedeutung hat und vorzugsweise Methyl ist und p für 3 bis einschließlich 6 steht.

Brauchbar sind im allgemeinen alle Massen aus Gemischen aus Mercaptoorganopolysiloxanen der oben erwähnten Formeln I bis VIII und aliphatisch ungesättigten Polydiorganosiloxanen der

angegebenen allgemeinen Formeln IX bis XIV. Werden zur Herstellung solcher Massen jedoch im wesentlichen ausschließlich Mercaptoorganopolysiloxane der allgemeinen Formeln I bis IV, nämlich solche mit endständigen Gruppen, verwendet, dann sollten vorzugsweise zugleich auch aliphatisch ungesättigte Polydiorganosiloxane der allgemeinen Formeln XII bis XIV, die über seitenständige ungesättigte Gruppen verfügen, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß geeigneten Metallsalze von Carbonsäuren haben die allgemeine Formel



worin T für Eisen, Mangan oder Nickel steht, R^2 einen einwertigen Acylrest bedeutet und m in Abhängigkeit der Oxidationszahl von T für 2 bis 4 steht.

Beispiele für geeignete einwertige Acylreste sind Acetyl, Propionyl, Isobutyryl, Stearoyl, Lauroyl, 2-Ethylhexanoyl (gelegentlich auch als Octanoyl bezeichnet), Oleoyl, Linoleoyl, Benzoyl, Naphthoyl, β -Benzoylpropionyl, Crotonoyl, Atropoyl, Palmintoyl oder Cinnamoyl. 2-Ethylhexanoyl (Octanoyl) wird hiervon bevorzugt. Der am meisten bevorzugte Katalysator ist Eisen(III)-octanoat.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen aus einem Mercaptoorganopolysiloxan, einem aliphatisch ungesättigten Polydiorganosiloxan und einem Metallsalz einer Carbonsäure lassen sich unter dem Einfluß atmosphärischen Sauerstoffs härten. Die Härtung kann durch wahlweise Mitverwendung eines Organoperoxids in der härtbaren Masse beschleunigt werden. In einem solchen Fall härten die Massen kurz nach ihrer Formulierung rasch in dicken Sektionen.

Zu erfindungsgemäß verwendbaren Organoperoxiden gehören unter

anderem 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, Benzoylperoxid, tert.-Butylperoctanoat, Paramethanhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid oder Cumolhydroperoxid.

Zusammen mit den erfindungsgemäßen Massen können auch Füllstoffe verwendet werden, was jedoch nicht unbedingt notwendig ist. Bei den Füllstoffen kann es sich sowohl um behandelte als auch unbehandelte verstärkende Füllstoffe handeln, wie pyrogen erzeugtes Siliciumdioxid oder pyrogen erzeugtes Siliciumdioxid mit auf seiner Oberfläche befindlichen Triorganosiloxygruppen, beispielsweise Trimethylsiloxygruppen, Ruß oder durch Fällung hergestelltes Siliciumdioxid, oder auch streckende Füllstoffe, wie zerkleinerter oder gemahlener Quarz, Diatomeenerde oder Calciumcarbonat.

Es wird angenommen, daß die vorliegenden härtbaren Massen nach zwei verschiedenen Mechanismen vernetzbar sind, nämlich einmal durch Bildung von Monosulfidbindungen und zum anderen Mal durch Bildung von Disulfidbindungen. Die Monosulfidbindungen dürften dabei stabiler sein als die Disulfidbindungen, wobei sich das Verhältnis von Monosulfidbindungen zu Disulfidbindungen durch Veränderung der Molverhältnisse der verschiedenen Bestandteile zueinander verändern lassen sollte.

