



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 10 279 T2 2004.06.09**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 939 101 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 10 279.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 300 957.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **10.02.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.09.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **13.08.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.06.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08K 5/19**

C08K 5/31, C08K 5/3432, C08K 5/54,
C08L 83/04, C08L 83/05, C08L 83/07

(30) Unionspriorität:
32461 26.02.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(72) Erfinder:
Burkus, Frank Steven, II, Troy, New York 12180, US; Jeram, Edward Matthew, Burnt Hills, New York 12027, US; Rubinsztajn, Slawomir, Niskayuna, New York 12309, US

(74) Vertreter:
Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189 Wiesbaden

(54) Bezeichnung: **Flüssige spritzgiessbare Silikonelastomere mit Adhäsion ohne Grundierung**

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 eingelebt, 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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft sowohl ein Verfahren zur Verbesserung des Druckverformungsrests von gehärteten Silikonelastomeren als auch härtbare (und gehärtete), lichtdurchlässige, hochfeste Organopolysiloxan-Flüssigspritzgießzusammensetzungen, die nützlich sind zur Herstellung gehärteter Silikonkautschukartikel, welche bedingt durch die Zugabe des Salzes eines stickstoffhaltigen organischen Kations die Eigenschaft einer verbesserten Druckverformung zeigen.

[0002] Flüssigspritzgiessbare Organopolysiloxanzusammensetzungen sind bekannt und werden verwendet. Ein Problem bei all solchen Zusammensetzungen besteht darin, dass die Härte, Zugfestigkeit, Dehnung, Reißfestigkeit und Aushärtungsgeschwindigkeiten so voneinander und auch von der Viskosität des nicht gehärteten flüssigen Vorläufers abhängig sind, dass es schwierig ist, eine Eigenschaft ohne nachteilige Effekte auf die anderen Eigenschaften zu verbessern. Zusätzlich sind die Kinetik und Thermochemie des Flüssigspritzgießprozesses und der darin verwendeten Zusammensetzungen derart, dass wegen der Geschwindigkeit, mit welcher der einmal in die Form gespritzte flüssige Vorläufer härtet nur kleine leichtgewichtige Herstellartikel durch die Techniken des Flüssigspritzgießens hergestellt werden können.

[0003] Flüssigspritzgieß-Organopolysiloxanzusammensetzungen werden typischerweise als zwei Komponenten bereitgestellt, die unmittelbar vor Gebrauch gemischt werden. Beide Komponenten enthalten Alkenylpolymere, Füllstoffe und in manchen Fällen Harze. Die erste Komponente enthält einen Platin-Katalysator, während die zweite Komponente einen Hydridvernetzer und Härtungsinhibitoren enthält. Die beiden Komponenten werden unmittelbar vor der Verwendung in der Spritzgießvorrichtung vermischt. Zusätzlich zur Verschaffung einer sogenannten Verarbeitungsperiode der Rezeptur, muss der Inhibitor die Härtung der härtbaren Zusammensetzung verhindern bis die Form komplett gefüllt ist. Ist die Form einmal komplett gefüllt, muss der Inhibitor anschließend eine schnelle Härtung der härtbaren oder polymerisierbaren Zusammensetzung ermöglichen, um eine kurze Zykldauer sicher zu stellen.

[0004] Die US Patente 3,884,866 und 3,957,713 beschreiben hochfeste additionsgehärtete Zusammensetzungen, die für das Flüssigspritzgießen bei geringem Druck geeignet sind. Diese Zusammensetzungen umfassen eine erste Komponente, die ein hochviskoses, mit Vinyl endgestopftes Organopolysiloxan, ein niedrigviskoses vinylhaltiges Organopolysiloxan, einen Füllstoff und einen Platin-Katalysator enthält, wobei die erste Komponente durch Mischen mit einer zweiten Komponente, die eine Wasserstoff-Silikonzusammensetzung enthält, gehärtet wird. Diese Zusammensetzung besitzt einen geringen Durometer, ca. 20–35 Shore-A, und außerdem ist es schwierig, den Durometer oder die Härte ohne nachteilige Beeinflussung anderer Eigenschaften zu erhöhen.

[0005] Das US Patent Nr. 4,162,243 offenbart Zusammensetzungen ähnlich zu denen, auf welche zuvor hingewiesen wurde, aber sie enthalten als wichtigsten Unterschied Quarzstaub, der zusätzlich zu Hexamethyldisilazan (offenbart in dem '866 Patent) mit Tetramethyldivinyldisilazan behandelt ist. Die Zusammensetzungen des '243 Patents härteten zu Elastomeren, die eine hohe Härte und eine gute Beibehaltung der anderen Eigenschaften besitzen, einschließlich der Härte, Dehnung und Risseigenschaften, zusätzlich zu einer niedrigen Viskosität im ungehärteten Stadium.

[0006] Das US Patent 4,427,801 geht durch Einfügung eines MM^{vi}Q-Harzes zusätzlich zu dem vinylhaltigen behandelten Quarzstaub über die Lehre des '243 Patents hinaus. Dadurch werden Elastomere hergestellt, die sogar eine höhere Härte und Reißfestigkeit besitzen, aber den Nachteil eines höheren Druckverformungsrests und einer geringeren Elastizität nach Bashore haben. Kürzlich hat das US Patent 5,674,966 die MM^{vi}Q-Harztechnologie durch Einfügung eines Silikonharzes mit hohem Alkenylgehalt weiter verbessert, das ausgewählt ist aus der Harzgruppe der Formel M_yM^{vi}_zD_aD^{vi}_bT_cT^{vi}_dQ und M_yM^{vi}_zD_aD^{vi}_bT_cT^{vi}_d, die vorzugsweise durch die Formel M^{vi}_xQ beschrieben werden, was zu gehärteten Kautschuken mit einer schnelleren Härtungsgeschwindigkeit, einem höheren Durometer, einer höheren Elastizität, einem besseren Druckverformungsrest und einer verbesserten Wärmealterungsstabilität führt.

[0007] Die Herstellungstechnik des Flüssigspritzgießens ist typischerweise auf kleine Teile beschränkt, normalerweise auf Materialien, die weniger als etwa 5 bis etwa 50 g wiegen. Technologische Fortschritte erlauben größer werdende Flüssigspritzgussteile. Größere Teile erfordern größere Formen. Größere Formen benötigen mehr Zeit zum Füllen der Form mit Harz und daher muss die Aushärtung für längere Zeiten gehemmt werden, um das Füllen der Form zu ermöglichen bevor das Aushärten eingeleitet werden kann.

[0008] Flüssigspritzgießmaterialien aus Silikon sind pumpfähige Mischungen aus Silikonoligomeren und Polymeren, die typischerweise eine Viskosität im Bereich von 200.000 bis 3.500.000 mPa·s (centipoise) (cps) bei 25°C aufweisen. Wie zur Zeit verwendet, bestehen diese Materialien aus zwei Komponenten, die in einem 1:1-Verhältnis gemischt sind und die, wenn sie katalysiert werden, nach Erhitzen zu einem Elastomer aushärteten (oder vernetzen). Die erste oder „A“ Komponente enthält typischerweise Siloxanpolymere, Füllstoffe, verschiedene Additive und einen Katalysator. Die zweite oder „B“ Komponente enthält typischerweise ebenso Siloxanpolymere, Additive und Füllstoffe, enthält aber ebenso Hydrogensiloxane und Aushärtungsinhibitoren. Die physikalischen Eigenschaften des gehärteten und des ungehärteten Materials hängen zu einem sehr hohen Grad

von den Zusammensetzungen ab, die zur Herstellung der „A“ und „B“ Komponenten verwendet werden.

[0009] Typische Flüssigspritzgießzusammensetzungen, die aus den „A“ und „B“ Komponenten gemeinsam bestehen, sind im allgemeinen aus den folgenden Bestandteilen zusammengesetzt:

- 1) 50–75 Gewichtsteile eines vinylgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität im Bereich von 10.000 bis 100.000 mPa·s (centipoise) und einem Vinylgehalt von etwa 0,05 bis 0,15 Gew.-%,
- 2) bis zu 10 Gewichtsteile eines vinylgestoppten und Vinyl an der Kette besitzenden Polyorganosiloxans niedrigen Molekulargewichts mit einer Viskosität im Bereich von 200 bis 1500 mPa·s (centipoise) und einem Vinylgehalt von etwa 1,5 Gew.-%,
- 3) bis zu 10 Gewichtsteile eines monovinylgestoppten Polyorganosiloxans geringen Molekulargewichts mit einer Viskosität im Bereich von 500 bis 2000 mPa·s (centipoise),
- 4) 20 bis 30 Gewichtsteile eines Quarzstaubs oder pyrogenen Siliziumdioxids mit einer Oberfläche im Bereich von 150 bis 450 m²/g,
- 5) 2 bis 50 wppm Pt-Hydrosilylierungskatalysator,
- 6) 0,01 bis 0,50 Gewichtsteile einer Inhibitorverbindung, und
- 7) 100 bis 1000 wppm Silylhydride.

[0010] Zusätzliche Komponenten können Dehnungsfüllstoffe, Färbemittel, Additive zur Verleihung verbesselter Funktion bezüglich bestimmter physikalischer Eigenschaften wie z. B. der Ölbeständigkeit, Wärmebeständigkeit, Ultraviolettstabilität und ähnlichem, umfassen.

[0011] Ein insbesondere erwünschtes Merkmal eines gehärteten flüssigspritzgegossenen Materials ist ein gehärteter Kautschuk mit einem hohen Durometer. Um einen Kautschuk mit hohem Durometer zu erhalten, besteht eine typische Lösung dieses Problems darin, eine große Menge eines Füllstoffs in 25 bis 70 Gew.-% des endgültigen gehärteten Kautschuks oder Elastomers zuzugeben. Die Verwendung großer Mengen eines Füllstoffs in einer mäßig viskosen Flüssigkeit, wie z. B. den zur Herstellung der Vorläufermischungen verwendeten Polymeren, resultiert in einer Flüssigkeit mit hohen Konzentrationen suspendierter Feststoffe, welche die Viskosität der Mischung signifikant erhöhen. Quarzstaub wird routinemäßig als Verstärkungsfüllstoff verwendet, um in dem gehärteten Kautschuk hohe Durometer zu erzielen, jedoch werden die Flüssigspritzgießzusammensetzungen bei Gew.-%-Konzentrationen an Quarzstaub oberhalb 25 Gew.-% nicht pumpfähig, was den Zweck des Flüssigspritzgießens vereitelt. Infolgedessen werden Streckungsfüllstoffe zugegeben und diese verleihen dem Fertigprodukt normalerweise Farbe. Während dies für viele Anwendungen kein unerwünschtes Ergebnis ist, ist es gelegentlich ein Nachteil.

[0012] Ein weiterer Ansatz zur Erzielung eines hohen Durometers ist die Erhöhung der Vernetzungsdichte des gehärteten Kautschuks. Es sollte beachtet werden, dass wegen der Anwesenheit von Vinylgruppen Peroxidvernetzungen nicht notwendigerweise verhindert werden. Solche Zubereitungen benötigen die separate Anwesenheit olefinischer Nichtsättigung und hydridterminierte Siloxanspezies und werden durch Edelmetallkatalysatoren katalysiert. Während dies in einer hohen Vernetzungsdichte des gehärteten Kautschuks resultiert, bestehen die mit diesen Zubereitungen verbundenen Nachteile darin, dass die resultierenden gehärteten Kautschuke an sehr hohen Moduli und sehr geringen Dehnungen leiden, obwohl der erwünschte Durometer erreicht wird.

[0013] Die Eigenschaften von gefertigtem Kautschuk hängen nicht nur von der chemischen Natur der Komponenten ab, sondern ebenso von den Eigenschaften der Füllstoffe, Additive und von dem Typ des Aushärtungskatalysators. Folglich ist das resultierende Eigenschaftsprofil eines vorgegebenen hitzegehärteten oder flüssigspritzgegossenen Silikonkautschuks in hohem Maße von der chemischen Natur der verschiedenen ihn bildenden Komponenten abhängig, wie auch von den relativen Anteilen dieser Komponenten. Ein hoher Füllstoffgehalt erhöht z. B. die Härte und die Lösungsmittelbeständigkeit des resultierenden Kautschuks. Eine derart erhöhte Härte und Lösungsmittelbeständigkeit hat jedoch reduzierte physikalische Eigenschaften zum Preis, wie z. B. Dehnung und Reißfestigkeit, abhängig von dem Füllstoff.

[0014] Die Eigenschaften der hitzegehärteten (d. h. hochfester oder mahlbarer Kautschuk) oder flüssigspritzgegossenen Silikonkautschuke variieren nicht nur mit der Art der Silikonkomponenten und der verschiedenen Additive, wie auch ihrer jeweiligen Anteile, sondern die Eigenschaften variieren ebenso als Ergebnis der verschiedenen Verfahren, die zur Vermischung des Kautschuks verwendet werden. Die Eigenschaften eines hitzegehärteten Kautschuks können daher als Funktion der Gründlichkeit des Mischens und des Grads der Be-netzung des Füllstoffs durch die Komponente variieren. Die Eigenschaften von flüssigspritzgegossenen Silikonkautschuken werden von der Art der Alkenyl- und Hydridkomponenten abhängen, welche die Basis für das elastomere Netzwerk bilden, von den verwendeten Katalysatoren, Füllstoffen und Reaktionsinhibitoren. Sind alle anderen Faktoren gleich, wird ein hydrophiler Füllstoff im Gegensatz zu einem hydrophoben Füllstoff einem fertigen Kautschuk signifikant verschiedene Eigenschaften verleihen.

[0015] Ferner ändern sich die Eigenschaften von hitzegehärteten oder flüssigspritzgegossenen Kautschuken mit der Zeit. Dies gilt im speziellen während der Anfangszeiträume der Aushärtungsreaktion. Da Silikonkautschuke komplexe chemische Mischungen sind, stoppen die Aushärtungsreaktionen und zugehörigen Neben-

reaktionen niemals vollständig, auch wenn sie sich nach der anfänglichen Härtung beträchtlich verlangsamen können. Die Eigenschaften eines hitzegehärteten oder flüssigspritzgegossenen Kautschuks ändern sich daher langsam mit dem Alter, vorzugsweise so langsam wie möglich.

[0016] Silikonkautschuke können durch eine der drei allgemeinen Aushärtungstechniken gehärtet werden:

- 1) Hydrosilylierung,
- 2) freie Radikalinitiierung, und
- 3) Initierung mit energiereicher Strahlung

[0017] Für eine Härtung durch Hydrosilylierung werden hochmolekulargewichtige, eine Vinylfunktionalität besitzende Polymere normalerweise mit niedermolekulargewichtigen hydridfunktionellen Vernetzungsmitteln umgesetzt.

[0018] Ein stabiler Platinkomplex, der als Katalysator fungiert, wird zusammen mit einem Inhibitor zugegeben, um die Härtungsinitiierung vor dem Erhitzen zu verhindern. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur, und mit ansteigender Reaktionsgeschwindigkeit wenn die Temperatur erhöht wird, zur Bildung eines vernetzten Additionspolymers.

[0019] Die Härtung von Silikonkautschuken durch freie Radikale wird durch Erhitzen des Kautschuk-Vorläufers in Gegenwart eines freien Radikalinitiators, wie Benzoylperoxid, bewirkt. Der vorherrschend wirkende Mechanismus umfasst die Wasserstoffabstraktion von den Methylgruppen der Methylsiloxankomponente, gefolgt vom radikalischen Angriff auf eine andere Methylgruppe, wodurch eine vernetzende Ethylenbrücke gebildet wird. Wenn ein geringer Prozentsatz Vinylgruppen vorhanden ist, kann das Methylradikal an die vinylische Doppelbindung addieren. Zusätzlich zu Benzoylperoxid umfassen weitere Radikalhärtungsinitiatoren Bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, tert-Butylperoxibenzoat, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethyl-di-(tert-butylperoxy)hexan und 1,1-Di-(tert-butylperoxy)-trimethylcyclohexan. 2,5-Dimethyl-di-(tertbutylperoxy)hexan und 1,1-Di-(tert-butylperoxy)-trimethylcyclohexan sind insbesondere nützlich und spezifisch als freie Radikalhärtungsinitiatoren für hitzegehärtete Vinylsilikonkautschuke.

