

(19)



(11)

EP 2 791 948 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.08.2015 Patentblatt 2015/35

(51) Int Cl.:
H01B 19/00 (2006.01) **H01B 17/32** (2006.01)
H01B 3/46 (2006.01) **H01B 3/47** (2006.01)
H01B 3/28 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12791489.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/073842

(22) Anmeldetag: **28.11.2012**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/087414 (20.06.2013 Gazette 2013/25)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VERBUNDISOLATOREN MITTELS UV-VERNETZUNG VON SILICONKAUTSCHUK**

METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE INSULATORS BY UV-CROSSLINKING SILICONE RUBBER

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'ISOLATEURS COMPOSITES AU MOYEN D'UNE RÉTICULATION PAR UV DE CAOUTCHOUC DE SILICONE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **SIMSON, Georg**
84489 Burghausen (DE)
- **WINTER, Hans-Jörg**
84489 Burghausen (DE)

(30) Priorität: **12.12.2011 DE 102011088248**

(74) Vertreter: **Fritz, Helmut et al**
Wacker Chemie AG
Intellectual Property
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.10.2014 Patentblatt 2014/43

(73) Patentinhaber: **Wacker Chemie AG**
81737 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 821 373 DE-A1- 2 746 870
US-A- 3 535 145 US-A- 3 816 282
US-A- 4 064 027

(72) Erfinder:
• **LAMBRECHT, Jens**
84508 Burgkirchen (DE)

EP 2 791 948 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbundisolatoren mit Beschirmungen aus UV-vernetztem Silikonkautschuk.

[0002] Siliconelastomer-Verbundisolatoren und Verfahren zur deren Herstellung sind bekannt. Der Silikonkautschuk-Spritzguß mit sogenanntem Festkautschuk (HTV - Hochtemperatur vernetzend oder HCR - high consistency rubber) zeichnet sich durch Einspritzen von Silikonkautschuk vergleichsweise hoher Viskosität in geheizte Formen aus. Das Verfahren wird z.B. im EP 1091365 für sogenannte Hohlisolatoren beschrieben. Das Verfahren wird heute für alle Arten von Bauteilen wie z.B. auch Stabisolatoren und Überspannungsableiter verwendet. Bei diesem Verfahren wirken sich die teilweise langen Zykluszeiten negativ aus, die dadurch hervorgerufen werden, dass die zu umhüllenden Teile (wie z.B. faserverstärkte Epoxidharzstäbe oder -rohre), insbesondere die manchmal aus der Form herausragenden metallischen Anbauteile (Fittings) ebenfalls bis zur Vernetzungstemperatur des Kautschuks aufgeheizt werden müssen. Für große Bauteile sind zum Teil Maschinen und Vorrichtungen erheblichen Ausmaßes notwendig.

[0003] Als weiterer Nachteil ist das Vorhandensein von Formtrennnähten am geformten Bauteil zu sehen, die häufig eine mechanische Nachbearbeitung der Formteile erfordern.

[0004] Ein ähnliches Verfahren kann unter Verwendung von Maschinen für niedrigere Drucke und sogenannte Flüssigkautschuke (LSR - liquid silicone rubber) eingesetzt werden.

[0005] Zeitlich gesehen etwas früher und damit vor der Verfügbarkeit großer Spritzgießmaschinen einzuordnen sind Verfahren, bei denen Schirme (DE 2746870) und teilweise die Strunkumhüllung (EP 1130605) einzeln gefertigt und dann zusammengebaut werden. Auch hier werden überwiegend Festkautschuke verwendet. Vorteile der Verfahren sind die Flexibilität der Anordnung der Schirme. Als nachteilig können sich die vielen Arbeitsschritte und die hohe Anzahl von Verbindungsstellen Schirm-Strunkisolierung bzw. Schirm-Schirm auswirken.

[0006] Ebenfalls unter Verwendung von Festkautschuk werden Verfahren zur Herstellung von spiralförmigen Beschirmungen benutzt (EP 821373). Dieses Verfahren ist zwar universell anwendbar, kann aber den Nachteil haben, dass ebenfalls von jeder Lage zu jeder weiteren Lage eine Verbindungsstelle entsteht. Das Verfahren ist nicht vollständig automatisierbar.

[0007] Die frühen Verfahren, die allesamt als Gießverfahren bezeichnet werden können (DE 2044179, DE 2519007), erfordern die Verwendung vergleichsweise niedrig viskosen Kautschuks. Es wird gemeinhin sogenannter Raumtemperaturvernetzender 2-KomponentenKautschuk (RTV-2) verwendet, der in der Anwendung bei leicht erhöhter Temperatur vernetzt werden kann. Weil bei jedem Arbeitsgang ein einzelner Schirm gefertigt wird ist das Verfahren weitgehend unabhängig von der endgültigen Größe des Bauteiles anwendbar. Deshalb kann diese Technologie heute sinnvoll für Isolatoren mit sehr großem Durchmesser angewendet werden. Es gibt keine Längstrennnähte die eine Nachbearbeitung erfordern. Als nachteilig ist die durch die vergleichsweise niedrige Vernetzungsgeschwindigkeit der eingesetzten Kautschuke bestimmte lange Zykluszeit zu sehen.

[0008] Allen bekannten Verfahren ist es gemeinsam, dass das elektrisch isolierende Material der äußeren Hülle der Isolatoren entweder selbsttätig bei Raumtemperatur oder thermisch initiiert bei erhöhter Temperatur vernetzt wird. Die Vernetzung bei Raumtemperatur (z.B. möglich bei den herkömmlichen Verfahren mit offenen Formen nach DE 2044179 und DE 2519007) benötigt einige zehn Minuten bis einige Stunden, die Vernetzung bei erhöhter Temperatur benötigt eine Zeitspanne von einigen Minuten bis zu mehreren zehn Minuten in den Verfahren mit Formen (EP 1147525, DE 2746870 und EP 1091365) bis zu mehr als 100 Minuten bei nachträglicher Vernetzung in einem Ofen, z.B. nach dem in EP 821373 und EP 1130605 beschriebenen Verfahren.

[0009] UV-vernetzbare Silikonkautschuke sind z.B. aus folgenden Dokumenten bekannt: US 4 064 027 A (GANT GEORGE A L) 20. Dezember 1977 (1977-12-20) US 3 816 282 A (VIVENTI R) 11. Juni 1974 (1974-06-11) US 3 535 145 A (GOWDY WILLIAM G ET AL) 20. Oktober 1970 (1970-10-20).

[0010] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbundisolatoren, bei welchen ein tragendes Bauteil mit einer Beschirmung aus Silikonkautschuk versehen wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung des Silikonkautschuks durch UV-Bestrahlung initiiert wird.

[0011] Die durch die UV-Bestrahlung des Silikonkautschuks initiierte Vernetzung minimiert die Vernetzungszeiten, ist universell für beliebige Verbundisolatoren-Formen einsetzbar, und dadurch aus der Sicht der Gesamtherstellkosten für den Anwender vorteilhaft.

[0012] Es fallen geringere Handlingkosten, geringere Anlagenkosten und keine Nachbearbeitung an. Das Verfahren ist sowohl bei kleinen Fertigungsserien als auch bei Großserien einsetzbar. Als tragendes Bauteil ist beispielsweise ein Kunststoffformkörper geeignet, der bevorzugt faserverstärkt ist. Das tragende Bauteil ist vorzugsweise gestreckt, d.h. das Verhältnis Länge:Durchmesser beträgt mindestens 2:1, insbesondere mindestens 3:1, vorzugsweise ist das tragende Bauteil zylindrisch, insbesondere ein Stab oder Rohr. Insbesondere kommen ein faserverstärkter Kunststoffstab oder ein faserverstärktes Kunststoffrohr zum Einsatz.

[0013] Der Silikonkautschuk ist vorzugsweise niederviskos. Der Silikonkautschuk wird in eine geeignete offene Gießform gefüllt, die entlang des zu beschirmenden tragenden Bauteiles geführt und nach unten in geeigneter Weise

so abgedichtet ist, dass der Siliconkautschuk beim Befüllen nicht heraus fließen kann. Nach dem Abschluss der Befüllung bzw. nach dem Erreichen eines bestimmten Füllstandes erfolgt eine Belichtung oder Zwischenbelichtung oder Vorabbelichtung des Siliconkautschuks mit ultravioletter Strahlung. Dabei wird der Kautschuk in der Gießform sehr rasch vernetzt.

[0014] Die Belichtung des Siliconkautschuks mit UV-Strahlung sollte zweckmäßig so erfolgen, dass das zu vernetzende Siliconkautschukvolumen so bestrahlt wird, so dass sich eine gleichmäßig schnelle Vernetzung ergibt.

[0015] Vorzugsweise wird der Siliconkautschuk von der offenen Seite der Gießform bestrahlt. In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform besteht die Gießform aus UV-durchlässigem Material oder hat die Gießform UV-durchlässige Fenster und der Siliconkautschuk wird durch die Gießform bestrahlt. Vorzugsweise werden dabei bestimmte Stellen im späteren Schirm zusätzlich aus anderen Richtungen als von oben bestrahlt. Die Fenster können beispielsweise seitlich der Gießform und/oder unterhalb der Gießform angebracht sein.

[0016] Die Bestrahlung aus einer Richtung kann gegebenenfalls nachteilig sein. Um eine gleichmäßige Bestrahlung des Siliconkautschuks zu erreichen kann dieser aus mehreren Richtungen vollständig bestrahlt werden.

[0017] Die mit Siliconkautschuk befüllte Gießform kann in einem oder mehreren Schritten belichtet werden.

[0018] Je nach Größe und Form der zu erzeugenden Schirme kann es notwendig sein, verschiedene Bestrahlungsregimes für die Vernetzung des Siliconkautschuks anzuwenden. Die Bestrahlung kann nach Abschluss der Befüllung oder nach Erreichen eines bestimmten Teilfüllstandes an Siliconkautschuk in der Gießform erfolgen.

[0019] Die Materialzuführung für den Siliconkautschuk zur Gießform kann umhüllt oder nicht umhüllt sein.

[0020] Die die Vernetzung initiiierende Bestrahlungseinrichtung kann in der Materialzuführung für den Siliconkautschuk angeordnet sein.

[0021] Bei dieser Ausführungsform ist der zu verarbeitende Siliconkautschuk so beschaffen, dass seine Vernetzung in geeigneter Weise verzögert ist und nach seiner Bestrahlung die Füllung der Gießform erlaubt.

[0022] Um die Materialzuführung, unterhalb, seitlich oder oberhalb der Gießform kann eine Heizeinrichtung angeordnet sein, um die Vernetzung des bestrahlten Siliconkautschuks durch Erwärmen zu beschleunigen.

[0023] Die UV-Bestrahlung findet bevorzugt bei mindestens 0°C, besonders bevorzugt mindestens 10°C, insbesondere mindestens 15°C und bevorzugt bei höchstens 50°C, besonders bevorzugt höchstens 35°C, insbesondere höchstens 25°C statt.

[0024] Die Bestrahlungsdauer beträgt bevorzugt mindestens 1 Sekunde, besonders bevorzugt mindestens 5 Sekunden und bevorzugt höchstens 500 Sekunden, besonders bevorzugt höchstens 100 Sekunden. Durch die einsetzende Hydrosilylierungsreaktion beginnt die Vernetzung der Siliconmischung - sie geliert und härtet aus.

[0025] Der Siliconkautschuk weist vorzugsweise eine Viskosität $[D = 0,9 / 25^\circ\text{C}]$ von mindestens 100 mPas, insbesondere mindestens 1000 mPas, vorzugsweise höchstens 40000 mPas, insbesondere höchstens 20000 mPas auf.

[0026] Die Wellenlänge der UV-Strahlung beträgt vorzugsweise 200 bis 500 nm.

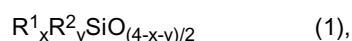
[0027] Beim Siliconkautschuk kann es sich um eine aus 2 Komponenten oder aus nur 1 Komponente aufgebaute Mischung handeln. Vorzugsweise enthält der Siliconkautschuk:

(A) mindestens zwei Alkenylgruppen pro Molekül enthaltendes Polyorganosiloxan mit einer Viskosität bei 25°C von 0,1 bis 500 000 Pa·s,

(B) mindestens zwei SiH-Funktionen pro Molekül enthaltende Organosiliciumverbindung und

(C) durch Licht von 200 bis 500 nm aktivierbaren Katalysator der Platingruppe.

[0028] Die Zusammensetzung des Alkenylgruppen enthaltenden Polyorganosiloxans (A) entspricht vorzugsweise der durchschnittlichen allgemeinen Formel (1)



in der

R¹ einen einwertigen, gegebenenfalls halogen- oder cyanosubstituierten, gegebenenfalls über eine organische zweiwertige Gruppe an Silicium gebundenen C₂-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest, der aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen enthält,

R² einen einwertigen, gegebenenfalls halogen- oder cyanosubstituierten, über SiC-gebundenen C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest, der frei ist von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen

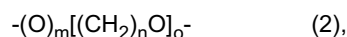
x eine solche nichtnegative Zahl, dass mindestens zwei Reste **R¹** in jedem Molekül vorhanden sind, und

y eine nicht negative Zahl, so dass (x+y) im Bereich von 1,8 bis 2,5 liegt, bedeuten.

[0029] Die Alkenylgruppen **R¹** sind einer Anlagerungsreaktion mit einem SiH-funktionellen Vernetzungsmittel zugänglich. Üblicherweise werden Alkenylgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Vinyl, Allyl, Methallyl, 1-propenyl, 5-

Hexenyl, Ethinyl, Butadienyl, Hexadienyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, vorzugsweise Vinyl und Allyl, verwendet.

[0030] Organische zweiwertige Gruppen, über die die Alkenylgruppen **R¹** an Silicium der Polymerkette gebunden sein können, bestehen beispielsweise aus Oxyalkyleneinheiten, wie solche der allgemeinen Formel (2)



in der

- m** die Werte 0 oder 1, insbesondere 0,
n Werte von 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 und
o Werte von 1 bis 20, insbesondere von 1 bis 5 bedeuten.

[0031] Die Oxyalkyleneinheiten der allgemeinen Formel (10) sind links an ein Siliciumatom gebunden.

[0032] Die Reste **R¹** können in jeder Position der Polymerkette, insbesondere an den endständigen Siliciumatomen, gebunden sein.

[0033] Beispiele für unsubstituierte Reste **R²** sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl-, Allyl-, n-5-Hexenyl-, 4-Vinylcyclohexyl- und der 3-Norbornenylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, 4-Ethylcyclohexyl-, Cycloheptylreste, Norbornylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Biphenyl-, Naphthylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der alpha- und der beta-Phenylethylrest.

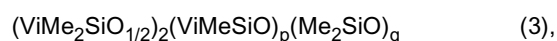
[0034] Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste als Reste **R²** sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie der Chlormethyl-, 3-Chlorpropyl-, 3-Brompropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl und 5,5,5,4,4,3,3-Heptafluorpropylrest sowie der Chlorphenyl-, Dichlorphenyl- und Trifluortolylrest.

[0035] **R²** weist vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Insbesondere bevorzugt sind Methyl und Phenyl.

[0036] Bestandteil (A) kann auch eine Mischung verschiedener Alkenylgruppen enthaltender Polyorganosiloxane sein, die sich beispielsweise im Alkenylgruppengehalt, der Art der Alkenylgruppe oder strukturell unterscheiden.

[0037] Die Struktur der Alkenylgruppen enthaltenden Polyorganosiloxane (A) kann linear, cyclisch oder auch verzweigt sein. Der Gehalt an zu verzweigten Polyorganosiloxanen führenden tri- und/oder tetrafunktionellen Einheiten, ist typischerweise sehr gering, vorzugsweise höchstens 20 Mol-%, insbesondere höchstens 0,1 Mol-%.

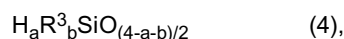
[0038] Besonders bevorzugt ist die Verwendung Vinylgruppen enthaltender Polydimethylsiloxane, deren Moleküle der allgemeinen Formel (3)



entsprechen, wobei die nichtnegativen ganzen Zahlen **p** und **q** folgende Relationen erfüllen: **p** ≥ 0, 50 < (**p**+**q**) < 20000, vorzugsweise 200 < (**p**+**q**) < 1000, und 0 < (**p**+1)/(**p**+**q**) < 0.2.

[0039] Die Viskosität des Polyorganosiloxans (A) beträgt bei 25°C vorzugsweise 0,5 bis 100000 Pa·s, insbesondere 1 bis 2000 Pa·s.

[0040] Die mindestens zwei SiH-Funktionen pro Molekül enthaltende Organosiliciumverbindung (B), besitzt vorzugsweise eine Zusammensetzung der durchschnittlichen allgemeinen Formel (4)



in der

- R³** einen einwertigen, gegebenenfalls halogen- oder cyanosubstituierten, über SiC-gebundenen C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest, der frei ist von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen und
a und **b** nichtnegative ganze Zahlen sind,

mit der Maßgabe, dass 0.5 < (**a**+**b**) < 3,0 und 0 < **a** < 2, und dass mindestens zwei siliciumgebundene Wasserstoffatome pro Molekül vorhanden sind.

[0041] Beispiele für **R³** sind die für **R²** angegebenen Reste. **R³** weist vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Insbesondere bevorzugt sind Methyl und Phenyl.

[0042] Bevorzugt ist die Verwendung einer drei oder mehr SiH-Bindungen pro Molekül enthaltenden Organosiliciumverbindung (B). Bei Verwendung einer nur zwei SiH-Bindungen pro Molekül aufweisenden Organosiliciumverbindung

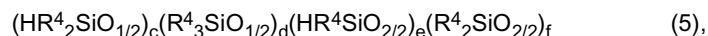
(B) empfiehlt sich die Verwendung eines Polyorganosiloxans (A), das über mindestens drei Alkenylgruppen pro Molekül verfügt.

[0043] Der Wasserstoffgehalt der Organosiliciumverbindung (B), welcher sich ausschließlich auf die direkt an Siliciumatome gebundenen Wasserstoffatome bezieht, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,002 bis 1,7 Gew.-% Wasserstoff, vorzugsweise von 0,1 bis 1,7 Gew.-% Wasserstoff.

[0044] Die Organosiliciumverbindung (B) enthält vorzugsweise mindestens drei und höchstens 600 Siliciumatome pro Molekül. Bevorzugt ist die Verwendung von Organosiliciumverbindung (B), die 4 bis 200 Siliciumatome pro Molekül enthält.

[0045] Die Struktur der Organosiliciumverbindung (B) kann linear, verzweigt, cyclisch oder netzwerkartig sein.

[0046] Besonders bevorzugte Organosiliciumverbindungen (B) sind lineare Polyorganosiloxane der allgemeinen Formel (5)



wobei

R⁴ die Bedeutungen von **R³** hat und

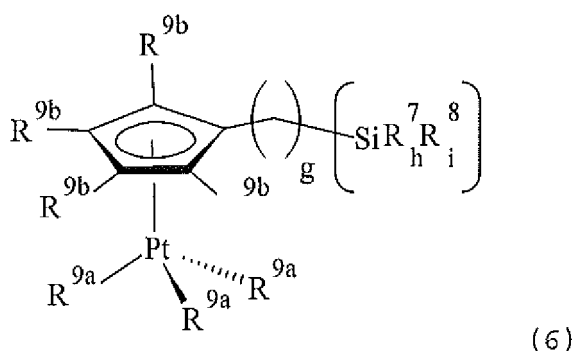
die nichtnegativen ganzen Zahlen **c**, **d**, **e** und **f** folgende Relationen erfüllen: **(c+d)=2**, **(c+e)>2**, **5<(e+f)<200** und **1<e/(e+f)<0,1**.

[0047] Die SiH-funktionelle Organosiliciumverbindung (B) ist vorzugsweise in einer solchen Menge in der vernetzbaren Siliconmasse enthalten, dass das Molverhältnis von SiH-Gruppen zu Alkenylgruppen bei 0,5 bis 5, insbesondere bei 1,0 bis 3,0 liegt.

[0048] Als Katalysator (C) können alle bekannten Katalysatoren der Platingruppe eingesetzt werden, welche die bei der Vernetzung von additionsvernetzenden Siliconmassen ablaufenden Hydrosilylierungsreaktionen katalysieren und durch Licht von 200 bis 500 nm aktivierbar sind.

[0049] Der Katalysator (C) enthält ein mindestens ein Metall oder eine Verbindung von Platin, Rhodium, Palladium, Ruthenium und Iridium, vorzugsweise Platin.

[0050] Besonders geeignete Katalysatoren (C) sind Cyclopentadienyl-Komplexe des Platin, vorzugsweise der allgemeinen Formel (6)



wobei

g = 1 bis 8,

h = 0 bis 2,

i = 1 bis 3,

R⁷ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden einen monovalenten, unsubstituierten oder substituierten, linearen, cyclischen oder verzweigten, aliphatisch gesättigte oder ungesättigte oder aromatisch ungesättigte Reste enthaltenden Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, in dem einzelne Kohlenstoffatome durch O-, N-, S- oder P-Atome ersetzt sein können,

R⁸ unabhängig voneinander, gleiche oder verschiedene hydrolysierbare funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend

Carboxy -O-C(O)R¹⁰,

Oxim -O-N=CR¹⁰₂,

Alkoxy -OR¹⁰,

Alkenyloxy -O-R¹²

Amid -NR¹⁰-C(O)R¹¹

Amin -NR¹⁰R¹¹,

Aminoxy -O-NR¹⁰R¹¹, mit

R¹⁰ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H, Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl,

R¹¹ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl,

R¹² einen linearen oder verzweigten, aliphatisch ungesättigten organischen Rest,

5 R^{9a} unabhängig voneinander, gleich oder verschieden Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, wobei die Wasserstoffe durch -Hal oder -SiR⁹₃ substituiert sein können, mit

R⁹ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden einen monovalenten, unsubstituierten oder substituierten, linearen, cyclischen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest,

10 R^{9b} unabhängig voneinander, gleich oder verschieden Wasserstoff oder einen monovalenten, unsubstituierten oder substituierten, linearen oder verzweigten, aliphatisch gesättigte oder ungesättigte oder aromatisch ungesättigte Reste enthaltenden Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, in dem einzelne Kohlenstoffatome durch O-, N-, S- oder P-Atome ersetzt sein können und die mit dem Cyclopentadienylrest annelierte Ringe bilden können, bedeuten.

15 [0051] Bevorzugte Reste R⁷ sind lineare gesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. Weiterhin bevorzugt ist der Phenylrest.

[0052] Bevorzugte Reste R⁸ sind Methoxy-, Ethoxy-, Acetoxy- und 2-Methoxyethoxy-Gruppen.

[0053] Bevorzugte Reste R^{9a} sind lineare und verzweigte, gegebenenfalls substituierte Alkylreste wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylreste.

20 [0054] Bevorzugte Reste R^{9b} sind lineare und verzweigte, gegebenenfalls substituierte lineare Alkylreste wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylreste. Weiterhin bevorzugt sind gegebenenfalls weiter substituierte annelierte Ringe wie zum Beispiel der Indenyl- oder der Fluorenylrest.

[0055] Besonders bevorzugt als Katalysator (C) ist MeCp(PtMe₃).

[0056] Katalysator (C) kann in jeder beliebigen Form eingesetzt werden, beispielsweise auch in Form von Hydrosilylierungskatalysator enthaltenden Mikrokapseln, oder Organopolysiloxanpartikeln, wie beschrieben in EP-A-1006147.

25 [0057] Der Gehalt an Hydrosilylierungskatalysatoren (C) wird vorzugsweise so gewählt, dass der Siliconkautschuk einen Gehalt an Metall der Platingruppe von 0,1-200 ppm, bevorzugt von 0,5-40 ppm besitzt.

[0058] Der Siliconkautschuk ist bevorzugt für UV-Strahlung von 200 bis 500 nm transparent und insbesondere frei von UV-Strahlung von 200 bis 500 nm absorbierenden Füllstoffen.

30 [0059] Der Siliconkautschuk kann jedoch auch Füllstoff (D) enthalten. Verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g, sind beispielsweise pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Ruß, wie Furnace- und Acetylenruß und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-Oberfläche. Faserförmige Füllstoffe sind beispielsweise Asbest sowie Kunststoffasern. Die genannten Füllstoffe können hydrophobiert sein, beispielsweise durch die Behandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen oder durch Verätherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen. Beispiele für nicht verstärkende Füllstoffe (D) sind Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von bis zu 50 m²/g, wie Quarz, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Zeolithe, Metalloxidpulver, wie Aluminium-, Titan-, Eisen-, oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Bornitrid, Glas- und Kunststoffpulver. Es kann eine Art von Füllstoff, es kann auch ein Gemisch von mindestens zwei Füllstoffen eingesetzt werden.

40 [0060] Wenn der Siliconkautschuk Füllstoff (D) enthält, beträgt dessen Anteil vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-%.

[0061] Der Siliconkautschuk kann als Bestandteil (E) weitere Zusätze zu einem Anteil von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,0001 bis 40 Gew.-%, enthalten. Diese Zusätze können z.B. harzartige Polyorganosiloxane, die von den Diorganopolysiloxanen (A) und (B) verschieden sind, Dispergierhilfsmittel, Lösungsmittel, Haftvermittler, Pigmente, Farbstoffe, Weichmacher, organische Polymere, Hitzestabilisatoren usw. sein. Des Weiteren können als Bestandteil (E) 45 thixotropierende Bestandteile, wie hochdisperse Kieselsäure oder andere handelsübliche Thixotropieadditive enthalten sein.

[0062] Zusätzlich können auch als Kettenverlängerer Siloxane der Formel HSi(CH₃)₂-[O-Si(CH₃)₂]_w-H vorhanden sein, wobei w Werte von 1 bis 1000 bedeutet.

50 [0063] Enthalten sein können des Weiteren Zusätze (E), die der gezielten Einstellung der Verarbeitungszeit, Anspringtemperatur und Vernetzungsgeschwindigkeit des Siliconkautschuks dienen. Diese Inhibitoren und Stabilisatoren sind auf dem Gebiet der vernetzenden Massen sehr gut bekannt.

[0064] Zusätzlich können auch Additive hinzugefügt werden, die den Druckverformungsrest verbessern. Zusätzlich können auch Hohlkörper hinzugefügt werden. Zusätzlich können auch Treibmittel zur Erzeugung von Schäumen hinzugefügt werden. Zusätzlich können auch nicht vinylfunktionalisierte Polydiorganosiloxane hinzugefügt werden.

55 [0065] Die Compoundierung des Siliconkautschuks erfolgt durch Mischen der oben aufgeführten Komponenten in beliebiger Reihenfolge.

[0066] Alle beschriebenen Technologien können mit den geeigneten Maschinen und Vorrichtungen auch für andere Bauteile als Verbundisolatoren, wie z.B. auch für die Umhüllung von Ableiteraktivteilen angewendet werden.

[0067] Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

[0068] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden an Hand der Abbildungen Fig. 1 bis 4 demonstriert.

[0069] Die Bedeutungen der Bezugszeichen sind nachstehend aufgelistet:

- 1 - tragendes Bauteil
- 2 - Siliconkautschuk
- 3 - Gießform
- 4 - Bestrahlungseinrichtung
- 5 - UV-durchlässige bzw. mit UV-durchlässigen Fenstern versehene Gießform

[0070] Fig. 1 zeigt die grob schematische Anordnung der UV-Bestrahlungseinrichtung oberhalb der Gießform.

[0071] Es wird der in die Gießform gefüllte Siliconkautschuk so belichtet, dass seine schnelle Vernetzung in Gang kommt. Die Gießform muss in dieser Anordnung nicht für die UV-Bestrahlung durchlässig sein. Es kann notwendig sein, die Bestrahlung des Kautschuks in mehreren Schichten bzw. nach mehreren Teilbefüllungen vorzunehmen, um eine vollständige Bestrahlung und Vernetzung zu erreichen.

[0072] Fig. 2 zeigt die grob schematische Anordnung mit UV-Bestrahlungseinrichtungen oberhalb und unterhalb der vollständig oder teilweise UV-durchlässig gestalteten Gießform. Es wird der in die Gießform gefüllte Siliconkautschuk so belichtet, dass seine schnelle Vernetzung in Gang kommt. Die Gießform ist entweder vollkommen durchlässig für die UV-Bestrahlung oder sie enthält an geeigneten Stellen Fenster UV-durchlässigen Materials. Die gleichzeitige Bestrahlung aus mehreren Richtungen erlaubt es, eine weitgehend vollständige Belichtung des gesamten Volumens des Siliconkautschuks zu erreichen. Eine schrittweise Bestrahlung ist möglich.

[0073] Fig. 3 zeigt die grob schematische Anordnung mit einer UV-Bestrahlungseinrichtung im Verlauf der umhüllten Materialzuführung. Es erfolgt die Belichtung des Siliconkautschuks im Vorfeld der Befüllung. Der Siliconkautschuk ist bei einer solchen Modifikation so beschaffen, dass seine Vernetzung in geeigneter Weise verzögert ist und nach seiner Belichtung, jedoch vor der Vernetzung die Füllung der Form erlaubt.

[0074] Fig. 4 zeigt die grob schematische Anordnung mit einer UV-Bestrahlungseinrichtung im Verlauf der nicht umhüllten Materialzuführung. Es erfolgt die Belichtung des Siliconkautschuks ebenfalls im Vorfeld der Befüllung. Der Siliconkautschuk ist bei einer solchen Modifikation so beschaffen, dass seine Vernetzung in geeigneter Weise verzögert ist und nach seiner Bestrahlung, jedoch vor der Vernetzung die Füllung der Form erlaubt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbundisolatoren, bei welchen ein tragendes Bauteil mit einer Beschirmung aus Siliconkautschuk versehen wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vernetzung des Siliconkautschuks durch UV-Bestrahlung initiiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das tragende Bauteil ein Stab oder Rohr aus faserverstärktem Kunststoff ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Siliconkautschuk von der offenen Seite der Gießform aus bestrahlt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem die Gießform aus UV-durchlässigem Material besteht oder die Gießform UV-durchlässige Fenster hat und der Siliconkautschuk durch die Gießform bestrahlt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem der Siliconkautschuk eine Viskosität $[D = 0,9 / 25^{\circ}\text{C}]$ von 1000 mPas bis 20000 mPas aufweist.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, bei dem die Wellenlänge der UV-Strahlung 200 bis 500 nm beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, bei dem der Siliconkautschuk
 - (A) mindestens zwei Alkenylgruppen pro Molekül enthaltendes Polyorganosiloxan mit einer Viskosität bei 25°C von 0,1 bis 500 000 Pa-s,
 - (B) mindestens zwei SiH-Funktionen pro Molekül enthaltende Organosiliciumverbindung und
 - (C) durch Licht von 200 bis 500 nm aktivierbaren Katalysator der Platingruppe enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem die Bestrahlung des Siliconkautschuk in einer Materialzuführung für den Siliconkautschuk zur Gießform erfolgt und der Siliconkautschuk so beschaffen ist, dass seine Vernetzung verzögert ist und nach seiner Bestrahlung die Füllung der Gießform erlaubt, wobei der Siliconkautschuk gemäß Anspruch 7 eingesetzt wird.

Claims

1. Process for the production of composite insulators in which a supportive component is provided with shielding made of silicone rubber, **characterized in that** the crosslinking of the silicone rubber is initiated via UV irradiation.
2. Process according to Claim 1, in which the supportive component is a rod or tube made of fiber-reinforced plastic.
3. Process according to Claim 1 or 2, in which the silicone rubber is irradiated from the open side of the casting mold.
4. Process according to any of Claims 1 to 3, in which the casting mold is composed of UV-permeable material or the casting mold has UV-permeable windows and the silicone rubber is irradiated through the casting mold.
5. Process according to any of Claims 1 to 4, in which the viscosity [$D = 0.9 / 25^{\circ}\text{C}$] of the silicone rubber is from 1000 mPas to 20 000 mPas.
6. Process according to any of Claims 1 to 5, in which the wavelength of the UV radiation is from 200 to 500 nm.
7. Process according to any of Claims 1 to 6, in which the silicone rubber comprises
 - (A) polyorganosiloxane which comprises at least two alkenyl groups per molecule and which has a viscosity of from 0.1 to 500 000 Pa·s at 25°C ,
 - (B) organosilicon compound comprising at least two SiH functions per molecule, and
 - (C) platinum-group catalyst activatable by light of from 200 to 500 nm.
8. Process according to any of Claims 1 to 4, in which the irradiation of the silicone rubber takes place in a material supply pathway for the silicone rubber to the casting mold and the nature of the silicone rubber is such that crosslinking thereof is delayed and allows charging of material to the casting mold after irradiation of the rubber, where the silicone rubber according to Claim 7 is used.

Revendications

1. Procédé pour la production d'isolants composites, dans lequel on munit une pièce de construction porteuse d'une isolation à base de caoutchouc silicone, **caractérisé en ce que** la réticulation du caoutchouc silicone est amorcée par irradiation UV.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la pièce de construction porteuse est une barre ou un tube en matière plastique renforcée avec des fibres.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel on irradie le caoutchouc silicone par la face ouverte du moule de coulée.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le moule de coulée est constitué d'un matériau transparent aux UV ou le moule de coulée comporte une fenêtre transparente aux UV et le caoutchouc silicone est irradié à travers le moule de coulée.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le caoutchouc silicone présente une viscosité ($D = 0,9 / 25^{\circ}\text{C}$) de 1 000 mPa.s à 20 000 mPa.s.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la longueur d'onde de l'irradiation UV vaut de 200 à 500 nm.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le caoutchouc silicone contient

A) un polyorganosiloxane comportant au moins deux groupes alcényle par molécule, ayant une viscosité à 25 °C de 0,1 à 500 000 Pa.s,

(B) un composé organosilicié comportant au moins deux fonctions SiH par molécule et

(C) un catalyseur du groupe du platine, activable par de la lumière de 200 à 500 nm.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'irradiation du caoutchouc silicone s'effectue dans un conduit d'alimentation en matériau pour le caoutchouc silicone, menant au moule de coulée, et le caoutchouc silicone est réalisé de telle sorte que sa réticulation est ralentie et qu'après son irradiation le remplissage du moule de coulée est permis, le caoutchouc silicone selon la revendication 7 étant utilisé.

Fig. 1

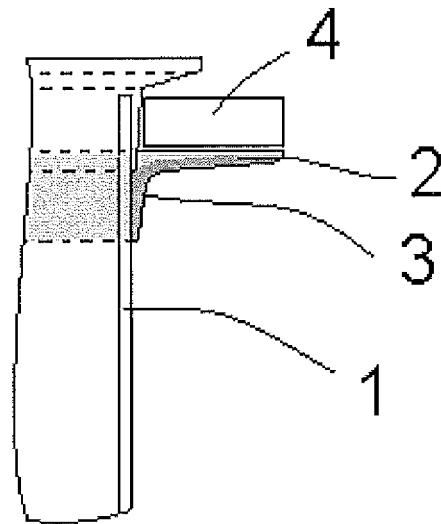


Fig. 2

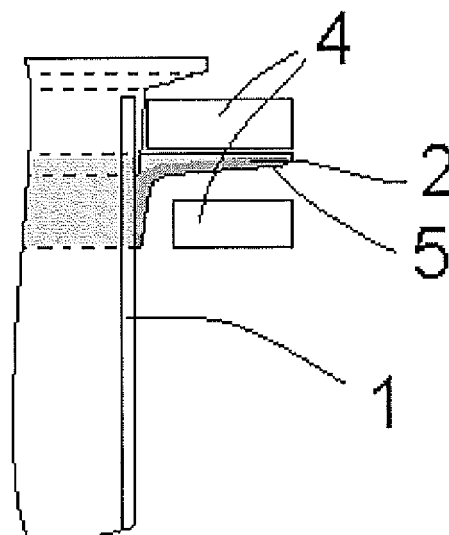


Fig. 3

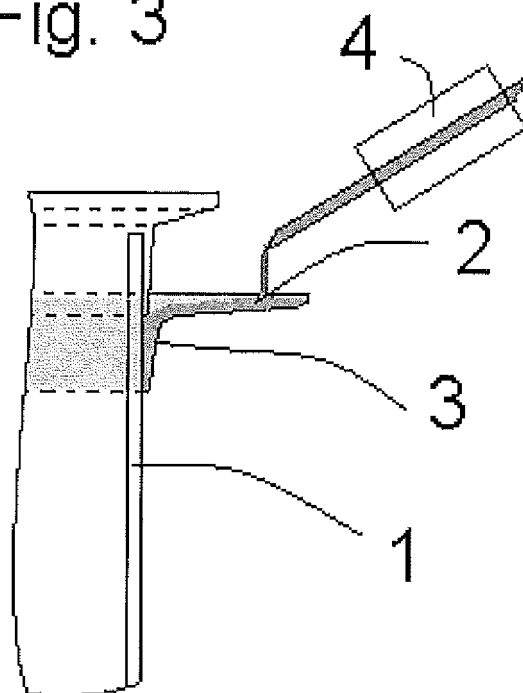
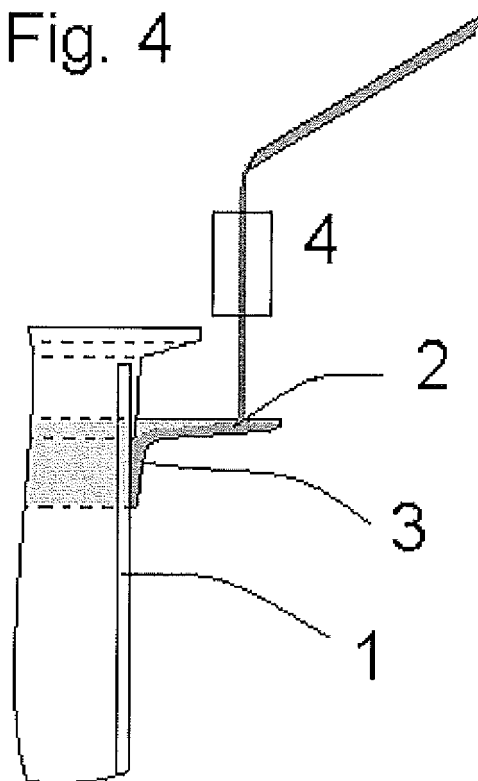


Fig. 4



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1091365 A [0002] [0008]
- DE 2746870 [0005] [0008]
- EP 1130605 A [0005] [0008]
- EP 821373 A [0006] [0008]
- DE 2044179 [0007] [0008]
- DE 2519007 [0007] [0008]
- EP 1147525 A [0008]
- US 4064027 A, GANT GEORGE A L [0009]
- US 19771220 A [0009]
- US 3816282 A, VIVENTI R [0009]
- US 19740611 A [0009]
- US 3535145 A, GOWDY WILLIAM G [0009]
- US 19701020 A [0009]
- EP 1006147 A [0056]