Härtbare Massen mit entsprechend erwünschten Eigenschaften werden demnach gebildet, wenn das Molverhältnis von aliphatisch ungesättigten Gruppen zu Mercaptogruppen im Gemisch aus den Polymeren (A) und (B) etwa 0,05:1 bis 20:1, vorzugsweise etwa 0,2:1 bis 5:1, beträgt. Sollen solche Massen bei Raumtemperatur mit atmosphärischem Sauerstoff gehärtet werden, dann gelangt man zu entsprechenden Massen mit erwünschten Eigenschaften, wenn das Molverhältnis von Mercaptogruppen im Polymer (A) zum Metallsalz einer Carbonsäure etwa 4:1 bis 250:1, und vorzugsweise etwa 150:1 bis 200:1, ausmacht. Ist in der jeweiligen härtbaren Masse ein Organoperoxid vorhan-

den, dann sollte in diesem Fall das Molverhältnis von Mercaptogruppen im Polymer (A) zum Metallsalz einer Carbonsäure etwa 4:1 bis 250:1, und vorzugsweise etwa 25:1 bis 150:1, ausmachen und das Molverhältnis von Peroxidmolekülen zu Mercaptogruppen im Polymer (A) etwa 0,05:1 bis 8:1, und vorzugsweise etwa 0,4:1 bis 1,5:1, betragen.

Mischungen aus Metallsalzen von Carbonsäuren und Peroxiden sind nicht sehr stabil, so daß diese beiden Bestandteile erst kurz vor der Verwendung der jeweiligen Masse miteinander vermischt werden sollen.

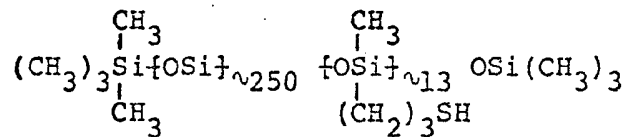
Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert.

Ausführungsbeispiele:

Das folgende Beispiel 1 zeigt, daß ein Gemisch aus einem bestimmten Mercaptoorganopolysiloxan und einem bestimmten aliphatisch ungesättigten Polydiorganosiloxan unter dem Einfluß von atmosphärischem Sauerstoff nicht spontan härtet.

B e i s p i e l 1

25 g eines methylphenylvinylsiloxyendblockierten Polydimethylsiloxans der allgemeinen Formel IX, das ein Molekulargewicht von etwa 10 000 hat, eine Viskosität von etwa 0,0004 m²/s bei 25°C aufweist und etwa 0,5 Gew.-% Vinylgruppen enthält, vermischt man mit einer gleichen Menge eines Mercaptoorganopolysiloxans der allgemeinen Formel V und folgender mittlerer Formel



Dieses Polymer hat eine Viskosität von etwa 0,00106 m²/s bei 27°C und weist einen durch Iodtitration ermittelten Mercapto Gehalt von 2,25 Gew.-% -SH (oder 0,068 Mol -SH/100 g Polymer) auf. Man gießt einen Teil der obigen Formulierung in einen Behälter, deckt diesen Behälter zu und hebt das Ganze 2 Monate bei Raumtemperatur auf, wobei es zu keiner Viskositätsveränderung kommt. Einen weiteren Teil der Formulierung gießt man in einen offenen Behälter, den man dann in einen auf 150°C geheizten Ofen stellt und unter folgenden Ergebnissen laufend untersucht:

- (1) Nach 6 Stunden ist die Viskosität praktisch unverändert.
- (2) Nach 20 Stunden ist die Probe teilweise vernetzt und weist eine klebrige Oberfläche auf.
- (3) Nach 28 Stunden klebt die Oberfläche der Probe nicht mehr.
- (4) Nach 72 Stunden ist die Probe gehärtet.

Das obige Beispiel dient zu Vergleichszwecken.

Die folgenden Beispiele 2 bis 6 erläutern die Herstellung erfindungsgemäßer Gemische, die Eisen(III)-salze von Carbon-säuren enthalten und bei Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff zu elastomeren Materialien härten.

B e i s p i e l 2

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei man unter Verwendung von 66,6 Gewichtsteilen des methylphenylvinylsiloxyendblockierten Polydimethylsiloxans, 33,3 Gewichtsteilen des Mercaptoorganopolysiloxans und 0,6 Gewichtsteilen einer 50 gew.-%-igen Lösung von Eisen(III)-octanoat in Mineralöl arbeitet. In dem so hergestellten Gemisch beträgt das Verhältnis von Teilen an Eisen(III)-salz zu 100 Teilen an ungesättigte Gruppen enthaltenden Einheiten im Polymer 0,30, wobei das Molverhältnis von ungesättigte Gruppen enthaltenden Einheiten zu Eisen(III)-salz (C=C/Fe) bei 17:1 liegt und das Molverhältnis von mercaptohaltigen Einheiten zu ungesättigte Gruppen enthaltenden Einheiten (SH/C=C) 2:1 ausmacht. Die Polymeren werden vor dem Vermischen von Luft befreit und in einer verschlossenen Tube vermischt. Nach Extrudieren einer Probe des Gemisches aus der Tube ergibt sich bei Einwirkung der Atmosphäre bei Raumtemperatur inner-