[0020] Hochenergetische Strahlung, sowohl als Gammastrahlen als auch als Elektronenstrahlen, können ebenso Härtungen bewirken. Diese Art Härtung bewirkt den Bruch einer breiten Vielfalt an Bindungen, wodurch Vernetzungen zwischen einer Vielfalt verschiedener Atomzentren auftreten, weil die durch die hohe Energie erzeugten Radikale zur Bildung neuer chemischer Bindungen rekombinieren.

[0021] Wenn eine hitzegehärtete oder flüssigspritzgegossene Kautschukzubereitung zur Herstellung von Produkten wie z. B. von Dichtringen verwendet wird, bestimmen die spezielle Endverwendung und das Umfeld dieser Endverwendung, wie das Material zubereitet und verarbeitet wird. Im Fall von Dichtungsringen sind der Druckverformungsrest, die Dichtkraft und die Beibehaltung der Dichtkraft wichtige Maßstäbe der Güte. Der Druckverformungsrest war und ist seit vielen Jahren eine wichtige Größe in der Technologie der hitzegehärteten oder flüssigspritzgegossenen Kautschuke.

[0022] Das US Patent 2,803,619 offenbart ein Polydimethylsiloxangummi, das mit Quarzstaub und Diatomenerde gefüllt ist und einen geringen Druckverformungsrest besitzt. Der hitzegehärtete Kautschuk des '619 Patents wurde durch eine Peroxid-initiierte Vulkanisation gehärtet, die 5 Minuten bei 150°C dauerte, gefolgt von einer vierundzwanzigstündigen Härtung bei 250°C. Der Druckverformungsrest wurde gemäß ASTM D-395 nach Kompression über 22 Stunden bei 150°C auf 75% der ursprünglichen Dicke gemessen. Im Anschluss an das '619 Patent wurden die Nachheiz-Aushärtungszeiten signifikant auf Bedingungen reduziert, welche die thermische Zersetzung des Silikons vermeiden, z. B. 4 Stunden bei 200°C, wie in US Patent 4,774,281 gelehrt. Solche Nachpräparations-Abschlusschritte zur Steuerung des Druckverformungsrests tragen bedeutend zu den Kosten der Materialien bei.

[0023] Die Härtung eines hitzegehärteten oder flüssigspritzgegossenen Kautschuks beginnt, wenn die Aushärtung während des Formungsprozesses initiiert wird. Die Aushärtung muss genügend schnell sein, so dass der Artikel ohne Deformation aus der Form entfernt werden kann. Bisher bedeutet die Anforderung, dass das Endprodukt zu einem gewissen Grad elastomere Eigenschaften aufweist, dass die Aushärtung nicht zu dem Ausmaß forschreiten kann, bei dem der anfangs elastomere hitzegehärtete oder flüssigspritzgegossene Kautschuk nicht länger deformierbar ist. Daher muss die Kinetik der Härtungsreaktion für eine schnelle Anfangshärtung sorgsam erwogen werden.

[0024] Anschließende Entwicklungen haben sich auf drei technische Fragen konzentriert:

- 1) in-situ Behandlung mit Füllstoffen,
- 2) Nachreaktionsinhibierung des Katalysators, und
- 3) Additive.

[0025] Die in-situ Behandlung mit Füllstoffen kann in zwei breite Klassen unterschieden werden:

- 1) Hexamethyldisilazan- und Vinylsilazanbehandlung des Füllstoffs und
- 2) Hexamethyldisilazan und Vinylalkoxysilanbehandlungen.

[0026] Im Falle der im allgemeinen durch Peroxid initiierten freien Radikalhärtung wird der Initiator verbraucht. Die Verwendung von Gammastrahlung oder hochenergetischen Elektronenstrahlen hinterlässt ebenso keine reaktiven Reste in dem Kautschuk. Wenn ein Hydrosilylierungskatalysator zur Bewirkung einer Aushärtung in einem Vinylhydridverbindungskautschuk verwendet wird, muss die Härtung kontrolliert werden, weil der Katalysator durch die Härtungsreaktion nicht zerstört wird. Demzufolge wurde eine große Bandbreite an Initiatorverbindungen verwendet: Erdalkalimetallsilikate (US Patent 3,817,910), Metallsulfide (US Patent 5,219,922), Borverbindungen (US Patent 4,690,967) und verschiedene organische Verbindungen (US Patent 5,153,244). Katalysatorrückstände, die in einem hitzegehärteten oder flüssigspritzgegossenen Kautschuk verbleiben, können weiterhin katalytisch wirken, was zu geringen Graden fortgesetzter Vernetzungsreaktionen führt, welche die Druckverformung in schädlicher Weise beeinflussen.

[0027] Additive für hitzegehärtete oder flüssigspritzgegossene Kautschuke zur Steuerung des Druckverformungsrests beinhalten meistens die Zugabe von substituierten Silikonharzen. Kürzlich wurden in deutlichem Gegensatz dazu Spinelle verwendet, um den Druckverformungsrest zu steuern (US Patent 5,260,364). Da die Silikonharze, die den hitzegehärteten oder flüssigspritzgegossenen Kautschukzusammensetzungen zur Steuerung des Druckverformungsrests zugegeben wurden, hochverzweigte Silikonharze sind, kann dies manchmal zur Folge haben, dass diese Stoffe einen Teil der elastomeren Matrix des hitzegehärteten oder flüssigspritzgegossenen Kautschuks bilden, abhängig davon, wann diese Harze zugegeben werden.

[0028] Ein aktuelles, bisher nicht vollständig durch den Stand der Technik gelöstes Problem betrifft die unvollständig reagierten Oberflächensilanolgruppen der verschiedenen zur Zeit gebräuchlichen Siliziumdioxidfüllstoffe. Die Gegenwart reaktiver, d. h. unreagierter, Oberflächenhydroxyl oder -silanolgruppen in Siliziumdioxid führt zu Kondensationsreaktionen und der Strukturierung der Siliziumdioxidkomponente. Eine zur Zeit gebräuchliche Lösung besteht darin, silanol- oder methoxygestoppte Silikonflüssigkeiten als Zumischungsstoffe zu verwenden, um die Dispersion des Füllstoffs in der Silikonkomponente zu befördern, und auch, um ein Reaktionszentrum bereitzustellen, das nicht zur Strukturierung des Füllstoffs führt. Im gewissen Sinn sind diese Zumischungsstoffe reaktive Verdünnungsmittel, da sie mit den Hydroxyl- oder Silanolgruppen der Füllstoffoberfläche reagieren und die Kondensationsreaktionen zwischen den Füllstoffpartikeln oder dem Füllstoff und den Kautschukmolekülen verhindern, die zu einer Versteifung und einem Verlust elastischer Eigenschaften führen.

[0029] Das US Patent 5,569,688 ('688) offenbart die Verwendung von Ammoniakerzeugenden Additiven zur Steuerung des Druckverformungsrests von flüssigspritzgegossenen oder hitzegehärteten Kautschuken. Demnach werden wässriger Ammoniak, Harnstoff und andere Verbindungen, die durch thermische Zersetzung Ammoniak erzeugen können, als auch Verbindungen, die Ammoniak durch chemische Zersetzung erzeugen können, wie z. B. Hexamethyldisilazan, zur Verringerung der Druckverformungsrestwerte bei gehärtetem flüssigspritzgegossenen Silikonkautschuken verwendet. Das US Patent 5,486,551 ('551) offenbart die Verwendung von Ammoniumcarbonat und Ammoniumformiat als Druckverformungsadditive – Verbindungen, die thermisch unter Freisetzung von Ammoniak abbauen. Im Gegensatz zu anderem Stand der Technik, der die Verwendung von Quarzstaub als Verstärkungsfüllstoff in hitzehärtbaren oder flüssigspritzgegossenen Silikonkautschuksystemen empfiehlt, verwenden sowohl das '688 Patent als auch das '551 Patent gefälltes Siliziumdioxid als Füllstoff.

[0030] Die EP-A-0926207, die Stand der Technik nach Art. 54(3) EPÜ bildet, offenbart die Verringerung des Druckverformungsrests von gehärteten Silikonelastomeren durch die Einfügung von Stickstoffverbindungen, wobei der Stickstoff mindestens einen organischen Substituent besitzt und der Stickstoff tetravalent und kationisch ist. Die Adhäsion solcher Zusammensetzungen auf duroplastischem oder thermoplastischen Polymersubstraten wird durch die Zugabe von Bis(trimethoxysilylpropyl)fumarat und einem Disilanol, das Alkenylgruppen enthalten kann oder nicht, verbessert.

[0031] Die US-A-5677411 offenbart, dass sekundäre Kontaktadhäsion oder Selbstbindung in gehärteten Flüssigspritzgießsilikonzusammensetzungen, durch Einbeziehung einer aus den Phenylflüssigkeiten, Titanatestern und Silikatestern ausgewähltem Inhibitorverbindung in die Zusammensetzung vermindert werden kann.

[0032] Die JP-A-4339863 offenbart einen geformten Artikel mit geringem Druckverformungsrest, der eine sechsgliedrige zyklische Verbindung enthält, die mindestens eine ungesättigte Kohlenstoff-Stickstoff Bindung im Ring besitzt oder Derivate davon.

[0033] Die EP-A-0388201 offenbart eine härtbare Silikonzusammensetzung mit guten Härtungseigenschaften und bemerkenswert geringem Druckverformungsrest, die eine Triazolverbindung enthält.

[0034] Die EP-A-0822234 offenbart einen additionsvernetzbaren Silikonkautschuk (I) umfassend: (A) alkenylfunktionalisiertes Polyorganosiloxan, (B) SiH-funktionalisiertes Vernetzungsmittel, (C) Hydrosilylierungskatalysator und (D) 1H-Benzotriazol-5-carbonsäureester und/oder 1H-Benzotriazol-5-carbonsäureamid.

[0035] Flüssigspritzgegossene Silikonmaterialien haben verschiedene Eigenschaften, die sie als Materialien für viele industrielle Anwendungen nützlich machen. Ein solches Merkmal von Silikonen ist, dass sie geringe Oberflächenenergien besitzen. Das bedeutet, dass sich Silikone als Materialien leicht vom Kontakt mit anderen

Materialien lösen lassen. Obwohl diese Eigenschaft Vorteile haben kann, muss die Eigenschaft einer leichten Ablösbarkeit durch Adhäsionsbeförderungsmittel modifiziert werden, wenn die Adhäsion an ein Substrat erwünscht ist, wie im Fall der Zweikomponentenformung, der Transferformung oder der Überformung. Regelmäßig werden Adhäsionsbeförderungsmittel in ihrer Effektivität durch einen Schritt, der als Nachverfestigung bekannt ist, gesteigert. Jedoch hat die Nachverfestigung eine erheblich negative Auswirkung auf die Produktivität.

[0036] Wenn ein Silikonmaterial als Teil einer Dichtung verwendet wird, wie in einem elektrischen Verbindungsteil, muss das Silikon an einem oder dem anderen zugehörigen Teil des Verbindungsteils anhaften und dennoch eine leichte Loslösung von dem anderen Teilstück ermöglichen. Demzufolge wirkt die Zugabe von Additiven, welche die Gleitfähigkeit und Ablösbarkeit von Silikonen erhöhen, der Funktion des Haftungsbeförderungsmittels entgegen. Daher ist die Herstellung eines flüssigspritzgießbaren Silikons, das an bestimmten Substraten anhaftet, aber an anderen nicht anhaftet ist, wegen der Widersprüche der bei dem Material benötigten Eigenschaften ein fortbestehendes Problem in der Technik der Silikonzubereitung.

Zusammenfassung der Erfindung

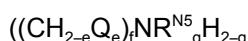
[0037] Die vorliegende Erfindung stellt eine härtbare Silikonelastomerzusammensetzung zur Verfügung, aufweisend:

- 1) ein Silikonelastomer;
- 2) ein Salz einer kationischen organischen Stickstoffverbindung;
- 3) Bis(trimethoxysilylpropyl)fumarat; und
- 4) Ein silanolterminiertes Polymer mit der Formel: $(HO(R^{A1})_2SiO_{1/2})_2(R^{A2}R^{A3}SiO_{2/2})_x(R^{A4}R^{A5}SiO_{2/2})_y$, worin jedes R^{A1} , R^{A2} , R^{A3} und R^{A4} , unabhängig voneinander ein ein bis vierzig Kohlenstoffatome aufweisender monovalenter organischer Rest ist und R^{A5} ein zwei bis vierzig Kohlenstoffatome aufweisender monovalenter olefinischer organischer Rest ist, wobei der tiefgestellte Index y' von 0–50 reichen kann und der tiefgestellte Index x' von 0 oder 1 bis 100 reichen kann, und einen Alkenylgehalt in Gewichtsprozent, der von Null, wenn der tiefgestellte Index y' Null ist, bis 25 Gew.-% reicht, wenn der tiefgestellte Index y' größer Null ist; und
- 5) ein in der härtbaren Elastomerzusammensetzung lösliches Silikon, wobei das Silikon in der härtbaren Elastomerzusammensetzung weniger löslich ist, wenn die härtbare Zusammensetzung gehärtet worden ist, wobei das Silikon aus der gehärteten Zusammensetzung ausblutet, und

wobei die bleibende Verformung nach Druckeinwirkung des gehärteten Silikonelastomers geringer ist als die bleibende Verformung nach Druckeinwirkung des gehärteten Silikonelastomers, das frei von der Stickstoffverbindung ist, die eine primerless Adhäsion und eine einfache Ablösbarkeit besitzt.

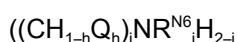
[0038] Die vorliegende Erfindung stellt ebenso zur Verfügung, dass das Salz für niedrigen Druckverformungsrest vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe von Salzen aufweisend ein kationisches Stickstoffkation mit den Formeln:

- 1) ein monovalentes Kation mit der Formel: $R^{N1}{}_aR^{N2}{}_bR^{N3}{}_cR^{N4}{}_dN^+$ worin R^{N1} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und monovalenten organischen Resten mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen und R^{N2} , R^{N3} und R^{N4} jedes unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus monovalenten organischen Resten mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen mit dem tiefgestellten Index a , der Werte zwischen 0 und 3 hat und den tiefgestellten Index b , c und d , die unabhängig voneinander Werte haben, die zwischen 0 und 4 liegen unter der Beschränkung, dass $a + b + c + d$ immer gleich 4 ist;
- 2) Kationen cycloaliphatischer Stickstoffheterocyclen mit der Formel:



worin der tiefgestellte Index e 0, 1 oder 2 ist, Q ein monovalenter organischer Rest mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen ist, der Index f eine ganze Zahl von 4 oder größer ist, R^{N5} ein monovalenter organischer Rest mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen ist und der Index g 0, 1 oder 2 ist;

- 3) Kationen cycloaromatischer, stickstoffheterocyclischer Verbindungen mit der Formel:



worin der tiefgestellte Index h 0 oder 1 ist, Q ein monovalenter organischer Rest mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen ist, der tiefgestellte Index i eine ganze Zahl von 5 oder größer ist, R^{N6} ein monovalenter organischer Rest mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen ist und der Index j 0 oder 1 ist; und –

- 4) ein Kation einer Stickstoffverbindung, die einen an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundenen Stickstoff enthält.

[0039] Die vorliegende Erfindung stellt ebenso ein härtbares Silikonelastomer zur Verfügung, aufweisend

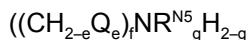
- 1) ein Alkenyorganopolysiloxan und
- 2) eine Wasserstoff enthaltende Silikonverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff enthaltenden Silanen und Wasserstoff enthaltenden Organopolysiloxanen.

[0040] Die vorliegende Erfindung sorgt dafür, dass die härtbaren Silikonzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung an ein Substrat anhaften. Das Substrat kann ein Duroplast oder ein Thermoplast sein. Die duroplastischen oder thermoplastischen Substrate können Polymere sein. Die vorliegende Erfindung sorgt dafür, dass die Silikonzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sich einfach von Substraten ablösen, nachdem sie überformt, transfergeformt oder zweikomponentengeformt wurden. Die vorliegende Erfindung ermöglicht weiterhin die Einfügung eines Adhäsionsbeförderungsmittels und eines selbstausblutenden Additivs, das die Schmierung der Oberflächen des gehärteten Silikons gleichzeitig mit der Adhäsion an das übergeformte, transfergeformte oder zweikomponentengeformte Substrat ermöglicht.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

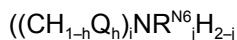
[0041] Es wird nun offenbart, dass die Zugabe eines Salzes einer kationischen organischen Stickstoffverbindung, wobei die Stickstoffverbindung vorzugsweise aus der Gruppe von Stickstoffverbindungen ausgewählt ist

- 1) welche ein monovalentes Kation enthalten mit der Formel: $R^{N1}_{\text{a}}R^{N2}_{\text{b}}R^{N3}_{\text{c}}R^{N4}_{\text{d}}N^+$ worin R^{N1} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und monovalenten organischen Resten mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen und R^{N2} , R^{N3} und R^{N4} jedes unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus monovalenten organischen Resten mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen mit dem tiefgestellten Index a, der Werte zwischen 0 und 3 hat und den tiefgestellten Indices b, c und d, die unabhängig voneinander Werte haben, die zwischen 0 und 4 liegen unter der Beschränkung, dass $a + b + c + d$ immer gleich 4 ist;
- 2) cycloaliphatische Stickstoffheterocyclenkationen, die Kationen von heterocyclischen Verbindungen mit einem Ring oder mehreren Ringen sein können und typischerweise die Formel:



besitzen, worin der tiefgestellte Index e 0, 1 oder 2 ist, Q ein monovalenter organischer Rest mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen ist, der Index f eine ganze Zahl von 4 oder größer ist, R^{N5} ein monovalenter organischer Rest mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen ist und der Index g 0, 1 oder 2 ist;

3) cycloaromatische Stickstoffheterocyclyusverbindungen, die Kationen von heterocyclischen Verbindungen mit einem Ring oder mehreren Ringen sein können und typischerweise die Formel:



besitzen, worin der tiefgestellte Index h 0 oder 1 ist, Q ein monovalenter organischer Rest mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen ist, der tiefgestellte Index i eine ganze Zahl von 5 oder größer ist, R^{N6} ein monovalenter organischer Rest mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen ist und der Index j 0 oder 1 ist; und –

4) doppelt gebundene Stickstoffkationen, wie Guanidinium,

zu einer Silikonzusammensetzung, die zur Herstellung entweder eines mahlbaren Kautschuks oder einer pumpfähigen Flüssigspritzgießzusammensetzung geeignet ist, den Druckverformungsrest gegenüber einer identischen Zusammensetzung, worin die Stickstoffverbindung nicht vorhanden ist, verbessert. Die Anmelder stellen fest, dass Kationen in Abwesenheit von Anionen üblicherweise nicht existieren. Jedoch können die zur Erfüllung der Funktion eines neutralisierenden Gegenions ausgewählten Anionen jede bekannten Anionen sein, welche die Zersetzung der kationischen Stickstoffionen der vorliegenden Erfindung nicht katalysieren, mit der weiteren Einschränkung, dass die resultierenden Salze die Silikonelastomere nicht zersetzen, wo die Wirkung eines verminderten Druckverformungsrests erwünscht ist. Geeignete Anionen umfassen, sind aber nicht beschränkt auf: Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Bisulfat, Sulfid, Bisulfid, Carbonat, Bicarbonat, Carboxylate wie Acetat und Propionat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Phosphit, Borat, Tetrafluorborat, Antimonat, Arsenat, Chlorat, Bromat, Iodat, Hypochlorit, Hypobromit und Hypoiodit.

[0042] Die in der vorliegenden Erfindung gebräuchlichen Flüssigspritzgießzubereitungen umfassen:

- (A) 100 Gewichtsteile einer alkenyl-, vorzugsweise vinylhaltigen Polyorganosiloxankomponente, umfassend:
 - (1) 70 bis 98 Gewichtsteile eines linearen hochviskosen alkenyl- oder vinylendgestoppten Organopolysiloxans mit nicht mehr als 25 Mol% Phenylresten und einer Viskosität von 2000 bis 1.000.000 mPa·s (cen-

tipoise) bei 25°C,

(2) 1 bis 15 Gewichtsteile eines linearen niederviskosen Organopolysiloxans mit mindestens einer terminalen Alkenylgruppe pro Molekül, einem Alkenyl- oder Vinylgehalt, der von 0,01 Mol% Alkenyl oder Vinyl bis 60 Mol% Alkenyl oder Vinyl variieren kann, mit einer Viskosität, die von 50 bis 5000 mPa·s (centipoise) bei 25°C variieren kann und mit nicht mehr als 25 Mol% Phenylresten, und

(3) 1 bis 15 Gewichtsteile eines Organopolysiloxans mit Alkenyl oder Vinyl an der Kette, mit 0,1 bis 25 Mol% Alkenyl oder Vinyl, einer Viskosität, die von 50 bis 10.000 mPa·s (centipoise) bei 25° variiert und mit nicht mehr als 25 Mol% Phenylresten,

(B) 5 bis 70 Gewichtsteile eines Füllstoffs,

(C) 0,1 bis 50 ppm der gesamten Organopolysiloxanzusammensetzung eines Platin-Katalysators,

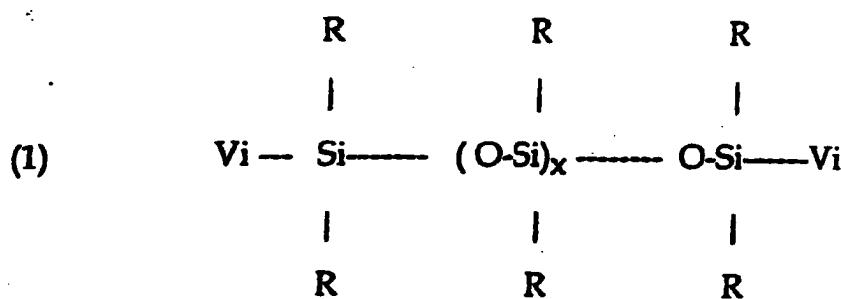
(D) 0,1 bis 10 Gewichtsteile einer SiH-Zusammensetzung, die ausgewählt ist aus der Klasse der wasserstoffhaltigen Silane und wasserstoffhaltigen Organopolysiloxane,

(E) wahlweise 0,1 bis 6,0 Gewichtsteile einer hydroxidhaltigen Organopolysiloxanflüssigkeit mit einer Viskosität im Bereich von 5 bis 100 mPa·s (centipoise) bei 25°C oder eines hydroxidhaltigen Organopolysiloxanharzes mit einer Viskosität im Bereich von 100 bis 15.000 mPa·s (centipoise) bei 25°C, und

(F) 0,001 bis 1,0 Gewichtsteile bezogen auf das Gewicht der gesamten Flüssiggiesspritzgießflüssigkeit einer Spritzgiessinhibitorverbindung oder -verbindungen.

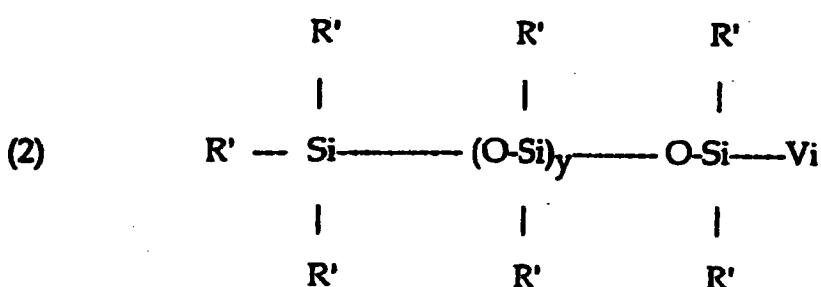
[0043] Diese Zusammensetzung kann entweder über mehrere Stunden bei Raumtemperatur zu einem Elastomer gehärtet werden oder sie kann bei erhöhten Temperaturen gehärtet werden, wie z. B. 150–200°C für 10 Sekunden. In einer Ausführungsform ist die obige Zusammensetzung eine Zweikomponentenzusammensetzung, worin die erste Komponente mindestens den gesamten Bestandteil (C) enthält und die zweite Komponente den gesamten Bestandteil (D) und die Inhibitorverbindung(en) F enthält.

[0044] Das lineare hochviskose alkenyl oder vinylendgestoppte Organopolysiloxan A(1) besitzt nicht mehr als 25 Mol% Phenylreste und eine Viskosität von 2000 bis 1.000.000 mPa·s (centipoise) bei 25°C, vorzugsweise 10.000 bis 500.000 bei 25°C. Diese hochviskosen Organopolysiloxane können dargestellt werden durch die allgemeine Formel:



worin Vi Alkenyl oder Vinyl bedeutet, R ausgewählt ist aus der Gruppe der monovalenten Kohlenwasserstoffreste und halogenierten monovalenten Kohlenwasserstoffreste mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen und worin x von 100 bis 10.000 oder auch höher variieren kann und vorzugsweise von 500 bis 2000 reicht. Geeignete hochviskose Organopolysiloxane sind offenbar in US Patent Nr. 3,884,866.

[0045] Das lineare niederviskose Organopolysiloxan A(2) besitzt mindestens eine terminale Alkenyl- oder Vinylgruppe pro Molekül, einen Alkenyl oder Vinylgehalt, der von 0,01 Mol% Vinyl bis 60 Mol% Vinyl variieren kann, vorzugsweise von 0,05 bis 10 Mol% Alkenyl oder Vinyl, eine Viskosität, die von 50 bis 5000 mPa·s (centipoise) bei 25°C variiert, vorzugsweise von 50 bis 1000 mPa·s (centipoise) bei 25°C, und nicht mehr als etwa 25 Mol% Phenylreste. Diese niederviskosen Organopolysiloxane können durch die allgemeine Formel:



dargestellt werden, worin R' ausgewählt ist aus der Gruppe der monovalenten Kohlenwasserstoffreste mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen, halogenierten monovalenten Kohlenwasserstoffresten mit bis zu etwa 20 Koh-

lenstoffatomen und Alkenyl oder Vinyl, Vi Alkenyl oder Vinyl bedeutet und y von 1 bis 750 variieren kann. Geeignete niederviskose Organopolysiloxane sind in US Patent Nr. 3,884,886 offenbart.

[0046] Die Organopolysiloxane A(3) mit Alkenyl oder Vinyl an der Kette sind wichtig zum Erhalt der erwünschten Eigenschaften. Geeignete Organopolysiloxane mit Alkenyl oder Vinyl an der Kette besitzen 0,1 bis 25 Mol% Alkenyl oder Vinyl und vorzugsweise 0,2 bis 5 Mol% Alkenyl oder Vinyl, eine Viskosität, die von 50 bis 100.000 mPa·s (centipoise) bei 25°C variiert, vorzugsweise von 100 bis 10.000 mPa·s (centipoise) bei 25°C, und nicht mehr als 25 Mol% Phenylreste. Diese Organopolysiloxane können charakterisiert werden als Copolymeren von (I) Organosiloxaneinheiten der Formel:

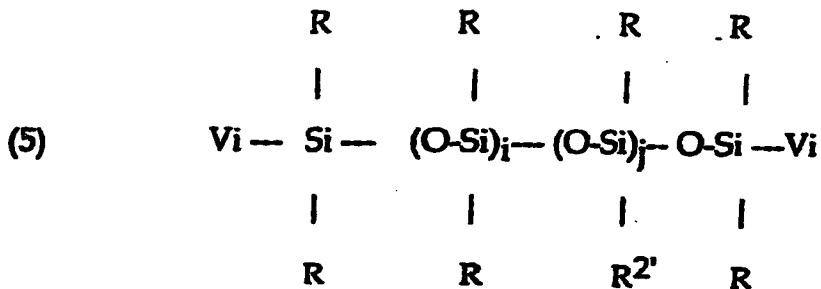


worin R ausgewählt ist aus der Gruppe der monovalenten Kohlenwasserstoffreste und halogenierten monovalenten Kohlenwasserstoffreste mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen, R² ein olefinischer Kohlenwasserstoffrest ist, der an Silizium über eine C-Si-Verknüpfung gebunden ist und im allgemeinen 1 bis 20 aliphatische Kohlenstoffatome enthält, entweder geradkettig oder verzweigt ist, und vorzugsweise 1 bis 12 über Mehrfachverbindungen verknüpfte Kohlenstoffatome besitzt, wobei der stöchiometrische Index f sich von 0 bis einschließlich 2 erstreckt und die Summe der stöchiometrischen Indices f und g sich von 0,8 bis einschließlich 3,0 erstreckt, und Copolymeren von (II) Organopolysiloxaneinheiten der Strukturformel:



worin R ausgewählt ist aus der Gruppe der monovalenten Kohlenwasserstoffreste und halogenierten monovalenten Kohlenwasserstoffreste mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen, und der stöchiometrische Koeffizient h sich wertmäßig von 0,85 bis einschließlich 2,5 erstreckt. R² zum Beispiel Allyl, Methallyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl und Ethenyl sein kann, aber vorzugsweise Vinyl ist. Das Copolymer aus (I) und (II) enthält im allgemeinen 0,5 bis 99,5 Mol-Prozent der Verbindung der obigen Formel (3) und 0,5 bis 99,5 Mol-Prozent der Verbindung der obigen Formel (4). Die Herstellung dieser Copolymeren ist aus dem Stand der Technik bekannt, wie gezeigt in den U.S.-Patenten Nummer 3,436,366 und 3,344,111.

[0047] Bevorzugte Organopolysiloxane mit Alkenyl oder Vinyl an der Kette sind linear und haben die allgemeine Formel



worin R ausgewählt ist aus der Gruppe der monovalenten Kohlenwasserstoffreste und halogenierten monovalenten Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, R² ein olefinischer Kohlenwasserstoffrest ist, der an Silizium über eine C-Si-Verknüpfung gebunden ist und im allgemeinen 1 bis 20 aliphatische Kohlenstoffatome enthält, entweder geradkettig oder verzweigt ist und vorzugsweise 1 bis 12 über Mehrfachbindungen verknüpfte Kohlenstoffatome enthält, und worin i und j derartige positive ganze Zahlen sind, dass das Polymer bis zu etwa 20 Mol-Prozent R² enthält. Vi ist Alkenyl oder Vinyl. Vorzugsweise ist R² Vinyl, aber es kann ebenso Alkenyl sein, wobei dann das Polymer 0,05 bis 10 Mol-Prozent R² enthält und die Viskosität im Bereich von 300 bis 1.000 mPa·s (centipoise) bei 25°C liegt.

[0048] Wie zuvor gesagt, ist R ausgewählt aus der Gruppe der monovalenten Kohlenwasserstoffreste und halogenierten monovalenten Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, das heißt Resten, welche normalerweise den Substituentengruppen für Organopolysiloxane angehören. Daher kann der Rest R ausgewählt sein aus der Klasse bestehend aus einkernigen und zweikernigen Arylresten, wie zum Beispiel Phenyl, Tollyl, Xylyl, Benzyl, Naphthyl und Alkylnaphthyl, halogenierten einkernigen und zweikernigen Arylresten, wie Chlorphenyl und Chlornaphthyl, einkernigen Aryl-niederer-Alkylresten mit 0 bis 8 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, wie Benzyl und Phenyl, niederen Alkylresten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl, entweder als geradkettige oder als verzweigte Alkylsubstituenten, niederen Alkenylresten mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Vinyl, Allyl und 1-Propenyl, halogenierten niederen Alkylresten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Chlorpropyl, Trifluorpropyl, und Cycloalkylresten, wie Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl. Obgleich R jeglicher der zuvor genannten Reste sein kann, werden Fachleute ohne weiteres erkennen, dass nicht jeder R ein Rest mit hohen Molekulargewichten sein kann und dass R der-

art ausgewählt sein sollte, dass die Reaktionen der Vinylgruppe nicht nachteilig beeinflusst werden. Vorzugsweise ist R ein niederer Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl und Phenyl Trifluoropropyl. Noch spezieller ist R zu mindestens 70 Prozent bezogen auf die Anzahl Methyl.

[0049] Die SiH-Komponente (D) dient als Vernetzungsmittel und kann ausgewählt sein aus der Klasse bestehend aus wasserstoffhaltigen Silanen und wasserstoffhaltigen Organopolysiloxanen. Wasserstoffhaltige Organopolysiloxane können charakterisiert werden als Copolymeren, die pro Molekül mindestens eine Einheit der Formel:

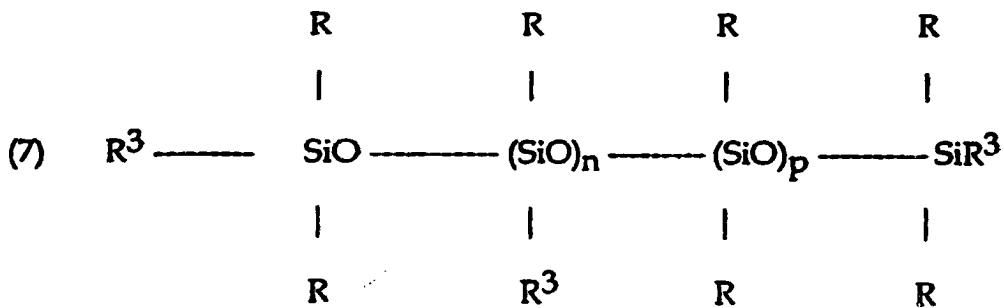


enthalten, wobei die verbleibenden Siloxaneinheiten in dem Organopolysiloxan in den Gültigkeitsbereich der obigen Formel (4) fallen, mit der beachtenswerten Ausnahme, dass das R der Formel (4) wie auch das R hierin gesättigt sein sollten, worin f einen Wert im Bereich von 0 bis einschließlich 2 besitzt, und die Summe von k und m sich im Bereich von 0,8 bis 3,0 bewegt. Die Viskosität des wasserstoffhaltigen Organopolysiloxans sollte sich zwischen 5 bis 100 mPa·s (centipoise) bei 25°C bewegen.

[0050] Eingeslossen in die zuvor beschriebenen wasserstoffhaltigen Organopolysiloxane sind MQ-Harze mit Einheiten von zum Beispiel $M(R)_2$, $SiO_{1/2}$ und SiO_2 . Ebenso darin eingeslossen sind MDQ, MTQ, MDT, MTQ und MDTQ-Harze mit Wasserstoffsubstitution. Ein solches Copolymer enthält im allgemeinen 0,5 bis 99,5 Mol-Prozent Einheiten der Formel (6) und 0,5 bis 99,5 Mol-Prozent Einheiten der Formel (4).

[0051] Die Verbindungen, Oligomere, Harze oder Flüssigkeiten mit den Bezeichnungen MQ, MDQ, MTQ, MDT, MDTQ und MT beziehen sich auf die Nomenklatur, die in der Forschungsmonographie von H. A. Liebhafsky, „Silicones Under the Monogram“, veröffentlicht von Wiley-Interscience division von John Wiley and Sons, New York (Publikationsdatum 1978) auf Seite 99 ff. erklärt ist. Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist Substitutionsisomersierung umfasst, wie zum Beispiel ein M', das verschieden von M ist, aber die Funktion als „M“ bezüglich der Polymerbausteine erfüllt, ebenso wie D' und D, T' und T und Q' und Q. Es können viele Variationen von jedem Bausteintyp existieren, alle sind von der einfachen Kurzschrift Notation umfasst, auf welche in der Referenz verwiesen wird, und nehmen hiermit dies selbe Variabilität bezüglich der Zusammensetzung an, wobei sie ihre jeweilige M, D, T und Q Funktionalität beibehalten.

[0052] Ein bevorzugtes wasserstoffhaltiges Organopolysiloxan ist ein lineares Organopolysiloxan der Formel



worin R wie zuvor definiert ist, ausgeschlossen ungesättigte Verbindungen, R^3 gleich R ist, ausgeschlossen ungesättigte Verbindungen und mit Hinzufügung von Wasserstoff, n von 1 bis 1000 variiert und p von 5 bis 200 variiert. Mehr bevorzugt variiert n von 10 bis 500 und p variiert von 5 bis 200.

[0053] Das wasserstoffhaltige Organopolysiloxan (D) wird in einer Konzentration im Bereich von 0,5 bis 25 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile (A) verwendet, und bevorzugt in einer Konzentration von 0,5 bis 10 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen (A). Es ist wünschenswert, dass in dem SiH-Material mindestens ein Wasserstoffatom für jede Vinylgruppe in (A) vorhanden ist und vorzugsweise 1,1 bis 2,5 Wasserstoffatome für jede Vinylgruppe.

[0054] Viele Typen von Platinkatalysatoren sind für diese SiH-Olefinadditionsreaktion bekannt und solche Platinkatalysatoren können für die Reaktion im vorliegenden Fall verwendet werden. Wenn optische Klarheit benötigt wird, sind die bevorzugten Platinkatalysatoren solche Platinverbindungskatalysatoren, die in der Reaktionsmischung löslich sind. Die Platinverbindung kann ausgewählt werden aus solchen, welche die Formel $(PtCl_2Olefin)$ und $H(PtCl_3Olefin)$ besitzen, wie in U.S.-Patent Nummer 3,159,601 beschrieben. Das in den vorigen zwei Formeln gezeigte Olefin kann nahezu jeder Typ von Olefin sein, aber es ist vorzugsweise ein Alkenylen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, ein Cycloalkenylen mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen oder Styrol. Spezifischer in den obigen Formeln verwendbare Olefine sind Ethylen, Propylen, die verschiedenen Isomeren von Butylen, Octylen, Cyclopenten, Cyclohexen und Cyclohepten.

[0055] Ein weiteres für die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendbares platinhaltiges Material ist der Cyclopropankomplex von Platinchlorid, der in U.S.-Patent Nummer 3,159,662 beschrieben ist.

[0056] Weiterhin kann das platinhaltige Material ein Komplex sein, der aus Chlorplatinäsäure und bis zu 2 Mol

pro Gramm Platin einer Verbindung gebildet ist, die ausgewählt ist aus den Alkoholen, Ethern, Aldehyden und Mischungen der zuvor genannten, wie in U.S.-Patent Nummer 3,220,972 beschrieben.

[0057] Der für die Verwendung mit Flüssigspritzgießzusammensetzungen bevorzugte Katalysator ist beschrieben in den U.S.-Patenten Nummer 3,715,334; 3,775,452 und 3,814,730 von Karstedt. Zusätzliche Hintergrundinformationen betreffend den Stand der Technik kann gefunden werden bei J. L. Spier, „Homogeneous Catalysis of Hydrosilation by Transition Metals“, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Volume 17, Seite 407 bis 447, Herausgeber F. G. A. Stone und R. West, publiziert von Academic Press (New York, 1979). Fachleute können leicht die wirksame Menge Platinkatalysator bestimmen. Im allgemeinen erstreckt sich eine wirksame Menge von 0,1 bis 50 ppm der gesamten Organopolysiloxan-Zusammensetzung.

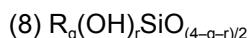
[0058] Um eine hohe Zugfestigkeit in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zu erhalten, ist es wünschenswert einen Füllstoff (B) in die Zusammensetzung einzubringen. Beispiele der vielen Füllstoffe die gewählt werden können sind Titandioxid, Lithopon, Zinkoxid, Zirconiumsilicat, Siliziumdioxidaerogel, Eisenoxid, Diatomeenerde, Calciumkarbonat, Quarzstaub, silazanbehandeltes Siliziumdioxid, gefälltes Siliziumdioxid, Glasfasern, Magnesiumoxid, Chromoxid, Zirconiumoxid, Aluminiumoxid, Alphaquarz, Calcinierte Tonerde, Asbest, Kohlenstoff, Graphit, Kork, Baumwolle und Synthesefasern.

[0059] Die bevorzugten Füllstoffe, die in der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden sollten, sind entweder ein Quarzstaub oder ein gefälltes Siliziumdioxid, das oberflächenbehandelt sein kann. In einer Methode der Oberflächenbehandlung wird der Quarzstaub oder gefällte Siliziumdioxid unter Hitze und Druck cyclischen Organopolysiloxanen ausgesetzt. Eine zusätzliche Methode zur Behandlung von Füllstoffen ist eine solche, in der das Siliziumdioxid in Gegenwart einer Aminverbindung Siloxanen oder Silanen ausgesetzt wird.

[0060] Eine insbesondere bevorzugte Methode zur Oberflächenbehandlung von Siliziumdioxid-Füllstoffen verwendet Methylsilan- Silazan Oberflächenbehandlungsmittel. Methylsilan oder Silazan-oberflächenbehandelte Quarzstaub- oder gefällte Siliziumdioxidfüllstoffe zeigen die Eigenschaft des leichten Fließens und erhöhen auch nicht signifikant die geringe Viskosität der ungehärteten flüssigen Silikonvorläuferzusammensetzung. Nach der Härtung verleihen silazanbehandelte Siliziumdioxide dem gehärteten Elastomer eine verbesserte Reißfestigkeit. Die Kombination der Silazanbehandlung mit der Komponente (A) für eine *in situ* Behandlung scheint die größte Verbesserung in den physikalischen Eigenschaften zu bewirken. Silazanbehandlungen sind in den U.S.-Patenten 3,635,743 und 3,847,848 offenbart.

[0061] Der Füllstoff (B) wird im allgemeinen in einer Konzentration von 5 bis etwa 70 Teilen, vorzugsweise 15 bis 50 Teilen Füllstoff auf 100 Gewichtsteile von (A) verwendet. Der bevorzugte Füllstoff ist *in situ* mit Silazan behandelter Quarzstaub oder Mischungen von Silazan-behandeltem Quarzstaub mit Silazan-behandeltem gefälltem Siliziumdioxid. Diese letztgenannte Mischung ist insbesondere bevorzugt wobei sie ein Gewichtsverhältnis von Quarzstaub zu gefälltem Siliziumdioxid von 25/1 bis 1/1 und vorzugsweise von 10/1 bis 5/1 aufweist.

[0062] Hydroxidhaltige Organopolysiloxanflüssigkeit oder Harz (E) kann zugegeben werden, um die Entformungseigenschaften zu verbessern und die Lagerfähigkeit der Flüssigspritzgieß-Organopolysiloxanzusammensetzung auszudehnen. Wo silazanbehandelter gefällter Siliziumdioxidfüllstoff in der Zusammensetzung vorhanden ist, kann die hydroxidhaltige Organopolysiloxanflüssigkeit oder das Harz in Verbindung mit dem gefällten Siliziumdioxidfüllstoff zugegeben werden, um eine ausgedehnte Lagerfähigkeit und Entformung zu erzielen. Geeignete hydroxidhaltige Organopolysiloxanflüssigkeiten besitzen eine Viskosität von 5 bis 100 mPa·s (centipoise) bei 25°C und vorzugsweise von 20 bis 50 mPa·s (centipoise). Diese Flüssigkeiten oder Harze können dargestellt werden durch die Formel:



Worin R wie zuvor definiert ist, q sich von 0 bis 3 erstrecken kann, vorzugsweise 0,5 bis 2,0, r sich von 0,005 bis 2 erstrecken kann, und die Summe von q und r sich von 0,8 bis 3,0 erstreckt. Die Hydroxidsubstitution an der Organopolysiloxanflüssigkeit oder dem Harz ist in erster Linie eine terminale Hydroxidsubstitution. Geeignete hydroxidhaltige Organopolysiloxanharze besitzen eine Viskosität von 100 bis 15.000 mPa·s (centipoise) bei 25°C und vorzugsweise von 1.000 bis 8.000 mPa·s (centipoise).

[0063] Die Komponenten (A), (B), (E), und Additive sind zwischen beiden Zusammensetzungen, die zur Bildung der Flüssigspritzgießzusammensetzung vermischt werden, aufgeteilt. Vorzeitige Reaktionen werden auf diese Art und Weise während der Lagerung und dem Transport vermieden. Wenn es erwünscht ist, eine gehärtete Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung zu bilden, werden die beiden Komponenten ineinander vermischt und die Zusammensetzung ausgehärtet. Eine ziemlich allgemeine Praxis besteht darin, Inhibitoren derart zuzubereiten, dass die Härtungsraten die Lagerung des Harzes innerhalb einer Flüssigspritzgießvorrichtung über kurze Zeitspannen erlauben, wie zum Beispiel ein Wochenende ohne Aushärtung der härtbaren Zusammensetzung während der Lagerung.

[0064] Herkömmliche Flüssigspritzgießsysteme besitzen zwei Zusammensetzungen: eine erste Zusammensetzung

setzung, die einen platinhaltigen Katalysator enthält, und eine zweite Zusammensetzung, die ein Hydrid und einen Inhibitor enthält. Die zwei Zusammensetzungen werden in einem statischen Mischer kurz vor Verwendung zum Spritzgießen vermischt. Die Spritzgießhohlraumtemperaturen betragen typischerweise 149°C (300°F) oder mehr. Die primäre Funktion des Flüssigspritzgießinhibitors ist die Verhinderung der Aushärtung der Formungszusammensetzung bis die Form gefüllt ist, um danach, wenn die Form gefüllt ist, ein schnelles Aushärten zu ermöglichen, um kurze Zykluszeiten sicher zu stellen. Die zwei Zusammensetzungen können direkt spritzgegossen werden oder für die Anwendung als ein Film oder eine Beschichtung in Lösungsmitteln gelöst werden.

[0065] Beim Spritzgießen müssen das Mischgehäuse und die Schusskammer kühl sein, um vorzeitiges Aushärten zu verhindern. Die Gießformtemperatur variiert im allgemeinen von 66°C (150°F) bis 260°C (500°F). Pigmente, thixotrope Mittel, thermische Stabilisatoren und ähnliches können gemäß den Lehren aus dem Stand der Technik zugegeben werden. Es ist insbesondere wünschenswert, Inhibitoren zuzugeben, um eine angemessene Wirkungszeit in dem katalysierten Material zu erhalten. Geeignete Inhibitoren werden in US Patent Nr. 4,256,870 gelehrt. Eines der wesentlichsten im existierenden Stand der Technik existierenden Probleme ist die Beschränkung auf Artikelgröße und Gewicht, die durch die Kinetik der Katalysierung und die Thermochemie des Spritzgießprozesses auferlegt werden. Diese zwei Parameter wechselwirken zur Zeit und beschränken die Größe der hergestellten flüssigspritzgegossenen Silikonkautschukartikel.

[0066] Das US Patent Nr. 3,445,420 offenbart und beansprucht härtbare Zusammensetzungen, die Organopolysiloxane und acetylenische Verbindungen umfassen, welche einen Siedepunkt von mindestens 25°C besitzen, wobei die acetylenische Verbindung mindestens eine acetylenische Einheit besitzt, die innerhalb des strukturellen Gerüstes des Moleküls enthalten ist. Obwohl die Verwendung der in dem '420 Patent offenbarten und beanspruchten acetylenischen Verbindungen im Stand der Technik wohlbekannt ist, hat die Anwendung der durch das '420 Patent dargestellten Erfindung und verwandter Erfindungen das Flüssigspritzgießen größerer geformter Artikel im Gegensatz zu der vorliegenden Erfindung nicht ermöglicht.

[0067] Die in Verbindung mit den Additivverbindungen für geringen Druckverformungsrest verwendeten Flüssigspritzgießzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung bestehen demzufolge aus:

- 1) 35 bis 75 Gewichtsteilen eines vinylgestoppten Polydimethylsiloxans A(1) mit einer Viskosität im Bereich von 10.000 bis 100.000 mPa·s (centipoise) und einem Vinylgehalt im Bereich von etwa 0,05 bis 0,15 Gew.-%,
- 2) bis zu 10 Gewichtsteilen eines niedermolekulargewichtigen vinylgestoppten Polyorganosiloxans mit Vinyl an der Kette A (2) mit einer Viskosität im Bereich von 50 bis 5000 mPa·s (centipoise) und einem Vinylgehalt von etwa 1,5 Gew.-%,
- 3) bis zu 10 Gewichtsteilen eines monovinylgestoppten Polyorganosiloxans A(3) mit einer Viskosität im Bereich von 50 bis 10.000 mPa·s (centipoise),
- 4) 5 bis 30 Gewichtsteile eines Quarzstaub- oder pyrogenen Siliziumdioxid-Füllstoffes (B) mit einer Oberfläche im Bereich von 150 bis 450 m²/g,
- 5) 2 bis 50 wppm eines Pt-Hydrosilylierungskatalysators (C),
- 6) 0,01 bis 0,50 Gewichtsteile einer Inhibitorverbindung (F), und
- 7) 100 bis 500 wppm Silylhydride (D),
- 8) einer zusätzlichen Menge, sofern nötig, eines Silylhydrids, wobei die Hydridgruppen zumindest in molarer Äquivalenz zur Gesamtmenge der vorhandenen olefinischen Nichtsättigung vorhanden ist, und
- 9) 0,1 bis 6,0 Gewichtsteilen eines Entformungsmittels, typischerweise einer Silanolflüssigkeit, die ein hydroxygestopptes Polydiorganosiloxan ist mit einem Silanolgehalt von 2 Gew.-% bis 11 Gew.-% Silanol und einer Viskosität von 5 bis 100 mPa·s (centipoise) oder eines silanolenthaltenden Harzes mit einem Silanolgehalt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Silanol und einer Viskosität von 100 bis 15.000 mPa·s (centipoise).
- 10) 1 ppm bezogen auf das Gewicht bis 10.000 ppm bezogen auf das Gewicht, vorzugsweise 5 ppm bezogen auf das Gewicht bis 5000 ppm bezogen auf das Gewicht, mehr bevorzugt 10 ppm bezogen auf das Gewicht bis 1000 ppm bezogen auf das Gewicht und am meisten bevorzugt 20 ppm bezogen auf das Gewicht bis 600 ppm bezogen auf das Gewicht der Additivverbindungen für geringen Druckverformungsrest der vorliegenden Erfindung.

[0068] Obwohl eine Untersuchung der chemischen Stöchiometrie anzeigen würde, dass eine eins zu eins molare Basis zwischen der Alkenylgruppe und den Hydridgruppen die notwendige eins zu eins Äquivalenz für die Vernetzung bilden würde, wird ein molarer Überschuss von Hydrid zu Alkenyl wegen Diffusionslimitierungen und der Tatsache, dass eine Vernetzungsreaktion stattfindet, was die Diffusion weiter vermindert, die physikalischen Eigenschaften einer gegebenen Zubereitung relativ zu den Zubereitungen, worin die zwei Reaktanten in streng molarer Äquivalenz vorhanden sind, verbessern. Dieser molare Überschuss liegt im Bereich von 20 bis 40%, vorzugsweise 25 bis 35% und am meisten bevorzugt bei einem 30% molaren Überschuss von Hydrid über Alkenyl in der flüssigen Spritzgießzusammensetzung. Während die Zugabe der Harze mit hohem Alkenylgehalt, die in der vorliegenden Erfindung für eine Flüssigspritzgießzubereitung verwendet werden kön-

nen, bestimmte physikalische Eigenschaften wie den Durometer verbessern wird, wird bei einer vorgegebenen Standardmenge einer Flüssigspritzgießgrundzubereitung die Zugabe von stufenweise größeren Mengen des Harzes mit hohem Alkenylanteil, oder von Mischungen davon, diese Eigenschaften stufenweise verbessern. Begleitend zu diesem Anstieg an Harz mit hohem Alkenylgehalt, das zu der flüssigen Spritzgießzubereitung zugegeben wird, um diese steuerbare Verbesserung in den physikalischen Eigenschaften zu erreichen, sollte ebenso ein proportionaler Anstieg in der Menge der zu der Flüssigspritzgießzubereitung gegebenen hydridhaltigen Stoffe vorliegen, um das gewünschte 1 bis 1,6-molare Verhältnis von Silylhydridspezies zu Alkenylspezies aufrechtzuerhalten.

[0069] Wenn Flüssigspritzgießzusammensetzungen verwendet werden, ermöglichen das Verfahren und die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eine Verminderung des Druckverformungsrests, ohne die Höchsthärtungsrate zu beeinträchtigen. Eine Höchsthärtungsrate, die von dem Additiv für geringen Druckverformungsrest unbeeinflusst ist, ist definiert als eine Höchsthärtungsrate, die nicht weniger als 80% der Grundhärtungsrate beträgt und nicht mehr als 120% der Grundhärtungsrate, wobei die Grundhärtungsrate definiert ist als die Härtungsrate, die bei einer Flüssigspritzgießzusammensetzung gemessen wird, in der die Additive für geringen Druckverformungsrest der vorliegenden Erfindung nicht vorhanden sind. Demzufolge ist eine um plus oder minus 20% variierende Härtungsrate eine unbeeinflusste Höchsthärtungsrate.

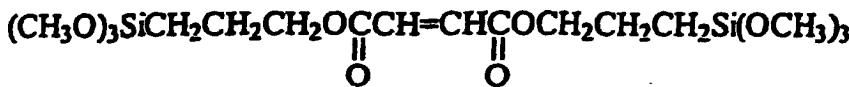
[0070] Die Anmelder weisen darauf hin, dass es auf dem Gebiet der Silikonchemie eine chemische Standardabkürzung ist, auf verschiedene Flüssigkeiten, Harze und Kautschuke durch solche allgemeinen Bezeichnungen zu verweisen, wie z. B. MDM für ein M-gestopptes Polydiorganosiloxan, worin der Polymerisationsgrad der wiederholenden D-Einheiten unbestimmt ist, außer mit Bezug auf die Viskosität des resultierenden Polymers. Demzufolge würde insbesondere MD_xM , worin x ein stöchiometrischer Koeffizient ist, der den Polymerisationsgrad anzeigt, variieren und geringe Werte für x ergeben fließbare Flüssigkeiten, mittlere Werte von x ergeben mehr viskose Flüssigkeiten und hohe Werte ergeben Kautschuke, und so wie x ansteigt, so steigt auch die Viskosität an. Demzufolge ist in den Begriffen der Notation und Äquivalenz $MD^{vi}DM$ beispielhaft für eine chemische Abkürzung, worin die Struktur des Polymers noch genauer ausgedrückt stöchiometrische Indices besitzt, d. h. $MD^{vi}_xD_yM$, und solche beziehen sich direkt auf den Polymerisationsgrad und die Viskosität. Durch Festsetzung einer Viskosität für ein gegebenes polymeres Silikon, sind diese stöchiometrischen Indices definiert, auch wenn ihre Anwesenheit aus der verwendeten chemischen Abkürzung gefolgt werden muss.

[0071] Verschiedene Formen unbehandelter und behandelter pyrogener Siliziumdioxidoder Quarzstaub-Füllstoffe wurden verwendet. Die Behandlungen der Wahl umfassen oftmals die Behandlung mit niedermolekulargewichtigen cyclischen oligomeren Silikonen, wie z. B. Octamethylcyclotetrasiloxan oder Silazanspezies wie Hexamethyldisilazan. Der Stand der Technik solcher behandelter Füllstoffe umfasst selbst die doppelte Behandlung solcher Materialien, zuerst mit einem Silazan, gefolgt von einer Abschlussbehandlung mit einem niedermolekulargewichtigen cyclischen Oligomer oder umgekehrt. Üblicherweise werden diese Behandlungen in-situ oder auf einer ad-hoc Basis durchgeführt. Häufig sind diese Techniken derart, dass Verfahrenshilfsstoffe nach ihrer Fähigkeit zur Erfüllung einer Doppelfunktion ausgewählt werden, die darin besteht, die Viskosität der Gummimischung zu vermindern und gleichzeitig die Oberfläche des Quarzstaub-Verstärkungsfüllstoffs zu behandeln.

[0072] Häufig ist es erwünscht, eine Zubereitung zu besitzen, die an andere Materialien bindet. Daher können spritzgießbare Silikonzusammensetzungen oder mahlbare, hitzhärtbare Kautschukzusammensetzungen ein Additiv enthalten, das die Adhäsion des Materials an verschiedene Substrate erhöht. Substrate, an die diese Materialien gebunden werden können, umfassen duroplastische Polymere und thermoplastische Polymere. Beispiele von duroplastischen Polymeren umfassen lediglich zur Veranschaulichung Alkydharze, wie z. B. Phthalsäureanhydrid-Glycerin-Harze, Maleinsäure-Glycerin-Harze, Adipinsäure-Glycerin-Harze und Phthalsäureanhydrid-Pentaerythrit-Harze, allylische Harze, in denen solche Monomere, wie Diallylphthalat, Diallylisophthalat, Diallylmaleat und 1,4,5,6,7,7-Hexachlorbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-diallylester als nicht flüchtige Vernetzungsmittel in Polyesterverbindungen dienen, Aminoharze, wie z. B. Anilin-Formaldehyd-Harze, Ethylen-Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Dicyandiamid-Formaldehyd-Harze, Melamin-Formaldehyd-Harze, Sulfonamid-Formaldehyd-Harze und Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Epoxyharze wie z. B. vernetzte Epichlorhydrin-Bisphenol-A-Harze, Phenolharze, wie Phenol-Formaldehyd-Harze, einschließlich Novolac- und Resolharze, und duroplastische Polyester, Silikone und Urethane. Beispiele von thermoplastischen Polymeren umfassen lediglich zur Veranschaulichung endbedeckte Polyacetale, wie Poly(oxymethylen) oder Polyformaldehyd, Poly(trichloracetaldehyd), Poly(n-valeraldehyd), Poly(acetaldehyd) und Poly(propionaldehyd), acrylische Polymere, wie Polyacrylamid, Poly(acrylsäure), Poly(methacrylsäure), Poly(ethylacrylat) und Poly(methylmethacrylat), Fluorkohlenstoffpolymere, wie Poly(tetrafluorethylen), perflorierte Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymere, Poly(chlortrifluorethylen), Ethylen-Chlortrifluorethylen-Copolymere, Poly(vinylidenfluorid) und Poly(vinylfluorid), Polyamide, wie Poly(6-aminocapronsäure) oder Poly(epsilon-caprolactam), Poly(hexamethylenadipamid), Poly(hexamethylenebacamid) und Poly(11-aminoundecansäure), Polyaramide, wie Poly(imino-1,3-phenyleneiminoisophthaloyl) oder Poly(m-phenylenisophthalimid), Parylene, wie Poly-p-xylylen und Polychlor-p-xylylen), Polyarylether, wie Poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phe-

nylen) oder Poly(p-phenylenoxid), Polarylsulfone, wie Poly(oxy-1,4-phenylensulfonyl-1,4-phenylenoxy-1,4-phenylen-isopropyliden-1,4-phenylen) und Poly(sulfonyl-1,4-phenylenoxy-1,4-phenylensulfonyl-4,4'-biphenylen), Polycarbonate, wie Poly(bisphenol-A) oder Poly(carbonyldioxy-1,4-phenylenisopropyliden-1,4-phenylen), Polyester, wie Poly(ethylenterephthalat), Poly(tetramethylenterephthalat), Poly(cyclohexylen-1,4-dimethylenterephthalat) oder Poly(oxymethylen-1,4-cyclohexylenmethylenoxyterephthaloyl), Polarylsulfide, wie Poly(p-phenylensulfid) oder Poly(thio-1,4-phenylen), Polyimide, wie Polypyromellithimido-1,4-phenylen), Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen, Poly(1-buten), Poly(2-buten), Poly(1-penten), Poly(2-penten), Poly(3-methyl-1-penten), Poly(4-methyl-1-penten), 1,2-Poly-1,3-butadien, 1,4-Poly-1,3-butadien, Polyisopren, Polychloropren, Polyacrylnitril, Poly(vinylacetat), Poly(vinylidenechlorid) und Polystyrol, Copolymere der vorangehenden, wie Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) Copolymere.

[0073] Im Fall flüssigspritzgießbarer Zusammensetzungen, kann ein Formteil Teil der Form sein, in welche die flüssige Zusammensetzung eingespritzt wird und die Additive verleihen den Oberflächen Adhäsion, wo eine Bindung erwünscht ist. Dies kann der Fall sein, wenn das Teil ex-situ geformt ist, d. h. außerhalb der Form, worin die flüssigspritzgießbare Silikonzusammensetzung geformt wird, oder wenn das Teil in der Form geformt wird, worin die flüssigspritzgießbare Silikonzusammensetzung geformt wird, d. h. Co-Einspritzung. Bei den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung funktioniert offensichtlich ein zweiteiliges selbstbindendes Adhäsionsförderungssystem am besten. Dieses zweiteilige System ist zusammengesetzt aus einem silanolterminierten linearen Silikon, das Vinyl an der Kette besitzen kann, und Bis(trimethoxysilylpropyl)fumarat, das die Formel



besitzt und das Transisomer ist (die Transisomere sind Fumarate und die cis-Isomere sind Maleate).

[0074] Die Formel des silanolterminierten Polymers, das Vinyl an der Kette besitzen kann, lautet:



worin jedes $\text{R}^{\text{A}1}$, $\text{R}^{\text{A}2}$, $\text{R}^{\text{A}3}$, und $\text{R}^{\text{A}4}$ unabhängig voneinander ein monovalenter organischer Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen ist und $\text{R}^{\text{A}5}$ ein monovalenter olefinischer organischer Rest mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, worin der Index y im Bereich von 0 bis 50 liegen kann und der Index x im Bereich von 0 oder 1 bis 100 liegen kann und wenn Alkenylgruppen vorhanden sind, d. h. y nicht 0 ist, ein Gew.-% Vinylgehalt im Bereich von 0,10 Gew.-% bis 25,00 Gew.-% vorhanden ist.

[0075] Die silanolgestoppte Silikonkomponente wird in der Flüssigspritzgießzubereitung in einer Konzentration im Bereich von 0,10 Gew.-% bis 5,00 Gew.-%, vorzugsweise von 0,15 Gew.-% bis 2,00 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,20 Gew.-% bis 2,00 Gew.-%, und am meisten bevorzugt von 0,25 Gew.-% bis 1,00 Gew.-% auf Basis des gesamten Gewichtes der Zusammensetzung verwendet. Die Bis(trimethoxysilylpropyl)fumarat-Komponente wird in der Flüssigspritzgießzubereitung in einer Konzentration im Bereich von 0,10 Gew.-% bis 5,00 Gew.-%, vorzugsweise von 0,15 Gew.-% bis 2,00 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,20 Gew.-% bis 2,00 Gew.-% und am meisten bevorzugt von 0,25 Gew.-% bis 1,00 Gew.-% auf Basis des Gesamtgewichtes der Zusammensetzung verwendet. Wenn dieses Adhäsionsförderungssystem in mahlbaren hitzhärtbaren Kautschukzubereitungen verwendet wird, variieren die Gewichtsbereiche von denen, die ideal für Flüssigspritzgießsilikonzusammensetzungen sind.

[0076] Die Anmelder weisen darauf hin, dass der Ausdruck „monovalente organische Reste mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen“ der zuvor in der vorliegenden Anmeldung rezipiert wurde, Zusammensetzungen und Ionen einschließt, die speziell veranschaulicht, aber nicht beschränkt sind auf die folgenden: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{R}^{\text{N}1}\text{aR}^{\text{N}2}\text{bR}^{\text{N}3}\text{cN}^+)$ CO_2H , $\text{CH}_2(\text{R}^{\text{N}1}\text{aR}^{\text{N}2}\text{bR}^{\text{N}3}\text{cN}^+)$ CO_2H etc., z. B. die Ammoniumkationen von Aminosäuren, worin $\text{R}^{\text{N}1}$, $\text{R}^{\text{N}2}$ und $\text{R}^{\text{N}3}$ wie zuvor definiert oder alternativ sind, die zwitterionischen Formen der Aminosäuren, die Aminosäuren davon selbst und die Ammoniumkationen von Aminosäureestern und -amiden. Jegliche kationische Stickstoffverbindung mit Ausnahme einfacher Ammoniumionensalze, d. h. Salze von NH_4^+ , ist von den Anmeldern als Additiwerbindung für geringen Druckverformungsrest der vorliegenden Erfindung vorgesehen.

[0077] Während es erwünscht ist, die Adhäsion von Silikonzusammensetzungen an Substrate zu erhöhen, ist es häufig auch erwünscht, die Fähigkeit des Silikons zur Loslösung von dem Substrat zu erhöhen. Diese zwei Eigenschaften kollidieren bei der Herstellung von Verbindungsteilen, wo die Adhäsion des Silikons an ein spezielles Substrat erwünscht ist, aber wo eine leichte Loslösung von einem anderen Substrat für die Funktion der Vorrichtung notwendig ist.

[0078] Ein ganz typisches Mittel zur Verbesserung der leichten Loslösung oder der Schmierfähigkeit einer Silikonzusammensetzung besteht einfach darin, der Zubereitung eine flüssige Verbindung zuzusetzen, die in dem Silikon eine begrenzte Löslichkeit besitzt und daher mit der Zeit ausblutet. Idealerweise besitzt ein solches Material auch eine Schmiereigenschaft für die Zusammensetzung. Diese Verbindungen sind typischerweise

ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen bestehend aus Diorganosiloxanen, wie Polydimethylsiloxanen, phenylhaltigen Siloxanen, wie Copolymeren von Diphenylsiloxan mit Diorganosiloxanen und Copolymeren von Methylphenylsiloxan mit Diorganosiloxanen, Fluorsilikonen, wie Silikonen, die trifluorpropylsubstituierte Siloxane enthalten, Polydimethylsiloxane, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, die zwischen 0°C und 100°C flüssig sind, ohne die Adhäsion der Zusammensetzung an ein Substrat nachteilig zu beeinflussen. Ein wesentlicher mit der Verwendung dieser Verbindungen verbundener Nachteil besteht darin, dass die Adhäsion an Substrate im allgemeinen vermindert ist. Die Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindungen zeigen überraschend und unerwartet, dass Verbindungen, die sowohl ein Adhäsionsförderer und ein selbstausblutendes Additiv für die Schmierfähigkeit oder leichte Loslösbarkeit enthalten, gleichzeitig die entgegenstehenden Zielsetzungen der Adhäsion an ein in der Zweikomponentenformung, Überformung oder Transferformung verwendetes Substrat und der Ablösung von einem zweiten identischen Substrat erreichen kann, wobei das Silikon an das Substrat nicht durch die Wirkung des Adhäsionsförderer und den Co-Formungsprozess des Überformens, Transferformens oder Zweikomponentenformens gebunden wurde. Das gleichzeitige Erzielen dieser zwei gegensätzlichen oder widersprechenden Eigenschaften ermöglicht den Zusammenbau von Verbindungsteilen und ähnlichen Artikeln, worin das Silikon als eine Dichtung dient und an eines der zugehörigen Teile oder eine der Oberflächen des hergestellten Artikels gebunden ist, und dennoch löst sich das Silikon leicht von dem anderen zugehörigen Teil oder der anderen Oberfläche. Selbstausblutende Additive, die den Silikonzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung diese einzigartige Zusammenstellung von Eigenschaften verleihen und kompatibel sind mit den in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendeten Adhäsionsförderern, sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Diorganosiloxanen, wie den Polydimethylsiloxanen, den phenylhaltigen Siloxanen, wie den Copolymeren von Diphenylsiloxan mit Diorganosiloxanen und den Copolymeren von Methylphenylsiloxan mit Diorganosiloxanen, den Fluorsilikonen, wie den Silikonen, die trifluorpropylsubstituierte Siloxane enthalten, den Polydimethylsiloxanen und den Silikonen mit einer Viskosität im Bereich von 1 bis 10.000 mPa·s (centipoise) bei 25°C, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 5000 mPa·s (centipoise) bei 25°C, mehr bevorzugt im Bereich von 100 bis 3000 mPa·s (centipoise) bei 25°C und am meisten bevorzugt im Bereich von 500 bis 2000 mPa·s (centipoise) bei 25°C, und aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, die zwischen 0°C und 100°C flüssig sind und identische Viskositätsbereiche aufweisen. Gesichtspunkte, welche die Verwendung von selbstausblutenden Additiven bestimmen, beschränken die Additive auf jegliche Spezies, die eine teilweise oder geringe Löslichkeit in dem gehärteten flüssigspritzgegossenen Silikonelastomermaterial besitzen, aber die eine genügende Löslichkeit besitzen, dass eine homogene Mischung oder wirkliche Lösung in den Komponenten des ungehärteten flüssig-spritzgießbaren Silikonelastomers erreicht wird. Vorzugsweise wandert das selbstausblutende Additiv zu der Oberfläche des gehärteten Silikonelastomers und stellt dadurch eine geschmierte Oberfläche zur Verfügung. Typischerweise auf Basis des Gewichts der gesamten Silikonzusammensetzung (die Summen der Anteile A und B) bezogen auf 100 Gewichtsteile, werden diese selbstausblutenden Additive in einer Gewichtsprozentkonzentration im Bereich von 0,5 bis 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise 1 bis 7 Gewichtsteilen, mehr bevorzugt 1 bis 5 Gewichtsteilen und am meisten bevorzugt 1 bis 4 Gewichtsteilen verwendet.

[0079] Diese Additive können in die Zusammensetzung auf jegliche herkömmliche Art und Weise eingebbracht werden, unter der Voraussetzung, dass keine chemische Reaktion zwischen den Komponenten der flüssig-spritzgießbaren Silikonzusammensetzungen und dem selbstausblutenden Additiv auftritt.

Experimenteller Teil

[0080] Das Aushärtungsverhalten wurde in einem Monsanto-MDR (Modulating Disc Rheometer) 2000 Reometer ermittelt. Ein solcher Test wird wie folgt ausgeführt: eine nichtgehärtete Flüssigspritzgießprobe wird in der Probenkammer platziert, die auf der gewünschten Aushärtungstemperatur gehalten wird. Anschließend schließt die Halterung und die obere Platte beginnt zu oszillieren. Mit dem Aushärten des Materials über die Zeit steigt das Drehmoment (S') bis die vollständige Aushärtung erreicht ist. Die in diesem Programmläufen zum Zwecke der Verdeutlichung vorliegenden Erfindung wichtigsten erhaltenen Daten sind die folgenden:

- 1) der maximale S'-Wert ist mit den physikalischen Eigenschaften des gehärteten Materials verknüpft
- 2) die Integration der Drehmomentkurve erlaubt die Bestimmung des Aushärtungsgrades gegen die Zeit, die Zeiten von 2% und 90% des Reaktionsfortschrittes (T02 bzw. T90) sind insbesondere aussagekräftig, da sie Informationen zur Verfügung stellen, wann die Aushärtungsreaktion beginnt und endet, und
- 3) der Höchstratenwert kann verwendet werden, um die Geschwindigkeit oder Schnelligkeit der Aushärtung zu ermitteln, sobald die Härtung beginnt. Der Höchstratenwert ist die Veränderung des Drehmoments über die Zeit bei erhöhter Temperatur und kann verwendet werden zur Ermittlung der Schnelligkeit oder Geschwindigkeit der einmal begonnenen Härtung.

[0081] Bei einer Flüssigspritzgießzusammensetzung, die in einer großteiligen Zubereitung und Formung nützlich ist, sollten signifikante und beobachtbare Differenzen in den Aushärtungszeiten bei 121°C (250°F) und

177°C (350°F) existieren. Die Aushärtung sollte langsam sein bei 121°C (250°F), um ein Befüllen der Form zu ermöglichen und sehr schnell bei 177°C (350°F), um kurze Zykluszeiten zu bringen.

Standarttest auf Druckverformungsrest

[0082] Der Standarttest auf Druckverformungsrest, der durchweg in diesen Experimenten verwendet wird, genau beschrieben in ASTM D395, bedingt das Formen von Flüssigspritzgieß-Silikonelastomerstopfen von 2,54 cm (1 Inch) Durchmesser bei 1,27 cm (1/2 Inch) Dicke und ihre Kompression in einer Spannvorrichtung auf 75% ihrer ursprünglichen Dicke oder durch Verwendung von Lagen, die Stapel von 3,175 mm (1/8 Inch) Folien in laminarer Form sind, um die benötigte 1,27 cm (1/2 Inch) Dicke zu erhalten und das Erhitzen in einem Zwangsbelüftungsofen für 22 Stunden bei 177°C. Wenn der Erwärmungszyklus vollständig ist, wird die die Probe enthaltende Spannvorrichtung aus dem Ofen entfernt und die darin enthaltenden Stopfen werden ebenso entfernt und relaxieren gelassen, während sie in einem nicht komprimierten Zustand erkalten. Wenn die Stopfen einmal das Gleichgewicht bei Standardraumtemperatur (25°C) erreicht haben und dabei für mehrere Stunden verblieben sind, wird der Grad des Druckverformungsrestes gemessen, indem die Dicke der Stopfen mit der ursprünglichen, nicht komprimierten Dicke verglichen wird. Eine typische Berechnung für den Druckverformungsrest wird nachfolgend angegeben: Prozent Druckverformungsrest = $C = [(Y_0 - Y_1)/(Y_0 - Y_s)] * 100$ worin Y_0 = ursprüngliche Dicke, Y_1 = Enddicke und Y_s = 75% der ursprünglichen Dicke.

Tabelle 1: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Kontrolle – kein Additiv für geringen Druckverformungsrest

Experiment	1
Additivmenge	keins
<u>MDR (Modulating Disc Rheometer) bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	68
T90, Sekunden	126
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,09 (18,54)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	6,24 (55,2)
MDR bei 177°C (350° F)	
T02, Sekunden	04
T90, Sekunden	15
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,12 (18,72)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	18,47 (163,5)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	50,7
Zug, kPa (psi)	8087,6 (1173)
% - Dehnung	470
100% Modul, kPa (psi)	2040,8 (296)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4107 (230)
Druckverformungsrest, Prozent	46
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 2a: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – 20 Gew.-% KOH in Methanol

Experiment	1	2	3	4	5
Additivmenge	100	200	300	400	500
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>					
T02, Sekunden	8,8	15	75	66	71
T90, Sekunden	143	70	120	122	132
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,21 (19,59)	1,60 (14,14)	2,18 (19,29)	2,20 (19,46)	2,18 (19,30)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	6,70 (59,3)	3,41 (30,2)	6,62 (58,6)	4,56 (40,4)	6,36 (56,3)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>					
T02, Sekunden	04	04	05	04	04
T90, Sekunden	15	14	14	14	14
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,32 (20,54)	2,31 (20,46)	2,28 (20,14)	2,24 (19,79)	2,20 (19,49)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	20,74 (181,2)	20,72 (183,4)	20,39 (180,5)	20,30 (179,7)	19,99 (176,9)
<u>physikalische Eigenschaften</u>					
Shore A	52,6	52,0	52,9	53,0	52,8
Zug, kPa (psi)	8356,5 (1212)	8577 (1244)	8791 (1275)	7819 (1134)	7508 (1089)
% - Dehnung	503	478	495	437	421
100% Modul, kPa (psi)	2179 (316)	2193 (318)	2213 (321)	2158 (313)	2213 (321)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4143 (232)	3643 (204)	3982 (223)	4000 (224)	4054 (227)
Druckverformungsrest, Prozent	55,3	55,7	55,3	56,6	51,7
22 Stunden bei 177°C					

Tabelle 2b: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulatting-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Kaliumsilanolat

Experiment	1	2	3	4	5
Additivmenge	100	200	300	400	500
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>					
T02, Sekunden	47	72	69	49	67
T90, Sekunden	98	123	130	111	140
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,09 (18,54)	2,26 (19,96)	2,13 (18,83)	2,12 (18,73)	2,12 (18,75)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	7,39 (65,4)	5,59 (49,5)	6,90 (61,1)	4,11 (36,4)	6,67 (59,0)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>					
T02, Sekunden	03	04	05	05	04
T90, Sekunden	12	13	15	14	14
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,11 (18,65)	2,07 (18,31)	2,16 (19,14)	2,13 (18,86)	2,05 (18,18)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	20,63 (182,6)	19,63 (173,7)	19,12 (169,2)	19,06 (168,7)	18,83 (166,7)
<u>physikalische Eigenschaften</u>					
Shore A	52,9	52,8	52,3	52,4	51,4
Zug, kPa (psi)	7957 (1154)	7715 (1119)	7908 (1147)	7405 (1074)	7405 (1074)
% - Dehnung	446	432	444	417	424
100% Modul, kPa (psi)	2255 (327)	2186 (317)	2199 (319)	2172 (315)	2096 (304)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4000 (224)	4125 (231)	3750 (210)	4197 (235)	4161 (233)
Druckverformungsrest, Prozent	47,7	50,2	50,0	50,2	65,5
22 Stunden bei 177°C					

Tabelle 2c: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulatting-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – 30 Gew.-% Ammoniumhydroxid in Wasser

Experiment	1	2	3
Additivmenge	80	200	400
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>			
T02, Sekunden	66	52	51
T90, Sekunden	113	90	105
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	1,88 (16,64)	1,82 (16,15)	1,80 (15,93)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	7,41 (65,6)	7,43 (65,8)	5,33 (47,2)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>			
T02, Sekunden	4	4	4
T90, Sekunden	17	14	16
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	1,80 (15,91)	1,89 (16,73)	1,85 (16,35)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	15,49 (137,1)	15,60 (138,1)	14,84 (131,4)
<u>physikalische Eigenschaften</u>			
Shore A	50,4	50,2	48,8
Zug, kPa (psi)	8053 (1168)	8198 (1189)	7660 (1111)
% - Dehnung	454	467	464
100% Modul, kPa (psi)	2165 (314)	2110 (306)	1917 (278)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4072 (228)	4125 (231)	3964 (222)
Druckverformungsrest, Prozent	63,5	61,6	35,3
22 Stunden bei 177°C			

Tabelle 2c (Fortsetzung): Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – 30 Gew.-% Ammoniumhydroxid in Wasser

Experiment	4	5	6	7
Additivmenge	600	800	1000	4500
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>				
T02, Sekunden	29	27	30	34
T90, Sekunden	175	124	119	127
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	1,61 (14,28)	1,66 (14,7)	1,99 (17,57)	1,19 (10,57)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	3,07 (27,2)	3,15 (27,9)	3,65 (32,3)	1,67 (14,8)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>				
T02, Sekunden	04	04	05	05
T90, Sekunden	23	20	19	23
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	1,93 (17,08)	1,66 (14,68)	1,90 (16,78)	1,51 (13,4)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	12,88 (114)	11,48 (101,6)	13,33 (118)	10,18 (90,1)
<u>physikalische Eigenschaften</u>				
Shore A	47,7	43,4	48	46,1
Zug, kPa (psi)	7605 (1103)	7557 (1096)	8294 (1203)	7701 (1117)
% - Dehnung	496	536	518	493
100% Modul, kPa (psi)	1724 (250)	1558 (226)	1792 (260)	1710 (248)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	3857 (216)	4143 (232)	3732 (209)	4179 (234)
Druckverformungsrest, Prozent	36,9	41,3	36,9	54,3
22 Stunden bei 177°C				

Tabelle 3a: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulatting-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – 15 Gew.-% Ammoniumformiat in Methanol

Experiment	1	2	3
Additivmenge	80	200	400
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>			
T02, Sekunden	66	62	79
T90, Sekunden	122	108	167
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	1,82 (16,13)	1,73 (15,32)	1,71 (15,12)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	7,31 (64,7)	6,35 (56,2)	2,72 (24,1)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>			
T02, Sekunden	4	4	5
T90, Sekunden	20	17	20
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	1,97 (17,46)	1,85 (16,38)	1,79 (15,86)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	14,80 (131,0)	14,76 (130,6)	13,31 (117,8)
<u>physikalische Eigenschaften</u>			
Shore A	49,9	49,5	50,1
Zug, kPa (psi)	7433 (1078)	7791 (1130)	7019 (1018)
% - Dehnung	459	463	442
100% Modul, kPa (psi)	1993 (289)	1979 (287)	1841 (267)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4143 (232)	3929 (220)	3911 (219)
Druckverformungsrest, Prozent	50,0	36,2	24,8
22 Stunden bei 177°C			

Tabelle 3b: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Ammoniumcarbonat

Experiment	4	5	6
Additivmenge, ppm	100	200	400
Zugabepunkt relativ zu HMDZ			
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>			
T02, Sekunden	39	48	37
T90, Sekunden	95	82	82
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,12 (18,79)	1,81 (15,99)	2,13 (18,89)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	6,26 (55,4)	6,39 (56,6)	5,64 (49,9)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>			
T02, Sekunden	04	04	03
T90, Sekunden	16	15	17
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,15 (19,02)	2,28 (20,19)	2,22 (19,62)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	17,41 (154,1)	19,58 (173,3)	18,02 (159,5)
<u>physikalische Eigenschaften</u>			
Shore A	53,9	52,1	52,7
Zug, kPa (psi)	7315 (1061)	7288 (1057)	7874 (1142)
% - Dehnung	384	388	423
100% Modul, kPa (psi)	2213 (321)	2199 (319)	2158 (313)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	3643 (204)	4125 (231)	3875 (217)
Druckverformungsrest, Prozent 22 Stunden bei 177°C	27,7	42,4	34,2

Tabelle 3c (Fortsetzung): Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Ammoniumcarbonat

Experiment	1	2	3
Additivmenge, ppm	5000	5000	5000
Zugabepunkt relativ zu HMDZ	vorher	mittendrin	danach
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>			
T02, Sekunden	65	68	74
T90, Sekunden	107	107	112
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,16 (19,11)	2,13 (18,82)	2,04 (18,06)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	7,60 (67,3)	6,35 (56,2)	5,64 (49,9)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>			
T02, Sekunden	4	4	3
T90, Sekunden	15	14	14
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,18 (19,28)	2,35 (20,81)	2,28 (20,21)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	19,03 (168,4)	21,22 (187,8)	20,03 (177,3)
<u>physikalische Eigenschaften</u>			
Shore A	53,5	53,3	53,1
Zug, kPa (psi)	7626 (1106)	8625 (1251)	7584 (1100)
% - Dehnung	473	420	371
100% Modul, kPa (psi)	2275 (330)	2461 (357)	2358 (342)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	3964 (222)	3982 (223)	3893 (218)
Druckverformungsrest, Prozent	61,8	32,9	51,9
22 Stunden bei 177°C			

[0083] Obwohl der Stand der Technik Hexamethyldisilazan zugibt und nichts darüber aussagt, wann in dem Verfahren Ammoniumcarbonat zugegeben wird, zeigen diese Daten deutlich, dass ein Unterschied abhängig davon auftritt, wann das Ammoniumcarbonat im Verfahrenszyklus zugegeben wird.

Tabelle 4a: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – 20 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid in Methanol

Experiment	1	2	3	4	5
Additivmenge	100	200	300	400	500
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>					
T02, Sekunden	74	70	70	70	94
T90, Sekunden	122	127	121	121	155
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,10 (18,61)	2,12 (18,73)	2,04 (18,06)	2,03 (18,01)	2,07 (18,33)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	6,91 (61,2)	6,20 (54,9)	5,55 (49,1)	4,94 (43,7)	4,89 (43,3)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>					
T02, Sekunden	04	04	04	03	04
T90, Sekunden	15	14	14	14	17
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,25 (19,93)	2,23 (19,78)	2,01 (17,83)	2,02 (17,90)	2,24 (19,82)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	18,96 (167,8)	19,72 (174,5)	17,86 (158,1)	17,92 (158,6)	17,34 (153,5)
<u>physikalische Eigenschaften</u>					
Shore A	52,8	52,3	52,4	52,5	51,2
Zug, kPa (psi)	8322 (1207)	8467 (1228)	8205 (1190)	7963 (1155)	7439 (1079)
% - Dehnung	463	472	452	446	425
100% Modul, kPa (psi)	2289 (332)	2234 (324)	2241 (325)	2234 (324)	2096 (304)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4643 (260)	4107 (230)	3911 (219)	4161 (233)	3661 (205)
Druckverformungsrest, Prozent	42,3	30,8	20,9	19,0	18,9
22 Stunden bei 177°C					

Tabelle 4b: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – 20 Gew.-% Tetrabutylammoniumhydroxid in Methanol

Experiment	1	2
Additivmenge	200	400
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>		
T02, Sekunden		
T90, Sekunden		
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)		
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	3,08 (27,3)	1,66 (14,7)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>		
T02, Sekunden		
T90, Sekunden		
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)		
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	11,67 (103,3)	5,21 (46,1)
<u>physikalische Eigenschaften</u>		
Shore A		
Zug, kPa (psi)		
% - Dehnung		
100% Modul, kPa (psi)		
Abriss (die B), kg/m (ppi)		
Druckverformungsrest, Prozent	27,5	19,3
22 Stunden bei 177°C		

Tabelle 5a: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – 20 Gew.-% Dodecyltrimethylammoniumbromid in Methanol

Experiment	1	2	3
Additivmenge	50	75	100
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>			
T02, Sekunden		47	
T90, Sekunden		92	
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)		1,69 (14,93)	
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)		4,35 (38,5)	
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>			
T02, Sekunden		05	
T90, Sekunden		21	
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)		1,96 (17,33)	
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	15,72 (139,1)	15,14 (134,0)	14,71 (130,2)
<u>physikalische Eigenschaften</u>			
Shore A		49,9	
Zug, kPa (psi)		7791 (1130)	
% - Dehnung		482	
100% Modul, kPa (psi)		2041 (296)	
Abriss (die B), kg/m (ppi)		4661 (261)	
Druckverformungsrest, Prozent	16,8	15,1	18,1
22 Stunden bei 177°C			

Tabelle 5b: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – 50 Gew.-% Dodecyltrimethylammoniumchlorid in iso-Propanol

Experiment	1	2	3	4	5
Additivmenge	50	100	200	300	400
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>					
T02, Sekunden	50	41	45	36	37
T90, Sekunden	88	79	79	90	109
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,04 (18,05)	1,95 (17,26)	2,01 (17,78)	2,01 (17,78)	2,00 (17,75)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	7,37 (65,2)	6,04 (53,5)	7,49 (66,3)	5,28 (46,7)	3,31 (29,3)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>					
T02, Sekunden	04	03	03	04	05
T90, Sekunden	14	13	14	16	17
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,23 (19,73)	2,21 (19,55)	2,14 (18,92)	2,13 (18,87)	2,14 (18,92)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	20,39 (180,5)	20,01 (177,1)	18,80 (166,4)	17,70 (156,7)	16,72 (148,0)
<u>physikalische Eigenschaften</u>					
Shore A	51,2	52,2	51,3	52,4	51,9
Zug, kPa (psi)	6784 (984)	7322 (1062)	7108 (1031)	7950 (1153)	6922 (1004)
% - Dehnung	413	446	433	484	405
100% Modul, kPa (psi)	2137 (310)	2137 (310)	2124 (308)	2144 (311)	2137 (310)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4000 (224)	4089 (229)	4232 (237)	4214 (236)	3750 (210)
Druckverformungsrest, Prozent	41,6	26,9	20,0	13,5	14,4
22 Stunden bei 177°C					

Tabelle 5c: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Das Additiv für geringen Druckverformungsrest ist eine Mischung aus tertiar substituierten Ammoniumchloriden

Experiment	1
Additivmenge	keins
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	39
T90, Sekunden	344
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	0,33 (2,96)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	0,13 (1,2)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>	
T02, Sekunden	18
T90, Sekunden	59
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,07 (18,3)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	4,16 (36,80)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	51,0
Zug, kPa (psi)	7715 (1119)
% - Dehnung	406
100% Modul, kPa (psi)	2192 (318)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4268 (239)
Druckverformungsrest, Prozent	12,3
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 5d: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Das Additiv für geringen Druckverformungsrest ist eine Mischung aus halogensubstituierten Alkylammoniumchloriden

Experiment	1
Additivmenge	300
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	58
T90, Sekunden	192
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,07 (18,3)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	1,33 (11,8)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>	
T02, Sekunden	05
T90, Sekunden	18
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,30 (20,36)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	17,99 (159,2)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	53,3
Zug, kPa (psi)	7481 (1085)
% - Dehnung	403
100% Modul, kPa (psi)	2468 (358)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4125 (231)
Druckverformungsrest, Prozent	12,5
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 5e: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Das Additiv für geringen Druckverformungsrest ist eine Mischung aus Alkyl-Hydroxyl-Ammoniumchloriden

Experiment	1
Additivmenge	300
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	41
T90, Sekunden	79
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,09 (18,5)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	5,29 (46,8)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>	
T02, Sekunden	04
T90, Sekunden	14
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,21 (19,6)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	19,85 (175,7)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	53,5
Zug, kPa (psi)	8253 (1197)
% - Dehnung	386
100% Modul, kPa (psi)	2517 (356)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4429 (248)
Druckverformungsrest, Prozent	14,4
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 5f: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Das Additiv für geringen Druckverformungsrest ist eine Mischung aus primären Alkylammoniumchloriden

Experiment	1
Additivmenge	300
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	67
T90, Sekunden	157
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	1,98 (17,51)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	1,59 (14,1)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>	
T02, Sekunden	04
T90, Sekunden	14
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,14 (18,91)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	18,64 (165,0)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	53,7
Zug, kPa (psi)	8370 (1214)
% - Dehnung	435
100% Modul, kPa (psi)	2358 (342)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4286 (240)
Druckverformungsrest, Prozent	11,3
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 5g: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Das Additiv für geringen Druckverformungsrest ist eine Mischung aus tertiären Alkylammoniumchloriden

Experiment	1
Additivmenge	300
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	41
T90, Sekunden	94
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,04 (18,04)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	4,72 (41,8)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>	
T02, Sekunden	05
T90, Sekunden	14
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,22 (19,65)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	19,70 (174,4)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	53,7
Zug, kPa (psi)	7998 (1160)
% - Dehnung	415
100% Modul, kPa (psi)	2365 (343)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4268 (239)
Druckverformungsrest, Prozent	11,3
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 5h: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Das Additiv für geringen Druckverformungsrest ist t-Butylammoniumacetat

Experiment	1
Additivmenge	273
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	56
T90, Sekunden	187
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	1,89 (16,75)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	1,74 (15,4)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>	
T02, Sekunden	08
T90, Sekunden	56
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,18 (19,29)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	3,94 (34,9)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	53
Zug, kPa (psi)	6977 (1012)
% - Dehnung	347
100% Modul, kPa (psi)	2192 (318)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	3911 (219)
Druckverformungsrest, Prozent	23
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 6a: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – 20 Gew.-% Hexamethylguanidiniumbromid in Methanol

Experiment	1	2	3
Additivmenge	50	100	200
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>			
T02, Sekunden	60	122	
T90, Sekunden	139	332	
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,042 (18,07)	1,28 (11,32)	
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	4,19 (37,1)	0,38 (3,40)	
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>			
T02, Sekunden	04	14	54
T90, Sekunden	17	42	189
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,32 (20,54)	2,16 (19,10)	2,02 (17,87)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	18,47 (163,5)	5,88 (52,0)	1,42 (12,6)
<u>physikalische Eigenschaften</u>			
Shore A	51,9	50,7	49,7
Zug, kPa (psi)	7115 (1032)	7267 (1054)	7715 (1119)
% - Dehnung	415	442	504
100% Modul, kPa (psi)	2165 (314)	2020 (293)	1862 (270)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	3804 (213)	4143 (232)	3625 (203)
Druckverformungsrest, Prozent	18,4	12,3	12,0
22 Stunden bei 177°C			

Tabelle 6b: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – 20 Gew.-% Hexamethylguanidiniumtetrafluorborat in Methanol

Experiment	1	2
Additivmenge	200	400
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>		
T02, Sekunden	65	75
T90, Sekunden	129	134
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,06 (18,22)	1,83 (16,19)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	6,15 (54,4)	4,04 (35,8)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>		
T02, Sekunden	04	04
T90, Sekunden	14	15
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,01 (17,76)	1,92 (16,98)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	17,38 (153,8)	16,88 (149,4)
<u>physikalische Eigenschaften</u>		
Shore A		
Zug, kPa (psi)		
% - Dehnung		
100% Modul, kPa (psi)		
Abriss (die B), kg/m (ppi)		
Druckverformungsrest, Prozent	22,3	26,6
22 Stunden bei 177°C		

Tabelle 6c: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – 20 Gew.-% Hexamethylguanidiniumchlorid in Methanol

Experiment	1	2
Additivmenge	50	100
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>		
T02, Sekunden		
T90, Sekunden		
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)		
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	5,64 (49,9)	1,93 (17,1)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>		
T02, Sekunden	03	05
T90, Sekunden	14	29
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,10 (18,56)	1,93 (17,05)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	18,04 (159,7)	12,29 (108,8)
<u>physikalische Eigenschaften</u>		
Shore A		
Zug, kPa (psi)		
% - Dehnung		
100% Modul, kPa (psi)		
Abriss (die B), kg/m (ppi)		
Druckverformungsrest, Prozent	38,0	21,4
22 Stunden bei 177°C		

Tabelle 6d: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Das Additiv für geringen Druckverformungsrest ist Alkylguanidiniumchlorid

Experiment	1
Additivmenge	300
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	75
T90, Sekunden	141
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,23 (19,7)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	4,70 (41,6)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>	
T02, Sekunden	05
T90, Sekunden	16
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,17 (19,2)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	17,88 (158,3)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	52,0
Zug, kPa (psi)	8350 (1211)
% - Dehnung	445
100% Modul, kPa (psi)	2296 (333)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4304 (241)
Druckverformungsrest, Prozent	20,5
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 6e: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Das Additiv für geringen Druckverformungsrest ist eine Mischung aus Alkylguanidiniumsalzen

Experiment	1
Additivmenge	300
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	89
T90, Sekunden	200
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,16 (19,1)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	2,59 (22,9)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>	
T02, Sekunden	06
T90, Sekunden	19
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,17 (19,2)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	15,94 (141,1)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	52,5
Zug, kPa (psi)	7460 (1082)
% - Dehnung	386
100% Modul, kPa (psi)	2379 (345)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4089 (229)
Druckverformungsrest, Prozent	16,8
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 6f: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Das Additiv für geringen Druckverformungsrest ist eine Mischung aus primären Guanidiniumchloriden

Experiment	1
Additivmenge	300
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	70
T90, Sekunden	147
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,20 (19,5)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	5,64 (49,9)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>	
T02, Sekunden	04
T90, Sekunden	15
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,13 (18,90)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	19,23 (170,2)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	52,6
Zug, kPa (psi)	8377 (1215)
% - Dehnung	377
100% Modul, kPa (psi)	2323 (337)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4232 (237)
Druckverformungsrest, Prozent	16,4
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 7a: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Das Additiv für geringen Druckverformungsrest ist Pyridin-N-oxid

Experiment	1
Additivmenge	300
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	111
T90, Sekunden	279
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	1,97 (17,4)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	1,02 (9,0)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>	
T02, Sekunden	06
T90, Sekunden	21
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,14 (18,9)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	14,33 (126,8)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	53,1
Zug, kPa (psi)	7784 (1129)
% - Dehnung	338
100% Modul, kPa (psi)	2282 (331)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4107 (230)
Druckverformungsrest, Prozent	21,5
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 7b: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Das Additiv für geringen Druckverformungsrest ist Pyridiniumchlorid

Experiment	1
Additivmenge	300
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	62
T90, Sekunden	100
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,07 (18,3)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	2,53 (22,4)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>	
T02, Sekunden	05
T90, Sekunden	17
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,11 (18,7)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	16,16 (143,0)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	51,7
Zug, kPa (psi)	8315 (1206)
% - Dehnung	440
100% Modul, kPa (psi)	2303 (334)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4411 (247)
Druckverformungsrest, Prozent	14,7
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 7c: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Das Additiv für geringen Druckverformungsrest ist eine Mischung aus Piperidinumchloriden

Experiment	1
Additivmenge	300
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	59
T90, Sekunden	174
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,10 (18,6)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	2,21 (19,6)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>	
T02, Sekunden	05
T90, Sekunden	18
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,20 (19,5)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	16,72 (148)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	53,5
Zug, kPa (psi)	7812 (1133)
% - Dehnung	420
100% Modul, kPa (psi)	2379 (345)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	3929 (220)
Druckverformungsrest, Prozent	14,7
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 7d: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Das Additiv für geringen Druckverformungsrest ist Glycin

Experiment	1
Additivmenge	300
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	66
T90, Sekunden	192
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	1,58 (13,97)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	2,45 (21,7)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>	
T02, Sekunden	05
T90, Sekunden	18
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,03 (17,99)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	14,41 (127,5)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	51,6
Zug, kPa (psi)	8170 (1185)
% - Dehnung	455
100% Modul, kPa (psi)	2137 (310)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4072 (228)
Druckverformungsrest, Prozent	15
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 7e: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Das Additiv für geringen Druckverformungsrest ist eine Mischung aus Alkylglyciniumsalzen

Experiment	1
Additivmenge	300
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	109
T90, Sekunden	261
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	1,89 (16,7)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	1,15 (10,2)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>	
T02, Sekunden	07
T90, Sekunden	20
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,00 (17,70)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	15,04 (133,1)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	50,5
Zug, kPa (psi)	8618 (1250)
% - Dehnung	448
100% Modul, kPa (psi)	2055 (298)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4304 (241)
Druckverformungsrest, Prozent	16,0
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 7f: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Das Additiv für geringen Druckverformungsrest ist eine Mischung aus Glyciniummethylesterchloriden

Experiment	1
Additivmenge	300
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	65
T90, Sekunden	183
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	1,80 (15,9)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	1,33 (11,8)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>	
T02, Sekunden	05
T90, Sekunden	18
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,15 (19,03)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	16,76 (148,3)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	52,7
Zug, kPa (psi)	7860 (1140)
% - Dehnung	425
100% Modul, kPa (psi)	2296 (333)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4232 (237)
Druckverformungsrest, Prozent	15,2
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 7g: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-Flüssigspritzgießzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – Das Additiv für geringen Druckverformungsrest ist eine Mischung aus Siloxan-angebundenen Ammoniumchloriden

Experiment	1
Additivmenge	300
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	
T02, Sekunden	54
T90, Sekunden	81
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	1,92 (17,0)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	6,49 (57,4)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>	
T02, Sekunden	03
T90, Sekunden	14
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	2,17 (19,23)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	18,91 (167,4)
<u>physikalische Eigenschaften</u>	
Shore A	53,8
Zug, kPa (psi)	7577 (1099)
% - Dehnung	378
100% Modul, kPa (psi)	2392 (347)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	4429 (248)
Druckverformungsrest, Prozent	21
22 Stunden bei 177°C	

Tabelle 8: Der geringe Druckverformungsrest ist durch das selbstausblutende Additiv unbeeinflusst

Experiment	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Additivmenge, g ¹	200	200	200	200	200
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>	43	39	48	44	48
T02, Sekunden	87	101	122	111	128
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	0,80 (7,11)	0,88 (7,77)	1,31 (11,56)	1,34 (11,88)	1,45 (12,82)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	1,59 (14,1)	1,43 (12,6)	1,83 (16,2)	1,98 (17,5)	1,83 (16,2)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>					
T02, Sekunden	5	5	5	5	5
T90, Sekunden	23	30	24	24	25
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	1,95 (17,23)	1,92 (16,96)	1,83 (16,20)		
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	15,19 (134,4)	14,86 (131,5)	13,92 (123,2)	13,61 (120,5)	12,44 (110,1)
<u>physikalische Eigenschaften</u>					
Shore A	51,8	50,7	47,4	46,3	44,4
Zug, kPa (psi)	7481 (1085)	7508 (1089)	7212 (1046)	7219 (1047)	7150 (1037)
% - Dehnung	384	382	367	376	398
100% Modul, kPa (psi)	2075 (301)	1455 (211)	1668 (242)	1820 (264)	1627 (236)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	3607 (202)	3768 (211)	4322 (242)	4714 (264)	4214 (236)
Druckverformungsrest, Prozent 22 Stunden bei 177°C	15		16		
selbstausblutendes Additiv, Gew.-% ²	0	1,0	2,0	3,0	4,0
Adhäsion kPa (psi)/Versagensart ³	2482/C (360/C)	2482/P (360/P)	2413/P (350/P)	2413/P (350/P)	2758/A (400/A)

Anmerkungen:

Dodecyltrimethylammoniumchlorid als 50 Gew.-% Lösung in Isopropylalkohol

Phenylmethyldisiloxan

P = teilw. Kohäsionsversagen, C = Kohäsionsversagen, A = Adhäsionsversagen

Tabelle 9: Bestimmung des Aushärtungsprofils einer Standard-mahlbarer Kautschukzubereitung mit Modulating-Disc-Rheometer und physikalische Eigenschaften – 50 Gew.-% Dodecyltrimethylammoniumchlorid in iso-Propanol

Experiment	1	2
Additivmenge	Kontrolle	300
<u>MDR bei 121°C (250° F)</u>		
T02, Sekunden	122	60
T90, Sekunden	302	338
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	1,45 (12,85)	0,81 (7,15)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	1,11 (9,8)	0,18 (1,6)
<u>MDR bei 177°C (350° F)</u>		
T02, Sekunden	09	11
T90, Sekunden	24	61
max. Drehmoment, Nm (inch-lbs.)	1,63 (14,39)	1,76 (15,55)
Höchstrate, Nm/min (inch-lbs./min.)	9,25 (81,9)	5,77 (51,1)
<u>physikalische Eigenschaften</u>		
Shore A	52,5	55,8
Zug, kPa (psi)	9473 (1374)	9177 (1331)
% - Dehnung	742	777
100% Modul, kPa (psi)	2206 (320)	2117 (307)
Abriss (die B), kg/m (ppi)	5179 (290)	5161 (289)
Druckverformungsrest, Prozent	67	34,5
22 Stunden bei 177°C		

Tabelle 10: Adhäsionskontrollmessungen

Lauf #	1	2
Menge Adhäsionsförderer	0,25%	0,00%
Additiv für geringen Druckverformungsrest	keins	keins
LCSA (Menge)		
Adhäsionsverbesserer, HOD ₃ D ₃ OH, Menge	0%	0,50%
MDR bei 250° F		
T02	0:29	
T90	0:58	
max. Drehmoment	13,55	
Höchstrate	55,2	
MDR bei 350° F		
T02	0:04	
T90	0:15	
max. Drehmoment	15	
Höchstrate	134,2	
physikalische Eigenschaften		
Shore A	52	
Zug	1100	
% - Dehnung	480	
100% Modul	270	
Abriss (die B)	241	
% Druckverformungsrest (22 Stunden bei 177°C)	46	
Adhäsion (Versagensart A oder C) (Überlappungsscherung)	286 A	< 100 A
** Adhäsionsförderer ist Bis-(trimethyldilpropyl)-fumarat		

Tabelle 11a: Adhäsion verbessert durch HOD₃D₃^vOH

Lauf Nr.	1	2	3	4
Menge Adhäsionsförderer	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%
LCSC (Menge)	DTMAB (65 ppm)	keiner	DTMAB (65 ppm)	DTMAC (300 ppm)
Adhäsionsverbesserer, Menge	0,13%	0,50%	0,50%	0,50%
MDR bei 250° F				
T02	1:00	0:28	0:58	0:29
T90	2:42	0:56	3:27	1:20
max. Drehmoment	13,8	15,99	16,04	-----
Höchstrate	11,8	69,8	8,9	28,4
MDR bei 350° F				
T02	0:05	0:04	0:07	0:04
T90	0:27	0:25	0:24	1:03
max. Drehmoment	17,53	17,47	18,16	16,97
Höchstrate	135,4	154,4	128,4	119,1
physikalische Eigenschaften				
Shore A		53	54,7	55,2
Zug		1166	1124	1110
% - Dehnung		478	419	409
100% Modul		290	325	329
Abriss (die B)		269	225	217
% Druckverformungsrest (22 Stunden bei 177°C)	19,9	42,7	22,3	21,2
Adhäsion (Versagensart A oder C)	> 314C	> 350 C	> 283 C	479 C
(Überlappungsscherung)				
** Adhäsionsförderer ist Bis- (trimethyldilpropyl)-fumarat				

Tabelle 11b: Adhäsion verbessert durch HOD₂₅D^vOH

Lauf #	1
Menge Adhäsionsförderer	0,25%
LCSA (Menge)	DTMAC (300 ppm)
Adhäsionsverbesserer, Menge	0,50%
MDR bei 250° F	
T02	0:36
T90	1:39
max. Drehmoment	10,08
Höchstrate	19,6
MDR bei 350° F	
T02	0:04
T90	0:24
max. Drehmoment	16,14
Höchstrate	128,8
physikalische Eigenschaften	
Shore A	53
Zug	1090
% - Dehnung	392
100% Modul	312
Abriss (die B)	194
% Druckverformungsrest (22 Stunden bei 177°C)	24,3
Adhäsion (Versagensart A oder C) (Überlappungsscherung)	430 C
** Adhäsionsförderer ist Bis-(trimethyldilpropyl)-fumarat	

Tabelle 11c: Adhäsion verbessert durch HOD₁₀D^vOH

Lauf #	1
Menge Adhäsionsförderer	0,25
LCSA (Menge)	DTMAC (300 ppm)
Adhäsionsverbesserer, Menge	0,50%
MDR bei 250° F	
T02	43
T90	123
max. Drehmoment	5,49
Höchstrate	7,5
MDR bei 350° F	
T02	5
T90	78
max. Drehmoment	17,51
Höchstrate	115,6
physikalische Eigenschaften	
Shore A	52,8
Zug	1287
% - Dehnung	446
100% Modul	318
Abriss (die B)	213
% Druckverformungsrest (22 Stunden bei 177°C)	24,1
Adhäsion (Versagensart A oder C) (Überlappungsscherung)	> 250 C
** Adhäsionsförderer ist Bis-(trimethyldilpropyl)-fumarat	

[0084] Die in den Tabellen 31 bis 35 gezeigten Daten sind ein Maß des Adhäsions- und Kohäsionsversagens einer Flüssigspritzgießzusammensetzung, die an ein Substrat gebunden ist, das aus mit 30 Gew.-% Glas gefülltem Polybutylenterephthalat zusammengesetzt ist. Während das Bis-(trimethylsilylpropyl)-fumarat die Adhäsionskraft steigert, steigerte es sie nicht, wenn Kohäsionsversagen auftrat (Adhäsionsversagen, Versagensart A; Kohäsionsversagen, Versagensart C). Die Tabelle 10 zeigt, dass ein Adhäsionsverbesserer einer Flüssigspritzgießzusammensetzung keine signifikante Adhäsion oder Kohäsion verleiht. Die Tabelle 11a zeigt, dass die Additivverbindungen für geringen Druckverformungsrest (LCSA) der vorliegenden Erfindung kein ad-

häatives oder kohäatives Versagen bewirken, aber den Druckverformungsrest der Zusammensetzung weiter verbessern, unabhängig von der Anwesenheit jeglicher Adhäsionsförderer oder -verbesserer. Die übrigen Tabellen sind beispielhaft für die verschieden Adhäsionsverbesserungs-Verbindungen der vorliegenden Erfindung. Die in den Tabellen 31 bis 35 verwendeten Abkürzungen sind wie folgt: 1) DTMAC steht für Dodecyltrimethylammoniumchlorid und 2) DTMB steht für Dodecyltrimethylammoniumbromid.

Tabelle 12: Adhäsion verbessert durch HOD_6OH

Lauf #	1
Menge Adhäsionsförderer	0,25%
LCSA (Menge)	DTMAC (300 ppm)
Adhäsionsverbesserer, Menge	0,50%
MDR bei 250° F	
T02	0:36
T90	1:32
max. Drehmoment	10,62
Höchstrate	21,1
MDR bei 350° F	
T02	0:04
T90	0:27
max. Drehmoment	16,66
Höchstrate	133,1
physikalische Eigenschaften	
Shore A	53,2
Zug	1275
% - Dehnung	448
100% Modul	307
Abriss (die B)	197
% Druckverformungsrest (22 Stunden bei 177°C)	27,3
Adhäsion (Versagensart A oder C)	> 413 C
(Überlappungsscherung)	
** Adhäsionsförderer ist Bis-(trimethyldiylpropyl)-fumarat	

Patentansprüche

1. Eine härbare Silikonelastomerzusammensetzung aufweisend:

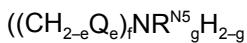
- 1) ein Silikonelastomer;
- 2) ein Salz einer kationischen organischen Stickstoffverbindung;
- 3) Bis(trimethoxysilylpropyl)fumarat; und
- 4) ein silanoltermittiertes Polymer mit der Formel: $(HO(R^{A1})_2SiO_{1/2})_2(R^{A2}R^{A3}SiO_{2/2})_x(R^{A4}R^{A5}SiO_{2/2})_y$ worin jedes R^{A1} , R^{A2} , R^{A3} und R^{A4} , unabhängig voneinander ein ein bis vierzig Kohlenstoffatome aufweisender monovalenter organischer Rest ist und R^{A5} ein zwei bis vierzig Kohlenstoffatome aufweisender monovalenter olefinischer organischer Rest ist, wobei der tiefgestellte Index y von 0–50 reichen kann und der tiefgestellte Index x von 0 oder 1 bis 100 reichen kann, und einen Alkenylgehalt in Gewichtsprozent, der von Null, wenn der tiefgestellte Index y Null ist, bis 25 Gew.-% reicht, wenn der tiefgestellte Index y größer als Null ist; und
- 5) ein in der härbaren Elastomerzusammensetzung lösliches Silikon, wobei das Silikon eine Viskosität von zwischen 1–10.000 mPa·s (cps) bei 25°C hat und in der härbaren Elastomerzusammensetzung weniger löslich ist, wenn die härbare Zusammensetzung gehärtet worden ist, wobei das Silikon aus der gehärteten Zusammensetzung ausblutet, und wobei die bleibenden Verformung nach Druckeinwirkung des gehärteten Silikonelastomers geringer ist als die bleibende Verformung nach Druckeinwirkung des gehärteten Silikonelastomers, das frei von der Stickstoffverbindung ist.

2. Härbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das härbare Silikonelastomer aufweist:

- 1) ein Alkenylorganopolysiloxan und
- 2) eine Wasserstoff enthaltende Silikonverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff enthaltenden Silanen und Wasserstoff enthaltenden Organopolysiloxanen.

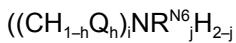
3. Härbare Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz ausgewählt ist aus der Gruppe von Salzen aufweisend ein kationisches Stickstoffkation mit den Formeln:

- 1) ein monovalentes Kation mit der Formel: $R^{N1}{}_aR^{N2}{}_bR^{N3}{}_cR^{N4}{}_dN^+$ worin R^{N1} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und monovalenten organischen Resten mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen und R^{N2} , R^{N3} und R^{N4} jedes unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus monovalenten organischen Resten mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen mit dem tiefgestellten Index a , der Werte zwischen 0 und 3 hat und den tiefgestellten Indices b , c und d , die unabhängig voneinander Werte haben, die zwischen 0 und 4 liegen unter der Beschränkung, dass $a + b + c + d$ immer gleich 4 ist;
- 2) Kationen cycloaliphatischer Stickstoffheterocyclen mit der Formel:



worin der tiefgestellte Index e 0, 1 oder 2 ist, Q ein monovalenter organischer Rest mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen ist, der Index f eine ganze Zahl von 4 oder größer ist, R^{N5} ein monovalenter organischer Rest mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen ist und der Index g 0, 1 oder 2 ist;

- 3) Kationen cycloaromatischer, stickstoffheterocyclischer Verbindungen mit der Formel:



worin der tiefgestellte Index h 0 oder 1 ist, Q ein monovalenter organischer Rest mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen ist, der tiefgestellte Index i eine ganze Zahl von 5 oder größer ist, R^{N6} ein monovalenter organischer Rest mit einem bis vierzig Kohlenstoffatomen ist und der Index j 0 oder 1 ist; und

- 4) ein Kation einer Stickstoffverbindung, die einen an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundenen Stickstoff enthält.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation Dodecyltrimethylammoniumion ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation Piperidiniumion ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation Pyridiniumion ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation Guanidiniumion ist.

8. Härbare Silikonelastomerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch ge-

kennzeichnet, dass sie gehärtet worden ist, wobei das gehärtete Silikonelastomer an einem Polymersubstrat haftet.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymersubstrat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus duroplastischen Polymeren und thermoplastischen Polymeren.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen