



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 10 206 T2 2007.09.13**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 483 112 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 10 206.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/05355**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 723 643.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/076182**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.02.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **18.09.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.12.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **06.12.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.09.2007**

(51) Int Cl.⁸: **B32B 9/04 (2006.01)**

B32B 18/00 (2006.01)

C08G 77/12 (2006.01)

C08G 77/20 (2006.01)

C08L 83/00 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

91685 05.03.2002 US

(73) Patentinhaber:

**Dow Corning Corp., Midland, Mich., US;
Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, Mass., US**

(74) Vertreter:

Notarbartolo & Gervasi GmbH, 80336 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR**

(72) Erfinder:

**LI, Zhongtao, Midland, MI 48640, US; MCGARRY,
J., Frederick, Weston, MA 02493, US; KATSOU LIS,
E., Dimitris, Midland, MI 48642, US; KERYK, R.,
John, Midland, MI 48640, US; BERGSTROM, F.,
Debora, Midland, MI 48640, US; KWAN, S., Kermit,
Midland, MI 48640, US; ZHU, Bizhong, Midland, MI
48642, US**

(54) Bezeichnung: **HYDROSILYLATIONS-AUSHÄRTUNG VON KOLLOIDALE KIESELSÄURE ENTHALTENDEM SILI-KONHARZ UND HERSTELLUNGSVERFAHREN DAFÜR**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technischer Bereich

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines gehärteten Silsesquioxanharzes mit hoher Bruchzähigkeit und Reißfestigkeit ohne Verlust an Elastizitätsmodul und Glasübergangstemperatur. Insbesondere betrifft die Erfindung ein gehärtetes Silsesquioxanharz mit kolloidalem Siliciumdioxid mit einer darauf gebildeten Oberflächenbeschichtung, das im Silsesquioxanharz dispergiert ist.

Stand der Technik

[0002] Silsesquioxanharze finden wachsende Verwendung in industriellen Anwendungen in der Automobil-, Luftfahrt-, Schifffahrts- und anderen produzierenden Industrien. Silsesquioxanharze weisen ausgezeichnete Hitze- und Feuerbeständigkeitseigenschaften auf, die für derartige Anwendungen erwünscht sind. Diese Eigenschaften machen die Silsesquioxanharze für Verwendung in faserverstärkten Verbänden für elektrische Lamine, strukturelle Verwendung in Automobilkomponenten, Flugzeugen und Schiffen attraktiv. So besteht Bedarf nach steifen Silsesquioxanharzen mit vergrößerter Biegefestigkeit, Biegedehnung, Bruchzähigkeit und Bruchenergie ohne deutlichen Verlust an Modul oder Verschlechterung der thermischen Stabilität. Zusätzlich weisen steife Silsesquioxanharze niedrige Dielektrizitätskonstanten auf und sind als dielektrische Materialien für Zwischenschichten von Nutzen. Steife Silsesquioxanharze sind auch als abriebfeste Beschichtungen von Nutzen. Diese Anwendungen erfordern, dass die Silsesquioxanharze eine hohe Festigkeit und Zähigkeit aufweisen.

[0003] Herkömmliche Kunststoffnetzwerke mit hoher Vernetzungsdichte, wie Silsesquioxanharze, leiden typischerweise an dem Nachteil, dass beim Ergreifen von Maßnahmen zur Verbesserung einer mechanischen Eigenschaft wie beispielsweise Festigkeit, Bruchzähigkeit oder Modul, eine oder mehrere der anderen Eigenschaften beeinträchtigt werden.

[0004] Es wurden verschiedene Verfahren und Zusammensetzungen im Stand der Technik zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Silikonharzen beschrieben, einschließlich: 1) Modifizieren des Silikonharzes mit einer Kautschukverbindung, wie in U.S. Pat. Nr. 5 747 608 offenbart, welches ein Kautschuk-modifiziertes Harz beschreibt, und U.S. Pat. Nr. 5 830 950, welches ein Verfahren zur Herstellung eines Kautschuk-modifizierten Harzes beschreibt; 2) Zugabe einer Silikonflüssigkeit zu einem Silikonharz wie in U.S. Pat. Nr. 5 034 061 offenbart, in welchem ein Silikonharz/Flüssigkeitspolymer angepasst wird, um eine transparente, splitterfeste Beschichtung zu bilden.

[0005] US 5 623 030 beschreibt eine durch Hydrosilylierungsreaktion härtbare Zusammensetzung, umfassend (A) ein Silsesquioxan-Leiterpolymer, (B) ein polyfunktionales Vernetzungsmittel, (C) ein Platin-Hydrosilylierungskatalysator und (E) ein zusätzliches Siliciumdioxid-Vernetzungsmittel. Während die oben zitierten Patente Verbesserungen in der Festigkeit der Silikonharze bieten, besteht ein zusätzlicher Bedarf an weiterer Verbesserung der Festigkeit und Zähigkeit der Silikonmaterialien für Verwendung in hochfesten Anwendungen, wie bei solchen, die oben beschrieben wurden. Es besteht auch ein starker Bedarf danach, die Festigkeit, Zähigkeit und das Modul zu vergrößern und gleichzeitig die Glasübergangstemperatur zu erhöhen.

[0006] Daher ist ein Gegenstand dieser Erfindung die Bereitstellung eines Verfahrens, das verwendet werden kann, um ein gehärtetes Silsesquioxanharz mit hoher Festigkeit und Bruchzähigkeit ohne Verlust an Modul und Glasübergangstemperatur herzustellen. Es ist auch ein Gegenstand dieser Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, um ein gehärtetes Silsesquioxanharz herzustellen, das gleichzeitig eine vergrößerte Festigkeit, Bruchzähigkeit, Modul mit einer erhöhten Glasübergangstemperatur aufweist.

Darstellung der Erfindung

[0007] Eine durch Hydrosilylierungsreaktion härtbare Zusammensetzung, einschließlich eines Silsesquioxanpolymers, einer quervernetzenden Verbindung, eines Hydrosilylierungsreaktionskatalysators und kolloidalem Siliciumdioxid mit einer darauf gebildeten Oberflächenbeschichtung. Dies umfasst ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung einer durch Hydrosilylierungsreaktion härtbaren Zusammensetzung und Herstellung eines gehärteten Silsesquioxanharzes, umfassend die Schritte von:

- a) Bereitstellung eines Silsesquioxanpolymers
- b) Bereitstellung einer quervernetzenden Verbindung;
- c) Bereitstellung von kolloidalem Siliciumdioxid mit einer darauf gebildeten Oberflächenbeschichtung;

- d) Vermischen der Bestandteile aus a), b), c), um eine härtbare Zusammensetzung zu bilden;
 e) Zugabe eines Hydrosilylierungsreaktionskatalysators zu der härtbaren Zusammensetzung von Schritt d)
 f) Härten der härtbaren Zusammensetzung aus Schritt e), um ein gehärtetes Harz mit hoher Bruchzähigkeit und Reißfestigkeit ohne Verlust an Elastizitätsmodul und Glasübergangstemperatur zu bilden.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0008] Diese Erfindung betrifft eine durch Hydrosilylierungsreaktion härtbare Zusammensetzung und ein Verfahren, das zur Herstellung eines gehärteten Silsesquioxanharzes verwendet wird. Diese härtbare Zusammensetzung umfasst: (A) ein Silsesquioxancopolymer, (B) einen Silan enthaltenden Kohlenwasserstoff, ein Silan oder Siloxan als Quervernetzungsmittel, (C) einen Katalysator, (D) ein optionales Lösungsmittel (E) einen Katalysatorinhibitor und (F) kolloidales Siliciumdioxid mit einer darauf gebildeten Oberflächenbeschichtung aus verschiedenen Zusammensetzungen.

[0009] Bestandteil (A) ist ein Silsesquioxancopolymer, das Einheiten umfasst, welche die empirische Formel $R^1_a R^2_b R^3_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$ aufweisen, in welcher: a Null oder eine positive Zahl ist, b null oder eine positive Zahl ist, c Null oder eine positive Zahl ist, unter den Voraussetzungen, dass $0,8 \leq (a + b + c) \leq 3,0$ und Bestandteil (A) durchschnittlich mindestens 2 R^1 -Gruppen pro Molekül aufweist, und jedes R^1 unabhängig aus einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen mit aliphatischer Ungesättigtheit ausgewählt wird, und jedes R^2 und jedes R^3 unabhängig voneinander aus einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen und Wasserstoff ausgewählt werden. Vorzugsweise ist R^1 eine Alkenylgruppe wie Vinyl oder Allyl. Typischerweise sind R^2 und R^3 nichtfunktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl- und Arylgruppen. Geeignete Alkylgruppen umfassen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, n-Butyl- und Isobutylgruppen. Geeignete Arylgruppen umfassen Phenylgruppen. Geeignete Silsesquioxancopolymere für Bestandteil (A) werden beispielhaft durch $(PhSiO_{3/2})_{0,75}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0,25}$ dargestellt, wobei Ph eine Phenylgruppe ist, Vi eine Vinylgruppe darstellt und Me eine Methylgruppe darstellt.

[0010] Bestandteil (B) ist ein Silan, das Kohlenwasserstoff mit der allgemeinen Formel $H_a R^1_b SiR^2 SiR^1_c H_d$ enthält, wobei R^1 eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist und R^2 eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist, und wobei a und d > 1 , und $a + b = c + d = 3$. Die allgemeine Formel $H_a R^1_b SiR^2 SiR^1_c H_d$, obwohl in der vorliegende Erfindung bevorzugt, schließt nicht andere Wasserstoff-Silylverbindungen aus, die als Quervernetzungsmittel des Bestandteils (A) dienen können. Insbesondere kann auch eine Formel wie die obige, aber in welcher R^2 eine dreiwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist, als Bestandteil (B) geeignet sein. Andere Optionen für Bestandteil (B) können auch Mischungen von Wasserstoff-Silylverbindungen sein.

[0011] Geeignetes Silan, das Kohlenwasserstoffe von Bestandteil (B) enthält, kann mittels des Grignardreaktionsverfahrens hergestellt werden. Zum Beispiel umfasst ein Verfahren zur Herstellung eines Silyl-terminierten Kohlenwasserstoffs zur Verwendung in dieser Erfindung das Erhitzen auf eine Temperatur von Raumtemperatur bis 200°C, vorzugsweise 50°C, einer Kombination aus Magnesium und eines Lösungsmittels wie Diethylether oder Tetrahydrofuran. Dann wird über einen Zeitraum von mehreren Stunden ein dihalogenierter Kohlenwasserstoff wie Dibrombenzol zu Magnesium und dem Lösungsmittel gegeben.

[0012] Nach vollständiger Zugabe des dihalogenierten Kohlenwasserstoffs, wird ein halogeniertes Silan, wie Dimethylhydrogenchloresilan, zugegeben und es kann gegebenenfalls auch ein organisches Lösungsmittel zugegeben werden. Die resultierende Mischung wird dann über einen Zeitraum von mehreren Stunden auf eine Temperatur von 50 bis 65°C erhitzt. Jegliches überschüssige halogenierte Silan wird dann mittels jeglichem geeignetem Mittel entfernt, wie beispielsweise Neutralisation mit einer gesättigten wässrigen Lösung aus NH_4Cl . Das resultierende Produkt kann dann mit einem Trocknungsmittel wie Magnesiumsulfat getrocknet werden und anschließend mittels Destillation gereinigt werden.

[0013] Ein Beispiel für solch einen Silan enthaltenden Kohlenwasserstoff, der durch eine Grignardreaktion hergestellt wird, umfasst p-Bis(dimethylsilyl)benzol, welches kommerziell erhältlich ist von Gelest, Inc., Tullytown, PA.

[0014] Bestandteil (B) kann auch ein Silan oder Siloxan sein, das Silanfunktionalitäten enthält, welche mit der Vinylgruppe von Bestandteil (A) quervernetzen. Beispiele für geeignete Silane und Siloxane, die als Bestandteil (B) verwendet werden können, umfassen Diphenylsilan und Hexamethyltrisiloxan. Derartige Verbindungen sind kommerziell erhältlich von Gelest, Inc., Tullytown, PA und United Chemical Technologies, Bristol, PA. Bestandteil (B) kann auch Mischungen von Wasserstoff enthaltenden Silanen und Siloxanen sein.

[0015] Bestandteile (A) und (B) werden zu der Zusammensetzung in solchen Mengen gegeben, dass das Molverhältnis von an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen (SiH) zu ungesättigten Gruppen (C=C) (SiH : C=C) im Bereich von 1,0 : 1,0 bis 1,5 : 1,0 liegt. Vorzugsweise liegt das Verhältnis in dem Bereich von 1,1 : 1,0 bis 1,5 : 1,0. Ist das Verhältnis kleiner als 1,0 : 1,0, werden die Eigenschaften des gehärteten Silsesquioxanharzes beeinträchtigt, da die Härtung unvollständig sein wird. Die Mengen an Bestandteilen (A) und (B) in der Zusammensetzung werden von der Anzahl an C=C und Si-H-Gruppen pro Molekül abhängen. Jedoch beträgt die Menge an Bestandteil (A) typischerweise 50 bis 80 Gew.-% der Zusammensetzung und die Menge an Bestandteil (B) beträgt typischerweise 2 bis 50 Gew.-% der Zusammensetzung.

[0016] Bestandteil (C) ist ein Hydrosilylierungsreaktionskatalysator. Typischerweise ist Bestandteil (C) ein Platinkatalysator, der zu der Zusammensetzung in einer Menge gegeben wird, die ausreicht, um 1 bis 10 ppm Platin, basierend auf dem Gewicht der Zusammensetzung, bereitzustellen. Bestandteil (C) wird beispielhaft durch Platinkatalysatoren wie Chlorplatinsäure, alkoholische Lösungen von Chlorplatinsäuren, Dichlor-bis(triphenylphosphin)platin(II), Platinchlorid, Platinoxid, Komplexen von Platinverbindungen mit ungesättigten organischen Verbindungen wie Olefinen, Komplexen von Platinverbindungen mit Organosiloxanen, die ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, wie Karstedt-Katalysator (d. h. ein Komplex aus Chlorplatinsäure mit 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan) und 1,3-Diethenyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, und Komplexen aus Platinverbindungen mit Organosiloxanen, wobei die Komplexe in Organosiloxanharze eingebettet sind, dargestellt. Ein besonders bevorzugter Katalysator ist ein 0,5% Platin enthaltender Platin-divinyltetramethyldisiloxan-Komplex, kommerziell erhältlich von Dow Corning Corporation, Midland, MI.

[0017] Bestandteil (D) kann einen optionalen Katalysatorinhibitor enthalten, typischerweise zugegeben, wenn eine Teilzusammensetzung hergestellt wird. Geeignete Inhibitoren werden in U.S. Pat. Nr. 3 445 420 an Kokootsedes et al., 10. Mai 1969 offenbart, welches hiermit durch Nennung aufgenommen wird, mit dem Zweck, die Katalysatorinhibitoren zu beschreiben. Bestandteil (D) ist vorzugsweise ein acetylenischer Alkohol wie Methylbutinol oder Ethinylcyclohexanol. Bestandteil (D) ist mehr bevorzugt Ethinylcyclohexanol. Andere Beispiele an Inhibitoren umfassen Maleinsäurediethylester, Fumarsäurediethylester, Maleinsäure-bis-(2-methoxy-1-methylethyl)ester, 1-Ethinyl-1-cyclohexanol, 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, 2-Phenyl-3-butin-2-ol, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Ethylendiamin, Diphenylphosphin, Diphenylphosphit, Trioctylphosphin, Diethylphenylphosphonit und Methyl-diphenylphosphinit.

[0018] Bestandteil (D) liegt mit 0 bis 0,05 Gew.-% der durch Hydrosilylierungsreaktion härtbaren Zusammensetzung vor. Bestandteil (D) stellt typischerweise 0,0001 bis 0,05 Gew.-% der härtbaren Zusammensetzung dar. Bestandteil (D) stellt vorzugsweise 0,0005 bis 0,01 Gew.-% der Gesamtmenge der härtbaren Zusammensetzung dar. Bestandteil (D) stellt mehr bevorzugt 0,001 bis 0,004 Gew.-% der Gesamtmenge der härtbaren Zusammensetzung dar.

[0019] Bestandteile (A), (B), (C) und (D) umfassen 10 bis 99,9 Gew.-% der Zusammensetzung. Die Zusammensetzung kann weiterhin einen oder mehrere optionale Bestandteile enthalten, wie Verarbeitungszusätze oder andere auf dem Gebiet bekannter Bestandteile.

[0020] Die durch Hydrosilylierungsreaktion härtbare Zusammensetzung, welche die Bestandteile (A), (B), (C) und (D), sowie jegliche optionale Bestandteile enthält, kann in Bestandteil (E), gelöst werden, einem optionalen Lösungsmittel. Typischerweise beträgt die Menge an Lösungsmittel 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-% der härtbaren Zusammensetzung. Das Lösungsmittel kann ein Alkohol wie Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- und t-Butylalkohol sein; ein Keton wie Aceton, Methylethylketon und Methylisobutylketon; ein aromatischer Kohlenwasserstoff wie Benzol, Toluol und Xylol; ein aliphatischer Kohlenwasserstoff wie Heptan, Hexan und Octan; ein Glykolether wie Propylenglykolether, Dipropylenglykolether, Propylenglykol-n-butylether, Propylenglykol-n-propylether und Ethylenglykol-n-butylether; ein halogenierter Kohlenwasserstoff wie Dichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan und Methylenchlorid; Chloroform; Dimethylsulfoxid; Dimethylformamid; Acetonitril und Tetrahydrofuran. Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Toluol.

[0021] Die durch Hydrosilylierungsreaktion härtbare Zusammensetzung umfasst weiterhin Bestandteil (F), kolloidales Siliciumdioxid mit einer darauf gebildeten Oberflächenbeschichtung. Das kolloidale Siliciumdioxid kann zwischen 1 bis 90 Gewichtsprozent der durch Reaktion härtbaren Zusammensetzung umfassen und macht vorzugsweise von 20 bis 80 Gewichtsprozent der durch Reaktion härtbaren Zusammensetzung und noch mehr bevorzugt von 5 bis 25 Gewichtsprozent der durch Reaktion härtbaren Zusammensetzung aus.

[0022] Die kolloidalen Siliciumdioxidpartikel können eine Größe im Bereich von 5 bis 150 Nanometer im Durchmesser haben, mit einer besonders bevorzugten Größe von 75 Nanometern.

