

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

**646 987**

⑬ Gesuchsnummer: 5854/80

⑭ Inhaber:  
Dow Corning Corporation, Midland/MI (US)

⑮ Anmeldungsdatum: 31.07.1980

⑯ Erfinder:  
Lee, Chi-Long, Midland/MI (US)  
Homan, Gary Rex, Midland/MI (US)

⑰ Patent erteilt: 28.12.1984

⑱ Vertreter:  
E. Blum & Co., Zürich

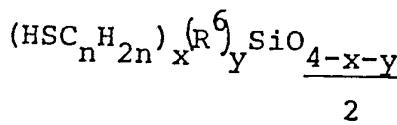
⑲ Mit Sauerstoff vernetzbare Mischung auf Basis von mercaptofunktionellen Organosiloxanen.

⑳ Es wird eine in Sauerstoffabwesenheit lagerstabile, bei Luftzutritt vernetzende Mischung beschrieben, die sich für lufthärtende Einkomponenten-Abdichtungsmassen, insbesondere im Bauwesen, eignet.

Die Mischung enthält mindestens ein Organosiloxan mit endständigen und/oder seitenkettenständigen Mercaptogruppen, das im Durchschnitt zwei oder mehr Siloxaneinheiten der im Patentanspruch 1 angegebenen Formel pro Molekül enthält, sowie als Vernetzungskatalysator geringe Mengen, im allgemeinen höchstens 6 Gew.-%, gegebenenfalls methylsubstituiertes Cobaltocen, d.h. Dicyclopentadienylcobalt. Die Mischungen können auch noch Füllstoffe, Verstärkungsmaterialien und andere Zusätze enthalten.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Mit Sauerstoff vernetzbare, in Abwesenheit von Sauerstoff stabile Mischung, enthaltend mindestens ein mercapto-



aufweist und alle anderen gegebenenfalls vorhandenen Siloxaneinheiten der Durchschnitts-Einheitenformel

$(R^2)_2SiO \frac{4-z}{2}$  entsprechen, worin in obigen Formeln

$R^2$  einen Hydroxylrest,  $R^6$  oder einen 3,3,3-Trifluorpropylrest darstellt,

$R^6$  für  $R^5$  oder  $OR^1$ ,

$R^5$  für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Phenyl,

$R^1$  für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,

$n$  für eine Zahl von 2 bis 4,

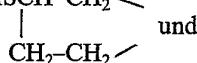
$w$  für eine Zahl von 0 bis 1,

$x$  für eine Zahl von 1 bis 2,

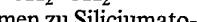
$y$  für 0 bis 2 und

$z$  für 0 bis 3 stehen,

die Summe von  $x$  und  $y$  im Bereich von 1 bis 3 und das Verhältnis der Reste  $R^5$ ,  $HSC_nH_{2n}$ ,  $HSCH-CH_2-$



und



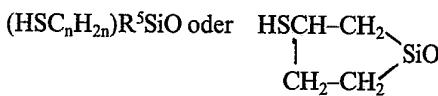
3,3,3-Trifluorpropyl zusammengenommen zu Siliciumatomen im mercaptofunktionellen Organosiloxan im Bereich von 0,98 : 1 bis 3,00 : 1 liegt, und

eine katalytische Menge eines Cobaltocens der Formel  $(R^3C_5H_4)Co(C_5H_4R^4)$ , worin  $R^3$  und  $R^4$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten.

2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Cobaltocen in einer Menge von 0,01 bis 6 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des mercaptofunktionellen Organosiloxanes vorliegt und das Cobaltocen die Formel  $(C_5H_5)_2Co$  besitzt.

3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin bis zu 200 Gew.-Teile mindestens eines Füllstoffes enthält, bezogen auf 100 Gew.-Teile des mercaptofunktionellen Organosiloxans.

4. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das mercaptofunktionelle Organosiloxan mindestens ein seitenketten-funktionelles Mercaptopolydiorganosiloxan ist, welches mit Siloxaneinheiten der Formel  $(R^5)_3SiO_{0,5}$  endblockiert ist und mercaptofunktionelle Siloxaneinheiten der Formeln

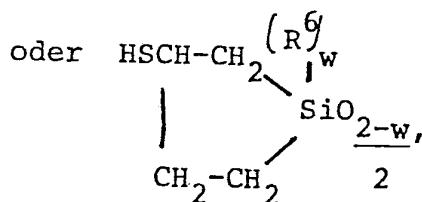


enthält, wobei gegebenenfalls vorliegende restliche Siloxaneinheiten der Formel  $(R^5)_2SiO$  entsprechen, die durchschnittliche Anzahl von mercapto-funktionellen Siloxaneinheiten pro Molekül grösser ist als 2 und das Molekulargewicht-Zahlenmittel des seitenketten-funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxans kleiner als 400 000 ist.

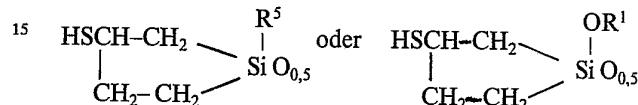
5. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das mercaptofunktionelle Organosiloxan wenigstens ein hybridfunktionelles Mercaptopolydiorganosiloxan ist, welches zwei mercaptofunktionelle Siloxaneinheiten der Formel

2

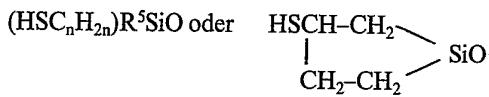
funktionelles Organosiloxan, das im Durchschnitt mindestens zwei Siloxaneinheiten pro Molekül der Durchschnitts-Einheitenformel



$(HSC_nH_{2n})(R^5)_2SiO_{0,5}$ ,  $(HSC_nH_{2n})R^1O)_2SiO_{0,5}$ ,



und mindestens eine mercaptofunktionelle Siloxaneinheit der Formel

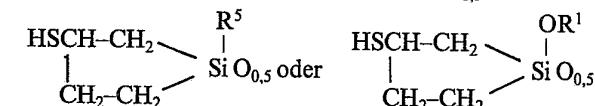


25

enthält, wobei gegebenenfalls vorliegende restliche Einheiten der Formel  $(R^5)_2SiO$  entsprechen und das Molekulargewicht-Zahlenmittel des hybridfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanes kleiner ist als 400 000.

30 6. Mischung nach den Ansprüchen 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das mercaptofunktionelle Organosiloxan zusätzlich mindestens ein endständig-funktionelles Mercaptopolydiorganosiloxan enthält, welches mercaptofunktionelle Siloxaneinheiten der Formel

$(HSC_nH_{2n})(R^5)_2SiO_{0,5}$ ,  $(HSC_nH_{2n})(R^1O)_2SiO_{0,5}$ ,



enthält, wobei gegebenenfalls vorhandene restliche Siloxaneinheiten der Formel  $(R^5)_2SiO$  entsprechen und das Molekulargewicht-Zahlenmittel des endständig-funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanes kleiner als 400 000 ist.

Diese Erfindung bezieht sich auf eine mit Sauerstoff vernetzbare Mischung, die in Abwesenheit von Sauerstoff stabil und lagerfähig ist.

Verbindungen und Mischungen, welche Mercaptoorganosiloxane enthalten, frei von Vinylgruppen sind und mit über die Mercaptogruppen zu Harzen und Dichtungsmaterialien polymerisiert werden können, sind bereits bekannt. So wird z.B. in US-A 4 133 939 vom 9. Januar 1979 ein Verfahren zum Überziehen eines Substrates mit einer Silikon trennschicht beschrieben, wobei flüssige mercaptofunktionelle Polydiorganosiloxane, welche mit einem Sensibilisator wie Benzophenon gemischt sind, durch Bestrahlung gehärtet werden. Während die Bestrahlungshärtung rasch abläuft und Einkomponentensysteme ermöglicht, welche in Abwesenheit von Licht und Wärme stabil sind, ist sie nur für relativ dünne Überzüge anwendbar und erfordert eine hochintensive Strahlungslinie wie Ultraviolettlicht oder Elektronenstrahlen.