halb etwa 15 Minuten ein Material mit nicht mehr klebriger Oberfläche, das innerhalb von 3 bis 4 Stunden bis zu einer Tiefe von etwa 1,5 mm gehärtet ist.

B e i s p i e l 3

Nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren stellt man eine Reihe aus drei Gemischen her, wobei man die Verhältnisse von Mercaptoorganopolysiloxan zu vinylhaltigem Polymer so verändert, daß sich jeweils SH/C=C-Verhältnisse von 1,3:1, 1,0:1,0 oder 0,8:1 ergeben. Entsprechend extrudierte Proben dieser Materialien weisen bei Einwirkung der Atmosphäre unter Raumtemperatur jeweils eine nicht mehr klebrige Oberfläche nach 45 Minuten, nach 1,5 Stunden oder nach etwa 2 Stunden auf.

B e i s p i e l 4

Nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren stellt man eine Reihe von fünf Gemischen her, wobei man den Anteil an Eisen(III)-octanoat jedoch so verändert, daß sich C=C/Fe-Molverhältnisse von 103:1, 34:1, 8,5:1, 3,5:1 und 2,0:1 ergeben. Extrudierte Proben dieser Materialien weisen bei Einwirkung der Atmosphäre unter Raumtemperatur nach etwa 3 Stunden, nach 30 Minuten, nach 5 Minuten, nach etwa 4 Stunden und nach etwa 5 Stunden eine nicht mehr klebrige Oberfläche auf.

B e i s p i e l 5

Zur Herstellung eines Gemisches verwendet man 100 Gewichtsteile des in Beispiel 1 beschriebenen Mercaptoorganopolysiloxans, 0,6 Gewichtsteile der Eisen(III)-octanoatlösung

und 3,6 Gewichtsteile eines Methylsilacyclopentenyl-disiloxans, das etwa 25 Gew.-% -CH=CH- Einheiten enthält. Das so hergestellte Gemisch verfügt über ein C=C/Fe-Verhältnis von 17:1 und ein SH/C=C-Verhältnis von 2:1. Die Polymeren werden von Luft befreit und in einer verschlossenen Tube vermischt. Läßt man eine extrudierte Probe dieses Materials bei Raumtemperatur an der Atmosphäre stehen, dann ist sie innerhalb von etwa 8 Minuten mit einer Haut überzogen und über Nacht vollständig gehärtet.

B e i s p i e l 6

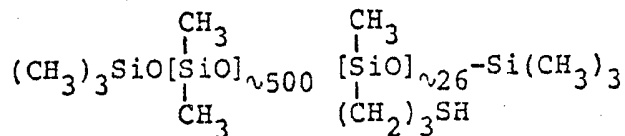
Zur Herstellung eines Gemisches verwendet man 100 Gewichtsteile eines methylsilacyclopentenylendblockierten Polydimethylsiloxans, das eine Viskosität von 0,000703 m²/s aufweist und etwa 0,58 Gew.-% -CH=CH- Einheiten enthält, 64,7 Gewichtsteile des in Beispiel 1 beschriebenen Mercaptoorganopolysiloxans und 0,6 Gewichtsteile Eisen(III)-octanoatlösung. Die Polymeren werden von Luft befreit und in einer verschlossenen Tube vermischt. Läßt man eine extrudierte Probe hiervon bei Raumtemperatur an der Atmosphäre stehen, dann hat sie innerhalb von 8 Stunden eine nicht mehr klebrige Oberfläche und ist über Nacht vollständig gehärtet.

Die folgenden Beispiele 7 bis 9 zeigen die Herstellung von erfindungsgemäßen Gemischen, die Mangan- und Nickelsalze von Carbonsäuren enthalten und bei Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff zu elastomeren Materialien härten.