[0023] Die kolloidalen Siliciumdioxidpartikel werden mit einer Oberflächenbeschichtung behandelt, indem ein Siloxan oder eine Mischung aus Siloxanen mit den Siliciumdioxidpartikeln zur Reaktion gebracht werden, so dass Silylgruppen auf der Oberfläche der Siliciumdioxidpartikel gebildet werden. Geeignete reaktive Silane oder Siloxane können Funktionalitäten umfassen wie: Vinyl-, Hydrid-, Allyl-, Aryl- oder andere ungesättigte Gruppen. Besonders bevorzugte Siloxane zur Verwendung als eine Oberflächenbeschichtung umfassen Hexamethyldisiloxan und Tetramethyldivinylsiloxan.

[0024] Die auf der Oberfläche beschichteten Siliciumdioxidpartikel können durch Mischen der Siliciumdioxidpartikel mit vollentsalztem Wasser zur Bildung einer Lösung und anschließender Zugabe von konzentrierter Salzsäure, Isopropylalkohol und einem Siloxan oder Mischung von Siloxanen gebildet werden. Man erhitzt die oben genannte Mischung dann auf 70°C und lässt 30 min rühren. Da das hydrophile Siliciumdioxid aufgrund der Silylierung der Silanole auf der Oberfläche des Siliciumdioxids hydrophob wird, trennt sich die Siliciumdioxidphase von der wässrigen Phase. Es wird kein Überschuss an organischem Lösungsmittel benötigt, um eine Phasentrennung zu induzieren, wie das oftmals der Fall ist. Sobald die Trennung auftritt, wird die wässrige Phase (Isopropylalkohol, Wasser, überschüssiges Behandlungsmittel und HCl) dekantiert. Zu der dekantierten Mischung wird vollentsalztes Wasser gegeben, um das behandelte Siliciumdioxid zu waschen. Dieser Schritt kann ein zweites Mal wiederholt werden, um ein ausreichendes Waschen sicherzustellen. Zu der gewaschenen Siliciumdioxidlösung wird ein Lösungsmittel gegeben und die Mischung wird auf Rückfluss erhitzt, um das restliche Wasser und wasserlösliche Reagenzien azeotrop auszuschleppen.

[0025] Es wird auch ein Verfahren zur Herstellung einer durch Hydrosilylierungsreaktion härtbaren Zusammensetzung offenbart, umfassend die Schritte von:

- a) Bereitstellung eines Silsesquioxanpolymers
- b) Bereitstellung einer quervernetzenden Verbindung;
- c) Bereitstellung von kolloidalem Siliciumdioxid mit einer darauf gebildeten Oberflächenbeschichtung;
- d) Vermischen der Bestandteile aus a), b), c), um eine härtbare Zusammensetzung zu bilden;
- e) Zugabe eines Hydrosilylierungskatalysators zu der härtbaren Zusammensetzung von Schritt d)
- f) Zugabe eines optionalen Reaktionsinhibitors zu dem Katalysator aus Schritt e) vor oder nach dem Mischen des Reaktionskatalysators mit der härtbaren Zusammensetzung;
- g) Härten der härtbaren Zusammensetzung aus Schritt e), um ein gehärtetes Harz mit hoher Bruchzähigkeit und Reißfestigkeit ohne Verlust an Elastizitätsmodul und Glasübergangstemperatur zu bilden.

[0026] Das Silsesquioxanpolymer, wie vorher beschrieben, wird zunächst mit der quervernetzenden Verbindung vermischt, wie oben offenbart, und dann wird das kolloidale Siliciumdioxid mit der behandelten Oberfläche zugegeben. Es kann entweder ein herkömmlicher Mischer oder ein Rotor/Stator-Scherkraftmischer von der vorliegenden Erfindung verwendet werden, obwohl ein Rotor/Stator-Mischer bevorzugt ist, aufgrund der verstärkten Dispersion der Siliciumdioxidpartikel in der Zusammensetzung, was zu einem Anstieg der mechanischen Eigenschaften des gehärteten Harzes führt. Nachdem die oben genannten Bestandteile vermischt wurden, wird der Hydrosilylierungskatalysator in die Zusammensetzung gemischt und die Mischung wird in eine Form gegossen. Das Mischen der erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzung kann auch den Schritt einer Entgasung der Zusammensetzung vor dem Härten umfassen. Entgasen wird typischerweise ausgeführt, indem die Zusammensetzung einem milden Vakuum ausgesetzt wird.

[0027] Die Form wird dann den folgenden Härtungsschritten unterzogen: 1) Stehen lassen der härtbaren Zusammensetzung aus Schritt f) in einer Form bei Raumtemperatur über Nacht, 2) Härten der härtbaren Zusammensetzung in der Form bei einer Temperatur von 60°C für 6 Stunden, 3) Härten der härtbaren Zusammensetzung in der Form bei einer Temperatur von 100°C für 2 Stunden, 4) Härten der härtbaren Zusammensetzung in der Form bei einer Temperatur von 160°C für 2 Stunden, 5) Härten der härtbaren Zusammensetzung in der Form bei einer Temperatur von 200°C für 3 Stunden, 6) Härten der härtbaren Zusammensetzung in der Form bei einer Temperatur von 260°C für 6 Stunden.

Beispiele

[0028] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung für Fachleute darstellen und sollten nicht als den Anwendungsbereich der Erfindung, wie er in den angehängten Ansprüchen dargelegt wird, einschränkend interpretiert werden.

Referenzbeispiel 1

[0029] 75 nm kolloidales Siliciumdioxid, behandelt mit Hexamethyldisiloxan ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$) und dispergiert in einer

Toluollösung.

[0030] Eine Menge von 388,1 ml einer kolloidalen Siliciumdioxidlösung mit 40 Gew.-% [Nalco 2329[®], Durchmesser 75 nm; spezifische Dichte, 1,29 g/ml; Oberfläche, 40 m²/g] wurde mit 862 ml vollentsalztem Wasser gemischt, um eine 1250-ml-Mischung herzustellen. In einen 5-Liter-Kolben wurden 500 ml konzentrierte HCl, 25,0 ml Wasser, 600 ml Isopropylalkohol und 213,4 ml Hexamethyldisiloxan, [(Me₃SiO)₂] gegeben und gut vermischt. Zu den resultierenden 1338 ml Lösung wurde die Mischung aus kolloidalem Siliciumdioxid und Wasser in einem feinen Strahl unter gutem Vermischen zugegeben. Die Mischung wurde auf 70°C erhitzt und dann ließ man 30 min rühren. Da das hydrophile Siliciumdioxid aufgrund der Silylierung der Silanole auf der Oberfläche des Siliciumdioxids hydrophob wurde, trennte sich die Siliciumdioxidphase von der wässrigen Phase. Es wurde kein Überschuss an organischem Lösungsmittel benötigt, um eine Phasentrennung zu induzieren, wie das oftmals der Fall ist. Sobald die Trennung auftrat, wurde die wässrige Phase (Isopropylalkohol, Wasser, überschüssiges Behandlungsmittel und HCl) dekantiert. Es wurde eine Menge von 500 ml vollentsalztem Wasser zum Kolben gegeben, um das behandelte Siliciumdioxid zu waschen, und wurde dekantiert. Dieser Schritt wurde ein zweites Mal wiederholt, um ein ausreichendes Waschen sicherzustellen. Zu der gewaschenen Siliciumdioxidlösung wurden etwa 1250 ml Toluol gegeben, eine Dean-Stark-Falle und eine Kühler wurden angeschlossen und die Mischung auf Rückfluss erhitzt, um restliches Wasser und wasserlösliche Reagenzien azeotrop auszuschleppen. Der Waschschrift wird verwendet, um soviel HCl, IPA, Wasser und überschüssiges Behandlungsmittel wie möglich zu entfernen, um dadurch die Zeit zu verkürzen, die für diesen Schritt aus Rückfluss/azeotropem Ausschleppen notwendig ist. Dieses Entfernen minimiert auch das Potential für jegliche Nebenreaktionen, die während dieses Rückflussschrittes aufgrund der Gegenwart von restlicher Säure auftreten könnten.

[0031] Das Ergebnis ist eine Mischung aus 75 nm großem, nicht-aggregiertem, silyl-behandeltem, kolloidalem Siliciumdioxid und Toluol. Das Siliciumdioxid wurde durch Abspaltung der Siliciumdioxid-Silylgruppen in Gegenwart von Tetraethylorthosilikat (TEOS) und einer starken Base charakterisiert (d. h. „Verdauungs“-Prozess). Die Menge und Art der Oberflächen-Silylgruppen in der verdauten Lösung wurde mittels Gaschromatographie und eines Flammenionisationsdetektors (GC-FID) quantifiziert. Oberflächenanalyse dieser Siliciumdioxid-Toluol-Mischung beschrieb einen Partikel mit 1,38 Gew.-% an Trimethylsilylgruppen. Basierend auf theoretischen Berechnungen wird diese Behandlungsmenge als 45874 Trimethylsilylgruppen pro Partikel und/oder 2,60 Trimethylsilylgruppen pro nm² Siliciumdioxidoberfläche angenähert. Dies ist typisch für eine etwa 100%ige theoretische Bedeckung der Silanole auf der Siliciumdioxidoberfläche durch Silylgruppen. Das Material wurde als ein Zusatz für in Silikonmatrizes verwendet, um deren mechanische Eigenschaften zu erhöhen (wie in den folgenden Beispielen gezeigt).

Referenzbeispiel 2

[0032] 75 nm kolloidales Siliciumdioxid, behandelt mit Hexamethyldisiloxan (Me₃Si)₂O und geringen Mengen an Tetramethyldivinylsiloxanen (Me₂ViSi)₂O und dispergiert in einer Toluollösung.