Eine Peroxidaushärtung von Mercaptoorganosiloxanen, welche von Vinylgruppen frei sind, ist auch bekannt, wie beispielweise beschrieben von Homan und Lee in US-A

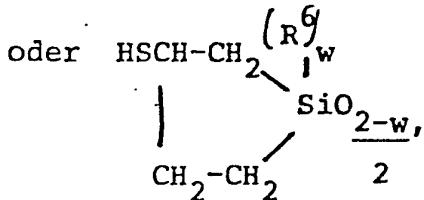
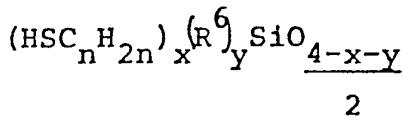
4 070 329 vom 24. Januar 1978. In diesem Patent werden Mischungen beschrieben, welche Mercaptoorganopolysiloxane, organische Peroxide und fakultativ einen Füllstoff enthalten und die eine Zusammensetzung ergeben, welche bei Zimmer-temperatur oder beim Erwärmen aushärtet, wobei Elastomere gebildet werden, die als Dichtungsmassen und Gummiartikel verwendet werden können. Ebenso beschreiben Homan und Lee in US-A 4 070 328 vom 24. Januar 1978 Mischungen, welche aus Mercaptoorganopolysiloxanen, organischen Hydroperoxiden, einer Stickstoffverbindung und gegebenenfalls einem Füllmaterial bestehen, die Zusammensetzungen ergeben, welche bei Raumtemperatur zu Elastomeren aushärten, die als Dichtungsmassen und Gummiartikel verwendet werden können. Jedoch sind die oben erwähnten Zusammensetzungen keine Einkomponenten-Systeme, da die Polymerisation oder die Aushärtung unmittelbar nach dem Mischen der Bestandteile beginnt.

Vanderlinde beschreibt in US-A 3 445 419 vom 20. Mai 1969 die Herstellung von mercaptofunktionellen Copolymeren, die aus Organosiloxanen mit mercaptofunktionellen organischen Segmenten bestehen, welche durch Aufpropfen eines mercaptofunktionellen Carbonsäureesters wie Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercaptopropionat) auf ein Organosiloxan mit endständiger Vinylgruppe hergestellt werden. Wenn ein alkalischer Katalysator, z.B. ein Amin, zum resultierenden Pfropfcopolymer zugegeben wird, so wird eine Zusammensetzung erhalten, die in Abwesenheit von Luft stabil ist, jedoch bei Luftpuffritt bei Zimmertemperatur zu einem Elastomeren aushärtet. Zur Herstellung dieser Verbindungen ist jedoch sowohl die Verwendung eines aliphatischen ungesättigten Organopolysiloxanes als auch eine Aufpropfoperation erforderlich, welche eine zusätzliche Menge an organischen Verbindungen in das gehärtete Produkt einführt. Ferner schlägt Vanderlinde nicht vor, dass ein Cobaltocen verwendet werden kann, um die weiter unten beschriebenen Mischungen

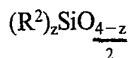
entweder herzustellen oder zu polymerisieren bzw. auszuhärten.

Die neuen, erfundungsgemäßen Merkmale der hier vorliegenden Mischungen bestehen darin, dass eine Cobaltocen-Verbindung als Katalysator anwesend ist, wodurch diese Mischungen Einkomponentenmischungen sind, die in Abwesenheit von Sauerstoff lagerstabil sind und durch Aussetzen der Mischung an eine sauerstoffhaltige Atmosphäre wie Luft oder reines Sauerstoffgas leicht ausgehärtet werden können. Die erfundungsgemäßen Mischungen haben den Vorteil gegenüber acetorthfunktionellen, durch feuchtigkeitshärtbaren Einkomponenten Mischungen wie jene, welche in US-A 3 035 016 vom 15. Mai 1962 und in US-A 3 077 465 vom 12. Februar 1963 beschrieben sind, dass keine korrosiven Nebenprodukte während des Aushärtens entwickelt werden. Die Mischungen gemäß der hier vorliegenden Erfindung sind im wesentlichen frei von jeglichen flüchtigen Nebenprodukten während der Polymerisation oder der Aushärtung. Bekannte Mischungen, welche keine flüchtigen Nebenprodukte entwickeln, sind z.B. jene, bei denen eine durch Platin katalysierte Addition von SiH an Vinyl stattfindet. Vorzugsweise erfolgt die Aushärtung durch Erwärmen, wenn jene Mischungen als Einkomponentensysteme formuliert werden. Diese Systeme härten bei Zimmertemperatur nur sehr langsam aus. Rasche, bei Zimmertemperatur ausführbare Aushärtungen erfordern die Anwendung von Zweikomponenten-Systemen, während die Zusammensetzungen gemäß der hier vorliegenden Erfindung Einkomponentensysteme sind, welche viel rascher bei Zimmertemperatur aushärten als die erwähnten, durch Platin katalysierten Einkomponentensysteme.

Die Erfindung betrifft also Mischungen, welche in Abwesenheit von Sauerstoff stabil sind und mindestens ein mercaptofunktionelles Organosiloxan enthalten, das im Durchschnitt mindestens zwei Siloxaneinheiten pro Molekül der Durchschnitts-Einheitenformel



aufweist und alle anderen gegebenenfalls vorhandenen Siloxaneinheiten der Durchschnitts-Einheitenformel



entsprechen, worin in obigen Formeln

$R^2$  einen Hydroxylrest,  $R^6$  oder einen 3,3,3-Trifluorpropylrest darstellt,

$R^6$  für  $R^5$  oder  $OR^1$ ,

$R^5$  für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Phenyl,

$R^1$  für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,

$n$  für eine Zahl von 2 bis 4,

$w$  für eine Zahl von 0 bis 1,

$x$  für eine Zahl von 1 bis 2,

$y$  für 0 bis 2 und

$z$  für 0 bis 3 stehen,

die Summe von  $x$  und  $y$  im Bereich von 1 bis 3 und das

Verhältnis der Reste  $R^5$ ,  $HSC_nH_{2n}$   $\text{HSCH}-\text{CH}_2-$   
 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

und 3,3,3-Trifluorpropyl zusammengenommen zu Silicium-Atomen im mercaptofunktionellen Organosiloxan im Bereich von 0,98 : 1 bis 3,00 : 1 liegt, und

eine katalytische Menge eines Cobaltocens der Formel  $(R^3C_5H_4)Co(C_5H_4R^4)$  enthält, worin  $R^3$  und  $R^4$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten.

Unter dem Ausdruck «Sauerstoff» wird wie üblich gasförmiger Sauerstoff verstanden, welcher sowohl in Form von reinem Sauerstoffgas oder in Form von Luftsauerstoff anwesend sein kann.

Die mercaptofunktionellen Organosiloxane sind oben definiert. Es handelt sich z.B. auch um Disiloxane, Trisiloxane und Polysiloxane, welche aus Siloxaneinheiten bestehen, von denen einige Mercaptogruppen aufweisen.

Techniken für das Mischen von Zusammensetzungen, welche empfindlich gegen Sauerstoff oder Feuchtigkeit sind, kennt man bereits. Für viskose Mercaptoorganosiloxane können Brotteig-Rührwerke verwendet werden, und für Zusammensetzungen mit einer geringeren Viskosität kann man Rührwerke mit geringer Scherkraft verwenden.

Die hier vorliegende Erfindung betrifft Mischungen, die in Abwesenheit von Sauerstoff lagerstabil sind. Es ist also nötig, die Bestandteile praktisch in Abwesenheit von Sauerstoff zu vermischen. Das bevorzugte Verfahren besteht darin, die Mercaptoorganosiloxane und eventuell erforderliche Füllstoffe in einer Atmosphäre aus trockenem Stickstoff zu mischen. Die Mischung kann dann während einer kurzen Zeit-

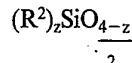
spanne einem Vakuum von beispielsweise 30 mm Quecksilbersäule ausgesetzt werden, um eingeschleppten Sauerstoff oder eingeschleppte Feuchtigkeit zu entfernen. Der Cobaltocene-Katalysator kann dann hinzugegeben werden, vorzugsweise als eine Lösung in einem organischen Lösungsmittel wie etwa Toluol. Da Cobaltocene gegenüber Wasser und gegenüber der Oxydation durch Sauerstoff etwas empfindlich sind (solch Verbindungen können auch Kohlendioxyd absorbieren), ist es angezeigt, dass die Zusammensetzungen im wesentlichen frei sind von Wasser und Sauerstoff, damit eine hohe Lagerungsdauer erreicht wird. Kleine Mengen Wasser vermindern 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, und Materialien, welche sauerstoffdurchlässig sind und so die Lagerstabilität beeinträchtigen können, sind zu vermeiden.

