

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. März 2020 (12.03.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/048616 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B65D 83/00 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/074181

(22) Internationales Anmeldedatum:

07. September 2018 (07.09.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: SCHEIM, Uwe; Romerstraße 4, 01640 Coswig (DE). SCHÖLEY, Peter; Elbstraße 19, 01665 Diera-Zehren (DE).

(74) Anwalt: BUDCZINSKI, Angelika et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: METHOD FOR PACKAGING SILICONE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERPACKUNG VON SILICONMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for packaging silicone compounds in hollow cylindrical containers, which are closed off by a piston, characterized in that in the interspace between the inner wall of the hollow cylindrical container and the outer surface of the piston, a silicone polymer (A) having a viscosity of 5000 mPa to 10000 mPa, measured at 25°C, is introduced. The invention further relates to cartridges filled with silicone compounds, and to a method for sealing the interspace between the inner surface of the hollow cylindrical container and the outer surface of the piston.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verpackung von Siliconmassen in hohlzylindrische Behälter, die mit einem Kolben verschlossen werden, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Zwischenraum zwischen der Innenwand des hohlzylindrischen Behälters und der Außenfläche des Kolbensein Siliconpolymer (A) mit einer Viskosität von 5000 mPas bis 10000 mPas, gemessen bei 25°C, eingebracht wird, mit Siliconmassen gefüllte Kartuschen sowie ein Verfahren zur Abdichtung des Zwischenraums zwischen der Innenfläche des hohlzylindrischen Behälters und der Außenfläche des Kolbens.



WO 2020/048616 A1

Verfahren zur Verpackung von Siliconmassen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verpackung von Siliconmassen in hohlzylindrische Behälter, die mit einem Kolben verschlossen werden, mit Siliconmassen gefüllte Kartuschen sowie ein Verfahren zur Abdichtung des Zwischenraums zwischen der Innenfläche des hohlzylindrischen Behälters und der Außenfläche des Kolbens.

10 Verfahren zur Abfüllung von RTV1-Dichtmassen sind bekannt. Häufig werden sie in Gebinde abgefüllt, die eine einfache Anwendung ermöglichen. Besonders gebräuchlich ist die Verpackung in Kartuschen aus Polyethylen. Dabei ist es Stand der Technik, das zylinderförmige Kartuschen mit einem Kolben am unteren Ende
15 verschlossen werden. Diese Kolben müssen die RTV1-Dichtmasse in der Kartusche möglichst effizient gegen ein Eindringen von Luftfeuchtigkeit schützen. Darüber hinaus müssen die Kolben, die in der Regel ebenfalls aus Polyethylen oder Polypropylen bestehen, wichtige weitere Anforderungen erfüllen. So sollen
20 sich die Kolben z.B. möglichst leicht maschinell in die Kartusche einsetzen lassen. Dazu wird in der Regel der Kolben vor dem Setzen mit einem dünnflüssigen Siliconöl im Viskositätsbereich 350 mPas bis 1000 mPas benetzt. Das führt dazu, dass sich der Kolben leicht einführen und sich die vor dem Kolben in der
25 Kartusche noch befindliche Luft leicht nach außen drücken lässt, sodass vor dem Kolben keine Luftblase zurückbleibt. Wie die Praxis zeigt, ist aber die erreichbare Dichtheit für eine längere Lagerung trotzdem nicht ausreichend. Der Kolben muss insbesondere auch während der ganzen Zeit der Lagerung weiterhin beweglich bleiben, da sich die Masse in der Kartusche bei
30 Temperaturerhöhung ausdehnt und bei Temperaturerniedrigung zusammenzieht. Wenn die Beweglichkeit des Kolbens behindert ist, dann führt das im Falle der Temperaturerniedrigung dazu, dass