B e i s p i e l 7

In der in den vorherigen Beispielen beschriebenen Art und Weise vermischt man 100 g des in Beispiel 1 beschriebenen methylphenylvinylsiloxyendblockierten Polymers mit 50 g eines

Mercaptoorganopolysiloxans der allgemeinen Formel



und 0,75 g Manganooctanoat (50 %-ige Lösung in Mineralöl). Eine extrudierte Probe dieses Materials ist bei Stehenlassen an der Atmosphäre bei Raumtemperatur innerhalb etwa 8 Minuten mit einer Haut überzogen. Die Haut ist mit einem öligen Film überzogen, der sogar nach 20 Minuten noch vorhanden ist, obwohl die Haut zu diesem Zeitpunkt dicker ist. Nach 4 Stunden langem Stehenlassen bei Raumtemperatur ist die Oberfläche nicht mehr klebrig.

B e i s p i e l 8

10 g des in Beispiel 1 beschriebenen methylphenylvinylsiloxyendblockierten Polymers vermischt man mit 5 g des aus Beispiel 1 hervorgehenden Mercaptoorganopolysiloxans und mit 0,2 g der Manganooctanoatlösung. Läßt man eine extrudierte Probe dieses Materials bei Raumtemperatur an der Atmosphäre stehen, dann ist sie über Nacht unter Bildung einer nicht mehr klebrigen Oberfläche gehärtet.

B e i s p i e l 9

Das in Beispiel 7 beschriebene Verfahren wird unter Verwendung von 20 g des methylphenylvinylsiloxyendblockierten Polymers, 10 g des Mercaptoorganopolysiloxans und 0,5 g Nickelooctanoat (20 %-ige Lösung in Mineralöl) wiederholt. Läßt man eine extrudierte Probe dieses Materials bei Raumtemperatur

an der Atmosphäre stehen, dann ist sie nach 24 Stunden mit einem etwa 1 mm starken Hautüberzug versehen. Nach 6 Tagen ist die Haut etwa 2 mm stark.

Das folgende Beispiel 10 zeigt, daß sich mittels eines typischen Metallsalzes einer Carbonsäure die Härtung eines typischen aliphatisch ungesättigten Polydiorganosiloxans allein in Gegenwart eines Organoperoxids nicht beschleunigen läßt, und dieses Beispiel dient daher zu Vergleichszwecken.

B e i s p i e l 10

Auf einem Dreiwalzenstuhl stellt man ein Gemisch her aus 30 g behandeltem, pyrogen erzeugtem Siliciumdioxid als Füllstoff und aus 100 g eines methylphenylvinylsiloxyendblockierten Polydimethylsiloxans der allgemeinen Formel IX, das ein Molekulargewicht von etwa 38 000 hat, über eine Viskosität von etwa $0,01004 \text{ m}^2/\text{s}$ bei 25°C verfügt und etwa 0,14 Gew.-% Vinylgruppen enthält. 20 g dieser Mischung vermischt man dann mit 0,5 g Eisen(III)-octanoat (50 %-ige Lösung in Mineralöl) und mit 0,1 g 73 %-igem Cumolhydroperoxid. Eine Probe dieses Materials bleibt in einer auf 100°C geheizten Formpresse nach 15 Minuten immer noch ungehärtet.

Die folgenden Beispiele 11 bis 21 zeigen, daß sich die Härtung von Mischungen aus Mercaptoorganopolysiloxanen und aliphatisch ungesättigten Polydiorganosiloxanen in Gegenwart eines Organoperoxids durch ein Metallsalz einer Carbonsäure verbessern läßt.

B e i s p i e l 11

Nach dem in Beispiel 10 beschriebenen Verfahren gibt man 2,8 g des in Beispiel 1 erwähnten Mercaptoorganopolysiloxans zu

einer Mischung aus Vinylpolymer, Füllstoff, Peroxid und Eisen(III)-octanoat, wodurch man zu einer Masse mit einem SH/C=C-Verhältnis von 2,5 gelangt. Die Probe beginnt innerhalb von 1 bis 2 Minuten zu gelieren, und sie wird rasch in einen Formrahmen gepreßt und unter Anwendung von Wärme und Druck 5 Minuten bei 100°C gehärtet. Auf diese Weise gelangt man zu einem gehärteten Elastomer mit nicht mehr klebriger Oberfläche. Die physikalischen Eigenschaften dieses Materials gehen aus der später folgenden Tabelle I hervor.