Die Substituenten, welche an das Siliciumatom gebunden sind, können R<sup>2</sup>, das Hydroxyl sein kann, R<sup>6</sup> oder 3,3,3-Trifluorpropylreste sein. R<sup>6</sup> kann R<sup>5</sup> sein, welches für Phenyl oder für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl steht, nämlich Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl. R<sup>6</sup> kann auch einen Alkoxyrest der Formel OR<sup>1</sup> darstellen, (worin R<sup>1</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist), wie Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy oder Butoxy. Die mercaptofunktionellen Substituenten, wel-

che in der Form von HSC<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> vorliegen, worin n 2 bis 4 ist, können beispielsweise beta-Mercaptoethyl, gamma-Mercaptopropyl, 3-Mercaptobutyl und 2-Mercapo-2-methylpropyl sein. Ein anderer mercaptofunktioneller Substituent kann 2-Mercaptotetramethylen sein, worin beide Enden des 2-Mercaptotetramethylenrestes an das gleiche Siliciumatom gebunden sind.

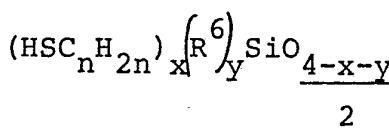
Die Siloxaneinheiten, welche keine Mercaptogruppen enthalten und welche die durchschnittliche Formel

10



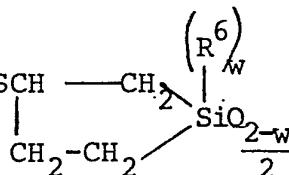
haben, können sein: SiO<sub>2</sub>-Einheiten; monosubstituierten Einheiten wie Monomethylsiloxan-, Monoethylsiloxan-, Mono-propylsiloxan-, Monobutylsiloxan- oder Monophenylsiloxan-Einheiten; disubstituierte Einheiten wie Dimethylsiloxan-, Diethylsiloxan-, Diphenylsiloxan-, Phenylmethylsiloxan-, Methylbutylsiloxan-, Phenylethylsiloxan-, 3,3,3-Trifluorpropylmethylsiloxan- und Methylisopropylsiloxan-Einheiten; und trisubstituierte Einheiten wie Trimethylsiloxan-, Phenyldimethylsiloxan-, Triethylsiloxan-, Diphenylmethylsiloxan-, Diphenylisopropylsiloxan-, 3,3,3-Trifluorpropyl-dimethylsiloxan-, Diphenylbutylsiloxan- und Triphenylsiloxan-Einheiten.

25 Die mercaptofunktionellen Siloxan-Einheiten, welche die Durchschnittseinheitenformel

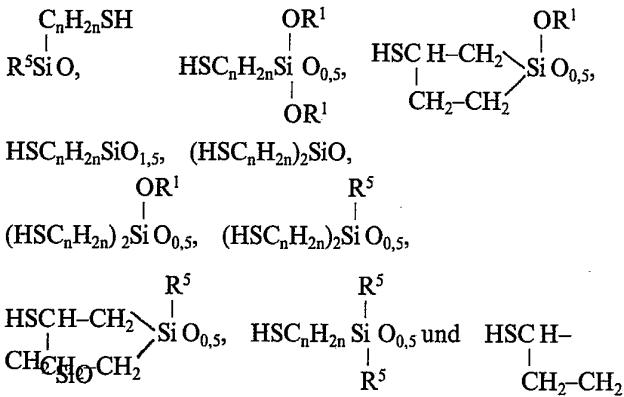


2

oder



haben, entsprechen z.B. folgenden Formeln:



worin die Bedeutungen von R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> 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 Siloxaneinheiten im Molekül.

Die Eigenschaften der gehärteten Produkte, die aus den erfindungsgemäßen Mischungen erhalten werden, können sich von weichen Gelen über zähe Elastomere bis zu harten Harzen erstrecken. Die physikalischen Eigenschaften wie etwa der Durometerwert und die Härte hängen von der Vernetzungsdichte (dem Vernetzungsgrad) ab. Diese Vernetzungsdichte kann durch verschiedene Mechanismen variiert werden. Ein Mechanismus besteht darin, das Verhältnis der organischen Substituenten (die Gesamtheit der Alkylgruppen der mercaptofunktionellen Substituenten), der 3,3,3-Trifluorpropyl- und der Phenylgruppen), welche über Si-C-Bindungen an das Siliciumatom gebunden sind, einzustellen. Je kleiner die-

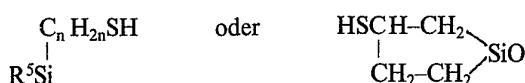
ses Verhältnis ist, desto härter ist im allgemeinen das ausgehärtete Produkt, wenn alle anderen Variablen, wie etwa die Art der Substituenten und die Struktur, gleichbleiben. Ein anderes Mittel zum Verändern der Vernetzungsdichte besteht darin, die Zahl der mercaptofunktionellen Siloxaneinheiten pro Molekül im Mercaptoorganosiloxan zu erhöhen.

Mischungen, die nur aus Mercaptoorganosiloxanen bestehen, welche im Durchschnitt nur 2 Mercaptogruppen pro Molekül enthalten, sind im allgemeinen nur zur Kettenverlängerung fähig, wenn sie Sauerstoff ausgesetzt werden, und ergeben Gummis mit einem höheren Molekulargewicht, die als Kapsel-Umhüllungen Verwendung finden können. Mischungen, welche im Durchschnitt mehr als zwei Mercaptogruppen pro Molekül enthalten, sind fähig, in Gegenwart von Sauerstoff zu polymerisieren, wodurch dreidimensionale Netzwerke gebildet werden, die von weichen Gelen mit einer Durchschnittszahl von Mercaptogruppen pro Molekül von etwa zwei bis zu harten Harzen reichen können. Im letzteren Fall nähern sich die Molprozente an mercaptofunktionellen Siloxaneinheiten, bezogen auf die Gesamtzahl an Siloxaneinheiten im Mercaptoorganosiloxan, dem Wert von 100.

Die erfindungsgemäßen Mischungen sind speziell verwendbar für die Bildung von elastomeren Produkten mit klebfreien Oberflächen, welche einfach durch Aussetzung der Mischungen an Luft hergestellt werden können. Mischungen, welche zu Elastomeren mit den unterschiedlichsten physikalischen Eigenschaften aushärtbar sind, können leicht durch geeignete Auswahl der mercaptofunktionellen Polydiorganosiloxane erhalten werden.

Seitenketten-funktionelle Mercaptopolydiorganosiloxane, welche man in den Mischungen der vorliegenden Erfindung verwenden kann, sind Mercaptopolydiorganosiloxane mit Gruppen der Formel (R<sup>5</sup>)<sub>3</sub>SiO<sub>0,5</sub> oder (R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>(OH)SiO<sub>0,5</sub> als endblockierende Siloxaneinheiten und mit mercaptofunktio-

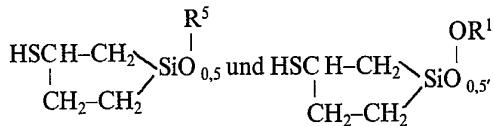
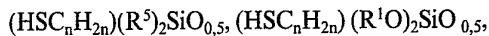
nellen Siloxaneinheiten der Formeln



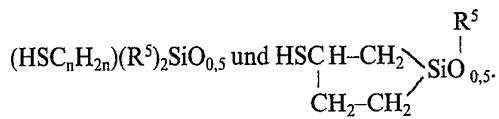
wobei die übrigen Siloxan-Einheiten der Formel  $(\text{R}^5)_2\text{SiO}$  entsprechen, worin  $\text{R}^5$  und  $n$  weiter oben definiert sind und die durchschnittliche Zahl an mercaptofunktionellen Siloxan-Einheiten pro Molekül grösser als 2 ist und das durchschnittliche Molekulargewicht der mehrfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxane kleiner ist als 400 000. Mischungen, welche ausschliesslich aus mehrfachfunktionellen 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 die seitenketten-funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxane als einzige Art von Mercaptoorganosiloxanen in zu Elastomeren aushärtbaren Mischungen verwendet werden, so ist  $\text{R}^5$  vorzugsweise Methyl und  $n$  ist vorzugsweise 3, und vorzugsweise hat das seitenketten-funktionelle Mercaptopolydiorganosiloxan ein durchschnittliches Molekulargewicht von weniger als 100 000 und enthält eine genügende Zahl an mercaptofunktionellen Siloxan-Einheiten, damit ein Prozentanteil an Mercaptogruppen im Bereich von 0,1 bis 2,5 Gew.-% resultiert, bezogen auf das Gesamtgewicht der seitenketten-funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxane.