in der Kartusche ein Unterdruck entsteht. Der Unterdruck wird ausgeglichen, indem Luft von außen angesaugt wird. Das führt zu vermehrter Aushärtung des Kartuscheninhalts vom Boden her. Es hat sich nun in der Praxis gezeigt, dass die Schmierung der Kolben mit niedrigviskosen Silikonölen keine grundsätzliche und dauerhafte Abhilfe gegen die unerwünschte Aushärtung in der Kartusche schafft. Das wurde bisher darauf zurückgeführt, dass Silikonöle eine hohe Wasserdampfdurchlässigkeit besitzen, so dass der Silikonölfilm keinen Schutz gegen eindringende Feuchtigkeit bildet. Es wurde daher nach Mitteln gesucht, die eine deutlich geringere Wasserdampfdurchlässigkeit besitzen und damit eine zusätzliche Abdichtung garantieren. DE-C1 4334754 beschreibt solche Mischungen bestehend aus Polybutenen und Wachsen. In dieser Schrift wird auch darauf hingewiesen, dass die Verwendung von hydrophoben Flüssigkeiten, wie zum Beispiel von Weichmachern, wie es die oben beschriebenen Siliconöle sind, ungenügend ist, da diese Materialien eine zu hohe Wasserdampfdurchlässigkeit besitzen und damit die Aushärtung im Bereich des Kolbenbodens nicht stark genug verhindert wird. Mit Einsatz des Polybutens kann eine sehr gute Abdichtung des Kolbens gegen die Kartuschenwand erreicht werden. Es hat sich aber gezeigt, dass die Mischung von Polybutenen mit Wachsen zu einer Verunreinigung des Inhalts der Kartusche führt, da diese Polymere mit Silicondichtmassen in der Regel nicht mischbar sind. Es kommt daher zu einer Schlierenbildung in der Dichtmasse am unteren Ende der Kartusche, was nicht erwünscht ist, da diese Schlieren auch nach der Aushärtung der Dichtmasse sichtbar bleiben. Darüber hinaus sind diese Mischungen durch ihre wachsähnliche Konsistenz auch schwer aufzutragen. Zudem wird die oben beschriebene notwendige dauerhafte Beweglichkeit des Kolbens auch nicht in jedem Fall durch die Polybuten/Wachs-Mischungen gewährleistet.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verpackung von Siliconmassen in einen hohlzylindrischen Behälter, der mit einem Kolben verschlossen wird, dadurch gekennzeichnet, dass in den Zwischenraum zwischen der Innenwand des hohlzylindrischen Behälters und der Außenfläche des Kolbens ein Siliconpolymer (A) mit einer Viskosität von 5 000 mPas bis 100 000 mPas, gemessen bei 25°C, eingebracht wird.

In der Praxis wird der mit einer Dichtmasse gefüllte hohlzylindrische Körper, der mit einem Kolben verschlossen ist, häufig Kartusche genannt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird dieses gesamte Paket, also der hohlzylindrische Behälter, die darin enthaltene Siliconmasse und mindestens ein Verschlusskolben, der auch zum Auspressen der Masse nach dem Öffnen der Kartusche verwendet wird, als Kartuschensystem bezeichnet. Der hohlzylindrische Behälter ist bevorzugt herstellerseitig an einer Stirnseite mit einem kreisförmigen Deckel verschlossen. Dieser Deckel kann so gestaltet sein, dass Ausspritzdüsen oder beliebige andere Vorrichtungen daran befestigt werden können. Diese Befestigung erfolgt bevorzugt über Gewinde mittels Aufschrauben.

Der gegebenenfalls an einer Seite verschlossene hohlzylindrische Behälter wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Leerkartusche bezeichnet.

Der Begriff hohlzylindrischer Behälter umfasst im Rahmen der Erfindung auch solche Behälter bzw. Leerkartuschen, die nicht ideal hohlzylindrisch sind, sondern herstellbedingt und/oder anwendungsoptimiert einen Durchmesser aufweisen, der über die gesamte Länge der Leerkartusche sowohl entlang der Mittelachse als auch im jeweiligen einzelnen Umfang um bevorzugt bis zu 5 % variieren kann.

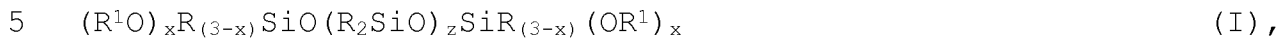
Der Kolben selbst, mit dem der hohlzylindrische Behälter verschlossen wird, besteht aus der zylinderförmigen Wand, deren Außenfläche nach dem Setzen des Kolbens an der Innenseite der Leerkartusche anliegt, und dem kreisförmigen Kolbenboden, der an der abgefüllten Siliconmasse anliegt. Bevorzugt ist der Kolben an der nach außen zeigenden Seite offen. Er bildet also praktisch selbst einen zylindrischen Hohlkörper. Die jeweilige Stellung des Kolbens im hohlzylindrischen Behälter bestimmt die Größe des Hohlraumes.

Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten hohlzylindrischen Behälter, der mit einem Kolben verschlossen wird, handelt es sich bevorzugt um handelsübliche Leerkartuschen, insbesondere solche aus Polyethylen, wie sie z.B. käuflich erhältlich sind bei Fischbach KG, Engelskirchen, Deutschland oder Ritter GmbH, Schwabmünchen, Deutschland. Ebenso handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Kolben bevorzugt um handelsübliche Produkte, die bei diesen Firmen erhältlich sind.

Bei den erfindungsgemäß zu verpackenden Siliconmassen kann es sich um beliebige Siliconmassen handeln, wie z.B. vernetzbare Siliconmassen, die als Kleb- bzw. Dichtstoffe eingesetzt werden können, bevorzugt um bei Raumtemperatur vernetzbare Siliconmassen, sog. RTV-1-Massen, welche bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit aushärten.

Bevorzugt sind die erfindungsgemäß zu verpackenden Siliconmassen bei 20°C und 1013 hPa pastöse Stoffe mit Fließgrenzen von bevorzugt mehr als 500 Pa und Dichten bevorzugt zwischen 0,9 und 1,6 g/cm³. Eine typische Anwendung ist z.B. das Abdichten von Bauwerksfugen.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Siliconpolymeren (A) handelt es sich bevorzugt um im Wesentlichen lineare Organopolysiloxane, besonders bevorzugt um solche der allgemeinen Formel



wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest
10 bedeutet,

R¹ gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der gegebenenfalls durch Heteroatome, wie Sauerstoff oder Stickstoff, unterbrochen sein kann,

15 x 0, 1, 2 oder 3 ist und

z eine ganze Zahl von 20 bis 5000 darstellt.

Beispiele für einwertige, SiC-gebundene Kohlenwasserstoffreste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,4,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und Methylcyclohexylreste; Alkenylreste, wie der Vinyl-, 1-Propenyl-, 2-Propenyl, n-5-Hexenyl-, 4-Vinylcyclohexyl- und der 3-Norbornenylrest; Arylreste, wie der Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der der α - und der β -Phenylethylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R um einwertige, SiC-gebundene Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um den Methyl-, Ethyl-, Vinyl- oder Phenylrest, insbesondere um den Methyl- oder Vinylrest.

Beispiele für Rest R¹ sind die für R genannten Reste.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R¹ um Wasserstoffatom oder Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um Wasserstoffatom, den Methylrest oder den Ethylrest.

Bevorzugt ist x gleich 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Siliconpolymeren (A) um Bis(trialkylsiloxy)polydialkylsiloxan, α,ω -Dihydroxypolydialkylsiloxan oder Bis(dialkoxyalkylsiloxy)polydialkylsiloxan oder deren Mischungen, besonders bevorzugt um Bis(trialkylsiloxy)polydialkylsiloxan.

20

Die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten, im Wesentlichen linearen Siloxane basierend auf D-Einheiten können herstellungsbedingt einen molaren Anteil von Verzweigungen, d.h. T- und/oder Q-Einheiten, von bevorzugt weniger als 5 %, besonders bevorzugt weniger als 1 %, aufweisen, jeweils bezogen auf die Summe aus D-, T- und Q-Einheiten.

Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Siliconpolymer (A) kann es sich um eine Art eines solchen Siliconpolymers wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei Arten von Siliconpolymeren handeln, mit der Maßgabe, dass Komponente (A) eine Viskosität im Bereich 5 000 mPas bis 100 000 mPas aufweist.

30

Falls es sich bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Siliconpolymer (A) um Mischungen handelt, wie z.B. eine Mischung aus zwei oder mehreren Siloxanen der Formel (I) können zu deren Herstellung auch Siloxane verwendet werden, deren Viskosität unter
5 5 000 mPas oder über 10 000 mPas liegt, mit der Maßgabe, dass Komponente (A) eine Mischviskosität im Bereich 5 000 mPas bis 100 000 mPas aufweist.

Darüber hinaus können zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Komponente (A) die Siliconpolymere auch mit organischen Lösungsmitteln (B) homogen gemischt werden, mit der Maßgabe, dass Komponente (A) eine Mischviskosität im Bereich
10 5 000 mPas bis 100 000 mPas aufweist.

Falls organische Lösungsmittel (B) eingesetzt werden, die auch das Auftragen der Komponente (A) erleichtern können, dann sind weitgehend aromatenfreie, lineare, verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische bevorzugt. Diese Kohlenwasserstoffe (B) weisen besonders bevorzugt keine substituierten Reste auf. Weiterhin bestehen sie bevorzugt zu mehr als 50
15 20 Mol-% aus gesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen.

Bevorzugt weisen die gegebenenfalls eingesetzten Kohlenwasserstoffe (B) jeweils beim Druck von 1000 hPa Siedepunkte von mehr
25 als 150°C bzw. Siedebereiche, die bei 150°C beginnen, auf, insbesondere dann, wenn sie zum Verbleib in der zu verpackenden Masse bestimmt sind, oder Siedepunkte bis 100°C bzw. Siedebereiche endend mit 100°C auf, wenn sie zum Entfernen nach dem Auftrag der Komponente (A) bestimmt sind, wobei das Entfernen
30 vor oder nach der Befüllung und dem Verschließen der Leerkartusche vollständig oder nur teilweise erfolgen.

Möglich, aber nicht bevorzugt, ist das Entfernen des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels (B) bei Temperaturen bis 100°C. Weiterhin oder zusätzlich kann die Entfernung des Lösungsmittels (B) durch Anwendung von Unterdruck unterstützt werden, wie beispielsweise bei Drücken von bis zu 5 mbar absolutem Druck.

Beispiele für die gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittel (B) sind entweder Kohlenwasserstoffe mit 13 bis 23 Kohlenstoffatomen, wie sie von der Firma Total unter dem Handelsnamen Hydroseal mit Siedebereichen (gemessen bei einem Druck von etwa 1000 hPa) von 230 bis 375°C und Viskositäten von 2,4 bis 10,3 mm²/s (gemessen bei 40°C) käuflich erhältlich sind oder Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan, n-Octan oder 2-Methyl-Octan.

Falls zur Herstellung von Komponente (A) Lösungsmittel (B) eingesetzt werden, was jedoch nicht bevorzugt ist, handelt es sich um Mengen von bevorzugt weniger als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 50%, insbesondere weniger als 25%.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind mit Siliconmassen befüllte hohlzylindrische Behälter, dadurch gekennzeichnet, dass sich im Zwischenraum zwischen der Innenwand des hohlzylindrischen Behälters und der Außenfläche des Kolbens, mit dem dieser Behälter verschlossen wird, ein Siliconpolymer (A) mit einer Viskosität von 5 000 mPas bis 100 000 mPas, gemessen bei 25°C, befindet.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das eingesetzte Siliconpolymer (A) vor dem Befüllen der Leerkartusche auf der Innenwand am unteren Ende der Leerkartusche und/oder nach dem Befüllen und vor dem Verschließen der Leerkartusche mit dem Kol-

ben auf der Außenfläche der Kolbenwandung aufgebracht werden. Das Siliconpolymer (A) kann dabei durch bekannte Verfahren, wie z.B. durch Rollen, Spritzen, Pinseln, Streichen oder Tauchen auf die entsprechenden Flächen aufgebracht werden.

5

Falls Siliconpolymer (A) auf der Innenwand der Leerkartusche aufgebracht wird, handelt es sich bevorzugt um den Teilbereich am unteren Ende, also in einem Bereich vom unteren Rand der Leerkartusche bis zu ca. 5 cm in axialer Richtung zum anderen
10 Ende der Leerkartusche. Es kann aber auch, falls erwünscht, Siliconpolymer (A) auf die gesamte Innenwand der Leerkartusche aufgebracht werden, was jedoch nicht bevorzugt ist.

Falls Siliconpolymer (A) auf der Innenwand der Leerkartusche
15 aufgebracht wird, erfolgt dies bevorzugt durch Pinseln oder Streichen.

Falls Siliconpolymer (A) auf dem Kolben aufgebracht wird, erfolgt dies bevorzugt durch Pinseln oder Streichen.

20

Die aufgebrachte Menge an erfindungsgemäß eingesetztem Siliconpolymer (A) beträgt bevorzugt $0,001 \text{ g/cm}^2$ bis $0,5 \text{ g/cm}^2$, besonders bevorzugt $0,005 \text{ g/cm}^2$ bis $0,1 \text{ g/cm}^2$, insbesondere $0,01 \text{ g/cm}^2$ bis $0,02 \text{ g/cm}^2$.

25

In einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens (V1) wird Siliconpolymer (A) ausschließlich und vor dem Befüllen der Leerkartusche auf der Innenwand der Leerkartusche aufgebracht.

30

In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens (V2) wird Siliconpolymer (A) ausschließlich und vor dem Verschließen der mit der Siliconmasse befüllten Leerkartusche mit dem Kolben auf der Außenfläche der Kolbenwandung aufgebracht.

Bevorzugt wird dabei eine Menge 0,005 g/cm² bis 0,1 g/cm², insbesondere 0,01 g/cm² bis 0,1 g/cm².

In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens
5 (V3) wird Siliconpolymer (A) sowohl vor dem Befüllen der Leerkartusche auf der Leerkartuscheninnenwand am unteren Ende der Leerkartusche sowie nach dem Befüllen und vor dem Verschließen der Kartusche mit dem Kolben auf der Außenfläche der Kolbenwandung aufgebracht.

10

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Variante (V2) bevorzugt.

Das erfindungsgemäße Verfahren einschließlich aller Varianten
15 wird bevorzugt bei den Bedingungen durchgeführt, die üblicherweise zur Abfüllung von Siliconmassen angewandt werden, bevorzugt bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1013 hPa, und bei Raumtemperatur, also bei etwa 23°C, sowie bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 %.

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abdichtung des Zwischenraums zwischen der Innenwand eines hohlzylindrischen Behälters und der Außenfläche des Kolbens, mit dem dieser Behälter verschlossen wird, mit einem Abdichtungsmittel,
25 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Abdichtungsmittel um ein Siliconpolymer (A) mit einer Viskosität von 5 000 mPas bis 100 000 mPas, gemessen bei 25°C, handelt.

30

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich Siliconpolymere mit einer dynamischen Viskosität von 5 000 mPas bis 100 000 mPas, gemessen bei 25°C, trotz der hohen Wasserdampfdurchlässigkeit hervorragend eignen, den Zwischenraum zwischen Kolben und der Innenwand des hohlzylindrischen Behälters dauer-

haft abzudichten und die Gleitfähigkeit des Kolbens über eine lange Lagerdauer zu gewährleisten.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass auch handelsübliche Kartuschensysteme, die hochreaktive Dichtmassen enthalten, unter anspruchsvollen klimatischen Bedingungen über lange Zeiträume gelagert werden können, ohne dass es zu unerwünschten Reaktionen der verpackten Siliconmassen kommt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass die Kolben sehr leicht automatisch in die Leerkartusche eingeführt werden können (sogenanntes Kolbensetzen).

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass die Abfüllung der Dichtmasse blasenfrei erfolgen kann, das heißt, es wird keine Luft zwischen Kolbenboden und Dichtmasse eingeschlossen.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass sich auch bei häufigem Temperaturwechsel keine Gasblasen zwischen Kolbenboden und Dichtmasse bilden.

In den nachstehend beschriebenen Beispielen beziehen sich alle Viskositätsangaben, sofern nicht anders angegeben, auf eine Temperatur von 25°C. Sofern nicht anders angegeben, werden die nachstehenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1013 hPa, und bei Raumtemperatur, also bei etwa 23°C, sowie bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % durchgeführt. Des Weiteren beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nichts Anderes angegeben ist, auf das Gewicht.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die dynamische Viskosität der erfindungsgemäß eingesetzten Komponente (A) nach DIN 53019, sofern nicht anders angegeben, bei 25°C mittels eines Rotationsrheometers "Physica MCR 300" von der Firma Anton Paar gemessen. Dabei wird für größer als 200 mPa·s ein Kegel-Platte-Messsystem (Searle-System mit Messkegel CP 50-1) verwendet. Die Schergeschwindigkeit wird der Polymerviskosität angepasst: 5000 bis 9999 mPa·s bei 62 1/s; 10000 bis 12499 mPa·s bei 50 1/s; 12500 bis 15999 mPa·s bei 38,5 1/s; 16000 bis 19999 mPa·s bei 33 1/s; 20000 bis 24999 mPa·s bei 25 1/s; 25000 bis 29999 mPa·s bei 20 1/s; 30000 bis 39999 mPa·s bei 17 1/s; 40000 bis 59999 mPa·s bei 10 1/s; 60000 bis 149999 bei 5 1/s.

Nach Temperierung des Messsystems auf die Messtemperatur wird ein dreistufiges Messprogramm bestehend aus einer Einlaufphase, einer Vorscherung und Viskositäts-Messung angewandt. Die Einlaufphase erfolgt durch stufenweise Erhöhung der Schergeschwindigkeit innerhalb einer Minute auf die oben angegebene von der zu erwartenden Viskosität abhängige Schergeschwindigkeit, bei der die Messung erfolgen soll. Sobald diese erreicht ist, erfolgt bei konstanter Schergeschwindigkeit die Vorscherung für 30 s, anschließend werden zur Bestimmung der Viskosität 25 Einzelmessungen für je 4,8 Sekunden durchgeführt, aus denen der Mittelwert bestimmt wird. Der Mittelwert entspricht der dynamischen Viskosität, die in mPa·s angegeben wird.

Beispiel 1

Abfüllung

Zum Untersuchen der Effizienz des Verfahrens wurde eine handelsübliche acetatvernetzende Silikondichtmasse, erhältlich bei der Wacker Chemie AG, D-München, unter der Bezeichnung ELASTOSIL® 6000, in handelsübliche Leerkartuschen aus Polyethylen des Typs E310 der Fa. Fischbach KG, D-Engelskirchen, ge-

füllt. Die Leerkartuschen wurden mit einer handelsüblichen Abfüllanlage gefüllt und mit einem HDPE-Kolben des Typs K02 der Fa. Fischbach verschlossen. Auf den äußeren Umfang der Kolbenwandung wurde unmittelbar vorher ein α,ω -Bis(trimethylsiloxy)-polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 12 500 mPas mit einem Pinsel aufgestrichen. Die aufgetragene Ölmenge betrug 0,2 g. Es wurde somit eine Auftragsmenge von ca. 0,01 g/cm² erreicht.

10 Lagerung

Anschließend wurden 10 Proben des so erhaltenen Kartuschensystems in einem Klimaschrank 8 Wochen wie folgt gelagert: Beginnend bei 23°C und 50% Luftfeuchtigkeit wurde zunächst auf 5°C und 95% Luftfeuchtigkeit innerhalb einer Stunde abgekühlt, dann für 11 Stunden auf diesem Niveau gehalten, anschließend innerhalb einer Stunde auf 50°C und 95% Luftfeuchtigkeit erwärmt und wiederum für 11 Stunden gehalten. Danach wurde auf 5°C und 95% rel. Luftfeuchtigkeit innerhalb eine Stunde abgekühlt und dieser Zyklus insgesamt 8 Wochen lang durchgeführt. Alle 2 Wochen wurden je zwei Kartuschen entnommen für 24h bei 23°C und 50%iger relativer Luftfeuchte konditioniert und der Länge nach aufgeschnitten. Das am Kolbenboden ausgehärtete Material wurde entnommen, mechanisch mit einem Spatel von nicht ausgehärtetem Material befreit und ausgewogen. In Tabelle 1 sind die Mittelwerte der Messungen aufgelistet.

Vergleichsbeispiel 2

Abfüllung

Der Versuch gemäß Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Abänderung, dass anstelle des α,ω -Bis(trimethylsiloxy)polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 12 500 mPas ein α,ω -Bis(trimethylsiloxy)polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 350 mPas verwendet wurde.

Lagerung

Die Lagerung der Proben erfolgte so wie in Beispiel 1 beschrieben. In Tabelle 1 sind die Mittelwerte der Messungen aufgelistet.

5

Vergleichsbeispiel 3Abfüllung

Der Versuch gemäß Beispiel 1 wurde wiederholt. Die Ölung des Kolbens wurde unterlassen.

10

Lagerung

Die Lagerung der Proben erfolgte so wie in Beispiel 1 beschrieben. In Tabelle 1 sind die Mittelwerte der Messungen aufgelistet.

15

Vergleichsbeispiel 4Abfüllung

Der Versuch gemäß Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Abänderung, dass die Kartusche am unteren Ende innen mit einem Polybuten beschichtet wurde.

20

Lagerung

Die Lagerung der Proben erfolgte so wie in Beispiel 1 beschrieben. In Tabelle 1 sind die Mittelwerte der Messungen aufgelistet.

25

Beispiel 5Abfüllung

Der Versuch gemäß Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Abänderung, dass anstelle von α,ω -Bis(trimethylsiloxy)polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 12 500 mPas ein α,ω -Bis(trimethylsiloxy)polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 5000 mPas verwendet wurde.

30

Lagerung

Die Lagerung der Proben erfolgte so wie in Beispiel 1 beschrieben. In Tabelle 1 sind die Mittelwerte der Messungen aufgelistet.

Beispiel 6Abfüllung

Der Versuch gemäß Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Abänderung, dass anstelle von α,ω -Bis(trimethylsiloxy)polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 12 500 mPas ein α,ω -Bis(trimethylsiloxy)polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 60000 mPas verwendet wurde.

15 Lagerung

Die Lagerung der Proben erfolgte so wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Kartuschen wurden dem in Beispiel 1 beschriebenen Test unterzogen. In Tabelle 1 sind die Mittelwerte der Messungen aufgelistet.

20

Beispiel 7Abfüllung

Der Versuch gemäß Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Abänderung, dass anstelle von α,ω -Bis(trimethylsiloxy)polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 12 500 mPas ein α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 75000 mPas verwendet wurde.

Lagerung

30 Die Lagerung der Proben erfolgte so wie in Beispiel 1 beschrieben. In Tabelle 1 sind die Mittelwerte der Messungen aufgelistet.

Beispiel 8Abfüllung

Der Versuch gemäß Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Abänderung, dass anstelle von α,ω -Bis(trimethylsiloxyl)polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 12 500 mPas eine Mischung aus 85 Gew.-% eines α,ω -Bis(dimethoxymethylsiloxyl)polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 350 000 mPas und 15 Gew.-% eines α,ω -Bis(trimethylsiloxyl)polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 mPas verwendet wurde, wobei das Gemisch eine Viskosität von 80 000 mPas hatte.

Lagerung

Die Lagerung der Proben erfolgte so wie in Beispiel 1 beschrieben. In Tabelle 1 sind die Mittelwerte der Messungen aufgelistet.

Beispiel 9Abfüllung

Der Versuch gemäß Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Abänderung, dass anstelle von α,ω -Bis(trimethylsiloxyl)polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 12 500 mPas eine Mischung aus 90 Gew.-% eines α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 75000 mPas und 10 Gew.-% eines α,ω -Bis(trimethylsiloxyl)polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 12500 mPas verwendet wurde, wobei das Gemisch eine Viskosität von 65000 mPas hatte.

Lagerung

Die Lagerung der Proben erfolgte so wie in Beispiel 1 beschrieben. In Tabelle 1 sind die Mittelwerte der Messungen aufgelistet.

Beispiel 10Abfüllung

Der Versuch gemäß Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Abänderung, dass anstelle von 0,2 g Siliconöl 0,1 g Siliconöl eingesetzt wurden, was einer Auftragsmenge von ca. 0,005 g/cm² entspricht, und der Auftrag mit einer automatischen Rollvorrichtung erfolgte, mit der ein schwammartiges, gummielastisches Material vollumfänglich über die äußere Kolbenwandung gestrichen wurde.

10

Lagerung

Die Lagerung der Proben erfolgte so wie in Beispiel 1 beschrieben. In Tabelle 1 sind die Mittelwerte der Messungen aufgelistet.

15

Tabelle 1:

Ausgehärtetes Material in [g] nach	2 Wochen	4 Wochen	6 Wochen	8 Wochen
Beispiel 1	0,0	1,0	4,0	15,3
Vergleichsbeispiel 2	0,0	2,3	8,0	28,4
Vergleichsbeispiel 3	0,0	1,5	9,0	33,0
Vergleichsbeispiel 4	0,0	16,5	-*	44,0
Beispiel 5	0,0	0,0	3,0	11,5
Beispiel 6	0,0	0,0	3,0	11,6
Beispiel 7	0,0	1,20	5,0	20,5
Beispiel 8	0,0	1,1	4,9	22,0
Beispiel 9	0,0	1,2	4,8	21,0
Beispiel 10	0,0	0,9	3,8	14,05

*) nicht gemessen

Patentansprüche

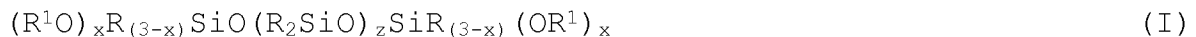
1. Verfahren zur Verpackung von Siliconmassen in einen hohlzylindrischen Behälter, der mit einem Kolben verschlossen wird, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Zwischenraum zwischen der Innenwand des hohlzylindrischen Behälters und der Außenfläche des Kolbens ein Siliconpolymer (A) mit einer Viskosität von 5 000 mPas bis 100 000 mPas, gemessen bei 25°C, eingebracht wird.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den eingesetzten Siliconpolymeren (A) um im Wesentlichen lineare Organopolysiloxane handelt.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den eingesetzten Siliconpolymeren (A) um solche der allgemeinen Formel



20

handelt, wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

25

R¹ gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der gegebenenfalls durch Heteroatome, wie Sauerstoff oder Stickstoff, unterbrochen sein kann,

x 0, 1, 2 oder 3 ist und

30

z eine ganze Zahl von 20 bis 5000 darstellt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den eingesetzten Si-

liconpolymeren (A) um Bis(trialkylsiloxy)polydialkylsiloxan, α,ω -Dihydroxypolydialkylsiloxan oder Bis(dialkoxyalkylsiloxy)polydialkylsiloxan oder deren Mischungen handelt.

5 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die aufgebrachte Menge an eingesetztem Siliconpolymer (A) $0,001 \text{ g/cm}^2$ bis $0,5 \text{ g/cm}^2$ beträgt.

10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Siliconpolymer (A) ausschließlich und vor dem Verschließen der mit der Siliconmasse befüllten Leerkartusche mit dem Kolben auf der Außenfläche der Kolbenwandung aufgebracht wird.

15 7. Mit Siliconmassen befüllte hohlzylindrische Behälter, dadurch gekennzeichnet, dass sich im Zwischenraum zwischen der Innenwand des hohlzylindrischen Behälters und der Außenfläche des Kolbens, mit dem dieser Behälter verschlossen wird, ein Siliconpolymer (A) mit einer Viskosität von $5\,000 \text{ mPas}$ bis
20 $100\,000 \text{ mPas}$, gemessen bei 25°C , befindet.

25 8. Verfahren zur Abdichtung des Zwischenraums zwischen der Innenwand eines hohlzylindrischen Behälters und der Außenfläche des Kolbens, mit dem dieser Behälter verschlossen wird, mit einem Abdichtungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Abdichtungsmittel um ein Siliconpolymer (A) mit einer Viskosität von $5\,000 \text{ mPas}$ bis $100\,000 \text{ mPas}$, gemessen bei 25°C , handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/074181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B65D 83/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 83/04</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B65D; C08L; C08G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5338312 A (MONTGOMERY DAVID B [US]) 16 August 1994 (1994-08-16) column 4, lines 36-47; example IB	8 1-7
X A	WO 2008034060 A2 (BECTON DICKINSON CO [US]; WU SHANG-REN [US]) 20 March 2008 (2008-03-20) abstract paragraph [0086]	8 1-7
A	WO 2017187355 A2 (SOUDAL [BE]) 02 November 2017 (2017-11-02) pages 24-25; example 1	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 23 April 2019		Date of mailing of the international search report 07 May 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Dalet, Pierre Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/074181

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	5338312	A	16 August 1994	NONE			
WO	2008034060	A2	20 March 2008	AT	515278	T	15 July 2011
				CN	101528280	A	09 September 2009
				EP	2081615	A2	29 July 2009
				ES	2365638	T3	07 October 2011
				JP	5551439	B2	16 July 2014
				JP	2010503493	A	04 February 2010
				US	2008069970	A1	20 March 2008
				US	2013190695	A1	25 July 2013
				WO	2008034060	A2	20 March 2008
WO	2017187355	A2	02 November 2017	BE	1024173	A1	28 November 2017
				EP	3448922	A2	06 March 2019
				WO	2017187355	A2	02 November 2017

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B65D83/00 C08L83/04
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B65D C08L C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 338 312 A (MONTGOMERY DAVID B [US]) 16. August 1994 (1994-08-16)	8
A	Spalte 4, Zeilen 36-47; Beispiel IB -----	1-7
X	WO 2008/034060 A2 (BECTON DICKINSON CO [US]; WU SHANG-REN [US]) 20. März 2008 (2008-03-20)	8
A	Zusammenfassung Absatz [0086] -----	1-7
A	WO 2017/187355 A2 (SOUDAL [BE]) 2. November 2017 (2017-11-02) Seiten 24-25; Beispiel 1 -----	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. April 2019

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2019

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dalet, Pierre

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/074181

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5338312	A	16-08-1994 KEINE	

WO 2008034060	A2	20-03-2008	
		AT 515278 T	15-07-2011
		CN 101528280 A	09-09-2009
		EP 2081615 A2	29-07-2009
		ES 2365638 T3	07-10-2011
		JP 5551439 B2	16-07-2014
		JP 2010503493 A	04-02-2010
		US 2008069970 A1	20-03-2008
		US 2013190695 A1	25-07-2013
		WO 2008034060 A2	20-03-2008

WO 2017187355	A2	02-11-2017	
		BE 1024173 A1	28-11-2017
		EP 3448922 A2	06-03-2019
		WO 2017187355 A2	02-11-2017