B e i s p i e l 12

Das in Beispiel 11 beschriebene Verfahren wird unter Verwendung von 0,05 g der Eisen(III)-octanoatlösung und 1,7 g des Mercaptoorganopolysiloxans wiederholt. Die Eigenschaften einer aus diesem Gemisch durch Anwendung von Wärme und Druck gehärteten Probe gehen aus der später folgenden Tabelle II hervor.

B e i s p i e l 13

Das in Beispiel 12 beschriebene Verfahren wird unter Verwendung von 0,05 g Cumolhydroperoxid wiederholt. Die Eigenschaften einer aus diesem Gemisch durch Anwendung von Wärme und Druck gehärteten Probe gehen aus der später folgenden Tabelle III hervor.

B e i s p i e l 14

100 g des aus Beispiel 10 hervorgehenden methylphenylvinylsiloxyendblockierten Polydimethylsiloxans vermischt man mit 10 g Eisen(III)-octanoatlösung und mit 10 g Cumolhydroperoxid. 15 g des erhaltenen Gemisches werden dann mit 2,1 g des in Beispiel 1 beschriebenen Mercaptoorganopolysiloxans ver-

einigt. Ein Teil des Materials wird über eine Zeitdauer von 10 Minuten bei 22°C durch Kaltpressen geformt, wodurch man zu einem klaren und farblosen Elastomer mit nicht klebriger Oberfläche gelangt.

B e i s p i e l 15

Das in Beispiel 14 beschriebene Verfahren wird unter Verwendung von 0,5 g Eisen(III)-octanoatlösung und von 0,5 g Cumolhydroperoxid wiederholt. Durch Kaltpressen bei 22°C über eine Zeitdauer von 10 Minuten erhält man auch hieraus wiederum ein nicht mehr klebriges und klares Elastomer.

B e i s p i e l 16

Das in Beispiel 15 beschriebene Verfahren wird unter Verwendung von 0,1 g Cumolhydroperoxid wiederholt. Auch hier gelangt man durch Kaltpressen bei 22°C über eine Zeitdauer von 5 Minuten wiederum zu einem nicht klebrigen Elastomer.

B e i s p i e l 17

10 g des aus Beispiel 1 hervorgehenden methylphenylvinylsiloxyendblockierten Polymers vermischt man mit 0,5 g Eisen(III)-octanoatlösung und mit 0,2 g tert.-Butylperbenzoat. Das Gemisch wird dann mit 5,0 g des in Beispiel 1 beschriebenen Mercaptoorganopolysiloxans versetzt. Läßt man eine extrudierte Probe dieses Materials bei Raumtemperatur an der Atmosphäre stehen, dann beginnt sie innerhalb von 45 Sekunden zu gelieren und ist innerhalb von 10 Minuten vollständig unter Bildung einer nicht klebrigen Oberfläche gehärtet.

B e i s p i e l 18

Das in Beispiel 8 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei man abweichend davon jedoch eine Manganooctanoatlösung zu 10 g der Mischung aus vinylhaltigen und mercaptohaltigen Polymeren mit 0,2 g Cumolhydroperoxid gibt. Eine Reihe aus vier Mischungen versetzt man mit einer Manganooctanoatlösung in einer Menge von jeweils 0,2 g, 0,1 g, 0,03 g und 0,05 g. Beim Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur härten alle Proben unter Bildung einer nicht klebrigen Oberfläche.