Endständig funktionelle Mercaptopolydiorganosiloxane, die in elastomeren Dichtungsmassen, Gelen und Gummiartikeln zur Kettenverlängerung dienen, sind Mercaptopolydiorganosiloxane, welche mercaptofunktionelle Siloxan-Einheiten enthalten, die ausgewählt sind aus den folgenden:



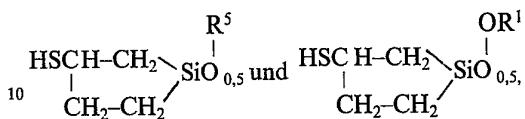
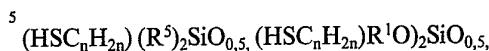
und die übrigen Einheiten entsprechen der Formel  $(\text{R}^5)_2\text{SiO}$ , worin  $\text{R}^5$  und  $n$  weiter oben definiert worden sind; das durchschnittliche Molekulargewicht der endständig funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxane beträgt weniger als 400 000. Vorzugsweise sind die mercaptofunktionellen Siloxan-Einheiten ausgewählt aus



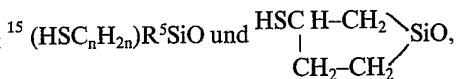
wobei  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^1$  Methyl sind,  $n$  ist 3, das durchschnittliche Molekulargewicht des Mercaptopolydiorganosiloxanes beträgt weniger als 100 000 und der Prozentanteil der vorhandenen Mercaptogruppen liegt im Bereich von 0,07 bis 0,5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der endständig funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxane. Die Polymerisation von endständig funktionellen Strukturen allein liefert im allgemeinen Gummi, weil nur eine lineare Kettenverlängerung möglich ist.

Eine weitere Art von Mercaptopolydiorganosiloxanen, die in den erfundungsgemässen Mischungen verwendbar ist, sind endständig funktionelle Mercaptopolydiorganosiloxane, welche zugleich seitenketten-mercaptofunktionelle Siloxan-Einheiten enthalten (weiter unten als hybridfunktionelle Mer-

captopolydiorganosiloxane bezeichnet). Solche Mercaptopolydiorganosiloxane enthalten zwei endständig mercaptofunktionelle Siloxan-Einheiten, ausgewählt aus den folgenden Gruppen:



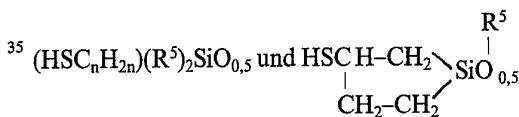
und mindestens eine seitenketten-mercaptofunktionelle Siloxan-Einheit, ausgewählt aus Siloxan-Einheiten der Formel



und die übrigen Siloxan-Einheiten entsprechen der Formel  $(\text{R}^5)_2\text{SiO}$ , worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^5$  und  $n$  weiter oben definiert sind und

$^{20}$  das durchschnittliche Molekulargewicht des Mercaptopolydiorganosiloxanes weniger als 400 000 ist. Mischungen, welche ausschliesslich hybridfunktionelle Mercaptopolydiorganosiloxane enthalten, können Produkte ergeben, deren Eigenschaften sich von weichen Gelen über Elastomere bis zu harten Harzen erstrecken, wenn sie Sauerstoff ausgesetzt werden.

$^{25}$  Hybridfunktionelle Mercaptopolydiorganosiloxane sind sehr vielseitig und können als einzige Gruppe von Mercaptopolydiorganosiloxanen in Mischungen verwendet werden, die zu Elastomeren ausgehärtet werden. In solchen Mischungen sind die endständig mercaptofunktionellen Siloxan-Einheiten vorzugsweise ausgewählt aus Verbindungen der Formeln



wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^5$  jeweils Methyl sind und das hybridfunktionelle Mercaptopolydiorganosiloxan ein durchschnittliches Molekulargewicht von weniger als 100 000 hat und eine genügende Anzahl an mercaptofunktionellen Siloxan-Einheiten enthält, damit ein Prozentanteil an Mercaptogruppen im Bereich von 0,1 bis 3% resultiert, bezogen auf das Gesamtgewicht des hybridfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanes. Hybrid-funktionelle Mercaptodiorganosiloxane, die zu elastomeren Produkten aushärten, deren Eigenschaften sich von weichen Produkten mit hohen Ausdehnungswerten bis hin zu Produkten erstrecken, welche nicht leicht gedehnt werden können, erhält man z.B. durch Einstellen des Molekulargewichts und/oder des Prozentanteils der Mercaptogruppen im Mercaptopolydiorganosiloxan.

Gemische aus seitenketten- und endständigfunktionellen Mercaptodiorganosiloxanen können verwendet werden, um  $^{55}$  Produkte zu erhalten, deren Eigenschaften sich von weichen Gelen über harte Harze oder von Gummiharzen bis hin zu harten Gummi erstrecken können. Gleichfalls können die Eigenschaften von hybrid-funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen auch verändert werden, indem diese mit endständig funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen vermischt werden. Um Mischungen zu erhalten, welche zu Elastomeren aushärtbar sind, werden vorzugsweise jene Mercaptopolydiorganosiloxane verwendet, die sich im vorher erwähnten bevorzugten Bereich der Mercaptopolydiorganosiloxane befinden. Demnach enthält eine Mischung aus seitenketten- und endständig funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen mindestens 0,1, aber weniger als 3 Gew.-% an Mercaptogruppen, bezogen auf das Gesamtgewicht an Mercaptopolydior-

ganosiloxanen in der Mischung während einer Mischung aus hybrid- und endständig funktionellen Mercaptodiorganosiloxanen mindestens 0,1, aber weniger als 3 Gew.-% Mercapto-Gruppen enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht an Mercaptopolydiorganosiloxanen in der Mischung.

Verfahren für die Herstellung der weiter oben erwähnten Mercaptopolydiorganosiloxane sind im allgemeinen bekannt. Ein Verfahren für die Herstellung einer Klasse der seitenketten-funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxane, welche Siloxaneinheiten der Formel  $(HSC_nH_{2n})R^5SiO$  und  $(R^5)_3SiO_{0,5}$  enthalten, wird in US-A 3 346 405 vom 10. Oktober 1967 beschrieben. Ein anderes Verfahren wird in der weiter oben erwähnten US-A 4 133 939 beschrieben. Seitenketten-funktionelle Mercaptopolydiorganosiloxane, welche Siloxaneinheiten der Formel  $(HSC_nH_{2n})R^5SiO$  und  $(HO)(R^5)_2SiO_{0,5}$  enthalten, können durch eine Modifikation der Verfahren von Viventi oder Bokerman et al. hergestellt werden. Beispielsweise können hydroxylendblockierte Mercaptopolydiorganosiloxane durch Weglassen der Zugabe von Triorganochlorsilan zum Reaktionsgemisch gemäß dem von Viventi beschriebenen Verfahren hergestellt werden. LeGrow beschreibt in US-A 3 655 713 vom 11. April 1972 ein Verfahren zur Herstellung von sowohl seitenketten-funktionellen als auch endständig funktionellen Arten von Mercaptopolydiorganosiloxanen, welche Siloxan-Einheiten enthalten, die 2-Mercaptotetramethylen-Substituenten besitzen.