[0033] Eine Menge von 679,1 ml einer kolloidalen Siliciumdioxidlösung mit 40 Gew.-% [Nalco 2329[®], Durchmesser 75 nm; spezifische Dichte, 1,29 g/ml; Oberfläche, 40 m²/g] wurde mit 1508 ml vollentsalztem Wasser gemischt, um eine 2188-ml-Mischung herzustellen. In einen 5-Liter-Kolben wurden 873 ml konzentrierte HCl, 43,8 ml Wasser, 1050 ml Isopropylalkohol und 311,1 ml Hexamethyldisiloxan, [(Me₃Si)₂O] und 67,1 Tetramethyldivinylsiloxan [(Me₂ViSi)₂O] gegeben und gut vermischt. Das Molverhältnis von Tetramethyldivinylsiloxan, [(Me₂ViSi)₂O], zu Hexamethyldisiloxan, [(Me₃Si)₂O], betrug 0,2. Zu den resultierenden 2345 ml Lösung wurde die Mischung aus kolloidalem Siliciumdioxid und Wasser in einem feinen Strahl unter gutem Vermischen zugegeben. Die Mischung wurde auf 70°C erhitzt und dann ließ man 30 min rühren. Da das hydrophile Siliciumdioxid aufgrund der Silylierung der Silanole auf der Oberfläche des Siliciumdioxids hydrophob wurde, trennte sich die Siliciumdioxidphase von der wässrigen Phase. Es wurde kein Überschuss an organischem Lösungsmittel benötigt, um eine Phasentrennung zu induzieren, wie das oftmals der Fall ist. Sobald die Trennung auftrat, wurde die wässrige Schicht (Isopropylalkohol, Wasser, überschüssiges Behandlungsmittel und HCl) dekantiert. Es wurde eine Menge von 875 ml vollentsalztem Wasser zum Kolben gegeben, um das behandelte Siliciumdioxid zu waschen, und wurde abdekantiert. Dieser Schritt wurde ein zweites Mal wiederholt, um ein ausreichendes Waschen sicherzustellen.

[0034] Zu der gewaschenen Siliciumdioxidlösung wurden etwa 2188 ml Toluol gegeben, eine Dean-Stark-Falle und eine Kühler wurden angeschlossen und die Mischung auf Rückfluss erhitzt, um restliches Wasser und wasserlösliche Reagenzien azeotrop auszuschleppen. Der Waschschrift wird verwendet, um soviel HCl, IPA, Wasser und überschüssiges Behandlungsmittel wie möglich zu entfernen, um dadurch die Zeit zu verkürzen,

die für diesen Schritt aus Rückfluss/azeotropem Ausschleppen notwendig ist. Dieses Entfernen minimiert auch das Potential für jegliche Nebenreaktionen, die während dieses Rückflussschrittes aufgrund der Gegenwart von restlicher Säure auftreten könnten.

[0035] Das Ergebnis ist eine Mischung aus 75 nm großem, nicht-aggregiertem, silyl-behandeltem, kolloidalem Siliciumdioxid und Toluol. Das Siliciumdioxid wurde durch Abspaltung der Siliciumdioxid-Silylgruppen in Gegenwart von Tetraethylorthosilikat (TEOS) und einer starken Base charakterisiert (d. h. „Verdauungs“-Prozess). Die Menge und Art der Oberflächen-Silylgruppen in der verdauten Lösung wurde mittels Gaschromatographie und eines Flammenionisationsdetektors (GC-FID) quantifiziert. Oberflächenanalyse dieser Siliciumdioxid-Toluol-Mischung beschrieb einen Partikel mit 1,35 Gew.-% an Trimethylsilylgruppen und 0,25 Gew.-% an Dimethylvinylsilylgruppen. Basierend auf theoretischen Berechnungen wird diese Behandlungsmenge als 44991 Trimethyl- und 6677 Dimethylvinylsilylgruppen pro Partikel und/oder 2,55 Trimethyl- und 0,38 Dimethylvinylsilylgruppen pro nm² Siliciumdioxidoberfläche angenähert. Diese Werte sind typisch für eine etwa 100%ige theoretische Bedeckung der Silanolgruppen auf der Siliciumdioxidoberfläche durch Silylgruppen. Das Material wurde als ein Zusatz für in Silikonmatrizes verwendet, um deren mechanische Eigenschaften zu erhöhen (wie in den folgenden Beispielen gezeigt).

Referenzbeispiel 3

[0036] 75 nm kolloidales Siliciumdioxid, behandelt mit Hexamethyldisiloxan (Me₃Si)₂O und großen Mengen an Tetramethyldivinyldisiloxanen (Me₂ViSi)₂O und dispergiert in einer Toluollösung.

[0037] Eine Menge von 388,1 ml einer kolloidalen Siliciumdioxidlösung mit 40 Gew.-% [Nalco 2329[®], Durchmesser 75 nm; spezifische Dichte, 1,29 g/ml; Oberfläche, 40 m²/g] wurde mit 862 ml vollentsalztem Wasser gemischt, um eine 1250-ml-Mischung herzustellen. In einen 5-Liter-Kolben wurden 500 ml konzentrierte HCl, 25,0 ml Wasser, 600 ml Isopropylalkohol und 112,3 ml Hexamethyldisiloxan, [(Me₃Si)₂O] und 108,9 Tetramethyldivinyldisiloxan [(Me₂ViSi)₂O] gegeben und gut vermischt. Das Molverhältnis von Tetramethyldivinyldisiloxan, [(Me₂ViSi)₂O], zu Hexamethyldisiloxan, [(Me₃Si)₂O], betrug 0,9. Zu den resultierenden 1346 ml Lösung wurde die Mischung aus kolloidalem Siliciumdioxid und Wasser in einem feinen Strahl unter gutem Vermischen zugegeben. Die Mischung wurde auf 70°C erhitzt und dann ließ man 30 min rühren. Da das hydrophile Siliciumdioxid aufgrund der Silylierung der Silanole auf der Oberfläche des Siliciumdioxids hydrophob wurde, trennte sich die Siliciumdioxidphase von der wässrigen Phase. Es wurde kein Überschuss an organischem Lösungsmittel benötigt, um eine Phasentrennung zu induzieren, wie das oftmals der Fall ist. Sobald die Trennung auftrat, wurde die wässrige Schicht (Isopropylalkohol, Wasser, überschüssiges Behandlungsmittel und HCl) dekantiert. Es wurde eine Menge von 500 ml vollentsalztem Wasser zum Kolben gegeben, um das behandelte Siliciumdioxid zu waschen, und wurde abdekantiert. Dieser Schritt wurde ein zweites Mal wiederholt, um ein ausreichendes Waschen sicherzustellen. Zu der gewaschenen Siliciumdioxidlösung wurden etwa 1250 ml Toluol gegeben, eine Dean-Stark-Falle und eine Kühler wurden angeschlossen und die Mischung auf Rückfluss erhitzt, um restliches Wasser und wasserlösliche Reagenzien azeotrop auszuschleppen. Der Waschschrift wird verwendet, um soviel HCl, IPA, Wasser und überschüssiges Behandlungsmittel wie möglich zu entfernen, um dadurch die Zeit zu verkürzen, die für diesen Schritt aus Rückfluss/azeotropem Ausschleppen notwendig ist. Dieses Entfernen minimiert auch das Potential für jegliche Nebenreaktionen, die während dieses Rückflussschrittes aufgrund der Gegenwart von restlicher Säure auftreten könnten.

[0038] Das Ergebnis ist eine Mischung aus 75 nm großem, nicht-aggregiertem, silyl-behandeltem kolloidalem Siliciumdioxid und Toluol. Das Siliciumdioxid wurde durch Abspaltung der Siliciumdioxid-Silylgruppen in Gegenwart von Tetraethylorthosilikat (TEOS) und einer starken Base charakterisiert (d. h. „Verdauungs“-Prozess). Die Menge und Art der Oberflächen-Silylgruppen in der verdauten Lösung wurde mittels Gaschromatographie und eines Flammenionisationsdetektors (GC-FID) quantifiziert.

[0039] Oberflächenanalyse dieser Siliciumdioxid-Toluol-Mischung beschrieb einen Partikel mit 0,86 Gew.-% an Trimethylsilylgruppen und 0,60 Gew.-% an Dimethylvinylsilylgruppen. Basierend auf theoretischen Berechnungen wird diese Behandlungsmenge als 28659 Trimethyl- und 17253 Dimethylvinylsilylgruppen pro Partikel und/oder 1,62 Trimethyl- und 0,98 Dimethylvinylsilylgruppen pro nm² Siliciumdioxidoberfläche angenähert. Diese Werte sind typisch für eine etwa 100%ige theoretische Bedeckung der Silanolgruppen auf der Siliciumdioxidoberfläche durch Silylgruppen. Das Material wurde als ein Zusatz für in Silikonmatrizes verwendet, um deren mechanische Eigenschaften zu erhöhen (wie in den folgenden Beispielen gezeigt).

Referenzbeispiel 4

[0040] 75 nm kolloidales Siliciumdioxid, behandelt mit Hexamethyldisiloxan (Me_3Si)₂O und dispergiert in einer Xylollösung.