B e i s p i e l 19

Zur Herstellung einer Reihe von drei Mischungen verwendet man verschiedene Mengen an Manganooctanoatlösung und Cumolhydroperoxid. Bei jeder Mischung vereinigt man 100 g des in Beispiel 10 beschriebenen methylphenylvinylsiloxyendblockierten Polymers mit der jeweiligen Menge Eisen(III)-salz und Cumolhydroperoxid, wobei man 15 g der jeweils erhaltenen Mischung dann mit 5 g des in Beispiel 1 beschriebenen Mercaptoorganopolysiloxans versetzt. Bei diesen drei Mischungen wird mit folgenden Mengen an Manganooctanoatlösung und Cumolhydroperoxid gearbeitet:

<u>Mischung Nr.</u>	<u>Manganooctanoat</u>	<u>Cumolhydroperoxid</u>
1	0,5 g	0,1 g
2	0,1 g	0,1 g
3	0,5 g	0,5 g

Die erhaltenen Mischungen werden 40 Minuten bei 22°C druckgeformt. Alle drei Mischungen härten bei diesen Bedingungen zu elastomeren Materialien.

B e i s p i e l 20

10 g des aus Beispiel 10 hervorgehenden methylphenylvinylsiloxoyendblockierten Polymers vermischt man mit 0,2 g der Manganooctanoatlösung, 0,2 g Cumolhydroperoxid und 1,4 g des in Beispiel 1 beschriebenen Mercaptoorganopolysiloxans. Eine Probe der erhaltenen Mischung ist nach dreistündigem Erhitzen auf 200°C bis zu einer Tiefe von etwa 6,5 mm gehärtet, weist jedoch eine leicht klebrige Oberfläche auf.

B e i s p i e l 21

Das in Beispiel 9 beschriebene Verfahren wird unter Zusatz von 0,1 g Cumolhydroperoxid zu der Mischung aus Polymer und Nickelooctanoat wiederholt. Das Zentrum einer extrudierten Probe dieses Materials ist bei Einwirkung der Atmosphäre innerhalb von 2 Minuten gehärtet, wobei jedoch eine etwa 0,5 mm starke Oberflächenschicht ungehärtet bleibt. Nach 5 Minuten ist die Oberfläche gehärtet, jedoch immer noch klebrig. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur klebt die Oberfläche nicht mehr.

Tabelle I

Härte (Shore A)	23
Zugfestigkeit (MPa)	1,55
Bruchdehnung	310 %
Modul bei 100 % Dehnung (MPa)	0,38
Modul bei 200 % Dehnung (MPa)	0,83
Modul bei 300 % Dehnung (MPa)	1,48

Tabelle II

Härte (Shore A)	20
Zugfestigkeit (MPa)	1,76
Bruchdehnung	395 %
Modul bei 100 % Dehnung (MPa)	0,34
Modul bei 200 % Dehnung (MPa)	0,76
Modul bei 300 % Dehnung (MPa)	1,24

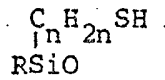
Tabelle III

Härte (Shore A)	21
Zugfestigkeit (MPa)	2,00
Bruchdehnung	430 %
Modul bei 100 % Dehnung (MPa)	0,34
Modul bei 200 % Dehnung (MPa)	0,76
Modul bei 300 % Dehnung (MPa)	1,24

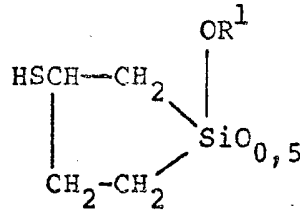
E r f i n d u n g s a n s p r ü c h e

1. Härtbare Mercaptoorganopolysiloxanmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie hergestellt worden ist durch Vermischen von

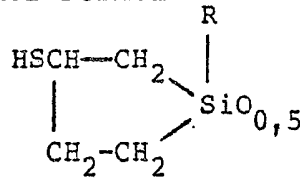
(A) einem Mercaptoorganopolysiloxan aus im wesentlichen einer Kombination aus Dimethylsiloxan-Einheiten, Hydroxydimethylsiloxan-Einheiten, Trimethylsiloxan-Einheiten, Einheiten der allgemeinen Formel



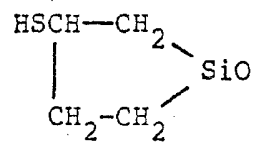
Einheiten der Formel



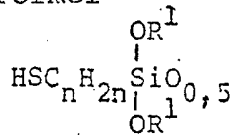
Einheiten der Formel



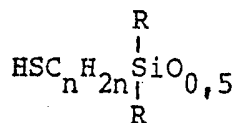
Einheiten der Formel



Einheiten der Formel

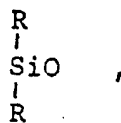


und/oder Einheiten der Formel

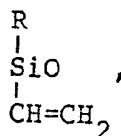


worin R für einen einwertigen Alkylrest mit 1 bis einschließlich 3 Kohlenstoffatomen und/oder einen Phenylrest steht, R¹ einen einwertigen Alkylrest mit 1 bis einschließlich 3 Kohlenstoffatomen bedeutet und f für 1 bis einschließlich 4 steht, wobei in diesem Mercaptoorganopolysiloxan im Mittel wenigstens zwei schwefelhaltige Siloxan-Einheiten pro Molekül und nicht mehr als 10 Mol-% schwefelhaltige Siloxan-Einheiten, bezogen auf die Gesamtanzahl an Siloxan-Einheiten im Mercaptoorganopolysiloxan, vorhanden sind,

- (B) einem aliphatisch ungesättigten Polydiorganosiloxan mit wenigstens drei Diorganosiloxan-Einheiten pro Molekül, wobei jede die Kombination des Moleküls bildende Einheit ausgewählt ist aus Einheiten der folgenden allgemeinen Formel

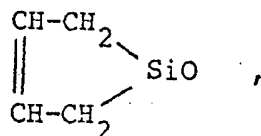


Einheiten der Formel

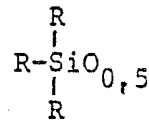


und/oder Einheiten

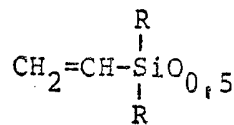
der Formel



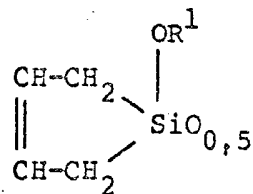
und wobei eventuelle endblockierende Einheiten ausgewählt sind aus Einheiten der folgenden allgemeinen Formel



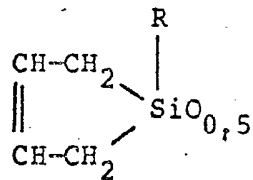
Einheiten der Formel



Einheiten der Formel



und/oder Einheiten
der Formel

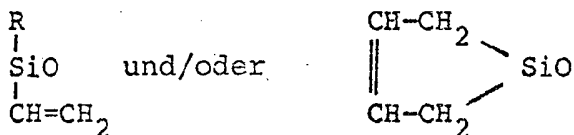


worin R und R¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben, wobei wenigstens zwei aliphatisch ungesättigte Siloxan-Einheiten pro Molekül vorhanden sind,

- (C) einem Organoperoxid in einer Menge von etwa 0 bis 10 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgewichts aus den Bestandteilen (A) und (B),
- (D) einem Füllstoff in einer Menge von etwa 0 bis 200 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgewichts aus den Bestandteilen (A) und (B) und

(E) einem Carbonsäuresalz eines Übergangmetalls aus der Gruppe Eisen, Mangan und/oder Nickel in einer Menge von etwa 0,01 bis 5 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgewichts aus den Komponenten (A) und (B).

2. Härtbare Mercaptoorganopolysiloxanmasse nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die schwefelhaltigen Siloxan-Einheiten endständige Mercaptogruppen sind und die aliphatisch ungesättigten Gruppen des aliphatisch ungesättigten Polydiorganosiloxans Einheiten der allgemeinen Formeln



darstellen.

3. Härtbare Mercaptoorganopolysiloxanmasse nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz einer Carbonsäure Eisen(III)-octanoat, Manganoctanoat und/oder Nickeloctanoat ist.

4. Härtbare Mercaptoorganopolysiloxanmasse nach Punkt 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz einer Carbonsäure Eisen(III)-octanoat ist.

5. Härtbare Mercaptoorganopolysiloxanmasse nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz einer Carbonsäure Eisen(III)-octanoat, Manganoctanoat und/oder Nickeloctanoat ist.

6. Härtbare Mercaptoorganopolysiloxanmasse nach Punkt 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz einer Carbonsäure Eisen(III)-octanoat ist.