Verschiedene Verfahren zur Herstellung von endständig funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen, welche Siloxan-Einheiten der Formel  $HSC_nH_{2n}SiO_{0,5}$  enthalten, sind bekannt. Ein Verfahren arbeitet mit einem Disiloxan, welches einen siliciumgebundenen Mercaptoalkylrest trägt, wie beispielsweise sym-Tetramethyl-bis(3-mercaptopropyl)disiloxan, und ein cyclisches Polydiorganosiloxan wie Octamethylcyclotetrasiloxan. Geeignete Mengen an mercaptofunktionellen 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 endständige Mercaptogruppen enthaltende Polydiorganosiloxan wird zurückgewonnen. Hybride funktionelle Polymere können mit den gleichen Verbindungen und Techniken wie weiter oben für die Herstellung von endständig funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen beschrieben, hergestellt werden, indem man cyclische Mercaptopolydiorganosiloxan, wie etwa



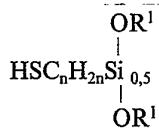
zum Reaktionsgemisch hinzufügt, damit seitenketten-funktionellen Gruppen in das Mercaptopolydiorganosiloxan eingeführt werden. Gleichfalls können die Verbindungen und Techniken verwendet werden, die für die Herstellung von seitenketten-funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen verwendet worden sind, um hybride funktionelle Verbindungen durch Substitution von mercaptofunktionellen Endblockierungseinheiten zu liefern, welche in Form eines Disiloxans eingeführt werden können, wie etwa sym-Tetramethyl-bis(3-mercaptopropyl)-disiloxan an Stelle der nicht funktionellen Endblockierungseinheiten, wie etwa jene, welche in Form von Hexamethyldisiloxanen in das Reaktionsgemisch eingeführt werden.

Cyclische Mercaptopolydiorganosiloxane können nach den verschiedensten Verfahren hergestellt werden. Ein Verfahren geht davon aus, dass das entsprechende Chloralkylsilan hergestellt wird, wie beispielsweise 3-Chlorpropylmethyl-dichlorsilan, und die anschließende Hydrolyse des Silans ergibt ein Gemisch aus linearen und cyclischen Polydiorganosiloxanen. Falls gewünscht kann das Verhältnis von cyclischen zu linearen Polydiorganosiloxanen durch Erwärmung in Ge-

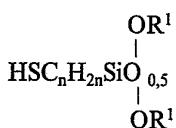
genwart eines sauren Katalysators während einer bestimmten Zeit verändert werden, in der ein Teil des gebildeten cyclischen Polydiorganosiloxanes durch Destillation entfernt wird, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion in die Richtung verschoben wird, welche die Bildung des cyclischen Polydiorganosiloxanes begünstigt. Ferner ist beispielsweise bei Viventi nachzulesen, dass Chloralkyldiorganosiloxane mit Natriumsulphydriden umgesetzt werden können, um Mercaptopolydiorganosiloxane zu ergeben. Mercaptofunktionelle Silane, welche Alkoxygruppen enthalten, wie etwa 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, können auch bei einer Temperatur von etwa 40 ° 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 beispielsweise als 3-Mercaptopropylmethyl-Hydrolysate von 3-Mercaptopropyldimethoxysilan bezeichnet werden. Andere Mittel für die Herstellung von cyclischen Mercaptopolydiorganosiloxanen sind den Fachleuten bekannt.

Die Herstellung einer Art von mercaptofunktionellen Organosiloxanharzen durch Teilhydrolyse von Silanen wie etwa  $HSC_nH_{2n}Si(OR^1)_3$  und  $(R^5)_2Si(OR^1)_2$  wird auch im Viventi-Patent vorgestellt. Gleichfalls können mercaptofunktionelle Organosiloxanharze erhalten werden, wenn eine genügende Anzahl an Siloxan-Einheiten z.B.  $R^5SiO_{1,5}$  im Mercaptoorganosiloxan anwesend sind, wie es im Le-Grow-Patent beschrieben ist. Die Patente von Viventi, LeGrow und Bokerman et al. beschreiben die Herstellung von Mercaptoorganosiloxan, welche in den Mischungen gemäß der hier vorliegenden Erfahrung Verwendung finden können.

Mercaptopolydiorganosiloxane, welche Endblockierungseinheiten der Formel



enthalten, können durch Reaktion eines hydroxyl-endblockierten Polydiorganosiloxanes und eines (Mercaptoalkyl)trialkoxy-silanes der Formel  $HSC_nH_{2n}Si(OR^1)_3$  in Gegenwart von festen Kaliumhydroxid- oder Kaliumsilanolat-Katalysatoren hergestellt werden. Der Kaliumsilanolat-Katalysator wird für höher viskose Polydiorganosiloxane bevorzugt. Das (Mercaptoalkyl)trialkoxy-silan wird vorzugsweise in einem Überschuss von etwa 10 Molprozent über die stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Das resultierende Produkt ist im wesentlichen ein Polydiorganosiloxan, das mit Einheiten der Formel



55 endblockiert ist. Es können auch kleinere Mengen von Einheiten, worin zwei SiO-Gruppen mit einem (Mercaptoalkyl)trialkoxy-silan-Molekül reagiert haben, vorhanden sein, aber diese Mengen sind im allgemeinen klein genug, damit der Charakter des endblockierten Polydiorganosiloxanes nicht merklich verändert wird.

Mischungen mit den verschiedensten Eigenschaften können unter Verwendung der oben erwähnten Mercaptopolydiorganosiloxane formuliert werden. Im allgemeinen ergibt die Verwendung von nur seitenketten-funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen Elastomere mit höheren Modulwerten als Formulierungen, welche zusätzlich endständig funktionelle Mercaptopolydiorganosiloxane enthalten. Letztere ergeben Elastomere mit niederen Modulwerten, welche

daher zu einer viel grösseren Dehnung befähigt sind, bevor die gehärtete Mischung zerreißt. Daraus ergibt, dass die alleinige Verwendung von seitenketten-funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen gehärtete Dichtungsmassen ergibt, welche weniger gut gedeckt werden können und daher primär dort verwendet werden können, wo nur geringe Bewegungen im abzudichtenden Verbindungsstück auftreten. Kombinationen von seitenketten-funktionellen und endständig funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen sind dort bevorzugt, wo elastomere Gebäudedichtungsmassen für Anwendungen gewünscht werden, wo relativ grosse Bewegungen der Fugen auftreten, bedingt durch Temperaturänderungen, obwohl solche Kombinationen auch bei vielen anderen Dichtungsproblemen verwendet werden können. Mischungen, welche zu Elastomeren aushärten und Bruchdehnungswerte von mehr als 100% und einen Modul bei 100% Dehnung im Bereich von 210–415 kPa haben, werden manchmal als elastomere Niedermodul-Dichtungsmassen bezeichnet. Die Verwendung von hybridfunktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen allein, Gemische von seitenketten- und endständig funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen oder Gemischen aus hybrid- und endständig funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen können elastomere Dichtungsmassen mit ausgezeichneter Haftung ohne Grundierung an den verschiedenen Baustoffen ergeben. Um elastomere Niedermodul-Dichtungsmassen herzustellen, wird es bevorzugt, dass die verwendeten Mercaptopolydiorganosiloxane jene sind, die weiter oben beschrieben worden sind, worin R<sup>1</sup> und R<sup>5</sup> jeweils Methyl bedeuten, n 3 ist, das durchschnittliche Molekulargewicht der verwendeten Mercaptopolydiorganosiloxane weniger als 100 000 ist und der Prozentanteil der vorhandenen Mercapto-Gruppen entweder im hybrid-funktionellen 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 seitenketten-funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxan allein formuliert worden sind, keine speziell gute Adhäsion gegenüber Substraten haben, und für gewisse Anwendungen kann der Gebrauch von Grundierungen angezeigt sein.

Gemäß der hier vorliegenden Erfindung können die Mischungen Füllstoffe enthalten, doch werden sie nicht unbedingt benötigt. Streckmittel können vorzugsweise in Mengen von 10 bis 200 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Mercaptoorganosiloxan verwendet werden, ganz speziell bei elastomeren Dichtungsmassen. Geeignete Streckmittel sind beispielsweise Titandioxyd, Calciumcarbonat, Talk, Tonerde, Quarzmehl oder zerkleinerter Quarz, Diatomeenerde, faserförmige Füllstoffe wie etwa Glas oder Asbest und ähnliche. Verstärkungsmaterialien wie etwa Rauchkieselsäure, oberflächenbehandelte Rauchkieselsäure, Kohlenstoff und ähnliche können ebenfalls verwendet werden. Es ist dem Fachmann bekannt, dass Verstärkungsmaterialien nicht in so grossen Mengen wie Streckmittel verwendet werden können. Daher enthalten Mischungen, in welche solche Füllstoffe eingearbeitet sind, üblicherweise nicht mehr als 70 Gewichtsteile eines Verstärkungsmittels pro 100 Gewichtsteile Mercaptoorganosiloxan, und vorzugsweise werden 5 bis 30 Gewichtsteile eingesetzt. Streckmittel können auch in Mischungen anwesend sein, welche Verstärkungsmaterialien enthalten, und zwar in Mengen bis zu 200 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Mercaptoorganosiloxan, abzüglich der Menge des anwesenden Verstärkungsmittels, mit der Massgabe, dass die Kapazität der Mercaptopolydiorganosiloxane, solche Mengen an Füllstoffen aufzunehmen, nicht überschritten wird. Andere Additive wie etwa Farbstoffpigmente feuerhemmende Verbindungen und ähnliche werden auch als nützlich für die hier vorliegende Erfindung betrachtet. Weil die katalytische Wir-

kung des Cobaltocens durch Wasser beeinträchtigt wird, werden vorzugsweise alle Füllmaterialien oder sonstigen Additive im wesentlichen wasserfrei eingesetzt, damit eine maximale Lagerbeständigkeit erreicht wird. Mit routinemässigen Überprüfungen kann der Effekt der Füllmaterialien und Additive auf die Lagerbeständigkeit bestimmt werden.

Cobaltocene, welche als Katalysatoren für die praktische Ausführung der hier vorliegenden Erfindung dienen, sind beispielsweise Cobaltocen, d.h. Dicyclopentadienyl-cobalt,<sup>10</sup> (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), und substituierte Cyclopentadienyl-Derivate, wie etwa (CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) und (CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Co(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>). 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 Anwendung genügt. Die Änderung der Menge an Katalysator kann die Geschwindigkeit der Polymerisation oder der Aushärtung, aber auch die Eigenschaften des Produktes, speziell bei den Elastomeren, verändern. Es wurde nun gefunden, dass ein Bereich von 0,01 bis 6 Gewichtsteilen Katalysator pro 100 Gewichtsteilen Mercaptoorganosiloxan bevorzugt ist. Der bevorzugte Katalysator ist Cobaltocen. Für elastomere Dichtungsmassen werden 0,08 bis 0,30 Gewichtsteile Cobaltocen pro 100 Gewichtsteile Mercaptoorganosiloxan bevorzugt.

Wie weiter oben schon bemerkt, können Cobaltocene durch Luft oxydiert werden und können Kohlendioxyd absorbieren. Üblicherweise reduziert auch Wasser die katalytische Aktivität der Verbindungen etwas, was sich in einer längeren Aushärtungszeit äussert. Daher werden die Cobaltocene vorzugsweise in einem nicht polaren organischen Lösungsmittel wie etwa 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 Metalcyclopentadiene Compound», Journal of the Chemical Society, Seiten 3753–3767 (1959) die Herstellung von Cobaltocenen, welche in der hier vorliegenden Erfindung verwendet werden können.

Es wird im allgemeinen angenommen, dass die Zusammensetzung gemäß der hier vorliegenden Erfindung zu Produkten mit einem höheren Molekulargewicht auspolymerisiert oder aushärtet, indem Disulfid-Bindungen (-SS-) bei der Einwirkung von Sauerstoff und unter dem Einfluss des Cobaltocen-Katalysators gebildet werden.

Bei Zimmertemperatur erfolgt die Polymerisation oder Aushärtung der Mischungen rasch und es scheint, dass die Aushärtung von der Oberfläche her, welche in Kontakt mit Sauerstoff steht, von aussen nach innen verläuft. Es wurde nun gefunden, dass elastomere Dichtungsmassen innert 5 Stunden in einer Tiefe von 0,3 cm aushärten und innert 14 Tagen bis zu einer Tiefe von 2,5 cm. Eine Erwärmung beschleunigt die Aushärtung, wie auch die meisten chemischen Reaktionen erfahrungsgemäß durch eine Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Mischungen, 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 Dichtungsmassen, welche während der Aushärtung Essigsäure freisetzen, wie beispielsweise in den US-A 3 035 016 und 3 077 465 beschrieben, sind die Mischungen der hier vorliegenden Erfindung nicht korrosiv auf die Substrate und entwickeln praktisch keine flüchtigen Nebenprodukte beim Aushärten. Die Polymerisationsreaktion erfordert nur die Anwesenheit von Sauerstoff, welcher sofort in der umgebenden Atmosphäre verfügbar ist. 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, harde Harze, Überzüge und speziell nützliche elastomere Dichtungsmassen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der vorliegenden Erfindung und beschränken in keinem Fall den Schutzbereich der Erfindung.

#### Beispiel 1

Um die Nützlichkeit der hier vorliegenden Erfindung bei der Bildung von elastomerer Richtungsmaterialien zu demonstrieren, wird die folgende Mischung hergestellt. Ein seitenketten-funktionelles Mercaptopolydiorganosiloxan, welches ein Trimethylsiloxy-endblockiertes Copolymer aus Dimethylsiloxan und 3-Mercaptopropylmethylsiloxan-Einheiten war, wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens hergestellt. In einen 22 l fassenden Dreihalskolben, welcher mit einem Thermometer, einem Rührwerk und einem Rückflusskühler ausgerüstet war, wurden die folgenden Bestandteile gegeben: 51,5 g Hexamethyldisiloxan und 256 g 3-Mercaptopropylmethyl-Hydrolysat von 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan. Der Inhalt wurde unter Röhren erwärmt und trockenes Stickstoffgas bei einer Temperatur von 65 °C hindurchgeleitet. Bei einer Temperatur von 65 °C wurden 2 ml Trifluormethansulfinsäure hinzugefügt. Anschliessend wurden 21 (1900 g) eines Gemisches cyclischer Polydimethylsiloxane, welche der durchschnittlichen Formel  $(Me_2SiO)_n$  entsprachen, im Verlauf von 2 Stunden zum Reaktionsgemisch gegeben. Das trübe Gemisch wurde auf 80 °C erwärmt, 9,2 ml Trifluormethansäure wurden hinzugefügt, und das Gemisch wurde bei dieser Temperatur gehalten, bis die Mischung klar wurde (annähernd 30 Minuten). Bei diesem Punkt wurden 16,793 kg des obigen Gemisches cyclischer Polydimethylsiloxane rasch in die Reaktionsmischung gegeben und zwar während einer Zeitspanne von 15 Minuten. Nach vollendet Zugabe wurde das Reaktionsgemisch beruhigt, indem die Mischung bei einer Temperatur von 80 °C während 16 Stunden gerührt wurde. Danach wurden 1,14 g destilliertes Wasser hinzugefügt, und das Gemisch wurde während weiterer 8 Stunden bei einer Temperatur von 80 °C gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend abgekühl und mit 112 g Natriumcarbonat versetzt, um den sauren Katalysator zu neutralisieren. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend mit einem gleichen Volumen Toluol verdünnt, um die Filtration zu vereinfachen. Das Gemisch wurde durch ein Aktivkohlefilter 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 zurückbleibenden Materials im Kolben 155 °C erreichte. Das Mercaptopolydiorganosiloxan, hier 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.-% Mercapto-Gruppen. Die Gewichtsprozente an Mercapto-Gruppen wurden jodometrisch bestimmt vgl. Critchfield, Organic Functional Group Analysis, MacMillan Co., NY, S. 166 (1963). Das Polymer A hatte ein durchschnittliches Molekulargewicht von 80 500 und wurde mit Schnell-Gelpermeations-Chromatographie gegen Polydimethylsiloxan als Bezugsstandard bestimmt.

Durch Mahlen von 100 Gew.-teilen des obigen Polymers mit 150 Gewichtsteilen Calciumcarbonat auf dem Dreiwälzenstuhl wurde eine Grundmischung hergestellt. Diese wurde danach in ein SemKit-Rohr (SemKit, Handelszeichen von Semco, Inc., Division of Products Research and Chemical Corp., Glendale, CA, Hersteller dieser Rohre), gegeben, wel-

ches ein Zylinder ist und das Aussehen eines Rohres hat, das herkömmlicherweise zum Abdichten von Verbindungen verwendet wird und eine Vorrichtung zum Röhren des Inhaltes enthält und dazu vorgesehen ist, in ein Vakuum gegeben 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 wurde, wird sie entlüftet, indem man sie unter ein Vakuum von 30 mm Quecksilbersäule während 30 Minuten setzt. Ein Verschluss wurde anschliessend auf die Rückseite des Rohres angebracht. Verschiedene Mengen an Cobaltocen-Katalysator,  $(C_5H_5)Co(C_5H_5)$ , wurden in die beschlossenen SemKit-Rohre injiziert, und zwar als 8 Gew.-%ige Lösungen in Toluol, und der Rührer wurde verwendet, um den Katalysator gleichmässig in die Grundmischung einzuarbeiten, vgl. Tabelle 1.

Bei der Einwirkung von Luft bei Zimmertemperatur (22 °C) bildeten die Mischungen rasch eine Oberflächenhaut und wurden klebfrei beim Berühren mit einem Polyethylenblatt in weniger als 1 Stunde. Die Mengen an Katalysator und die Eigenschaften der Mischungen, welche während 7 Tagen bei Zimmertemperatur gehärtet wurden, sind in Tabelle I angegeben. Die Durometerhärte wurde nach ASTM-D-2240 bestimmt, 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

Dieses Beispiel betrifft die Verwendung von seitenketten und endständig funktionellen Mercaptopolydiorganosiloxanen zur Herstellung einer Niedermodul-Dichtungsmasse, welche für die Verwendung als Baudichtmasse geeignet ist. Die gehärteten Mischungen besaßen eine hervorragende vorbehaltungsfreie Adhäsion an Glas, Beton und Metallen wie Aluminium.

Ein seitenketten-funktionelles Mercaptopolydiorganosiloxan, welches ein 3-Mercaptopropyldimethylsiloxy-end-blockiertes Polydimethylsiloxan war (hier im folgenden als Polymer B bezeichnet), wurde nach dem nachfolgenden beschriebenen Verfahren hergestellt. In einen 5-Liter-Dreihalskolben, welcher mit einem Rührwerk, einem Rückflusskühler und einem Stickstoffeinleitungsrohr ausgerüstet war, wurden die folgenden Bestandteile gegeben: 2899,9 g (entsprechend 45136 ml) der gleichen Art des cyclischen Polydimethylsiloxan-Gemisches, welches in Beispiel 1 verwendet worden war, und 11,06 g sym-Tetramethyl-bis(3-mercaptopropyl)disiloxan. Der Inhalt wurde gerührt und trockenes Stickstoffgas hindurchgeleitet, während auf eine Temperatur von 65 °C erwärmt wurde. Bei einer konstanten Temperatur von 65 °C wurden 1,77 ml Trifluormethansulfinsäure hinzugefügt. Nach 4,6-stündiger Reaktionszeit in Gegenwart des Säurekatalysators wurden 6 Mikrotropfen (ungefähr 0,06 g) destilliertes Wasser zum Inhalt gegeben. Nach weiteren 1,9 Stunden 55 bei einer Temperatur von 65 °C wurde das Gemisch mit 17,7 g Natriumcarbonat neutralisiert und über Nacht bei Zimmertemperatur weiter gerührt. Das Gemisch wurde mit einem gleichen Volumen Toluol verdünnt, unter Druck filtriert und unter Vakuum (1 mm Quecksilbersäule) bis zu einer Topf-60 Temperatur von 150 °C vom flüchtigen Material befreit. Das Polymer B enthielt 0,14 Gew.-% Mercaptogruppen und hatte eine Viskosität von 41,01 Pa·s bei einer Temperatur von 25 °C sowie ein durchschnittliches Molekulargewicht von 49 600.

Das in diesem Beispiel verwendete seitenketten-funktionelle Mercaptopolydiorganosiloxan stammte von einem anderen Ansatz des Polymers A, welches 0,41 Gew.-% Mercaptogruppen enthielt und eine Viskosität von 40,10 Pa·s ei-

ner Temperatur von 25 °C hatte und ein durchschnittliches 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 unter Verwendung von 87 Teilen Polymer B, 13 Teilen des oben erwähnten seitenketten-funktionellen Mercapopolydiorganosiloxans und 150 Teilen eines Calciumcarbonat-Füllstoffes hergestellt. Die Mengen des Katalysators, welche zu dieser Grundmischung gegeben wurden, sind in Tabelle 2 angegeben. Die katalysierten Mischungen wurden anschliessend extrudiert und während 7 Tagen bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Luft ausgehärtet, und 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-Baudichtmassen gemäss der in Beispiel 2 verwendeten Formulierung nötig ist. Eine Grundmischung unter Verwendung von 87 Gewichtsteilen eines endständig funktionellen Mercaptopolydimethylsiloxanes von der gleichen allgemeinen Struktur wie von Polymer B, jedoch aus einem anderen Ansatz stammend, welches 0,1 Gew.-% Mercapto-Gruppen enthielt und eine Viskosität von 37,80 Pa·s bei einer Temperatur von 25 °C aufwies, hergestellt. Der Typ und die gleiche Menge an seitenketten-funktionellen Mercapopolydiorganosiloxan (aus einem anderen Ansatz, aber mit annähernd identischer Viskosität und annähernd gleich vielen Gew.-% Mercapto-Gruppen) und eines Füllmaterials wurden wie in Beispiel 2 angegeben verwendet. Vier verschiedene Mengen an Katalysator wurden zu dieser Grundmischung hinzugegeben, und die erhaltenen Eigenschaften sind in Tabelle III angegeben.

#### Beispiel 4

Um die Bildung eines Harzes durch Aushärten von Mischungen gemäss der vorliegenden Erfindung zu demonstrieren, wurde 3-Mercaptopropylmethyl-Hydrolysat aus 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysiloxan hergestellt, worin der Prozentanteil der Mercaptogruppen 24,6 betrug und die Viskosität bei einer Temperatur von 25 °C einen Wert von 0,08 Pa·s aufwies. 20 g dieses Hydrolysates wurden mit 2,5 g einer 8 Gew.-%igen Lösung aus Cobaltocen in Toluol gemischt und die Mischung bei Zimmertemperatur der Luft ausgesetzt. Nach 10-stündiger Aussetzung an 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 ohne Luteinwirkung gebliebenen Flüssigkeit praktisch unverändert war. Nach 6 Tagen war die gehärtete Schicht ungefähr 1,8 mm dick. Man kann annehmen, dass eine Erwärmung die Aushärtungszeit stark beschleunigt. Im allgemeinen beträgt die Dicke eines Überzugs 0,1 bis 0,5 mm und ist abhängig von der letztlich gewünschten Anwendung. Danach können dünne Schichten dieser Mischung dazu verwendet werden, um einen harzartigen Überzug auf einem Substrat zu bilden.

#### Beispiel 5

Die Aushärtungsgeschwindigkeit von Dichtungsmassen gemäss der vorliegenden Erfindung wurde durch Messung der Dicke der ausgehärteten Dichtungsmassen als Funktion der Zeit untersucht. Es wurden zylindrische Glasgefässe verwendet, welche ein Volumen von ungefähr 15 ml und einen Ausendurchmesser von 1,9 cm hatten. Eine Niedermodul-Dichtungsmasse, die gleiche wie bei der Formulierung A im Bei-

spiel 3, wurde in diese Glasgefässe extrudiert, so dass die Oberfläche der Luft ausgesetzt war und die Dicke der ausgehärteten Schicht von der Seite her beobachtet werden konnte. Die Mischungen wurden bei Zimmertemperatur (22 °C), der Luft ausgesetzt gelassen, und die Dicke der ausgehärteten Mischungen zu verschiedenen Zeiten ist nachfolgend angegeben.

Zeit	Dicke (mm)
0	0
10 2 Stunden	1,6
5 Stunden	3,2
20 Stunden	6,4
15 2 Tage	9,5
5 Tage	15,9
12 Tage	23,8
14 Tage	25,4
20 Tage	30,2
23 Tage	33,3

20 Das obige Beispiel zeigt, dass die Mischung von der Luft ausgesetzten Oberflächen her nach innen hin aushärtet.

Die obigen Daten zeigen auch einen signifikanten Vorteil, welcher diesen Dichtungsmassen gegenüber bei Raumtemperatur vulkanisierbaren Einkomponenten-Dichtungsmassen 25 eigen ist, die zur Zeit erhältlich sind. Derartige, durch Feuchtigkeit gehärtete Dichtungsmassen benötigen im allgemeinen mindestens einen Tag, um zu einer Tiefe von 3,2 bis 6,4 mm auszuhärteten, und es kann einige Wochen dauern, bis zu einer Tiefe von 12,7 mm ausgehärtet ist. Aus obigen Daten geht 30 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 innerhalb 2 Wochen erreicht. Daraus folgt, dass wesentlich raschere Aushärtungen schon bei Zimmertemperatur erhalten werden können, wenn Mischungen 35 gemäss der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

#### Beispiel 6

Eine Untersuchung über die Lagerbeständigkeit von katalysierten Mischungen wurde angestellt. Die zu diesem Zweck 40 verwendete Mischung war die gleiche Mischung, welche in der Formulierung B in Beispiel 3 verwendet worden war. Die Mischung wurde in eine Anzahl von identischen Aluminiumtuben (Zahnpastatuben) eingeschlossen, und die Proben wurden entweder bei Raumtemperatur (22 °C) oder in einem 45 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 Härtungs-Eigenschaften nicht merklich beeinflusst, so dass die Prüfung fortgesetzt werden konnte. 50 Nach dem Altern während einer gewissen Zeit wurde der Inhalt der verschlossenen Tuben bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Luft extrudiert, und es wurde sowohl die Zeit bis zur Klebefreiheit als auch die Zeit bis zur Bildung einer Oberflächenhaut registriert. Nach 7 Tagen bei Raumtemperatur 55 wurden die Eigenschaften der ausgehärteten Mischungen bestimmt, und sie sind in der Tabelle IV angegeben.

Aus den in Tabelle IV angegebenen Daten geht hervor, dass eine Lagerung die Zeit bis zur Klebefreiheit stärker beeinflusst als die Zeit bis zur Bildung einer Oberflächenhaut. 60 Die anderen Eigenschaften ändern sich nur gering mit der Zeit. Basierend auf dieser Erfahrung zeigen die Daten der Stabilität im Ofen an, dass die Mischungen eine Lagerbeständigkeit von mehr als einem Jahr in Aluminiumtuben aufweisen.

#### Beispiel 7

Ein hybridfunktioneller Mercapopolydiorganosiloxan-polymer wurde gemäss dem nachfolgenden beschriebenen

Verfahren hergestellt. 3,8 g sym-Tetramethyl-bis(3-mercaptopropyl)-disiloxan und 1,35 g 3-Mercaptopropylmethyl-Hydrolysat aus 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan wurden in einen 2-Liter-Dreihalskolben gegeben, welcher mit einem Rührwerk, einem Rückflusskühler und einem Thermometer ausgerüstet war. Anschliessend wurden 100 ml (ungefähr 95 g) eines Gemisches cyclischer Polydimethylsiloxane, welches einer Durchschnittsformel  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_{\sim 4}$  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 Gemisches cyclischer Polydimethylsiloxane langsam im Verlaufe 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 beruhigt. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend gekühlt und 5,9 g Natriumbicarbonat wurden zugegeben, um den Säurekatalysator zu neutralisieren. Die Reaktionsmischung wurde dann entfernt und in der Viskosität mit einem gleichen Volumen Toluol reduziert, damit die Filtration erleichtert wurde, und anschliessend wurde durch ein Kohlefilter filtriert. Die flüchtigen Materialien wurden aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert, indem man erwärmt und einen Druck von weniger als 2 mm Quecksilbersäule ansetzte 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-Mercaptopropyldimethylsiloxy-endblockiertes Copolymer aus Dimethylsiloxan- und 3-Mercapto-propylmethylsiloxan-Einheiten. Das durchschnittliche Molekulargewicht des Produktes wurde durch Schnell-Gelpermeations-Chromatographie unter Verwendung von Polydimethylsiloxan als Standard bestimmt und betrug 65 000.

Eine Niedermodul-Dichtungsmasse wurde dann unter Verwendung des Sem-Kit-Verfahrens, welches im Beispiel 1 erläutert ist, hergestellt. Die Formulierung bestand aus dem folgenden: 100 Gewichtsteile des hybrid-funktionellen Polymers, welches wie oben hergestellt worden war; 150 Gewichtsteile Calciumcarbonat als Füllmaterial und 2 Teile einer Gew.-%igen Lösung von Cobaltocen in Toluol. Beim Extrudieren einer Probe aus dieser Mischung in Anwesenheit von Luft bei Zimmertemperatur (22 °C) wurde eine Zeit bis zur Hautbildung von 5 Minuten und eine Zeit bis zur Klebefreiheit von 11 Minuten beobachtet. Nach 7-tägiger Aussetzung an Luft bei Zimmertemperatur zeigte die ausgehärtete Mischung die nachfolgend angegebenen physikalischen Eigenchaften: Durometer (Shore A): 18; Zugfestigkeit: 827 kPa; Bruchdehnung 1280%; und Modul bei 100%iger Dehnung 345 kPa. Proben, welche auf ihre Adhäsion geprüft wurden, zeigten eine gute Adhäsion ohne Grundierung an Substraten wie kalt gewalztem Stahl.

## Elastomere Dichtungsmassen

Formulierung	Teile <sup>1)</sup> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Co	Zeit bis zur Hautbildung (Minuten)	Zeit bis zur Klebefreiheit (Minuten)	Durometer (Shore A)	Zugfestig- keit (kPa)	Modul bei 100% Dehnung (kPa)
A	0,040 (0,10)	4	10	33	793	250
B	0,024 (0,06)	8	30	30	814	300
C	0,008 (0,02)	~20	~40	16	745	650

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

Tabelle II

## Elastomere Niedermodul-Dichtungsmassen

Formulierung	Teile <sup>1)</sup> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Co	Zeit bis zur Hautbildung (Minuten)	Zeit bis zur Klebefreiheit (Minuten)	Durometer (Shore A)	Zugfestig- keit (kPa)	Modul bei 100% Dehnung (kPa)
A	0,12	6	18	15	621	1360
B	0,08	25	55	14	482	1250

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

Tabelle III

## Optimalisierte Katalysatorkonzentration, Niedermodul-Dichtungsmassen

Formulierung	Teile <sup>1)</sup> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Co	Zeit bis zur Hautbildung (Minuten)	Zeit bis zur Klebefreiheit (Minuten)	Durometer (Shore A)	Zugfestig- keit (kPa)	Modul bei 100% Dehnung (kPa)
A	0,16	9	14	15	745	1510
B	0,12	9	15	15	724	1560
C	0,08	12	32	14	676	1515
D	0,04	65	2 Tage	8	379	1170

<sup>1)</sup> Teile Katalysator pro 100 Teile Mercaptopolydiorganosiloxan, hinzugegeben als 8 Gew.-%ige Lösung in Toluol.

Tabelle IV

*Lagerbeständigkeitstest**A. Zimmertemperaturlagerung (22 °C)*

Lagerzeit	Zeit bis zur Hautbildung (Minuten)	Zeit bis zur Klebefreiheit (Minuten)	Durometer (Shore A)	Zugfestigkeit (kPa)	Bruchdehnung (Prozent)	Modul bei 100% Dehnung (kPa)
0	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

*Lagerbeständigkeitstest**B. Ofen-Stabilität (70 °C)*

Lagerzeit	Zeit bis zur Hautbildung (Minuten)	Zeit bis zur Klebefreiheit (Minuten)	Durometer (Shore A)	Zugfestigkeit (kPa)	Bruchdehnung (Prozent)	Modul bei 100% Dehnung (kPa)
0	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