[0041] Eine Menge von 388,1 ml einer kolloidalen Siliciumdioxidlösung mit 40 Gew.-% [Nalco 2329[®], Durchmesser 75 nm; spezifische Dichte, 1,29 g/ml; Oberfläche, 40 m²/g] wurde mit 862 ml vollentsalztem Wasser gemischt, um eine 1250-ml-Mischung herzustellen. In einen 5-Liter-Kolben wurden 500 ml konzentrierte HCl, 25,0 ml Wasser, 600 ml Isopropylalkohol und 213,4 ml Hexamethyldisiloxan, [(Me_3SiO)₂O] gegeben und gut vermischt. Zu den resultierenden 1338 ml Lösung wurde die Mischung aus kolloidalem Siliciumdioxid und Wasser in einem feinen Strahl unter gutem Vermischen zugegeben. Die Mischung wurde auf 70°C erhitzt und dann ließ man 30 min rühren. Da das hydrophile Siliciumdioxid aufgrund der Silylierung der Silanole auf der Oberfläche des Siliciumdioxids hydrophob wurde, trennte sich die Siliciumdioxidphase von der wässrigen Phase. Es wurde kein Überschuss an organischem Lösungsmittel benötigt, um eine Phasentrennung zu induzieren, wie das oftmals der Fall ist. Sobald die Trennung auftrat, wurde die wässrige Schicht (Isopropylalkohol, Wasser, überschüssiges Behandlungsmittel und HCl) dekantiert. Es wurde eine Menge von 500 ml vollentsalztem Wasser zum Kolben gegeben, um das behandelte Siliciumdioxid zu waschen, und wurde dekantiert. Dieser Schritt wurde ein zweites Mal wiederholt, um ein ausreichendes Waschen sicherzustellen. Zu der gewaschenen Siliciumdioxidlösung wurden etwa 1250 ml Xylol gegeben, eine Dean-Stark-Falle und eine Kühler wurden angeschlossen und die Mischung auf Rückfluss erhitzt, um restliches Wasser und wasserlösliche Reagenzien azeotrop auszuschleppen. Der Waschschrift wird verwendet, um soviel HCl, IPA, Wasser und überschüssiges Behandlungsmittel wie möglich zu entfernen, um dadurch die Zeit zu verkürzen, die für diesen Schritt aus Rückfluss/azeotropem Ausschleppen notwendig ist. Dieses Entfernen minimiert auch das Potential für jegliche Nebenreaktionen, die während dieses Rückflussschrittes aufgrund der Gegenwart von restlicher Säure auftreten könnten.

[0042] Das Ergebnis ist eine Mischung aus 75 nm großem, nicht-aggregiertem, silyl-behandeltem kolloidalem Siliciumdioxid und Xylol. Das Siliciumdioxid wurde durch Abspaltung der Siliciumdioxid-Silylgruppen in Gegenwart von Tetraethylorthosilikat (TEOS) und einer starken Base charakterisiert (d. h. „Verdauungs“-Prozess). Die Menge und Art der Oberflächen-Silylgruppen in der verdauten Lösung wurde mittels Gaschromatographie und eines Flammenionisationsdetektors (GC-FID) quantifiziert. Oberflächenanalyse dieser Siliciumdioxid-Xylol-Mischung beschrieb einen Partikel mit 1,05 Gew.-% an Trimethylsilylgruppen. Basierend auf theoretischen Berechnungen wird diese Behandlungsmenge als 34813 Trimethylsilylgruppen pro Partikel und/oder 1,97 Trimethylsilylgruppen pro nm² Siliciumdioxidoberfläche angenähert. Dies ist typische für eine etwa 83%ige theoretische Bedeckung der Silanole auf der Siliciumdioxidoberfläche durch Silylgruppen. Das Material wurde als ein Zusatz für in Silikonmatrizes verwendet, um deren mechanische Eigenschaften zu erhöhen (wie in den folgenden Beispielen gezeigt).

Referenzbeispiel 5

[0043] 75 nm kolloidales Siliciumdioxid, behandelt mit Hexamethyldisiloxan (Me_3Si)₂O und geringen Mengen an Tetramethyldivinylsiloxanen (Me_2ViSi)₂O und dispergiert in einer Xylollösung.

[0044] Eine Menge von 388,1 ml einer kolloidalen Siliciumdioxidlösung mit 40 Gew.-% [Nalco 2329[®], Durchmesser 75 nm; spezifische Dichte, 1,29 g/ml; Oberfläche, 40 m²/g] wurde mit 862 ml vollentsalztem Wasser gemischt, um eine 1250-ml-Mischung herzustellen. In einen 5-Liter-Kolben wurden 500 ml konzentrierte HCl, 25,0 ml Wasser, 600 ml Isopropylalkohol und 177,8 ml Hexamethyldisiloxan, [(Me_3Si)₂O] und 38,3 Tetramethyldivinylsiloxan [(Me_2ViSi)₂O] gegeben und gut vermischt. Das Molverhältnis von Tetramethyldivinylsiloxan, [(Me_2ViSi)₂O], zu Hexamethyldisiloxan, [(Me_3Si)₂O], betrug 0,2. Zu den resultierenden 1341 ml Lösung wurde die Mischung aus kolloidalem Siliciumdioxid und Wasser in einem feinen Strahl unter gutem Vermischen zugegeben. Die Mischung wurde auf 70°C erhitzt und dann ließ man 30 min rühren. Da das hydrophile Siliciumdioxid aufgrund der Silylierung der Silanole auf der Oberfläche des Siliciumdioxids hydrophob wurde, trennte sich die Siliciumdioxidphase von der wässrigen Phase. Es wurde kein Überschuss an organischem Lösungsmittel benötigt, um eine Phasentrennung zu induzieren, wie das oftmals der Fall ist. Sobald die Trennung auftrat, wurde die wässrige Schicht (Isopropylalkohol, Wasser, überschüssiges Behandlungsmittel und HCl) dekantiert. Es wurde eine Menge von 500 ml vollentsalztem Wasser zum Kolben gegeben, um das behandelte Siliciumdioxid zu waschen, und wurde abdekantiert. Dieser Schritt wurde ein zweites Mal wiederholt, um ein ausreichendes Waschen sicherzustellen. Zu der gewaschenen Siliciumdioxidlösung wurden etwa 1250 ml Xylol gegeben, eine Dean-Stark-Falle und eine Kühler wurden angeschlossen und die Mischung auf Rückfluss erhitzt, um restliches Wasser und wasserlösliche Reagenzien azeotrop auszuschleppen. Der Waschschrift

wird verwendet, um soviel HCl, IPA, Wasser und überschüssiges Behandlungsmittel wie möglich zu entfernen, um dadurch die Zeit zu verkürzen, die für diesen Schritt aus Rückfluss/azeotropem Ausschleppen notwendig ist. Dieses Entfernen minimiert auch das Potential für jegliche Nebenreaktionen, die während dieses Rückflussschrittes aufgrund der Gegenwart von restlicher Säure auftreten könnten.

[0045] Das Ergebnis ist eine Mischung aus 75 nm großem, nicht-aggregiertem, silyl-behandeltem kolloidalem Siliciumdioxid und Xylol. Das Siliciumdioxid wurde durch Abspaltung der Siliciumdioxid-Silylgruppen in Gegenwart von Tetraethylorthosilikat (TEOS) und einer starken Base charakterisiert (d. h. „Verdauungs“-Prozess). Die Menge und Art der Oberflächen-Silylgruppen in der verdauten Lösung wurde mittels Gaschromatographie und eines Flammenionisationsdetektors (GC-FID) quantifiziert. Oberflächenanalyse dieser Siliciumdioxid-Toluol-Mischung beschrieb einen Partikel mit 0,81 Gew.-% an Trimethylsilylgruppen und 0,14 Gew.-% an Dimethylvinylsilylgruppen. Basierend auf theoretischen Berechnungen wird diese Behandlungsmenge als 26910 Trimethyl- und 4052 Dimethylvinylsilylgruppen pro Partikel und/oder 1,52 Trimethyl- und 0,23 Dimethylvinylsilylgruppen pro nm² Siliciumdioxidoberfläche angenähert. Diese Werte sind typisch für eine etwa 98%ige theoretischen Bedeckung der Silanolgruppen auf der Siliciumdioxidoberfläche durch Silylgruppen. Das Material wurde als ein Zusatz für in Silikonmatrizes verwendet, um deren mechanische Eigenschaften zu erhöhen (wie in den folgenden Beispielen gezeigt).

Referenzbeispiel 6

[0046] 75 nm kolloidales Siliciumdioxid, behandelt mit Hexamethyldisiloxan (Me₃Si)₂O und großen Mengen an Tetramethyldivinylsiloxyan (Me₂ViSi)₂O und dispergiert in einer Xylollösung.

[0047] Eine Menge von 388,1 ml einer kolloidalen Siliciumdioxidlösung mit 40 Gew.-% [Nalco 2329, Durchmesser 75 nm; spezifische Dichte, 1,29 g/ml; Oberfläche, 40 m²/g] wurde mit 862 ml vollentsalztem Wasser gemischt, um eine 1250-ml-Mischung herzustellen. In einen 5-Liter-Kolben wurden 500 ml konzentrierte HCl, 25,0 ml Wasser, 600 ml Isopropylalkohol und 112,3 ml Hexamethyldisiloxan, [(Me₃Si)₂O] und 108,9 Tetramethyldivinylsiloxyan [(Me₂ViSi)₂O] gegeben und gut vermischt. Das Molverhältnis von Tetramethyldivinylsiloxyan, [(Me₂ViSi)₂O], zu Hexamethyldisiloxan, [(Me₃Si)₂O], betrug 0,9. Zu den resultierenden 1345 ml Lösung wurde die Mischung aus kolloidalem Siliciumdioxid und Wasser in einem feinen Strahl unter gutem Vermischen zugegeben. Die Mischung wurde auf 70°C erhitzt und dann ließ man 30 min rühren. Da das hydrophile Siliciumdioxid aufgrund der Silylierung der Silanole auf der Oberfläche des Siliciumdioxids hydrophob wurde, trennte sich die Siliciumdioxidphase von der wässrigen Phase. Es wurde kein Überschuss an organischem Lösungsmittel benötigt, um eine Phasentrennung zu induzieren, wie das oftmals der Fall ist. Sobald die Trennung auftrat, wurde die wässrige Phase (Isopropylalkohol, Wasser, überschüssiges Behandlungsmittel und HCl) dekantiert. Es wurde eine Menge von 500 ml vollentsalztem Wasser zum Kolben gegeben, um das behandelte Siliciumdioxid zu waschen, und wurde abdekantiert. Dieser Schritt wurde ein zweites Mal wiederholt, um ein ausreichendes Waschen sicherzustellen. Zu der gewaschenen Siliciumdioxidlösung wurden etwa 1250 ml Xylol gegeben, eine Dean-Stark-Falle und eine Kühler wurden angeschlossen und die Mischung auf Rückfluss erhitzt, um restliches Wasser und wasserlösliche Reagenzien azeotrop auszuschleppen. Der Waschschrift wird verwendet, um soviel HCl, IPA, Wasser und überschüssiges Behandlungsmittel wie möglich zu entfernen, um dadurch die Zeit zu verkürzen, die für diesen Schritt aus Rückfluss/azeotropem Ausschleppen notwendig ist. Dieses Entfernen minimiert auch das Potential für jegliche Nebenreaktionen, die während dieses Rückflussschrittes aufgrund der Gegenwart von restlicher Säure auftreten könnten.

[0048] Das Ergebnis ist eine Mischung aus 75 nm großem, nicht-aggregiertem, silyl-behandeltem kolloidalem Siliciumdioxid und Toluol. Das Siliciumdioxid wurde durch Abspaltung der Siliciumdioxid-Silylgruppen in Gegenwart von Tetraethylorthosilikat (TEOS) und einer starken Base charakterisiert (d. h. „Verdauungs“-Prozess). Die Menge und Art der Oberflächen-Silylgruppen in der verdauten Lösung wurde mittels Gaschromatographie und eines Flammenionisationsdetektors (GC-FID) quantifiziert. Oberflächenanalyse dieser Siliciumdioxid-Toluol-Mischung beschrieb einen Partikel mit 0,45 Gew.-% an Trimethylsilylgruppen und 0,37 Gew.-% an Dimethylvinylsilylgruppen. Basierend auf theoretischen Berechnungen wird diese Behandlungsmenge als 15077 Trimethyl- und 10719 Dimethylvinylsilylgruppen pro Partikel und/oder 0,86 Trimethyl- und 0,61 Dimethylvinylsilylgruppen pro nm² Siliciumdioxidoberfläche angenähert. Diese Werte sind typisch für eine etwa 100%ige theoretischen Bedeckung der Silanole auf der Siliciumdioxidoberfläche durch Silylgruppen. Das Material wurde als ein Zusatz für in Silikonmatrizes verwendet, um deren mechanische Eigenschaften zu erhöhen (wie in den folgenden Beispielen gezeigt).

Prüfbeispiel 1

Dreipunkt-Biegeversuch

[0049] Der Dreipunkt-Biegeversuch wurde auf einem Instron 4500 gemäß ASTM-Norm D 790-961 ausgeführt. Die gehärteten Harzprüfkörper, die in den unten beschriebenen Beispielen hergestellt wurden, wurden unter Verwendung einer Bandsäge zu 5,08 cm × 1,27 cm Prüfkörpern geschnitten. Die Prüfkörper wurden dann auf eine Dicke von 0,25 cm bearbeitet. Die Prüfkörper wurden unter Verwendung einer Querhauptgeschwindigkeit von 1 mm/min und einer Stützweite von 3,81 cm geprüft.

[0050] Während der Prüfung wurden Kraft-Verschiebungs-Kurven aufgezeichnet. Die Zähigkeit des gehärteten Harzes wurde als Fläche unter den Spannungs-Dehnungs-Linien erhalten. Die Biegefestigkeit wurde unter Verwendung der Spitzenkraft berechnet als:

$$S = 3PL/2bd^2$$

wobei S die Spannung in der äußeren Oberfläche im mittleren Bereich, P die maximale Belastung, L die Stützweite, und b und d die Weite und Dicke des Strahls sind. Die maximale Spannung wurde unter Verwendung des maximalen Wegs berechnet als:

$$\varepsilon = 6Dd/L^2$$

wobei ε die Bruchdehnung ist und D die maximale Verschiebung ist. Die Steigung des steilsten gradlinigen Anfangsteils der Belastung-Verschiebungs-Linie wurde als Elastizitätsmodul genommen.

Prüfbeispiel 2

Bruchzähigkeitsprüfung

[0051] Die Bruchzähigkeit in ebenem Spannungszustand, K_{IC} , wurde gemäß ASTM D 5045-96 erhalten und die kritische Spannungsenergiefreisetzungsrate, G_{IC} , wurde aus K_{IC} basierend auf den Annahmen der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM) berechnet. 5,08 cm × 0,95 cm große Proben wurde unter Verwendung einer Bandsäge geschnitten und im Mittelpunkt des Prüfkörpers wurde eine Einkerbung angebracht. Es wurde ein natürlicher Riss, der sich von der Wurzel der Einkerbung bis etwa zur Hälfte der Breite erstreckt, durch sanftes Klopfen mit einer scharfen Rasierklinge in die Einkerbung erzeugt. Die Proben wurden vor dem Versuch bei 73°C für mindestens vierundzwanzig Stunden konditioniert, um eine vollständige Relaxation der Verformung zu ermöglichen. Die Verschiebungsgeschwindigkeit des Versuchs betrug 10 mm/Minute mit einer Stützweite von 3,81 cm.

$$K_{IC} = (P/(BW^{1/2}))f(x)$$

wobei P die höchste Belastung ist und:

$$f(x) = 6x^{1/2}(1,99 - x(1 - x)(2,15 - 3,93x + 2,7x^2))/((1 + 2x)(1 - x)^{3/2})$$

wobei x das Verhältnis von Vorriss zu Prüfkörperbreite, a/W ist. Nach dem Versuch wurde die Vorrisslänge gemessen. Nur solche Prüfkörper mit einem Wert zwischen 0,45 bis 0,55 wurden als gültig betrachtet. Die Abweichung von x durch die Dicke sollte weniger als 10% betragen. Die Gültigkeit des Versuchs wurde weiter sichergestellt, indem die Probenabmessungen mit der geschätzten Verformungszonengröße, vergrößert um etwa 50, verglichen wird:

$$B, a, (W - a) > 2,5(K_{IC}/\gamma_y)^2$$

wobei γ_y die Streckspannung der Probe ist.

[0052] G_{IC} wurde berechnet durch:

$$G_{IC} = K_{IC}^2(1 - \nu^2)/E$$

wobei Ypsilon, die Poisson'sche Zahl des Harzes, vernachlässigt wurde, um das Experiment zu vereinfachen.

Für ein glasiges Polymer mit einer Poisson'schen Zahl von 0,3, wurde G_{ic} um etwa 9% überhöht. Die relative Einordnung der G_{ic} -Werte würde jedoch nicht verschleiert, da die Veränderungen des Quadrats der Poisson'schen Zahl von einem Harz zu einem anderen mit gleichartiger Steifheit gewöhnlich klein sind

Prüfbeispiel 3

Dynamisch-Mechanische Analyse

[0053] Die dynamisch-mechanische Analyse wurde an einer Seiko Dynamic Mechanical Rheology Station DMS 200 ausgeführt. Ein 20 mm langer, 20 mm langer, 4 mm breiter und 1 mm dicker Prüfkörper wurde in zwei 14 mm auseinander liegenden Klemmbacken montiert. Der Prüfkörper wurde dann einer sinusförmigen Zugsbewegung mit einer Frequenz von 1 Hertz ausgesetzt. Der Zug wurde gemessen und das Speicher – und Verlustmodul und der Verlustfaktor wurden berechnet. Die Versuche wurden bei Temperaturen im Bereich von –150 bis 350°C ausgeführt. Alle Versuche wurde in einer Stickstoffumgebung mit einer Gasdurchflussgeschwindigkeit von 200 ml/min ausgeführt.

Herstellungsbeispiel 1

[0054] Das Silsesquioxanharz $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0,75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0,25}$ wurde durch 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol (bezeichnet als Silylphenylen) quervernetzt. Das in diesem Satz an Beispielen verwendete kolloidale Siliciumdioxid ist eine wässrige Dispersion von kolloidalem Siliciumdioxid mit 75 nm Durchmesser. Es wurden 10 und 20 Gew.-% an kolloidalem Siliciumdioxid in die Harzmatrix eingebaut, um die Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Es werden drei Arten von Oberflächenbehandlungen verwendet: 0, 0,2 und 0,6 Gew.-% $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ auf der Oberfläche dieser Nanopartikel. Mechanische Eigenschaften dieser Proben sind in Tabelle 1 enthalten, zusammen mit Ergebnissen für einige Proben des gleichen Harzes, das mit einem unterschiedlichen Satz an Quervernetzungsmitteln gehärtet wurde. Im Allgemeinen war die Bruchzähigkeit des Harzes durch den Einbau von kolloidalen Siliciumdioxidpartikeln deutlich erhöht. Das Elastizitätsmodul des Harzes war ebenfalls erhöht, aber das Ausmaß der Erhöhung hing von der Oberflächenbehandlung ab. Ein höheres Modul wurde mit dem kolloidalen Siliciumdioxid mit wenig Vinyl im System erhalten. Im Allgemeinen wurde T_g geringfügig durch den Einbau dieser Partikel abgesenkt. Es wird vermutet, dass das restliche Oberflächenbehandlungsmittel, Tetramethyldivinylsiloxan, die T_g herabgesetzt hat und zu einer Abhängigkeit des Moduls von der Oberflächenbehandlung führte. ^{29}Si -NMR-Analyse bestätigte die Existenz von restlichem, unreaktiertem Oberflächenbehandlungsmittel in der Dispersion.

Herstellungsbeispiel 2

[0055] In den vorhergehenden Beispielen wurde berichtet, dass in Toluol dispergiertes, kolloidales Siliciumdioxid, beim Einbau in das oben genannte Harz, die Glasübergangstemperatur deutlich absenkt hat, während es gleichzeitig die Bruchzähigkeit verbesserte. Nach Identifizierung der Ursache für das Absenken der T_g wurden sprühgetrocknete Versionen des kolloidalen Siliciumdioxids verwendet. Der Sprühtrocknungsprozess umfasst im Allgemeinen die Bereitstellung einer Dispersion von Siliciumdioxid in einem organischen Lösungsmittel, die in eine Säule mit strömender heißer Luft gesprüht wird, welche das Lösungsmittel verdampft und das schwerere Siliciumdioxid zurücklässt. Das $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}/\text{Me}_3\text{SiO}_{2/1}$ -Verhältnis der Oberflächenbehandlung auf diesen sprühgetrockneten Siliciumpartikel betragen 0, 0,2, und 0,9. Dynamisch-mechanische Analyse der Harze zeigte, dass die Glasübergangstemperatur um 7 bis 11°C erhöht wurde, in Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung. Das Raumtemperatur-Modul wurde leicht erhöht. Die Festigkeit, Spannung und die Bruchzähigkeit variierten stark je nach Oberflächenbehandlung. Wenn auf der Oberfläche dieser Partikel Vinylfunktionalitäten vorkamen, war die Bruchzähigkeit des Harzes gut erhalten (1,08 MPam^{1/2} für das ungefüllte gegen 0,97 und 0,90 für das mit Siliciumdioxid gefüllte), während der Nutzen einer leichten Erhöhung des Moduls und der T_g realisiert wurde. War auf der Oberfläche keine Vinylfunktionalität anwesend, wurde die Bruchzähigkeit von 1,08 MPam^{1/2} auf 0,39 MPam^{1/2} vermindert. Das Mischen des sprühgetrockneten kolloidalen Siliciumdioxids und der Harze wurde in diesen Beispielen in einem dentalen Mischer von Hauschild durchgeführt und die mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 in den ersten drei Spalten gezeigt.

[0056] In den beiden vorhergehenden Sätzen an Beispielen wurde berichtet, dass der Einbau von kolloidalem Siliciumdioxid in ein mit Silphenylen quervernetztes Harz aus $[(\text{PhSiO}_{3/2})_{0,75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0,25}]$ die Bruchzähigkeit und das Modul des Harzes wirksam erhöhten, aber das Verunreinigungen mit Tetramethyldivinylsiloxan die Glasübergangstemperatur absenkten. Anschließend wurden sprühgetrocknete, mit Vinyl oberflächenbehandelte Siliciumdioxidpartikel mit Disiloxanverunreinigungen verwendet, um ein höheres Modul, eine höhere T_g und eine geringfügig verminderte TAK unter Beibehaltung der Bruchzähigkeit zu erhalten. Wurde jedoch ein

dentaler Mischer von Hauschild verwendet, war die Dispersion nicht ideal und die Festigkeit, Spannung und Bruchenergie wurden deutlich vermindert. Daher wurde die Wirkung des Dispersionszustands auf mechanische Eigenschaften untersucht. Es wurde ein Rotor/Stator-Mischer von Ross verwendet, um höhere Scherkraft zu erhalten und ein wirksames Aufbrechen von Agglomeraten aus Siliciumdioxidpartikeln während des Mischens zu erreichen. Die gehärteten Harzplatten waren nach visueller Untersuchung homogener. Ihre mechanischen Eigenschaften wurden gemessen und sind in Tabelle 2 in den letzten drei Spalten der Tabelle aufgenommen. Verglichen mit den Harzen, die mit einem dentalen Mischer von Hauschild gemischt wurden, zeigen diese Proben durchgehend bessere mechanische Eigenschaften: höheres Modul, Biegefestigkeit, Biegedehnung und mehr als die doppelte Bruchenergie für jede Art von untersuchten kolloidalen Siliciumpartikeln. Darüber hinaus wurde bei Verwendung eines Ross-Mischers weniger wichtig, ob auf die Oberfläche der kolloidalen Partikel eine Vinylbehandlung gepfropft wurde oder nicht. Wird bei Verwendung eines Rotor/Stator-Mischers eine vernünftige Dispersion erzielt, wird ein gleichzeitiger Anstieg der Bruchzähigkeit, der Glasübergangstemperatur und des Moduls erreicht.

Tabelle 1. Mechanische Eigenschaften von mit Silphenylen vernetztem Harz, gefüllt mit wässriger Dispersion von kolloidalem Siliciumdioxid (75 nm Durchmesser).

Vernetzungsmittel	Menge an kolloidalem Siliciumdioxid Gew.-% %	Elastizitätsmodul GPa	Biegefestigkeit MPa	Biegedehnung %	K_{IC} MPam ^{1/2}	G_{IC} N/m
Silphenylen	0	1,49	47,49	12,14	1,08	788,4
Silphenylen	10	1,68	38,26	5,05	1,48	1300
Silphenylen	20	1,90	41,91	5,05	1,74	1599
DP37*	0	1,39	41,36	5,94	0,47	155
DP37	20	1,92	45,70	3,65	0,92	441

* 30 Mol-% Hexamethyltrisiloxan und 70 Mol-% Diphenylsilan, Silphenylen steht für 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol

Tabelle 2. Mechanische Eigenschaften von mit sprühgetrocknetem kolloidalem Siliciumdioxid gefüllten und mit Silphenylen vernetzten Harz

Probe	Oberflächen - Vi/Si/MeSi-Verhältnis	Elastizitätsmodul GPa	Biegefestigkeit (MPa)	Biegedehnung %	Bruchenergie (KJ/m ³)	K_{IC} (MPam ^{1/2})	G_{IC} (N/m)
1	0	1,72±0,13	33,0+14,7	3,98+2,08	94,4±98,8	0,393±0,035	90,2±15,8
2	0,2	1,60±0,03	37,6+2,1	4,22+0,75	91,0+25,4	0,976	595,8
3	0,9	1,60±0,15	38,6+6,0	4,33±0,87	100,6±31,3	0,909	516,2
4	0	1,84±0,03	49,2+0,3	7,69±0,22	312,6±10,2	0,556±0,176	180,6±108,7
5	0,2	1,78±0,09	46,0±3,0	6,30+1,45	225,0+80,5	1,130±0,142	724,9+175,3
6	0,9	1,80±0,07	46,9+2,1	6,27±1,70	222,4±97,8	1,183±0,037	777,8±48,2
7	ungefüllt	1,49±0,01	47,5+0,5	12,14+1,16		1,083±0,078	788,4±113,0

[0057] Alle Proben haben die gleiche Harzmatrix: $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0,75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0,25}$, vernetzt durch 1,4-Bis(dime-

thylsilyl)benzol; und alle haben 20 Gew.-% kolloidales Siliciumdioxid eingebaut, mit Ausnahme der ungefüllten zu Vergleichszwecken. 1, 2, 3 sind Proben, die von einem dentalen Mischer von Hauschild gemischt wurden und 4, 5, 6, 7 sind Proben, die von einem Rotor/Stator-Mischer von Ross gemischt wurden.

[0058] Das gehärtete Silsesquioxanharz, bei welchem das durch die oben dargelegte Prozedur hergestellte kolloidale Siliciumdioxid eingebaut und mit dem Rotor/Stator-Mischer von Ross gemischt wurde, hat gegenüber den mechanischen Eigenschaften von herkömmlichen Silsesquioxanharzen überlegene mechanische Eigenschaften. Typischerweise hat das hergestellte gehärtete Silsesquioxanharz: einen Bruchzähigkeitswert von $1,74 \text{ MPam}^{1/2}$ und eine Bruchenergie von 1599 N/m verglichen mit dem Harz ohne Einbau von kolloidalem Siliciumdioxid, welches eine Bruchzähigkeit von $1,08 \text{ MPam}^{1/2}$ und eine Bruchenergie von 788 N/m hat.

[0059] Während eine bevorzugte Ausführungsform offenbart wird, wird ein Fachmann auf diesem Gebiet verstehen, dass verschiedene Modifizierungen innerhalb des Anwendungsbereichs der Erfindung liegen. So sollten die folgenden Ansprüche geprüft werden, um den wahren Anwendungsbereich und Inhalt dieser Erfindung zu bestimmen.

Patentansprüche

1. Durch eine Hydrosilylierungsreaktion härtbare Zusammensetzung, umfassend:

- ein Silsesquioxanpolymer
- eine quervernetzende Verbindung;
- einen Hydrosilylierungsreaktionskatalysator;
- kolloidales Siliciumdioxid mit einer darauf gebildeten Oberflächenbeschichtung.

2. Durch eine Hydrosilylierungsreaktion härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in welcher:

- die Zusammensetzung weiterhin gegebenenfalls einen Reaktionsinhibitor umfasst,
- das kolloidale Siliciumdioxid von 5 bis 25 Gewichtsprozent der durch Hydrosilylierungsreaktion härtbaren Zusammensetzung umfasst,
- das kolloidale Siliciumdioxid eine Partikelgröße von 5 bis 100 Nanometern im Durchmesser aufweist,
- das kolloidale Siliciumdioxid eine reaktive Silan- oder Siloxanbeschichtung aufweist, oder
- das kolloidale Siliciumdioxid eine Oberflächenbeschichtung aus Trimethylsiloxylgruppen aufweist.

3. Durch Hydrosilylierungsreaktion härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in welcher das Silsesquioxanharz ein Copolymerharz umfasst; vorzugsweise umfasst das Copolymerharz ein Copolymerharz mit der empirischen Formel $\text{R}_a^1\text{R}_b^2\text{R}_c^3\text{Si}_1\text{O}_{(4-a-b-c-d)/2}$, in welcher: a Null oder eine positive Zahl ist, b Null oder eine positive Zahl ist, c Null oder eine positive Zahl ist, unter den Voraussetzungen, dass $0,8 \leq (a + b + c) \leq 3,0$ und Bestandteil (A) durchschnittlich mindestens 2 R^1 -Gruppen pro Molekül aufweist, und jedes R^1 unabhängig ausgewählt wird aus einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen mit aliphatischer Ungesättigtheit, und jedes R^2 und jedes R^3 unabhängig ausgewählt wird aus einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen und Wasserstoff, mehr bevorzugt umfasst das Silsesquioxanharz $\text{PhSiO}_{3/2}0,75(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0,25}$, wobei Ph eine Phenylgruppe ist, Vi eine Vinylgruppe darstellt und Me eine Methylgruppe darstellt.

4. Durch Hydrosilylierungsreaktion härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in welcher die quervernetzende Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus:

- einem Kohlenwasserstoff enthaltenden Silan mit der allgemeinen Formel: $\text{H}_a\text{R}_b^1\text{SiR}_c^2\text{SiR}_d^1\text{H}_e$, in welcher R^1 eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist und R^2 eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist und in welcher a und $d \geq 1$, und $a + b = c + d = 3$,
- einem Kohlenwasserstoff enthaltenden Silan mit der allgemeinen Formel: $\text{H}_a\text{R}_b^1\text{SiR}_c^2\text{SiR}_d^1\text{H}_e$, in welcher R^1 eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist und R^2 eine dreiwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist und in welcher a und $d \geq 1$, und $a + b = c + d = 3$,
- einem Silan mit mindestens zwei Silicium-Wasserstoff-Funktionalitäten,
- einem Siloxan mit mindestens zwei Silicium-Wasserstoff-Funktionalitäten oder Mischungen aus den obigen; vorzugsweise wird die quervernetzende Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: p-Bis-(dimethylsilyl)-benzol, Diphenylsilan, Hexamethyltrisiloxan und 1,3,5-Tris-(dimethylsilyl)-benzol.

5. Durch Hydrosilylierungsreaktion härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in welcher das kolloidale Siliciumdioxid eine Oberflächenbeschichtung aus Trimethylsiloxyl- und Vinyltrimethylsiloxylgruppen aufweist, vorzugsweise hat die Oberflächenbeschichtung ein Molverhältnis von 0,2 bis 0,9 von Vinyltrimethylsiloxyl- zu Trimethylsiloxylgruppen.

6. Durch Hydrosilylierungsreaktion härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in welcher das kolloidale Siliciumdioxid in einem Lösungsmittel dispergiert ist; vorzugsweise wird das Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Toluol und Xylol.

7. Verfahren zur Herstellung einer durch Hydrosilylierungsreaktion härtbaren Zusammensetzung, umfassend die Schritte von:

- a) Bereitstellung eines Silsesquioxanpolymers
- b) Bereitstellung einer quervernetzenden Verbindung;
- d) Bereitstellung von kolloidalem Siliciumdioxid mit einer darauf gebildeten Oberflächenbeschichtung;
- d) Vermischen der Bestandteile aus a), b), c), um eine härtbare Zusammensetzung zu bilden;
- e) Zugabe eines Hydrosilylierungsreaktionskatalysators zu der härtbaren Zusammensetzung von Schritt d)
- f) Härten der härtbaren Zusammensetzung aus Schritt e), um ein gehärtetes Harz mit hoher Risszähigkeit und Reißfestigkeit ohne Verlust an Elastizitätsmodul und Glasübergangstemperatur zu bilden.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei:

- der Mischungsschritt in einem herkömmlichen Mischer ausgeführt wird,
- der Mischungsschritt in einem Rotor/Stator-Scherkraftmischer ausgeführt wird,
- das Silsesquioxanpolymer zuerst mit der quervernetzenden Verbindung gemischt wird und dann mit dem kolloidalen Siliciumdioxid vermischt wird, um die härtbare Zusammensetzung aus Schritt e) zu bilden,
- das kolloidale Siliciumdioxid von 5 bis 25 Gewichtsprozent der durch Hydrosilylierungsreaktion härtbaren Zusammensetzung umfasst,
- das kolloidale Siliciumdioxid eine Partikelgröße von 5 bis 100 Nanometern im Durchmesser aufweist,
- das kolloidale Siliciumdioxid eine Oberflächenbeschichtung aus Trimethylsiloxylgruppen aufweist,
- das Verfahren weiterhin gegebenenfalls den Schritt der Zugabe eines Reaktionsinhibitors umfasst, oder
- der Härtungsschritt die Schritte umfasst:
 - o 1) Liegenlassen der härtbaren Zusammensetzung aus Schritt e) in einer Form über Nacht bei Raumtemperatur,
 - o 2) Härten der härtbaren Zusammensetzung in der Form bei einer Temperatur von 60°C, für 6 Stunden,
 - o 3) Härten der härtbaren Zusammensetzung in der Form bei einer Temperatur von 100°C für 2 Stunden,
 - o 4) Härten der härtbaren Zusammensetzung in der Form bei einer Temperatur von 160°C für 2 Stunden,
 - o 5) Härten der härtbaren Zusammensetzung in der Form bei einer Temperatur von 200°C, für 3 Stunden,
 - o 6) Härten der härtbaren Zusammensetzung in der Form bei einer Temperatur von 260°C, für 6 Stunden,

9. Verfahren gemäß Anspruch 7, in welchem das Silsesquioxanharz ein Copolymerharz umfasst; vorzugsweise umfasst das Copolymerharz ein Copolymerharz mit der empirischen Formel $R^1_a R^2_b R^3_c SiO_{(4-a-b-c-d)/2}$, in welcher: a Null oder eine positive Zahl ist, b Null oder eine positive Zahl ist, c Null oder eine positive Zahl ist, unter den Voraussetzungen, dass $0,8 \leq a + b + c \leq 3,0$ und Bestandteil (A) durchschnittlich mindestens 2 R^1 -Gruppen pro Molekül aufweist, und jedes R^1 unabhängig ausgewählt wird aus einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen mit aliphatischer Ungesättigkeit, und jedes R^2 und jedes R^3 unabhängig ausgewählt wird aus einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen und Wasserstoff, mehr bevorzugt umfasst das Silsesquioxanharz $PhSiO_{3/2})_{0,75}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0,25}$, wobei Ph eine Phenylgruppe ist, Vi eine Vinylgruppe darstellt und Me eine Methylgruppe darstellt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 7, in welchem die quervernetzende Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus:

- 1) einem Kohlenwasserstoff enthaltenden Silan mit der allgemeinen Formel: $H_a R^1_b SiR^2 SiR^1_c H_d$, in welcher R^1 eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist und R^2 eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist und in welcher a und $d \geq 1$, und $a + b = c + d = 3$,
- 2) einem Kohlenwasserstoff enthaltenden Silan mit der allgemeinen Formel: $H_a R^1_b SiR^2 SiR^1_c H_d$, in welcher R^1 eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist und R^2 eine dreiwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist und in welcher a und $d \geq 1$, und $a + b = c + d = 3$,
- 3) einem Silan mit mindestens zwei Silicium-Wasserstoff-Funktionalitäten,
- 4) einem Siloxan mit mindestens zwei Silicium-Wasserstoff-Funktionalitäten oder Mischungen aus den obigen; vorzugsweise wird die quervernetzende Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: p-Bis-(dimethylsilyl)-benzol, Diphenylsilan, Hexamethyltrisiloxan und 1,3,5-Tris-(dimethylsilyl)-benzol.

11. Verfahren gemäß Anspruch 7, in welchem das kolloidale Siliciumdioxid eine Oberflächenbeschichtung aus Trimethylsiloxyl- und Vinyltrimethylsiloxylgruppen aufweist; vorzugsweise hat die Oberflächenbeschichtung ein Molverhältnis von 0,2 bis 0,9 von Vinyltrimethylsiloxyl- zu Trimethylsiloxylgruppen.

12. Verfahren gemäß Anspruch 7, in welcher das kolloidale Siliciumdioxid in einem Lösungsmittel dispergiert ist; vorzugsweise wird das Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Toluol und Xylol.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen