

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. November 2007 (15.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/128797 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08J 7/04 (2006.01) **H01L 23/10** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/054374

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. Mai 2007 (04.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102006021522.2 8. Mai 2006 (08.05.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS
GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Gebäude V 7, 51368 Lev-
erkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MUELLER, Heinz**
[DE/DE]; Salvatorstrasse 9, 55131 Mainz (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF COATED SILICONE ELASTOMERS AS MEMBRANES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON BESCHICHTETEN SILIKONELASTOMEREN ALS MEMBRANEN

(57) Abstract: The present invention relates to the use of silicone elastomers coated with polyarylenes as deformable membranes, in particular as gas-proof membranes, for use for example in spring and damping elements, for the production of heating bellows for tires, and for the production of devices for blocking chemical and/or biological agents.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von mit Polyarylenen beschichteten Silikonelastomeren als verformbare Membranen, insbesondere als gasdichte Membranen, wie zur Verwendung in Feder- und Dämpfungselementen, zur Herstellung von Heizbälgen und zur Herstellung von Vorrichtungen zur Absperrung gegenüber chemischen und/oder biologischen Mitteln.



WO 2007/128797 A1

VERWENDUNG VON BESCHICHTETEN SILIKONELASTOMEREN ALS MEMBRANEN

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von mit Polyarylenen beschichteten Silikonelastomeren als verformbare Membranen, insbesondere als gasdichte Membranen, wie zur Verwendung in Feder- und Dämpfungselementen, zur Herstellung von Heizbälgen und zur Herstellung von Vorrichtungen zur Absperrung gegenüber chemischen und/oder biologischen Mitteln.

Im Stand der Technik sind Maßnahmen bekannt, wie man die Permeation von vermindern kann. Die WO 2004-013212 offenbart die Beschichtung von Silikon durch ein vernetztes Polyisobutylen. Diese Beschichtung führt zu einer verminderten Permeation gegenüber organischen Flüssigkeiten wie 2-Propanol. Die US 5 075 174 offenbart die Beschichtung von Silikonkautschuken mit Polyarylenen. Die EP 764681 B1 beansprucht die Beschichtung von Silikonkautschuk mit Polyarylenen in dünner Schicht und deren Verwendung als Motordichtung mit verminderter Öldurchlässigkeit und Ausblutungsbeständigkeit.

Dämpfungselemente die mit Flüssigkeit gefüllte Hohlräume umfassen, sogenannte Hydrolager sind allgemein bekannt (EP 0 547 287). Der Federkörper besteht dabei zumeist aus Naturkautschuk oder EPDM. Da diese Werkstoffe nur eine geringe Temperaturbeständigkeit besitzen, führt dies oftmals zu einer verkürzten Lebensdauer der Lager. Ein Ansatz, die Nachteile solcher auf Naturkautschuk (NR) oder EPDM basierender Lager zu überkommen, besteht in der Verwendung von Silikonelastomeren, die im allgemeinen über eine bessere Temperaturbeständigkeit verfügen. Da die als Dämpfungsflüssigkeit verwendeten Flüssigkeiten, wie Glykol, Wasser und andere Gase, die Silikonelastomere durchdringen können, benötigen die Silikonelastomere eine Beschichtung, die das Austreten gasförmiger Stoffe und der Dämpfungsflüssigkeit verhindert. Dazu werden die Silikonelastomere beispielsweise in der EP 1450068 A2 mit EPDM beschichtet. Die dabei erforderlichen Schichtdicken sind jedoch mit 1 bis 4 mm relativ dick. Dadurch beeinflussen sie die Dämpfungscharakteristik des

Silikonelastomers nachteilig. Sie benötigen überdies einen Haftvermittler, der die Haftung zwischen Silikonelastomer und EPDM sicherstellt. Nachteilig ist weiterhin, dass die EPDM-Beschichtung nach wie vor eine geringere Temperaturbeständigkeit als Silikonelastomere besitzt, wodurch es zu Versprödungen und schließlich zu Undichtigkeiten in der Beschichtung und mithin zum Austreten von Stoffen wie beispielsweise der Dämpfungsflüssigkeiten führen kann.

Die Erfinder der vorliegenden Patentanmeldung stellten fest, dass bei der Verwendung der auf Silikonelastomeren basierenden Hydrolager nicht nur das Problem des Austretens der Dämpfungsflüssigkeit auftritt, sondern, dass durch Diffusion von Luft aus dem Arbeits- bzw. Dämpfungsraum heraus oder in ihn hinein, eine unerwünschte Änderung der Dämpfungscharakteristik des Lagers auftreten kann. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, insbesondere auch ein Dämpfungselement auf Basis eines temperaturbeständigen Silikonelastomers bereitzustellen, das die Nachteile der einer EPDM- oder Polyisobutylen-Beschichtung vermeidet und darüber hinaus eine verbesserte Gasdichtigkeit des Arbeitsraums aufweist, mithin eine höhere Konstanz bzw. Lebensdauer des Dämpfungselementes bereitstellt.

Um einerseits die Dämpfungscharakteristik von Naturkautschuk und gleichzeitig dessen Gasdichtigkeit andererseits eine hohe Temperaturbeständigkeit zu erreichen, wurde mehrfach vorgeschlagen Naturkautschuk durch Silikonkautschuk auszutauschen. Um das Problem ausreichender Dichtigkeit zu lösen wurde Silikonkautschuk mit einer relativ dicken Schicht bekannter Elastomere wie EPDM oder Polyisobutylen überzogen. Daraus ergibt sich entweder das Problem, dass die Dämpfungscharakteristik und die Temperaturbeständigkeit des neuen Verbundmaterials wiederum von dem gegenüber Silikon weniger beständigen EPDM oder Polyisobutylen bestimmt werden oder man gegebenenfalls die Schichten so dünn auftragen muß, dass keine ausreichende Dichtwirkung mehr erzielt wird, aber immer noch das Problem mangelnder Temperaturbeständigkeit besteht. Dies gilt auch für die in WO 2004-013212 offenbarte Beschichtung von Silikon durch ein vernetztes Polyisobutylen.

Diese Beschichtung führt zu einer verminderten Permeation gegenüber organischen Flüssigkeiten wie 2-Propanol. Für den Fall, dass man die Dicke der EPDM-Schicht wie auch die der Polyisobutylen-Beschichtung vermindert, verringert sich auch die Sperrwirkung insbesondere gegenüber Gasen. D.h. man muß von diesen weniger temperaturbeständigen Beschichtungen mindestens 100-200 µm auftragen, um eine im Vergleich zu dickwandigen Naturkautschukschichten wirksame Gasdichtigkeit herbeizuführen.

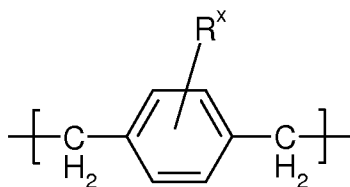
Die vorliegenden Erfinder fanden, dass die vorstehend beschriebenen Probleme der Verwendung dickwandiger Sperrschichten überkommen werden können, wenn man Polyarylen-beschichtete Silikonelastomere als Membranen oder Federelemente für Arbeitsräume in Feder-Dämpfungssystemen verwendet. Dämpfungselemente, die unter Verwendung solcher Polyarylen-beschichteter Silikonelastomere hergestellt werden, weisen trotz erheblich geringerer Schichtdicke der Polyarylenbeschichtung eine deutlich verbesserte Temperaturbeständigkeit, eine deutlich verbesserte Gasdichtigkeit, eine geringere Veränderung der Dämpfungscharakteristik des Silikonfederelementes sowie eine höhere Lebensdauer auf. Dabei erweist sich insbesondere auch die deutlich geringere Beschichtungsdicke als vorteilhaft, da die Federcharakteristik derjenigen des Silikon-Formkörpers bzw. Silikonmembran stärker entspricht. Die unter Verwendung der Polyarylen-beschichteten Silikon-Elastomere hergestellten Dämpfungselemente weisen im Vergleich zu entsprechenden unter Verwendung von EPDM oder Polyisobutylen beschichteten Silikon-Elastomeren hergestellten Dämpfungselementen eine erheblich bessere Temperaturbeständigkeit auf. Weiterhin wird offenbar durch die Verbesserung der Gasdichtigkeit eine längere Konstanz der Dämpfungscharakteristik bewirkt.

Weiterhin fanden die Erfinder, dass sich die erfindungsgemäß bereitgestellten beschichteten Silikonmembranen aufgrund ihrer Gasdichtigkeit auch zur Herstellung von sogenannten Bladdern (Heizbälgen) und als Absperrmaterial gegenüber biologischen oder chemischen Mitteln eignen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit die Verwendung von mit Polyarylenen beschichteten Silikonelastomeren als verformbare Membran, insbesondere als verformbare Gasabspermmembran.

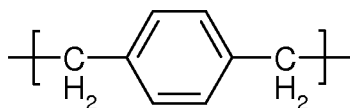
Der Begriff Membran soll hier insbesondere auch im Unterschied zu einem Dichtungsmaterial bedeuten, dass der größte Teil der Membranoberfläche (im allgemeinen mehr als 50 %, bevorzugter mehr als 70 %), im Kontakt zu einem gas- und/oder flüssigen Medium steht, während der geringere Teil der Membranoberfläche (im allgemeinen weniger als 50 %, bevorzugter weniger als 30 %) in Kontakt mit festen, insbesondere Halte- bzw. Kontaktflächen steht. Weiterhin wird die erfindungsgemäße Membran im allgemeinen bei der Anwendung im Unterschied zu einem Dichtungsmaterial bzw. einer Dichtung im wesentlichen keiner Komprimierung an den Halteflächen unterworfen.

Das Polyarylen, das zur Beschichtung der Silikon-Elastomermembranen verwendet wird, kann aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus gegebenenfalls substituierten Poly-para-xylylenen:

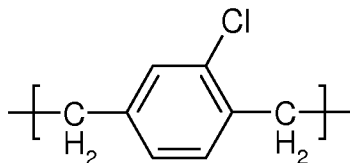


worin R^x ein oder mehrere Substituenten sein kann, die aus Wasserstoff und Halogenen, insbesondere Chlor ausgewählt sind. Geeignete Vertreter schließen insbesondere die sogenannten Parylene ein:

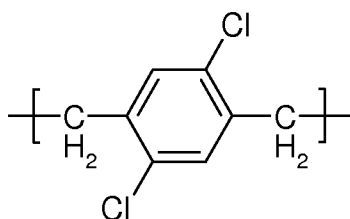
Parylene N:



Parylene C:



Parylene D:



Die Herstellung der Parylene sowie die Verfahren zur Beschichtung mit Parylenen ist an sich bekannt und beispielsweise in den US Patenten US 3288728, US 3246627, US 3301707, US 3342754, US 3503903 und US 3600216 sowie dem EP 0764681 A1 beschrieben.

Die Beschichtung erfolgt auf entfetteten Substraten, die vorzugsweise noch mit geeigneten Haftvermittlern bzw. Primern versehen sind. In einer Kammer für die Beschichtung werden abgewogene Mengen des jeweiligen Parylenes bei 120-180 °C und 0,1 -2 mbar verdampft. Die Dämpfe leitet man durch ein auf 600-700 °C erhitztes Quarzrohr zur Spaltung des Xylylen-Diradikal-Zwischenproduktes bei 0,1-10 mbar und anschließend leitet man die gebildeten Diradikale in die auf 10-70 °C vorzugsweise unter 35 °C gehaltene Abscheidungskammer (0,1 –200 mbar), wo man beispielsweise eine zwischen 0,01 - 50 µm dicke Schicht bestehend aus abgeschiedenem gegebenenfalls substituiertem Polyxilylen

erzeugt. Der mittlere Polymerisationsgrad P_n derartiger Polyarylene wurde zu größer 5000 bestimmt.

Die Chlor-substituierten Parylene, wie Polymonochloro-p-xylylene und Polydichloro-p-xylylene, sind bevorzugt. Das Dichlor-Derivat erlaubt höhere Einsatztemperaturen und hat größere chemische Beständigkeit und geringere Gasdurchlässigkeit. Weitere Informationen zur Gasdurchlässigkeit von Elastomeren können bei Firma Plasma Parylene Coating Service 83022 Rosenheim Deutschland abgefragt werden oder sind veröffentlicht wie bei H. Schuck; Kautschuk, Gummi, Kunststoffe 33 (1980) S.705-715 .

Die Dicke der Polyarylen-Beschichtung auf dem Silikonelastomer wird zweckmäßig so gewählt, dass eine für die jeweilige Anwendung ausreichende Gasdichtigkeit gewährleistet wird. Die Schichtdicke hängt dabei von den Gasdurchlässigkeiten der verwendeten Polyarylene und der Trägerschichten ab. Diese werden, wie in Tabelle 1 gezeigt, insbesondere durch die Substitution des aromatischen Kernes beeinflusst. Zweckmäßig betragen die Schichtdicken mindestens etwa 0,05, bevorzugt mindestens etwa 0,1 μm , bevorzugt mindestens etwa 0,3 μm . Die Schichtdicken betragen maximal etwa 500 μm . Besonders bevorzugt liegen die wirksamen Schichtdicken bei 1 – 10 μm .

Tabelle 1 zeigt die Permeationskoeffizienten nach ASTM D 1434 bei 25 °C.

	Parylene N	Parylene C	Parylene D	Dimethyl-Silikonelastomer
Stickstoff	54	7	32	163×10^3
Sauerstoff	273	50	224	350×10^3
Kohlendioxid	1498	54	91	2100×10^3

(Angaben in $[\text{cm}^3 \times 100\mu\text{m} / \text{m}^2 / \text{d} / \text{bar}]$ 25 °C).

Die chlórsubstituierten Parylene C und D weisen die geringsten Gasdurchlässigkeiten auf. Bevorzugt ist daher die Verwendung von Parylene C.

Erfindungsgemäß schließen die Membranen solche ein, bei denen die Oberfläche des Silikonelastomers teilweise oder vollständig mit Polyarylen beschichtet ist. Erfindungsgemäß ist im allgemeinen mindestens der Teil der Oberfläche des Silikonelastomers beschichtet, der im Kontakt mit dem auszuschließenden Medium steht.

Die Silikonelastomer-Membran besteht bevorzugt aus einem Silikonelastomer, das ausgewählt wird, aus Silikonelastomeren auf der Basis von radikalisch oder durch Hydrosilylierung vernetzten füllstoffhaltigen Polyorganosiloxanen.

Die erfindungsgemäß verwendete verformbare Membran bildet in einer bevorzugten Ausführungsform das Federelement eines Dämpfungselementes, insbesondere in einem sogenannten Hydrolager. In dieser Ausführungsform begrenzt das Federelement mindestens teilweise einen gas- und/oder flüssigkeits-enhaltenden Hohlraum.

Abb. 1a zeigt das Dämpfungselement mit einer unbeschichteten Silikonmembran als Federelement.

Abb. 1b zeigt eine Ausführungsform eines Dämpfungselementes, welches sowohl beschichtete Silikonmembrane wie auch mit beschichtete Metallflächen aufweist. In dieser Ausführungsform wird das zuvor hergestellte Hydrolager nach dem Zusammenbau vollflächig beschichtet. Hierzu kann gegebenenfalls durch Öffnung des Lagers an der Trennfläche (6) oder durch Entfernen des Lagerbodens (Membran (8)) eine Teilbeschichtung des Hydrolagers,- wie in Abb. 1c dargestellt-, erfolgen oder die Beschichtung des Arbeitsraums wird überhaupt erst ermöglicht.

Abb. 1c zeigt ein Dämpfungselement sowohl mit beschichteten Silikonmembranen sowie beschichteten Metallflächen, wobei allerdings nur der Arbeitsraum beschichtet wurde.

Abb. 1d zeigt ein Dämpfungselement, hergestellt aus beschichteten Silikon-Membran-Federelementen, bei denen die Silikonmembranen vor Zusammenbau bzw. Fertigung des Hydrolagers beschichtet wurden.

Die Bezugszeichen in den Abbildungen bedeuten:

Traglager (1) mit ggfs. Auflager

Arbeitsraum (2) gefüllt mit Dämpfungsflüssigkeit oder Gas

Federkörper (3) aus Silikonelastomer

Schutzschicht (4) innen

Schutzschicht (5) außen

Trennebene zum Öffnen (6) des Ausgleichsraumes

Ventil (7) in ggfs. Düsenboden zum Ausgleichsraum

Gegebenenfalls schwingfähige Membran (8) im Lagerboden die einen Ausgleichsraum mit radialaußenseitig angeschlossenen Dämpfungskanal, der den Arbeitsraum (2) und den Ausgleichsraum strömungsleitend verbindet, abschließt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Silikonelastomer-Membranen weisen in der Ausgestaltung als Federelement zweckmäßig einen mechanischen Verlustwinkel bei 25°C von 2 – 10 Grad bzw. einen Verlustfaktor $\tan \delta$ 0,035 - 0,176 nach DIN 53 513 auf.

Das erfindungsgemäße Dämpfungselement besteht in der Ausführungsform eines Hydrolagers zweckmäßig aus mindestens einem gas- und/oder flüssigkeits-enthaltendem Hohlraum, dem sogenannten Arbeitsraum. In dem Arbeits-

raum (2) befindet sich die Dämpfungsflüssigkeit, bei der es sich beispielsweise um ein Gemisch aus Glykol und Wasser, Polyglykol, alpha-Olefin-Oligomere, Fettsäuretriglyceride und deren Derivate oder andere Flüssigkeiten handelt. Die Flüssigkeiten sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein entsprechendes hydraulisches Verhalten und einen entsprechend niedrigen Stockpunkt ($< -40^{\circ}\text{C}$) aufweisen. Zusätzlich oder ersatzweise können die Arbeitsräume auch mit vorzugsweise mit inerten Gasen beaufschlagt sein, wie Stickstoff, CO_2 , SF_6 , etc..

Der prinzipielle Aufbau derartiger Dämpfungselemente ist beispielsweise in der EP-A2-145008 (Freudenberg) beschrieben, deren Offenbarungsgehalt durch vorliegende Patentanmeldung vollständig einbezogen wird.

Weitere Dämpfungselemente schließen beispielsweise neben Motorlagern Stoßdämpfer, Luftfedern, Federkugeln etc. ein. Diese werden insbesondere im Fahrzeugbau, Schiffsbau, Flugzeugbau, im Gebäudeschutz (Erdbebensicherheit), Schienenfahrzeugbau, Magnetschwebbahnbau, etc. verwendet.

Die erfindungsgemäßen Dämpfungselemente, umfassen im allgemeinen einen Hohlraum, der Flüssigkeiten und/oder Gase aufweist. Der genannte Hohlraum bzw. Arbeitsraum wird zumindest zum Teil von dem Silikonelastomer-Formkörper begrenzt. Der genannte Silikonelastomer-Formkörper weist zumindest auf einem Teil seiner Oberfläche eine Beschichtung aus Polyarylen auf, wobei mindestens ein Teil der genannten, mit Polyarylen beschichtete Oberfläche in Kontakt mit der genannten Flüssigkeit und/oder Gas in dem genannten Hohlraum steht. Eine Beschichtung des Silikon-Formkörpers mit Polyarylen kann auch auf der vom Arbeitsraum abgewandten Seite erfolgen. Sie ermöglicht die Herabsenkung der Gasdurchlässigkeit und wird dabei von einer dickeren elastomeren Trägerschicht gestützt. Bevorzugt legt man die Beschichtung auf die Seite des Gaseintrittes.

In einem bevorzugten Verfahren umfasst die Herstellung des Dämpfungselementes die Herstellung einer beschichteten Silikonelastomer-Membran, wie oben beschrieben, sowie den Einbau des beschichteten Silikonelastomers in ein Dämpfungselement. Noch bevorzugter ist es jedoch die zunächst die Formgebung und Härtung eines Silikonkautschukes auf einer Komponente des Dämpfungselementes unter Bildung der Silikonelastomer-Membran durchzuführen, das dabei entstehende Verbundmaterial gegebenenfalls mit weiteren Komponenten des Dämpfungselementes zu verbinden und anschließend die Beschichtung des gebildeten Verbundmaterials mit Polyarylen durchzuführen, wobei mindestens der Arbeitsraum beschichtet wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Polyarylen zur Herstellung beschichteten Silikonelastomer-Membranen, insbesondere zur Verwendung in Dämpfungselementen, zur Herstellung von Heizbälgen sowie zur Herstellung von Gasabspermembranen.

Die Erfindung betrifft insbesondere auch Luft- oder Hydrolager, umfassend ein Traglager und ein Auflager, die durch ein Dämpfungselement abgestützt sind, wobei das besagte Dämpfungselement einen Federkörper aus einem Silikonelastomer umfasst, wobei der Federkörper einen mit einem Gas und/oder einer Flüssigkeit gefüllten Arbeitsraum begrenzt, und der Federkörper mindestens auf der dem Arbeitsraum zugewandten Seite eine Schicht aus Polyarylen aufweist. Bevorzugt überdeckt in dem Luft- oder Hydrolager die genannte Schicht die dem Arbeitsraum zugewandte Oberfläche des Federkörpers vollflächig. In dem Luft- oder Hydrolager beträgt das Verhältnis aus der Materialstärke des Federkörpers an seiner stärksten Stelle zur Materialstärke der Beschichtung jeweils im Längsschnitt des Hydrolagers betrachtet, bevorzugt zumindest 1000.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des Luft- oder Hydrolagers, das die Schritte umfasst:

- a) Herstellung eines Verbundelementes durch Auftragen eines Silikonkautschuks auf mindestens ein Tragelement, Formgebung des Federkörpers und anschließendes Aushärten aus einem Silikonelastomer unter Bildung eines Arbeitsraums,
- b) Beschichten des Verbundelementes mit Polyarylen,
- c) Gegebenenfalls Verbinden des Tragelementes mit weiteren Komponenten unter Bildung eines Traglagers,
- d) Verbinden des Traglagers mit einem Auflager,
- e) Einfüllen mindestens eines Gases und/oder mindestens einer Flüssigkeit in den Arbeitsraum.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung dient die verformbare Membran als Heizbalg (Bladder) in der Kautschukverarbeitung, insbesondere der Luftreifenherstellung, bei der der nichtvulkanisierte Reifenrohling mittels des Bladders in die heiße Form gepresst wird, um die Vulkanisation des Reifens herbeizuführen. Die beschichteten Silikonmembranen führen in dieser Anwendung zu einer höheren Lebensdauer des Bladders, da der Zutritt von den Silikonkautschuk depolymerisierenden Gasen verhindert wird. Die Erfindung betrifft daher auch einen Heizbalg (Bladder), umfassend eine aus mit Polyarylenen beschichteten Silikonelastomeren bestehende, verformbare Membran.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung dient die verformbare Membran als Sperre gegen biologische und/oder chemische Mittel. Die Erfindung betrifft daher auch eine Vorrichtung als Sperre gegen biologische (B) und/oder chemische (C) Mittel, umfassend eine aus mit Polyarylenen beschichteten Silikonelastomeren bestehende, verformbare Membran. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise BC-Schutzmasken, BC-Schutzkleidung, bei denen einerseits hautseitig Silikon als Kontaktschicht gewünscht wird, andererseits die Sperrwirkung des Silikons gegenüber biologisch wirksamen Bestandteilen der

Luft (Bakterien, Viren, Sporen etc.) oder chemischen gasförmigen Schadstoffen erforderlich ist.

Allgemein sind alle Anwendungen denkbar, bei denen einerseits die mechanischen, thermischen oder sonstigen Materialeigenschaften der Silikonmembranen gewünscht sind und gleichzeitig Gasdichtigkeit der Membranen erforderlich ist. So können die Membranen als Faltenbälge von Beatmungssystemen, Verschlusskappen von Gefäßen mit Lebensmitteln oder Wirkstoffen unter Schutzgas oder Trennmembranen in Federsystemen wie Luftfedern etc. verwendet werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Silikonelastomer-Formkörper werden bevorzugt vinyl-haltige Organopolysiloxane verwendet, die hydrophobisierte Kieselsäure in einer Menge von weniger als 50 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Polyorganosiloxan enthalten, aus denen die Silikonelastomer-Membranen durch Vernetzung hergestellt werden.

Die in der Erfindung eingesetzten vernetzten Polyorganosiloxan-Kautschukzusammensetzungen enthalten bevorzugt:

- mindestens ein vernetzbares Polyorganosiloxan (A),
- gegebenenfalls einen oder mehrere verstärkende Füllstoffe (B),
- Oberflächenbehandlungsmittel (C) für den Füllstoff (B)
- einen Katalysator (D),
- wahlweise einen Vernetzer (E),
- Haftvermittler (F) und
- gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe (G).

Das Polyorganosiloxan (A) in den erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxan-Kautschuken enthält 0,01-100 mol.-% Silicium-gebundene Reaktivgruppen bezogen auf alle Si-Einheiten.

Die vernetzbaren Polyorganosiloxane (A) schließen insbesondere ein:

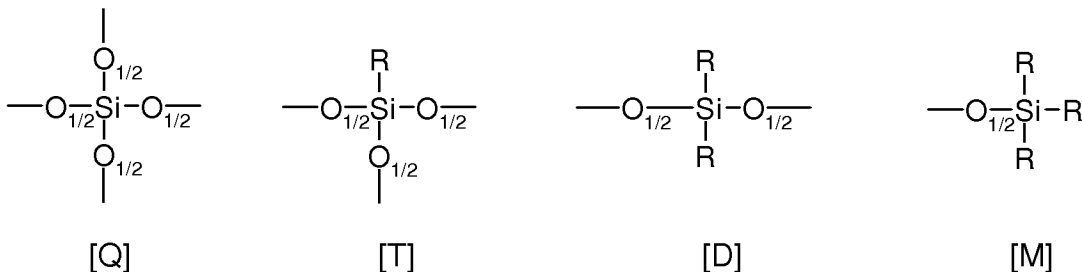
(A1) Polyorganosiloxane, die Alkenylgruppen als vernetzbare Gruppen aufweisen, wobei die Vernetzung beispielsweise radikalisch thermisch, radikalisch lichtinduziert oder durch thermisch oder lichtinduzierte Hydrosilylierung erfolgen kann,

(A2) SiOH- und/oder SiOR-terminierte Polyorganosiloxane, die durch Kondensationsreaktion vernetzen.

Die Polyorganosiloxane (A) können mit oder ohne zusätzliche Lösemittel eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Polyorganosiloxankautschuken mit Polymeren der Gruppe (A1).

Das Polyorganosiloxan (A1) weist bevorzugt die folgenden Siloxy-Einheiten auf:



worin die Substituenten R gleich oder verschieden sein können und aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus

- einem geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls substituiert sein kann mit mindestens einem Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Phenyl und Halogen, insbesondere Fluor, besteht,
- einem geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkenylrest mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen,
- einem Phenylrest,
- Hydroxyl und

- einem geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkoxyrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, oder zwei Substituenten R aus verschiedenen Siloxyeinheiten bilden gemeinsam einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkandiylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen zwischen zwei Siliziumatomen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei Substituenten R je Molekül einen für die Vernetzung reaktiven Rest darstellen, der gleich oder verschieden sein kann.

Die genannten Siloxyeinheiten können untereinander statistisch verteilt oder blockartig angeordnet vorliegen.

Ein bevorzugter geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkylresten mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen ist Methyl. Ein bevorzugter Arylrest ist Phenyl. Ein bevorzugter, mit Phenyl substituierter Alkylrest schließt beispielsweise Styryl (Phenylethyl) ein.

Ein bevorzugter, mit Halogen substituierter Alkylrest schließt beispielsweise einen Fluoralkylrest mit mindestens einem Fluoratom ein, wie zum Beispiel Perfluoralkylethyl-Reste wie zum Beispiel bevorzugt 3,3,3-Trifluorpropyl, C₂-C₈-Perfluoralkylethyl, Perfluoralkylether bzw. Epoxyperfluoralkylether oder über C₂ - C₆ organische bivalente Reste gebundene ein oder zweiwertige Perfluoralkylenoxid-Reste.

Ein bevorzugter geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkoxyrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen ist beispielsweise Methoxy und Ethoxy.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Komponente (A) einen mittleren Polymerisationsgrad von 100 bis 10000, bevorzugter 300 bis 6000, noch bevorzugter 500 bis 1500 auf.

Geradkettige oder verzweigte Alkenylreste mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen schließen beispielsweise ein: Vinyl, Allyl, Hexenyl, Octenyl, Vinylphenylethyl, Cyclohexenylethyl, Ethylidennorbornyl bzw. Norbornenylethyl oder Limonyl. Besonders bevorzugt ist Vinyl.

Bevorzugte Reste R sind somit Methyl, Phenyl, Vinyl und 3,3,3-Trifluorpropyl.

Bevorzugte Siloxy-Einheiten sind beispielsweise Alkenyleinheiten, wie Dimethylvinyl-siloxy-, Methylvinylsiloxy-, Vinylsiloxy-Einheiten, Alkyleinheiten, wie Trimethylsiloxy-, und Dimethylsiloxy—Einheiten.

Die Menge der Polyorganosiloxane (A) kann bevorzugt zwischen etwa 20 und 99,4 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der härtbaren Polyorganosiloxanzusammensetzung betragen.

Als vernetzbare Polyorganosiloxane (A) können beispielsweise verwendet werden:

(A1-1): Im wesentlichen lineare Alkenyl-endgestoppte Polyorganosiloxane, mit einem Gehalt von T und Q-Einheiten von weniger als 5 Mol-%.

(A1-2): Im wesentlichen lineare Alkenyl- und/oder Alkyl-endgestoppte Polyorganosiloxane, die zusätzlich Alkenylgruppen in der Hauptkette aufweisen,

(A1-3): Verzweigte Alkenyl-haltige Polyorganosiloxane mit einem Gehalt von T und Q-Einheiten von mehr als 5 Mol-%.

Der Alkenylgehalt der einzelnen verwendeten Polyorganosiloxane (A1-1), (A1-2) und (A1-3) kann im Bereich von etwa 0,004 mmol/g bis 25 mmol/g für lineare vinylgruppenhaltige Polydimethylsiloxane also bei etwa 0,03 - 100 Mol.-% liegen. Bevorzugter sind Gehalte von 0,03 - 50 Mol.-% (Alkenyl-Si- bezogen auf alle Si-Einheiten). Bezogen auf die Gesamtheit der verwendeten Polyorganosiloxane liegt der Alkenylgehalt zweckmäßig in Summe bei 0,03 – 1,2 Mol.-%. D.h., wenn beispielsweise nur ein Polyorganosiloxan (A1) verwendet wird, dass dessen Alkenylgehalt zweckmäßig bei 0,03 - 1,2 Mol.-%, bevorzugt bei 0,03- 0,8 Mol.-%

liegt. Werden Gemische von Polyorganosiloxanen (A1-1) und (A1-2) verwendet, können die Alkenylgehalte der einzelnen Polyorganosiloxane (A1) auch außerhalb dieses Bereichs also im Bereich von 0,03 mmol/g bis 6 mmol/g für vinylhaltige Polydimethylsiloxane liegen, wobei die Summe des gewichteten Alkenylgehaltes für alle Polyorganosiloxane bevorzugt wiederum im Bereich von 0,03 - 1,2 Mol.-% liegt.

Die im wesentlichen linearen Alkenyl-endgestoppten Polyorganosiloxane (A1-1) weisen bevorzugt einen Alkenylgruppengehalt von 0,03 bis 1,2 Mol-% auf.

Die im wesentlichen lineare Alkenyl- und/oder Alkylendgestoppte Polyorganosiloxane (A1-2), die zusätzlich Alkenylgruppen in der Hauptkette aufweisen, weisen bevorzugt einen Alkenylgruppengehalt von 0,03 bis 50 Mol-% auf.

Die verzweigten Alkenyl-haltigen Polyorganosiloxane (A1-3), mit einem Gehalt von T und Q-Einheiten von mehr als 5 Mol-%,, weisen bevorzugt einen Alkenylgruppengehalt von 0,03 bis 50 Mol-% auf.

Der Alkenylgehalt wird hier über ^1H -NMR bestimmt siehe A.L. Smith (Ed.) : The Analytical Chemistry of Silicones, J. Wiley & Sons 1991, Vol. 112, S. 356 ff in Chemical Analysis ed. by J.D. Winefordner .

Die Polyorganosiloxane (A1) weisen zweckmäßig eine Viskosität von 0,01 bis 70.000 Pa.s, bevorzugt von 0,3 bis 30000 Pa.s, bevorzugter von 1 bis 100 Pa.s oder 5000 bis 30000 Pa.s auf. Die Viskosität wird gemäß DIN 53 019 bei 25°C bestimmt.

Durch die Verwendung von Gemischen mit unterschiedlichen Alkenyl- (bevorzugt Vinyl-)Gehalten ist es möglich, die mechanischen Eigenschaften, wie Dehnung und Weiterreißfestigkeit der erfindungsgemäßen vernetzten Silikonkautschuke weiter zu optimieren. Für die erfindungsmäßen elastomeren Federelemente wird der geringe Verlustfaktor u.a. dadurch erzielt, in dem man ein Optimum aus

hoher Vernetzungsdichte und dynamischer Beständigkeit bei der jeweilig gewünschten Steifigkeit oder Härte einstellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Mischungen der vergleichsweise alkenylgruppenarmen Polyorganosiloxane (A1-1) mit den vergleichsweise alkenylgruppenreichen Polyorganosiloxanen (A1-2) und/oder Polyorganosiloxanen (A1-3) verwendet.

Das Mischungsverhältnis der alkenylgruppenreichen Polyorganosiloxane (A1-2) bzw. (A1-3) liegt dabei bevorzugt bei 0,5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyorganosiloxane (A1).

Die Polyorganosiloxane (A1) können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, wie zum Beispiel mit alkalischen oder sauren Katalysatoren, die die US 5,536,803 Spalte 4 offenbart.

Die alkenylgruppenreichen Polyorganosiloxane (A1-3) schließen insbesondere in Lösungsmitteln lösbare Festharze oder Flüssigharze ein, die bevorzugt aus Trialkylsiloxy (M-Einheiten) und Silikateinheiten (Q-Einheiten) bestehen, und die bevorzugt Vinyltrimethylsiloxyeinheiten in den zuvor genannten Mengen enthalten. Diese weisen einen Gehalt an Vinylgruppen von mindestens 0,2 mmol/g (1,2 Mol.-%) auf. Diese Harze können darüber hinaus noch bis maximal 10 Mol-% Alkoxy- oder OH-Gruppen an den Si-Atomen enthalten.

Polymere (A2-1)

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Polyorganosiloxanen (A) um lineare oder verzweigte Polyorganosiloxane (A2) mit mindestens zwei Alkoxy und/oder SiOH-Gruppen und einer Viskosität von 0,02 bis 70.000 Pa·s, in denen die Alkoxygruppen geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Arylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen einschließen, beispielsweise: Methoxy, Ethoxy, Butoxy, Cyclohexanol, Octanol. Bevorzugt sind Methoxy und Ethoxy und die SiOH-Gruppe.

Als vernetzbare Polyorganosiloxane (A2) können beispielsweise verwendet werden:

(A2-1): Im wesentlichen lineare Alkoxy- und/oder SiOH-endgestoppte Polyorganosiloxane mit einem Gehalt von T und Q-Einheiten von weniger als 5 Mol-%.,

(A2-1): Im wesentlichen lineare Alkoxy- und/oder SiOH- und/oder Alkoxy- oder SiOH-endgestoppte Polyorganosiloxane, die zusätzlich Alkoxy- oder SiOH-Gruppen in der Hauptkette aufweisen,

(A2-3): Verzweigte Alkoxy- und/oder SiOH-haltige Polyorganosiloxane mit einem Gehalt von T und Q-Einheiten von mehr als 5 Mol-%.

Der Alkoxy- oder SiOH-Gehalt der einzelnen verwendeten Polyorganosiloxane (A2-1), (A2-2) und (A2-3) kann im Bereich von 0,004 mmol/g bis 12 mmol/g (0,03- 20 Mol.% reaktivgruppen-haltige-Siloxy-Einheiten bezgl. aller Si-Einheiten) liegen. Bezogen auf die Gesamtheit der verwendeten Polyorganosiloxane liegt der Alkoxy- oder SiOH-Gehalt zweckmäßig bei in Summe 0,03 - 2 Mol-%. D.h., wenn beispielsweise nur ein Polyorganosiloxan (A2) verwendet wird, dass dessen Alkoxy- oder SiOH-Gehalt zweckmäßig bei 0,03 - 2 Mol-%, bevorzugter unter 2 Mol.% liegt. Werden Gemische von Polyorganosiloxanen (A2) verwendet, können die Alkoxy- oder SiOH-Gehalte der einzelnen Polyorganosiloxane auch außerhalb dieses Bereichs also im Bereich von 0,004 mmol/g bis 3 mmol/g liegen, wobei die Summe der gewichteten Alkoxy- oder SiOH-Gehalte bevorzugt wiederum im Bereich von 0,03 - 2 Mol.% liegen.

Die im wesentlichen linearen Alkoxy- oder SiOH-endgestoppten Polyorganosiloxane (A2-1) weisen bevorzugt einen Alkoxy- oder SiOH-Gruppengehalt von 0,1 bis 0,7 Mol-% auf.

Die verzweigten Alkoxy- oder SiOH-haltigen Polyorganosiloxane mit einem Gehalt von T und Q-Einheiten von mehr als 5 Mol-%, (A2-3), also Silikonharze,

weisen bevorzugt einen Alkoxy- oder SiOH-Gruppengehalt von 0,03 bis 10 Mol-% auf.

Der Alkoxy- oder SiOH wird hier über ^1H -NMR oder IR bestimmt siehe A.L. Smith (Ed.) : The Analytical Chemistry of Silicones, J. Wiley & Sons 1991, Vol. 112, S. 356 ff in Chemical Analysis ed. by J.D. Winefordner .

Die Polyorganosiloxane (A2) weisen zweckmäßig eine Viskosität von 0,02 bis 70.000 Pa.s, bevorzugt von 0,5 bis 20.000 Pa.s, noch bevorzugt von 0,5 bis 100 Pa.s auf. Die Viskosität wird gemäß DIN 53 019 bei 25°C bestimmt.

Durch die Verwendung der von Gemischen mit unterschiedlichen Alkoxy- oder SiOH (bevorzugt SiOH- und Methoxy-) Gehalten ist es möglich, die mechanischen Eigenschaften, wie Dehnung und Weiterreißfestigkeit der erfindungsgemäßen vernetzten Silikonkautschuke weiter zu optimieren.

Die Alkoxy-Polyorganosiloxane (A2) sind bevorzugt Reaktionsprodukte aus Tri- oder Tetra-Alkoxysilanen mit SiOH-endgestoppten Polymeren unter Katalyse von Brønstedt-Säuren oder -Basen.

Die härtbare Polyorganosiloxan-Zusammensetzung der Erfindung enthält bevorzugt die Komponente (B) als verstärkenden Füllstoff. Die Komponente (B1) weist zweckmäßig eine spezifische Oberfläche von 50 - 400 m²/g, bevorzugt 200 bis 400 m²/g nach BET auf.

Die Komponente (B) ist gegebenenfalls oberflächlich modifiziert und schließt beispielsweise ein: Alle feinteiligen Füllstoffe, d.h. mit Partikeln kleiner 100 µm, so dass elastomere Beschichtungen, Formkörper oder Extrudate mit erhöhter Festigkeit ohne Störstellen aufgrund von Grobkörnern aus dem Füllstoff erzeugt werden können.

Die Füllstoffe (B1) werden ausgewählt aus der Gruppe der Silikate, Carbonate, Oxide, Ruße oder Kieselsäuren. Vorzugsweise handelt es sich bei ihnen, um Füllstoffe, die die gummimechanischen Eigenschaften verstärken, wie z.B. pyrogene oder gefällte Kieselsäure mit BET-Oberflächen zwischen 50 und 400 m²/g, die auch oberflächlich behandelt sein können, und in Mengen von 0 bis 70 Gewichtsteilen, vorzugsweise 10 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponente (A) eingesetzt werden können.

Füllstoffe (B1) mit BET-Oberflächen oberhalb 50 m²/g erlauben die Herstellung von Silikonelastomeren mit verbesserten gummimechanischen Eigenschaften, d.h. ihre Verwendung erlaubt es, die an sich geringen Festigkeiten der vernetzten Silikonpolymere zu verstärken. Die gummimechanische Festigkeit und die Transparenz steigen bei z.B. pyrogenen Kieselsäuren, wie Aerosil®, HDK®, Cab-o-Sil®, mit deren BET-Oberfläche.

Es ist besonders vorteilhaft, wenn die Füllstoffe (B1) durch besondere Mahl- oder Dispergierprozesse hochdispers in dem Polymer (A) verteilt werden.

Dazu kennt der Fachmann verschiedene Verfahren, die entweder auf den Füllstoff selbst oder während dessen Dispergierung in das Polymer angewandt werden.

Darüber hinaus können zwar grundsätzlich zusätzlich sogenannte Extender-Füllstoffe (B2), wie z.B. Quarzmehl, Diatomeenerden, Cristobalitmehle, Glimmer, Aluminumoxide, Ti-, Fe-, Zn-oxide, Kreiden oder Ruße mit BET-Oberflächen von 0,2 - 50 m²/g eingesetzt werden, jedoch ist es bevorzugt, hiervon nur geringste Mengen und wenn dann besonders feinteilige Füllstoffe einzusetzen.

Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass grobteilige Füllstoffe oder Füllstoffe in größeren Mengen für die dynamische Beständigkeit der gummielastischen Federelemente nachteilig sind, da von ihnen Mikrorisse (Crazes) ausgehen.

Die homogene Verteilung der Füllstoffe (B1) und deren Desagglomeration gelingt besonders gut, wenn hydrophobierende Oberflächenbehandlungsmittel eingesetzt werden.

Dabei handelt es sich um an die Oberfläche gebundene Hydrophobierungsmittel bzw. Dispergierungsmittel bzw. 'Process-Aids', die die Wechselwirkung des Füllstoffes mit dem Polymer, z.B. die verdickende Wirkung des Füllstoffs beeinflussen und die Reagglomeration insbesondere der oberflächenreichen Kieselsäuren weitestgehend unterdrücken.

Bei der Oberflächenbehandlung der Füllstoffe handelt es sich vorzugsweise um eine Hydrophobierung mit Silanen oder Siloxanen. Sie kann z.B. 'in situ' durch den Zusatz von Silazanen, wie Hexamethyldisilazan und/oder Divinyldimethyldisilazan, und Wasser erfolgen, die 'In-situ' Hydrophobierung ist bevorzugt. Sie kann auch mit anderen gängigen Füllstoffbehandlungsmitteln, wie Vinylalkoxysilanen, wie z.B. Vinyltrimethoxysilan, Polyorganosiloxandiolen mit mittleren Siloxan-Kettenlängen von 2 - 50, um reaktive Stellen für die Vernetzungsreaktion bereitzustellen, sowie mit Fettsäure- oder Fettalkohol-Derivaten erfolgen. Bevorzugt werden die Behandlungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Hexamethyldisilazan, Divinyldimethyldisilazan und Trimethylsilanol, Vinyldimethylsilanol.

Die Füllstoffe können bevorzugt teilweise oder ganz durch die Komponente (A1-2) und/oder (A1-3) ersetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform vermischt man die sogenannten verstärkenden Füllstoffe (B1), das sind diejenigen mit BET-Oberflächen oberhalb 50 m²/g in der Weise, dass man sie vor bzw. während des Mischprozesses 'in-situ' hydrophobiert.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform, in der der Füllstoff besonders intensive dispergiert wird, werden die Füllstoffe zunächst mit einem Teil der Polymere vermischt und nach der Dispergierung und Oberflächenbehandlung das restliche Polyorganosiloxan zugemischt.

Die erfindungsgemäßen Elastomeren lassen sich aus vernetzbaren Silikonkautschukmischung herstellen, die weiterhin einen Katalysator (D) enthalten.

Katalysator (D1)

In einer Ausführungsform für die Polymeren (A1) und Vernetzer (E1) also eine Vernetzungsreaktion, die unter Hydrosilylierung einer Alkenylgruppe mit einer SiH-Gruppe zu einer Alkylengruppe vernetzt, ist dies mindestens ein Katalysator (D1), der bevorzugt aus den Pt-, Ru- und/oder Rh-Katalysatorverbindungen ausgewählt wird. Platin-Katalysatoren sind bevorzugt. Besonders bevorzugte Katalysatoren (D1) sind vorzugsweise $Pt^{(0)}$ -Komplexe, $Pt^{(II)}$ -Komplexe oder deren Salze oder $Pt^{(IV)}$ -Komplexe oder deren Salze mit Liganden, wie Alkenylsiloxanen, Cycloalkyldienen, Alkenen, Halogenen bzw. Pseudohalogen, Carboxyl-, S- N- oder P-Gruppen-haltigen Liganden als Komplexbildner in katalytischen Mengen von 1 bis 1000 ppm bevorzugt 1- 100 ppm, besonders bevorzugt 1 – 20 ppm, bezogen auf Metall im Verhältnis zu den Komponenten (A) bis (F).

Die erfindungsgemäße, additionsvernetzende Silikonkautschukmischung mit den Komponenten (A1) ,(E1) und (D1) enthält wahlweise mindestens einen Inhibitor (G1) als Hilfsstoff. Inhibitoren im Sinne der Erfindung sind alle gängigen Verbindungen, die bisher schon für die Verzögerung bzw. Inhibierung der Hydrosilylierung eingesetzt wurden. Beispiele für solche bevorzugten Inhibitoren sind Vinylmethylsiloxane wie z.B. 1,3-Divinyl-tetramethyldisiloxan, 1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, Alkinole wie 2-Methylbutinol-(2) oder 1-Ethinylcyclohexanol wie in US 3,445,420 in Mengen von 50 bis 10.000 ppm bezogen auf (A) bis (F) sowie alle weiteren bekannten S-, N- bzw. P-haltigen Inhibitoren (DE-A 36 35 236), die es ermöglichen, die Reaktion der durch reine Pt-, Ru-, oder Rh-Katalysatoren der Komponente (C) bewirkten Hydrosilylierung zu verzögern .

Katalysatoren (D2)

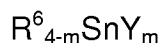
Unter den Katalysatoren (D2) sollen alle radikalischen Initiatoren verstanden werden, auch solche die zum Teil Bestandteil des vernetzten Produktes werden. Sie werden zweckmäßig ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus organischen und anorganischen Peroxiden. Bevorzugt sind Dialkylperoxide, Alkylarylperoxide, Peroxycarbonate, Diarylperoxide, wie beispielsweise Di-tert.butylperoxid, Dicumylperoxid, Bis-2-5-dimethyl-bis-2-5-di-tert.butylperoxy-hexan, Benzoylperoxid, Bis-2,4-dichlorbenzylperoxid, Bis-2-methylbenzoylperoxid, Bis-4-methyl-benzoyl-peroxid usw. Elastomere Membranen oder Federelemente, die mit den Katalysatoren (D1) und (D2) gehärtet werden, sind bevorzugt.

Katalysatoren (D3)

Für die Polymere (A2) werden Katalysatoren (D3) eingesetzt, die eine Vernetzung mit den Vernetzern (E3) in Gegenwart von Wasser unter Austritt von Alkoholen, Aminen, Amiden, Oximen ermöglicht. Wasser kann auch Luftfeuchtigkeit sein.

Bei der Komponente (D3) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung handelt es sich vorzugsweise um mindestens einen zinnhaltigen Katalysator oder mindestens einen Titanchelat-Katalysator.

Bei dem zinnhaltigen Katalysator handelt es sich bevorzugt um eine Organozinnverbindung. Besonders bevorzugt handelt es sich um mindestens eine organische Zinnverbindung der Formel



wobei m 1, 2 oder 3 ist,

R^6 ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus linearen oder verzweigten gegebenenfalls substituierte C_1 - C_{30} -Alkylgruppen-, C_5 - C_{14} -Cycloalkylgruppen oder C_6 - C_{14} -Arylgruppen, Triorganylsilyl- sowie Diorganyl(C_1 - C_{30})-alkoxysilylgruppen sein und wenn eine Mehrzahl von Substituenten R^6 vorliegt, diese gleich oder verschieden voneinander sein können, und Y ausgewählt wird aus der Gruppe,

die besteht aus Halogen, $-\text{OR}^7$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^8$, $-\text{OH}$, $-\text{SR}^9$, $-\text{NR}^{10}_2$, $-\text{NHR}^{11}$, $-\text{OSiR}^{12}_3$, $-\text{OSi}(\text{OR}^{13})_3$,

worin die Substituenten R^7 bis R^{13} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt werden aus gegebenenfalls substituierten C_1 - C_8 -Alkyl-, C_6 - C_{14} -Aryl- und/oder C_2 - C_8 -Alkenylgruppen,

und/oder Verbindungen der allgemeinen Formeln $\text{R}^{14}_2\text{SnY}'$, $\text{R}^{15}_3\text{SnY}'_{1/2}$ und/oder $\text{R}^{16}\text{SnY}'_{3/2}$ ist,

worin R^{14} , R^{15} und R^{16} jeweils unabhängig ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus linearen oder verzweigten C_1 - C_{30} -Alkylgruppen-, C_5 - C_{14} -Cycloalkylgruppen oder C_6 - C_{14} -Arylgruppen und wenn eine Mehrzahl der genannten Substituenten im Molekül vorliegt, diese gleich oder verschieden voneinander sein können,

und $\text{Y}' = \text{O}$ oder S ist.

Die in der Definition der vorstehend genannten organischen Zinnverbindungen erwähnten linearen oder verzweigten gegebenen falls substituierte C_1 - C_{30} -Alkylgruppen schließen solche mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ein, wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethylhexyl, Octyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, etc. Bevorzugt ist Butyl, Hexyl oder Octyl.

Bezüglich der in der Definition der vorstehend genannten organischen Zinnverbindungen erwähnten C_1 - C_8 -Alkyl-, C_6 - C_{14} -Aryl- und/oder C_2 - C_8 -Alkenylgruppen, sei auf die Erläuterungen zu diesen Substituentengruppen bei den vernetzbaren Polyorganosiloxanen verwiesen. Bevorzugte Zinnverbindungen sind Dioctylzinnoxid, Dibutylzinnoxid, Dimethylzinnoxid, Dimethylzinndichlorid, Dibutylzinndichlorid, Tributylzinnychlorid, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinnmaleat, Dibutylzinndihexanoat, Dibutylzinndioctoat, Dioctylzinndioctoat, Dioctylzinndilaurat, Dioctyldibutoxystannan und/oder Tributylethoxystannan.

Ferner können als zinnhaltige Katalysatoren Umsetzungsprodukte der vorstehend beschriebenen Organozinnverbindungen mit einem oder mehreren

Kieselsäureester, Polykieselsäureester, Organylalkoxysilan und/oder jeweils deren Teilhydrolysate verwendet werden.

Die Menge des zinnhaltigen Katalysators in der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxan-Zusammensetzung beträgt bevorzugt mindestens etwa 0,2 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens etwa 0,3 Gew.-% bezogen auf (A2) bis (F2). Maximal beträgt der Anteil etwa 5 Gew.-% bevorzugt etwa 4 Gew.-%, so dass sich folgende Vorzugsbereiche ergeben: von 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bevorzugter von 0,3 Gew.-% bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

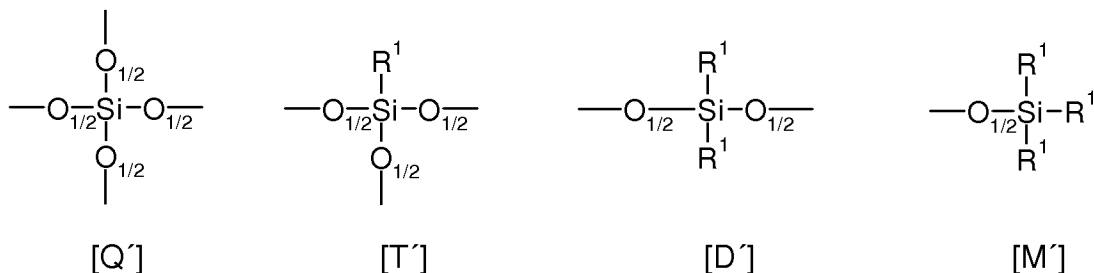
Die Titanchelat-Katalysatoren, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind an sich bekannt und sind beispielsweise beschrieben in US 4,680,364 US 3,689,454, US 3,334,067, DE 19 507 416 und US 4,438,039 .

Die Menge des zinnhaltigen Katalysators oder des Titanchelatkatalysators in der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxan-Zusammensetzung beträgt bevorzugt mindestens etwa 0,2 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens etwa 0,3 Gew.-%. Maximal beträgt der Anteil etwa 5 Gew.-% bevorzugt etwa 4 Gew.-%, so dass sich folgende Vorzugsbereiche ergeben: von 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bevorzugter von 0,3 Gew.-% bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Die Komponente (E) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind Vernetzer, d.h. Stoffe die zwischen den reaktiven Gruppen an den Polyorganosiloxanen (A) eine Verknüpfung unter Bildung von chemischen Bindungen, wie Si-O-Si oder Si-C-Si oder C-C, herbeiführen, für den Fall, dass man nicht die Katalysatoren (D2) einsetzt oder deren Vernetzung nicht ausreichend ist.

Die Vernetzer (E) werden dementsprechend ausgewählt aus der Gruppe der Polyorganohydrogensiloxane (E1) mit jeweils mindestens 2 SiH-Einheit pro Molekül, der Silane oder Siloxane (E2), die gegenüber SiOH bzw. Si-Alkoxy reaktive Gruppen aufweisen.

Die Organohydrogensiloxane gemäß Komponente (E1) werden bevorzugt aus linearen, verzweigten oder cyclischen Polysiloxanen ausgewählt, die die folgenden Siloxy-Einheiten aufweisen können:



worin R¹ gleich oder verschieden sein kann und aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus

- Wasserstoff,
- einem geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls mit einer aromatischen Gruppe oder O-Atomen substituiert sein kann,
- einem geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Epoxyalkylrest mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen,
- einem geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkenylrest mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen,
- einer aromatischen Gruppe,
- C2-C4-Alkylenoxidresten mit bis zu 1000 Alkylenoxideinheiten und
- einem geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkoxyrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, oder zwei Gruppen R¹ aus verschiedenen Siloxyeinheiten bilden gemeinsam einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkandiylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen zwischen zwei Siliziumatomen,

oder zwei Substituenten R¹ aus verschiedenen Siloxyeinheiten bilden gemeinsam einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkandiylrest mit 2 bis 12

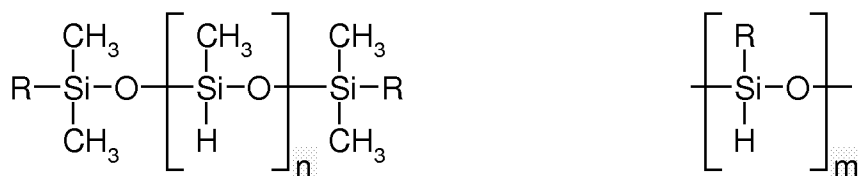
Kohlenstoffatomen zwischen zwei Siliziumatomen, mit der Maßgabe, dass im Mittel mindestens SiH-Gruppen je Molekül vorliegen.

Die Organohydrogensiloxane (E1) sind vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Polyorganosiloxane aus mindestens einer der Einheiten Q', T', D' und M', die vorzugsweise MeHSiO- bzw. Me₂HSiO_{0,5}-Einheiten neben gegebenenfalls anderen Organosiloxyeinheiten, vorzugsweise Dimethylsiloxyeinheiten, enthalten können.

Diese Siloxane sind vorzugsweise bei Raumtemperatur flüssig bzw. siloxan-löslich, d.h. sie weisen bevorzugt weniger als 1000 Siloxyeinheiten auf. Die Kettenlänge für Ketten dieser überwiegend aus MeHSiO-Einheiten bestehenden Siloxane liegt vorzugsweise bei 3 bis 200, besonders bevorzugt bei 15 bis 60 Siloxyeinheiten.

Die bevorzugten Vertreter der Komponente (E1) sind Trimethyl- bzw. Hydrogendimethylsiloxye-endgestoppte Poly(methylhydrogen-diorganosiloxane).

Bevorzugte Ausführungsformen der Organohydrogensiloxane (E1) schließen lineare oder cyclische Organohydrogensiloxane der folgenden Formeln ein:



worin $n = 1$ bis 1000 und $m = 3$ bis 10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann das Polyorganohydrogensiloxan (E1) auch $[(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_4\text{SiO}_{4/2}]$ oder $[(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_{0,2-4}\text{SiO}_{4/2}]_{1-500}$ sein.

Die Organohydrogensiloxane (E1) können nach an sich bekannten Verfahren, z.B. einer sauren Äquilibrierung oder Kondensation, hergestellt werden, wie z.B. in US 5,536,803 Spalte Zeile 43-58 beschrieben.

Die Polyorganohydrogensiloxane (E1) können auch Umsetzungsprodukte sein, die aus einer Hydrosilylierung von Organohydrogensiloxanen mit alkenylgruppenhaltigen Siloxanen in Gegenwart der Katalysatoren (D1) hervorgegangen sind. Dabei resultieren Alkandiygruppen-verbrückte Organohydrogensiloxane. Sie können darüber hinaus auch Umsetzungsprodukte sein, die aus der Kondensation von z.B. Organohydrogenalkoxysiloxanen mit Siliciumverbindungen, die organofunktionelle Gruppen tragen, hervorgehen, wie in der US 4,082,726 z.B. Spalte 5 u. 6 offenbart.

Der SiH-Gehalt der Polyorganohydrogensiloxane (E1) liegt zwischen 0,1 und 16 mmol/g (0,67-100 Mol.-% bezgl. der SiH- zu allen Si-Einheiten), bevorzugt zwischen 0,05- 15 mmol/g (3,5 - 94 Mol.-%).

Der SiH-Gehalt wird hier über ^1H -NMR bestimmt, siehe A.L. Smith (Ed.): The Analytical Chemistry of Silicones, J.Wiley & Sons 1991 Vol. 112 S. 356 ff. in Chemical Analysis ed. by J.D. Winefordner.

Die bevorzugte Menge der Organohydrogensiloxane (E1) liegt bei 0,2 bis 50 Gew.-teile bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponente (A).

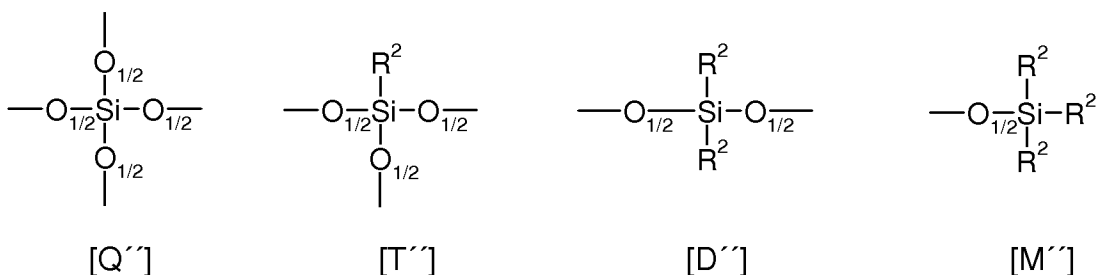
Die Organohydrogensiloxane (E1) besitzen zweckmäßig eine Viskosität von 1 bis 50.000 mPa.s bei 25°C vorzugsweise liegt die Viskosität bei 5-1000 mPa.s. bzw. sie sind unter 90°C schmelzende Feststoffe mit Schmelzviskositäten dieses Bereiches oder Feststoffe, die in üblichen Lösemitteln oder Siloxanpolymeren löslich sind.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Vernetzer (E1) umfasst Polyorganosiloxane mit Arylsiloxyeinheiten. Dabei handelt es sich bevorzugt um Diarylsiloxy, Methylarylsiloxy oder trifunktionelle Arylsiloxy-Einheiten, besonders bevorzugt

sind Diphenylsiloxy- und 2-Phenylethylenmethyilsiloxyl-/(Styryl)(methyl)siloxyl-Einheiten, um beispielsweise die Haftung auf Substraten zu verbessern.

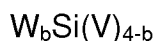
Das molare Verhältnis der reaktiven Gruppen von (A1) zu denjenigen in der Komponente (E1) liegt bei 1 : 0,8-10 bevorzugter 1 : 1 – 5, noch bevorzugter 1 : 1,5- 3 Si-Alkenyl zu SiH. Daraus ergibt sich ein breites Gewichtsverhältnis für die Komponente (A) zu (E1), da die Konzentrationen an reaktiven Gruppen in (A) und (E) in weiten Grenzen gewählt werden können.

Das Polyorganosiloxan bzw. -silan (E2) ist bevorzugt ein lineares, verzweigtes, oder cyclisches Polysiloxan, das die folgenden Siloxy-Einheiten aufweisen kann:



worin die Substituenten R^2 gleich oder verschieden sein können und aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus gegebenenfalls substituierten C_1 - C_8 -Alkyl-, C_6 - C_{14} -Aryl-, C_2 - C_8 -Alkenylgruppen, -OH, -OR³, -NR³₂, -O(CO)R³, -NR³CO-R³, -O-N=CH-R³, worin R³ ausgewählt wird aus Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertem C_1 - C_8 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Aryl, wobei im Mittel mindestens 2, bevorzugt mindestens 3 Substituenten R^2 im Molekül ausgewählt werden aus der Gruppe, die aus -OH, -OR³, -NR³₂, -O(CO)R³, -NR³CO-R³, -O-N=CH-R³, besteht, worin R³ wie oben definiert ist.

Bevorzugte Polyorganosiloxane bzw. silane (E2) schließen ein:



worin

W jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte C₁-C₈-Alkyl-, C₆-C₁₄-Aryl- oder C₂-C₈-Alkenylgruppen darstellt,

V = -OH, -O-R³, -NR³₂, -O(CO)R³, -NR³CO-R³, -O-N=CH-R³

worin R³ wie oben definiert ist, und

b = 0 - 2

c = 0 - 100. Bevorzugt wird V ausgewählt Methoxy, Ethoxy, Benzamido, Butanonoximo, Acetamido, Mono- und Di- C₁-C₈-Alkylamino und Acetoxy, W ist bevorzugt Alkyl, bevorzugt Methyl.

Besonders bevorzugt ist darüber hinaus, dass es sich bei dem Alkoxysilan-/siloxanvernetzer um mindestens einen Bestandteil handelt, der aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Tetraethoxysilan, Polykieselsäureester, Vinyltrialkoxysilanen, Methoxyethyltrialkoxysilanen, Methyltrialkoxysilanen, wie Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan und/oder Vinyltriethoxysilan besteht.

Die in der Erfindung eingesetzten, vernetzbaren Silikonkautschukmischungen enthalten weiterhin wahlweise mindestens ein Haftmittel (F). Die Haftmittel sollen bewirken, dass der Silikonfederkörper bei Beanspruchung nicht von der Metall- oder Kunststoffoberfläche durch Delamination abreißt, sondern ein Haftvermögen bereitgestellt wird, dass allenfalls zu einem kohäsiven Bruch in der Membran oder im Federkörper führt. Obwohl die Silikonkautschuke gegebenenfalls auf mit sogenannten Primern, anderen Haftschichten oder mit Plasma bzw. Ätzmitteln vorbehandelten Oberflächen aufgebracht werden, können sie weitere Haftmittel in einer Menge von 0-7 Gew.teile, bevorzugt 0,3- 2 Gew.-teile, von diesen zusätzlichen Haftmitteln enthalten, die zwischen dem Silikonkautschuk nach der Vernetzung einen festen Verbund zur Substratoberfläche herstellen. Die Haftmittel werden ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Alkoxiden und Chelatkomplexen des Titans, Zirkons, Aluminiums, Bors, Siliciums oder Chrom- oder Cobaltsalzen. Bevorzugt werden die Haftmittel aus

der Gruppe ausgewählt, die besteht aus Aminoalkyl, Mercaptoalkyl, Epoxyalkyl, Ureidoalkyl, Carboxy, Acrylatoxy und Isocyanurat funktionellen Alkoxysilanen. Beispiele für zweckmäßige Haftmittel sind Mercaptopropyltrimethoxysilan, Glycidoxpropyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminoethylaminopropyltrimethoxy-silan, Ureidopropyltrimethoxyloxysilan, Bis-[gamma]-trimethoxysilylpropylurethan, 1,3,5-tris-[gamma]-trimethoxysilylpropylisocyanurat, Bis-[gamma]-trimethoxy-silylpropylmaleat bzw. Fumarat, [gamma]-methacryloxypropyltrimethoxysilan und Bis-triethoxysilylpropyltetrasulfid. Außerdem lassen sich eine Reihe von sogen. Haftpolymeren mit Vorteil einsetzen, das sind beispielsweise Ionomere, vernetzbare Co- und Terpolymere oder andere organofunktionelle Polyorganosiloxane. Die Vernetzer (E1), die neben SiH-Einheiten organofunktionelle Gruppen am Si-Atom oder eine hohe SiH-Konzentration aufweisen, können ebenfalls diese Rolle übernehmen.

Die Silanhaftmittel werden von vielen Firmen wie GE Advanced Materials, Degussa oder Wacker angeboten.

Die Haftmittel (F) eignen sich in vielen Fällen auch als Primer für die Vorbehandlung der Metall- oder Kunststoffoberflächen, um Silikonkautschuke darauf zum Haften zu bringen. Geeignet sind auch ausgewählte Silikonkautschuke, die eine andere Zusammensetzung und Vernetzungsstruktur haben und die spätere Reaktion mit dem Elastomer des Federelementes während dessen Vernetzung zulassen. Der Auftrag der Primerzusammensetzungen erfolgt dabei aus lösemittelhaltigen Zusammensetzungen in dünner Schicht, nachdem die Oberflächen falls nötig - entfettet oder zusätzlich mit Säuren oder Laugen oberflächlich geätzt oder z.B. durch Bestrahlung mit kurzwelligen Strahlen wie z.B. UV-Strahlung oder auch durch Plasmabehandlung vorbehandelt wurden. Das Ziel ist, die Reaktion der Oberfläche mit den reaktiven Primerverbindungen in besonders konzentrierter Form erfolgen zu lassen. Daher werden oft zusätzliche metallhaltige Kondensationskatalysatoren zugesetzt.

Die in der Erfindung eingesetzten, vernetzbaren Silikonkautschukmischungen enthalten weiterhin wahlweise mindestens einen Hilfsstoff (G), wie z.B. die Vernetzungsgeschwindigkeit steuernde Stoffe, wie beispielsweise die oben bereits erwähnten Inhibitoren (G1), Phenylsiloxan-Öle, die selbstschmierende Vulkanisate liefern, wie z.B. Copolymere aus Dimethylsiloxy- und Diphenylsiloxy- oder Methylphenylsiloxygruppen sowie Polysiloxane mit Methylphenyl-siloxygruppen mit einer Viskosität von vorzugsweise 0,1 – 10 Pa.s (25 °C) oder Farbmittel bzw. Farbpigmente als Farbpasten, zusätzliche Formtrennmittel wie Fettsäure- oder Fettalkoholderivate, Extrusionshilfsmittel, wie Borsäure oder PTFE-Pasten, Biocide wie z.B. Fungizide, Heißluftstabilisatoren, wie Fe-, Ti-, Ce-, Ni-, Co-Verbindungen. Die Menge der Hilfsstoffe beträgt bevorzugt 0 bis 30, bevorzugter von 0,01 bis 15 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponente (A) und liegt bevorzugt unterhalb von 13 Gew-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Kautschukmischung.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die härtbare Polyorganosiloxanzusammensetzung:

- 100 Gew.-teile mindestens eines Polyorganosiloxans (A1) mit Alkenylgruppengehalt von in Summe 0,03 - 1,2 Mol.%,
- 10 - 50 Gew.-teile eines verstärkenden Füllstoffs (B1) mit einer spezifischen Oberfläche von 90-400 m²/g,
- 0,1-25 Gew.-teile eines Oberflächenbehandlungsmittel (C)
- 0,0001 - 3 Gew.-teile eines Katalysators (D1),
- gegebenenfalls 0,1- 50 Gew.-teile eines Vernetzers (E1)
- gegebenenfalls 0 - 7 Gew.-teile eines Haftmittels (F)
- gegebenenfalls 0,001- 30 Gew.-teile Hilfsstoffe (G).

Eine bevorzugte Zusammensetzung zur Herstellung des Silikon-Federformkörpers ist beispielsweise die folgende:

90 Gew.-Teile vinylendgestopptes lineares Polydimethylsiloxan mit einem mittleren Polymerisationsgrad von ca. 6000,

10 Gew.-Teile eines Polydimethylsiloxans, das vinylendgestoppt ist und zusätzliche Vinylseitengruppen in der Polymerhauptkette aufweist, mit einem mittleren Polymerisationsgrad von ca. 6000 und einem Vinylgehalt von etwa 9 Mol-% Vinylmethoxysiloxy-Einheiten bezogen auf alle Siloxygruppen,

30 bis 45 Gew.-Teile mit Trimethylsiloxygruppen hydrophobierte pyrogene Kieselsäure mit einer Oberfläche nach BET von 200 bis 400 m²/g,

0,5- 2 gew.Teilen eines Haftvermittlers ausgewählt aus der Gruppe der organofunktionellen Trialkoxysilane,

wobei diese Zusammensetzung a) mit den üblichen Peroxiden, insbesondere vinylspezifischen Peroxiden vernetzt werden kann, alternativ b) mit Polyhydrogenalkylsiloxanen in Anwesenheit von Hydrosilylierungskatalysatoren vernetzt werden kann, wobei dabei, wenn man b) wählt, ein molares Verhältnis SiH : SiVi von 1 bis 5 : 1 eingestellt wird.

Für die erfindungsgemäß verwendeten Elastomere setzt man Kautschuk.-zusammensetzungen ein, die beispielsweise mit einem Mischverfahren hergestellt wurden, in dem man einen Teil der Polymerkomponente (A), mit den Komponenten (B), (C), vermischt und dann die restliche Komponente (A) hinzufügt und wahlweise die Komponenten (D), (E) bis (F) sofort oder später einmischt, um die Gesamtmischung herzustellen. Eine Aufteilung auf eine Teilmischung, die nur (D) und eine andere Teilmischung, die nur (E) enthält, ermöglicht die Bereitstellung eines 2-Komponenten-Kautschukes, der durch Vermischen der beiden Teilmischungen gehärtet werden kann und dadurch in hochreaktiver Form bereitgestellt werden kann.

Das Vermischen der Komponenten kann dabei vorzugsweise mit den für hochviskose Pasten geeigneten Mischern, wie z.B. Knetern, Zweiwalzenstühlen,

Extrudern, Ein- oder Zweisechneckenmischern, Dissolvern oder Planetenmischern unter Inertgas-Atmosphäre erfolgen.

Um die erfindungsgemäßen elastomeren Membranen bzw. Federelemente daraus zu erhalten, härtet man die Silikonkautschukmischungen je nach Reaktivität in einem Temperaturbereich von 0 bis 300 °C mit oder ohne Licht aus. Die Vernetzung in Formen unter Druck ist bevorzugt. Mit Silikonkautschuken sogenannten RTV-Typen können aber auch zunächst drucklos durch Giessen in Formen gefüllt werden. Dabei wird bevorzugt ein Metallverbundformkörper unter Verwendung eines auf Metallen haftenden Silikonkautschukes hergestellt.

Das Vernetzen erfolgt bevorzugt durch Spritzgießen und Vernetzen auf der auf dem Dämpfungselement vorhandenen Substratoberfläche unter Druck bei bis zu 300 bar bezogen auf die Flächeneinheit der Membran oder in einer anderen Ausführungsvariante durch die Herstellung einer Silikongummimembran oder eines anderen Silikongummi-formteiles, welches später getrennt mit einem Kunststoff- oder Metallformteil verklebt wird, wobei aus der Silikongummimembran durch Schneiden, Stanzen und gegebenenfalls Kleben ein Formteil hergestellt wird

Weiterhin kann die Beschichtung des fertigen Verbundformteiles aus Silikongummi und Metall oder Kunststoff mit einer dünnen Thermoplastschicht aus Parylene, durch Verdampfen eines kommerziellen (Parylene-)Thermoplast-Oligomers auf das Silikongummimetall- oder das Gummiformteiles in einer Vakuumkammer bei 300-700 °C erfolgen.

Die Silikonkautschuke, die für die Herstellung der Federelemente geeignet sind, weisen bevorzugt folgende Eigenschaften auf:

- 35 -

Shore A Härte DIN 53501:	20-80	° Shore DIN 53101
Zugfestigkeit DIN 53504:	3-12	N/mm ²
Dehnung DIN 53504	150-1200	%
Weiterreißfestigkeit ASTM 624 B:	10-60	N/mm
Verlustfaktor der Dämpfung: tan delta:	0,035 - 0,176	
Dynamische Beständigkeit	25 Mio Cyclen 10 % Verformung	
	200.000 Cyclen 10 Hz 170 °C	

Die Gasdurchlässigkeit der mit Parylene beschichteten Silikonmembran sollte möglichst der von vernetztem Naturkautschuk (NR) entsprechen, mindestens aber 2-10 mal geringer als Silikonkautschuk sein, d.h. eine Beschichtung von 2-6 µm Parylene soll eine 3-10 mm dicke NR-Schicht ersetzen können.

Beschichtete Membranen

Die mit der Beschichtung geschaffene Oberfläche der Silikonmembran, insbesondere des daraus hergestellten Federkörpers, bildet eine Schutzschicht gegenüber vorzeitigem Gasverlust aus. Sie ist bevorzugt dem Arbeitsraum zugewandt. Die Schutzschicht verändert wegen ihrer Eigenschaften und der ungewöhnlich geringen Dicke die gummimechanischen Eigenschaften des Silikonfederkörper unwesentlich. Sie vermindert aber die Gasdurchlässigkeit nahezu auf das Niveau von vernetztem Naturkautschuk (NR), die sich für diese Anwendung bewährt haben. Darüber hinaus erhöht die Beschichtung die chemische Beständigkeit des Silikonfederkörper gegenüber verschiedenen Dämpfungsflüssigkeiten, die in üblichen Motorlagern eingesetzt werden, da sie das Eindringen dieser Flüssigkeiten deutlich herabsetzt.

Bevorzugte Dimensionen

Die Schutzschicht hat wegen ihrer geringen Dicke von 0,1 bis 50 µm nur einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die Gebrauchseigenschaften des temperaturbeständigen Federelementes aus Silikonelastomer im Hydrolager.

Zweckmäßig auszuwählende Haftvermittler ermöglichen eine gute Verbindung zwischen Parylene-Beschichtung und dem Silikonfederelement.

Das Silikonfederelement folgt bevorzugt den bei herkömmlichen Hydrolagern üblichen Formen, die im wesentlichen kegelstumpfförmig ausgebildet sind oder man stellt andere Membranen oder Hohlkörper mit Silikonkautschuk her, die nach Beschichtung als Federelemente in Luftfedern oder Federkugeln eingesetzt werden.

Die Gestaltung und/oder die Dimensionierung des Federkörpers ergibt sich aus den konstruktiven Anforderungen und den Möglichkeiten, Silikonkautschuke mit den metallischen Trägerelementen eines Hydrolagers verbinden zu müssen sowie durch die zulässigen Verformungsbereiche für Silikonfederkörper.

Die Schutzschicht und der Federkörper sind bevorzugt stoffschlüssig verbunden. Für die Haftung des vernetzten Silikonelastomers auf den Metall- oder Kunststoffoberflächen des Hydrolagers setzt man Silikonkautschukmischungen mit Haftvermittlern ein oder stellt z.B. mit sogen. Primern vorbehandelte Metall- oder Kunststoffoberflächen bereit, wobei bei den Kunststoffen auch solche verwendet werden können, die bereits für die Haftung mit Elastomeren vorbereitet sind, d.h. keine weitere Oberflächenbehandlung zur Haftung mit Elastomeren benötigen.

Ein bevorzugtes Beschichtungsverfahren mit Parylene besteht darin, das man zunächst die Metall- oder Kunststoffteile mit Silikonkautschuk in einer Form bei 20 - 250 °C vernetzt, um einen Verbund aus Metall- oder Kunststoffteilen und einem geformten Silikonfederelement zu erzeugen.

Das gesamte Bauteil, das schon wesentliche Elemente eines Hydrolagers enthält, wird nunmehr in eine Beschichtungskammer für die Abscheidung der jeweiligen Parylene-Typen gebracht.

Dort trägt man vorzugsweise eine Beschichtung in einer Dicke von zweckmäßig im Bereich von 0,05 bis 500 µm, bevorzugt 0,1 bis 50 µm, bevorzugter 1 bis 10

µm Parylene auf, das bevorzugt ausgewählt wird aus chlorhaltigen Polyxylylenen wie Parylene C und D.

Durch dieses Verfahren lassen sich sowohl die Innen- wie die Außenseite des Silikonkautschukes und der Verbundformteile beschichten. Die Beschichtung bedeckt dann sowohl Silikongummi wie auch Metall- und Kunststoffoberflächen des jeweiligen Bauteiles.

Obwohl dieses Verfahren bevorzugt ist, kann die Herstellung eines Hydrolagers selbstverständlich auch durch Verbinden von beschichteten, geformten und vernetzten Silikonfederelementen mit Kunststoff- oder Metallformteilen erfolgen. Die Silikonformteile sollten dann allerdings an den Kontaktflächen zwischen Silikonfederelementen und Trägerformteilen vorzugsweise wieder von der Parylene-Beschichtung befreit werden und mit durch spezielle Haftmittel vorbehandelte Metallteile verbunden werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Luft- oder Hydrolagers ist das Verhältnis aus der Materialstärke des Federkörpers an seiner stärksten Stelle zur Materialstärke der Beschichtung jeweils im Längsschnitt des Hydrolagers betrachtet, mindestens 1000, bevorzugt mindestens 2000, noch bevorzugter 5000. Die erfindungsgemäß verwendete Membran bzw. der Federkörper daraus weist an seiner dünnsten Stelle zweckmäßig eine Dicke von mindestens etwa 1 mm, bevorzugt mindestens 2 mm auf. Bevorzugt weist die erfindungsgemäß verwendete Membran bzw. der Federkörper daraus an seiner dicksten Stelle zweckmäßig eine Dicke von maximal etwa 50 mm, bevorzugt maximal 40 mm auf. Die Dimensionen der Membran bzw. des Federkörpers daraus sowie der damit hergestellten Hydrolager hängen naturgemäß von ihren Anwendungsgebieten ab und können gegebenenfalls auch außerhalb der genannten Bereiche liegen.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Hydrolagers ist darin zu sehen, dass es durch mit den für Silikonkautschuk üblichen Herstellverfahren produziert werden kann. Der in diesem Lager vorhandene, aus beschichtetem Silikonelastomer bestehende Federkörper kann von außen mit hohen Temperaturen von bis zu 200 °C, mit den im Motorraum eines Kraftfahrzeugs vorhandenen Medien, wie Öl- und Wasserdämpfe beaufschlagt werden. Das Silikonfederelement wird von der Dämpfungsflüssigkeit nicht wesentlich angegriffen oder durchdrungen. Veränderungen im Arbeitsraum durch das Eindringen von Gasen durch die stark gasdurchlässigen Silikonbauteile wird stark vermindert. Die Beschichtung des Silikonfederkörpers durch die Schutzschicht steigert, gemessen an der verminderten Gas- und Chemikaliendurchlässigkeit, dessen Leistungsfähigkeit bei gleichzeitig hoher Temperaturbeständigkeit. Die Erfindung vermeidet den Einsatz teurer Spezialwerkstoffe für den Federkörper und/oder vermeidet den Einsatz spezieller, ebenfalls teurer Dämpfungsflüssigkeiten, die für einen unbeschichteten Federkörper eingesetzt werden müssen. Eine Beschichtung im Bereich von 1-10 µm ist, gemessen am gesteigerten Nutzwert, wirtschaftlich vertretbar.

Die Abbildungen 1b bis 1d zeigen, in welchen Ausführungsformen eine Beschichtung beispielsweise eines Federelementes wie das der Abb. 1a erfolgen kann. Dazu bringt man ein Motorlager wie in Abb. 1a in eine Vakuumkammer wie sie zur Beschichtung mit Parylene von der Firma PCS (Parylene Coating Service Rosenheim) angeboten werden. Eine Beschichtung des Lagers erfolgt nach entfernter Membran (8), dem Rollbalg, und unter Ausnutzung des Ventils (7). Das Ergebnis wird durch Abb.1b wiedergegeben. Zweckmäßig zerlegt man das Motorlager an der Trenneben (6) und beschichtet nur den äußeren und inneren Teil der Arbeitskammer (2) oberhalb der Ausgleichskammer mit dem Rollbalg (Membran (8)). Man erhält dann ein beschichtetes Hydrolager wie in Abb. 1c.

In einer anderen Ausführungsform kann durch spezielle Führung der Parylene-Monomere im Beschichtungsverfahren nur der innere Arbeitsraum (2) beschichtet werden.

In einer weiteren Ausführungsform kann ein Lager auch in der Weise hergestellt werden, in dem man die beschichteten Silikonfederformkörper (3) mit oberflächlich vorbehandelten Metallteilen eines Dämpfungselementes wie in Abb. 1d verbindet bzw. verklebt.

Aus veröffentlichten Messungen zur Gasdurchlässigkeit nach ASTM D1434, DIN 53536-80 oder DIN 53580 und Berechnungen für beispielhaft ausgewählte Elastomerplatten mit und ohne Beschichtung ergeben sich die auf die jeweilige Platte bezogenen Permeationskoeffizienten P der Tab. 2 in der Einheit $[\text{cm}^3 \cdot \text{d}_x \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}]$ (25 °C) für die Gesamtdicke $d_x = d_1 + d_2$ in Abhängigkeit von den jeweiligen Gasen.

$$\frac{\text{Vol.} \cdot \text{Dicke } d_x}{\text{Fläche} \cdot \text{Tage} \cdot \text{Druck}} \left[\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}} \right]$$

In einer Apparatur zur Messung der Permeation (Leckrate) nach DIN 53536-80 DIN 53580 kann man diese Werte beispielsweise an Platten mit ca. $1 \pm 0,2 \text{ mm}$ und einer freien Oberfläche von $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ 1013 hPa Vordruck, 5000 bis 12000 hPa Messdruck bei einer Vorlaufzeit von 1 Stunde und bei einer Ablesezeit nach 3 Stunden bestimmen bzw. errechnen.

- I) Silikon-Platte ca. 1 mm ohne Beschichtung
 II) Silikon 1 mm + 2,5 μm Parylene C
 III) Silikon 1 mm + 10 μm Parylene C
 IV) NR-Platte 1 mm ohne Beschichtung (NR = Naturkautschuk Referenzmaterial nach ISO 13226:1999)

Tab. 2 Berechnete Gasdurchlässigkeit für die Platten der Fallbeispiele I- IV

Daten für Fall	Gas	Parylen-Typ	Dicke d1 [mm]	Dicke d2 [μm]	Perm.-Koeff.)*
I	O ₂	keine	1,1	0	8900
II	O ₂	C	1,1	2,5	510
III	O ₂	C	1	10	130
I	N ₂	keine	1,1	0	4030
II	N ₂	C	1	2,5	72
III	N ₂	C	1	10	18
IV	O ₂	Keine	1,1	0	355
IV	N ₂	Keine	1,1	0	142

*) Permeationskoeffizient wie zuvor in der Einheit [$\text{cm}^3 \cdot \text{d}_x \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{d} / \text{bar}$] (25 °C) für $d_x = d_1 + d_2$ Gesamtdicke.

Die Tabelle 2 zeigt, dass eine ca. 10 µm Schicht von Parylene C in ihrer Gasdurchlässigkeit der einer Naturkautschukschicht von ca. 3 mm gegenüber gasförmigem Sauerstoff und der einer Naturkautschukschicht von ca. 8,7 mm gegenüber gasförmigem Stickstoff entspricht.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verwendung von mit Polyarylenen beschichteten Silikonelastomeren als verformbare Membran.
2. Verwendung von mit Polyarylenen beschichteten Silikonelastomeren als verformbare Gasabspermembran.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 worin das Polyarylen, gegebenenfalls substituiertes Poly-para-xylylen ist.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das Silikonelastomer ausgewählt wird aus Silikonelastomeren auf der Basis von radikalisch oder durch Hydrosilylierung vernetzenden Füllstoff-haltigen Polyorganosiloxanen.
5. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das Silikonelastomer erhältlich ist durch Vernetzung vinyl-haltiger Polyorganosiloxane, die hydrophobierte Kieselsäure in einer Menge von weniger als 50 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Organopolysiloxane enthalten.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das Silikonelastomer einen mechanischen Verlustfaktor $\tan \delta$ von 0,035 - 0,176 bei 25 °C aufweist.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin die verformbare Membran das Federelement eines Dämpfungselementes darstellt.

8. Verwendung nach Anspruch 7, worin das Federelement mindestens teilweise einen gas- und/oder flüssigkeits-enthaltenden Hohlraum begrenzt.
9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8, worin das Dämpfungselement ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Aggregatlagern, Motorlagern, Stoßdämpfern, Luftfedern und Federkugeln.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin die verformbare Membran als Heizbalg (Bladder) in der Kautschukverarbeitung dient.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin die verformbare Membran als Sperre gegen biologische und/oder chemische Mittel dient.
12. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, worin die Dicke der Polyarylen-Beschichtung mindestens 0,05 μm beträgt.
13. Dämpfungselement, umfassend einen Hohlraum, der Flüssigkeiten und/oder Gase aufweist, der genannte Hohlraum wird zumindest zum Teil von einem Silikonelastomer-Formkörper begrenzt, der genannte Silikonelastomer-Formkörper weist zumindest auf einem Teil seiner Oberfläche eine Beschichtung aus Polyarylen auf.
14. Verfahren zur Herstellung des Dämpfungselementes nach Anspruch 13, das die Herstellung eines beschichteten Silikonelastomers, wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert, sowie den Einbau des beschichteten Silikonelastomers in ein Dämpfungselement umfasst.

15. Verwendung von Polyarylenen zur Herstellung beschichteter Silikonelastomer-Membranen zur Verwendung in Dämpfungselementen, zur Herstellung von Heizbälgen oder als Gasabspermmembranen.
16. Luft- oder Hydrolager, umfassend ein Traglager und ein Auflager, die durch ein Dämpfungselement abgestützt sind, wobei das besagte Dämpfungselement einen Federkörper aus einem Silikonelastomer umfasst, wobei der Federkörper einen mit einem Gas und/oder einer Flüssigkeit gefüllten Arbeitsraum begrenzt, und der Federkörper mindestens auf der dem Arbeitsraum zugewandten Seite eine Schicht aus Polyarylen aufweist.
17. Luft- oder Hydrolager nach Anspruch 16, worin die genannte Schicht die dem Arbeitsraum zugewandte Oberfläche des Federkörpers vollflächig überdeckt.
18. Luft- oder Hydrolager nach Ansprüchen 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis aus der Materialstärke des Federkörpers an seiner stärksten Stelle zur Materialstärke der Beschichtung jeweils im Längsschnitt des Hydrolagers betrachtet, zumindest 1000 beträgt.
19. Verfahren zur Herstellung des Luft- oder Hydrolagers nach einem der Ansprüche 16 bis 18, das die Schritte umfasst:
 - a) Herstellung eines Verbundelementes durch Auftragen eines Silikonkautschuks auf mindestens ein Tragelement, Formgebung des Federkörpers und anschließendes Aushärten aus einem Silikonelastomer,
 - b) Beschichten des Verbundelementes mit Polyarylen,

- c) Gegebenenfalls Verbinden des Tragelementes mit weiteren Komponenten des Traglagers unter Bildung des Traglagers,
 - d) Verbinden des Traglagers mit dem Auflager,
 - e) Einfüllen mindestens eines Gases und/oder mindestens einer Flüssigkeit in den Arbeitsraum.
20. Heizbalg (Bladder), umfassend eine aus mit Polyarylenen beschichteten Silikonelastomeren bestehende, verformbare Membran.
21. Vorrichtung als Sperre gegen biologische und/oder chemische Mittel, umfassend eine aus mit Polyarylenen beschichteten Silikonelastomeren bestehende, verformbare Membran.

Abbildung: 1a

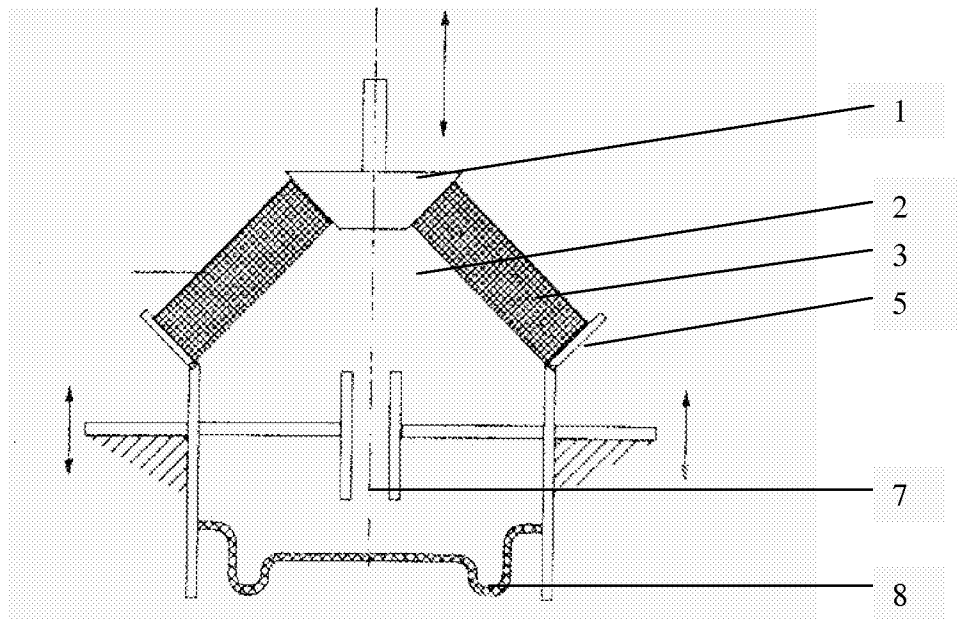


Abbildung: 1b:

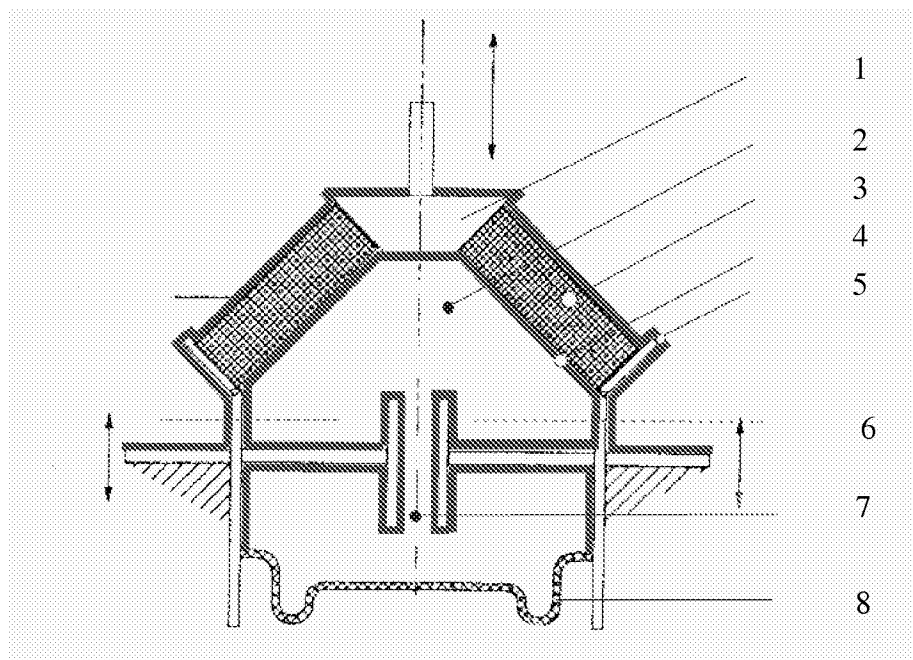


Abbildung: 1c

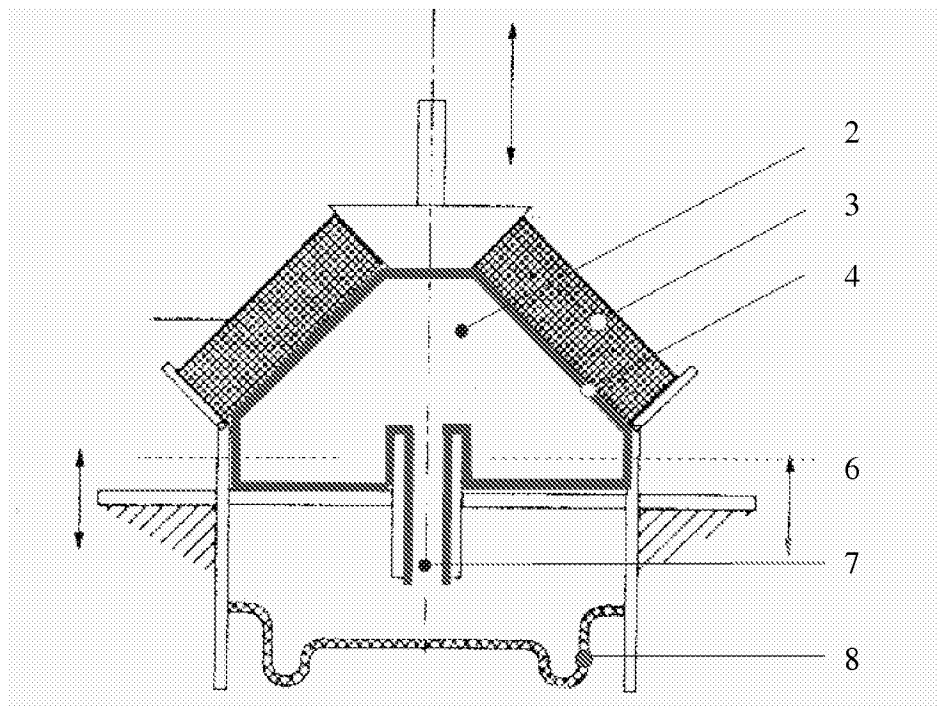
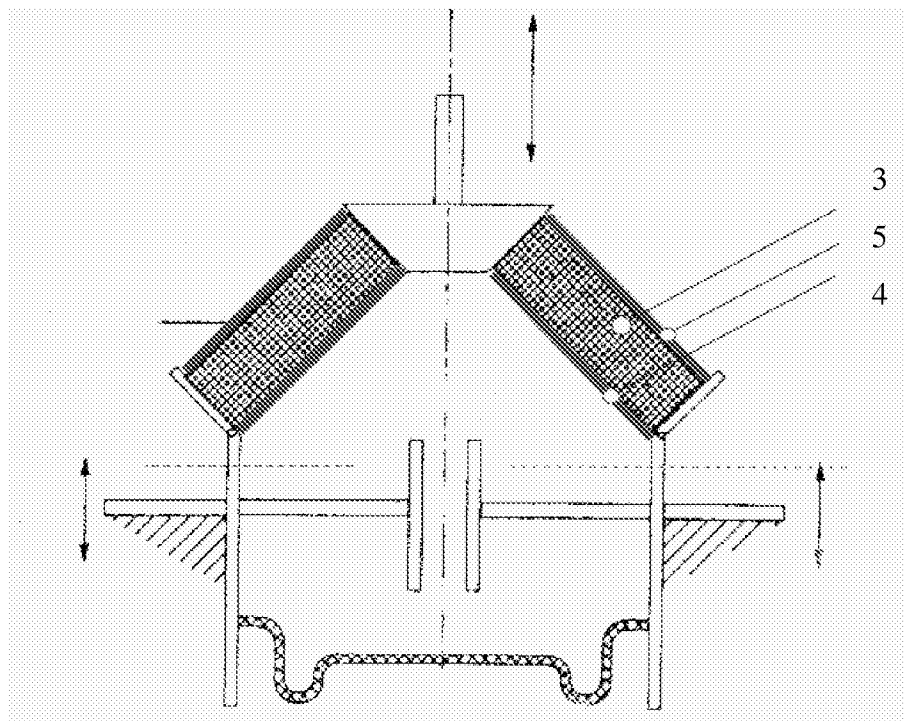


Abbildung: 1d



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/054374

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08J7/04 H01L23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08J H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/023042 A1 (SUZUKI TOSHIO [US] ET AL) 5 February 2004 (2004-02-05) claims	1-21
A	EP 1 450 068 A2 (FREUDENBERG CARL FA [DE] FREUDENBERG CARL KG [DE]) 25 August 2004 (2004-08-25) claims	1-21
A	US 5 075 174 A (PYLE JEFFREY [US]) 24 December 1991 (1991-12-24) claims	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June 2007

Date of mailing of the international search report

10/07/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Devriese, Karel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/054374

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2004023042	A1	05-02-2004	AU	2003254131 A1	23-02-2004
			JP	2005534774 T	17-11-2005
			WO	2004013212 A1	12-02-2004
EP 1450068	A2	25-08-2004	DE	10307680 A1	30-09-2004
			DE	50301299 D1	10-11-2005
			JP	2004251451 A	09-09-2004
			US	2004245690 A1	09-12-2004
US 5075174	A	24-12-1991	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/054374

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08J7/04 H01L23/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08J H01L

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2004/023042 A1 (SUZUKI TOSHIO [US] ET AL) 5. Februar 2004 (2004-02-05) Ansprüche	1-21
A	EP 1 450 068 A2 (FREUDENBERG CARL FA [DE] FREUDENBERG CARL KG [DE]) 25. August 2004 (2004-08-25) Ansprüche	1-21
A	US 5 075 174 A (PYLE JEFFREY [US]) 24. Dezember 1991 (1991-12-24) Ansprüche	1-21



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juni 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/07/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Devriese, Karel

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/054374

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2004023042	A1	05-02-2004	AU	2003254131 A1	23-02-2004
			JP	2005534774 T	17-11-2005
			WO	2004013212 A1	12-02-2004
EP 1450068	A2	25-08-2004	DE	10307680 A1	30-09-2004
			DE	50301299 D1	10-11-2005
			JP	2004251451 A	09-09-2004
			US	2004245690 A1	09-12-2004
US 5075174	A	24-12-1991	KEINE		