(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 25 399 T2** 2006.02.02

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 939 103 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 25 399.3**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 103 650.0**
(96) Europäischer Anmeldetag: **25.02.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.09.1999**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **25.05.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.02.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C08L 83/04*** (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
6207898 **26.02.1998** **JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner, Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach

(72) Erfinder:
Baba, Katsuya, Ichihara-shi., Chiba Prefecture, JP; Hirai, Kazuo, Ichihara-shi., Chiba Prefecture, JP; Matsushita, Takao, Ichihara-shi., Chiba Prefecture, JP

(54) Bezeichnung: **Silicongummizusammensetzung**

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

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

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Siliconkautschukzusammensetzung und auf ein Verfahren zur Herstellung von Produkten, die aus der Siliconkautschukzusammensetzung gebildet sind. Genauer gesagt bezieht sich die Erfindung auf eine Siliconkautschukzusammensetzung, die zur Ausbildung von Röhren, Lagen, elektrischen Beschichtungsmaterialien oder ähnlichen extrudierten Produkten geeignet ist, ebenso wie auf ein Verfahren zur Herstellung von Produkten, die aus der Siliconkautschukzusammensetzung gebildet sind.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Siliconkautschuk wird häufig für die Extrusionsformung von Röhren-, Band-, Lagen-, Draht- und Kabelbeschichtungen und ähnliches verwendet, da Siliconkautschuk einen exzellenten Wärmewiderstand, Verwitterungswiderstand und elektrische Charakteristika bietet. 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, ortho-Chlorbenzoylperoxid und ähnliche chlorinierte Benzoylperoxide sind als Vernetzungsmittel für das Härten von Siliconkautschukzusammensetzungen verwendet worden, die als Einsatzmaterial bei diesen Anwendungen zur Extrusionsformung verwendet wurden. Allerdings stehen verschiedene Probleme mit Siliconkautschukzusammensetzungen, die diese chlorinierten Benzoylperoxide enthalten, in Zusammenhang: sie entwickeln einen unangenehmen Geruch, wenn sie gehärtet werden, deren Aushärtung ergibt Formen, die eine pappige oder klebrige Oberfläche haben, und auf der Oberfläche der Formen aus Siliconkautschuk tritt eine Schleierbildung auf. Die Schleierbildung ist das Phänomen des Weißwerdens der Oberfläche als ein Ergebnis von gradueller Ablagerung von Zersetzungsprodukten des Vernetzungsmittels auf der Oberfläche des geformten Produkts.

[0003] Die japanische Patentanmeldung 59-18758 lehrt eine Lösung der oben genannten Probleme durch Anwendung von Bis-(ortho-methylbenzoyl)peroxid als ein Vernetzungsmittel. Die japanische Anmeldung 62-185750 lehrt ein Verfahren, in dem ein Vernetzungsmittel Bis-(para-methylbenzoyl)peroxid ist. Allerdings sind Siliconkautschukzusammensetzungen, die die zuvor genannten methylsubstituierten Benzoylperoxide als Vernetzungsmittel enthalten, während des Härtens ein Gegenstand für die Ausbildung von Fehlstellen. Dies ergibt häufig ein Produkt, das aus einem solchen Siliconkautschuk gebildet ist, welches nicht einheitliche physikalische Eigenschaften hat, oder das Herausspringen von Funken aus isolierten Drähten bewirkt, oder eine Verringerung der Spannung, die für einen Zusammenbruch der Isolierung erforderlich ist.

Zusammenfassung der Erfindung

[0004] Die vorliegende Erfindung ist eine härtbare Zusammensetzung, enthaltend:

(A) 100 Gewichtsteile eines Polyorganosiloxangums,

(B) 10 bis 100 Gewichtsteile eines kleinteiligen Siliciumdioxids; und

(C) 0,05 bis 10 Gewichtsteile eines methylsubstituierten Benzoylperoxids mit einem mittleren Partikeldurchmesser von weniger als oder gleich ungefähr 30 µm und einem maximalen Partikeldurchmesser von weniger als oder gleich ungefähr 60 µm.

Wenn er extrudiert und gehärtet wird, hat der sich ergebende Siliconkautschuk bedeutend geringere Abweichungen bei den physikalischen Eigenschaften, die durch Fehlstellen in den Produkten hervorgerufen werden, die aus dem Siliconkautschuk gebildet werden, ebenso wie bedeutend geringere Austritte von Funken aus isolierten Drähten und nur wenig Abfall bei der Spannung, für den Zusammenbruch der Isolierung erforderlich ist.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0005] Die vorliegende Erfindung ist bevorzugt eine Siliconkautschukzusammensetzung, die enthält:

(A) Gewichtsteile eines Polyorganosiloxangums, dargestellt durch die folgende gemittelte Strukturformel: $R_aSiO_{(4-a)/2}$, (worin R ein substituierter oder nicht substituierter einbindiger Kohlenwasserstoff ist und a eine Zahl von 1,8 und 2,3 ist);

(B) 10 bis 100 Gewichtsteile eines kleinteiligen Siliciumdioxids; und

(C) 0,05 bis 10 Gewichtsteile eines teilchenförmigen methylsubstituierten Benzoylperoxids mit einem mittleren Partikeldurchmesser von weniger als oder gleich ungefähr 30 µm und einem maximalen Partikeldurchmesser von weniger als oder gleich ungefähr 60 µm.

[0006] Komponente (A), ein Polyorganosiloxangum, ist die Hauptkomponente der vorliegenden Zusammen-

setzung und wird durch die folgende gemittelte Strukturformel dargestellt: $R_aSiO_{(4-a)/2}$, worin R ein substituierter oder nicht substituierter einbindiger Kohlenwasserstoff ist, der durch die folgenden spezifischen Beispiele repräsentiert wird: eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Propylgruppe oder eine ähnliche Alkylgruppe; eine Cyclohexylgruppe, wie etwa eine Cycloalkylgruppe, eine Vinylgruppe, eine Allylgruppe, eine Butinylgruppe, eine Hexenylgruppe oder eine ähnliche Alkenylgruppe; eine Phenylgruppe, eine Tolylgruppe oder eine ähnliche Arylgruppe; eine 3,3,3-Trifluorpropylgruppe, eine 2-Phenylethylgruppe, eine 2-Cyanoethylgruppe oder eine ähnliche substituierte Kohlenwasserstoffgruppe. In der oben genannten Formel ist a eine Zahl zwischen 1,8 und 2,3. Es ist bevorzugt, dass die Komponente (A) eine lineare molekulare Struktur hat, eine partiell verzweigte Struktur ist jedoch ebenfalls annehmbar. Die Komponente (A) kann einen Polymerisationsgrad innerhalb des Bereiches haben, der für die Verwendung im Zusammenhang mit konventionellen Polyorganosiloxangums, die in der Fachwelt bekannt sind, geeignet ist. Normalerweise hat die Komponente (A) eine Viskosität, die 1×10^6 mPa·s bei 25°C übersteigt und ein zahlenmittleres Molekulargewicht, das 25×10^4 übersteigt.

[0007] Die Komponente (B), ein kleinteiliges Siliciumdioxid, wird verwendet, um einem Siliconkautschuk, der durch das Härten der Zusammensetzung erhalten wird, verbesserte mechanische Eigenschaften zu verleihen. Solch ein kleinteiliges Siliciumdioxid kann ein gebranntes Siliciumdioxid, oder ein ähnliches durch einen Trocknungsprozess erhaltenes Siliciumdioxid sein, oder ein durch Fällung erhaltenes Siliciumdioxid, oder ein ähnliches durch einen Feuchtprozess erhaltenes Siliciumdioxid. Das kleinteilige Siliciumdioxid kann eine Oberfläche haben, die einer hydrophoben Behandlung mit Organochlorsilan, Hexaorganodisilazan, Diorganocyclopolysiloxan oder mit einer ähnlichen organischen Siliciumverbindung unterworfen worden ist.

[0008] Die Komponente (B) hat bevorzugt eine spezifische Oberfläche, die 50 m^2/g übersteigt. Die Komponente (B) wird in einer Menge von 10 bis 100 Gewichtsteilen für jede 100 Gewichtsteile der Komponente (A) verwendet. Wenn die Komponente (B) in einer Menge von weniger als 10 Gewichtsteilen verwendet wird, wird das Produkt mit einer verringerten mechanischen Stärke erhalten werden, und wenn die Menge 100 Gewichtsteile übersteigt, ist es schwierig, die Komponente (B) mit der Komponente (A) zu vermischen.

[0009] Die Komponente (C) der Zusammensetzung ist ein methylsubstituiertes Benzoylperoxid, das als Vernetzungsmittel für das thermische Härten der Zusammensetzung verwendet wird. Komponente (C) ist ein unterscheidendes Merkmal der vorliegenden Zusammensetzung. In der Zusammensetzung gemäß dieser Erfindung enthält die Komponente (C) Körnchen mit einem maximalen Durchmesser von weniger als oder gleich ungefähr 60 μm, bevorzugt weniger als oder gleich ungefähr 50 μm und sogar noch bevorzugter von weniger als oder gleich ungefähr 40 μm. Der mittlere Durchmesser dieser Körnchen in der Komponente (C) ist weniger oder gleich ungefähr 30 μm und bevorzugter weniger oder gleich ungefähr 20 μm und sogar noch bevorzugter ist er weniger oder gleich 15 μm. Wenn der maximale Durchmesser der Körnchen ungefähr 60 μm übersteigt, wird dieses entweder das Auftreten von Fehlstellen bewirken, was zu Abweichungen bei den physikalischen Charakteristika des Produktes, das aus dem Siliconkautschuk gebildet ist, führt, oder es wird die Frequenz von austretenden Funken bei den isolierten elektrischen Drähten häufiger machen. Wenn der mittlere Durchmesser der Partikel ungefähr 30 μm übersteigt, wird dies die Spannung, die für einen Zusammenbruch der Isolierung in den isolierten Drähten erforderlich ist, verringern. Die zuvor genannten maximalen und mittleren Durchmesser der Körnchen sind in Übereinstimmung mit einem Verfahren zum Testen von Körnchen bestimmt worden, wie es durch Punkt 4.4 des JIS K 5400 (Japanischer Industrie Standard) für Beschichtungsmaterialien spezifiziert ist. Die folgenden sind Beispiele für Zusammensetzungen, die für die Verwendung als Komponente (C) geeignet sind: Bis-(ortho-methylbenzoyl)peroxid, Bis-(meta-methylbenzoyl)peroxid, Bis-(para-methylbenzoyl)peroxid oder ein ähnliches Monomethylbenzoylperoxid, Bis-(2,4-dimethylbenzoyl)peroxid oder ein ähnliches Dimethylbenzoylperoxid, Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)peroxid oder ein ähnliches Trimethylbenzoylperoxid. Die Komponente (C) wird in einer Menge von 0,05 bis 10 Gewichtsteilen zugegeben, bevorzugt 0,1 bis 5 Gewichtsteile für jede 100 Gewichtsteile der Komponente (A).

[0010] Obwohl die vorliegende Zusammensetzung eine Siliconkautschukzusammensetzung ist, die aus den Komponenten (A) bis (C) besteht, kann sie mit verschiedenen konventionellen Zusätzen, die in Zusammenhang mit bekannten Siliconkautschukzusammensetzungen verwendet werden, kombiniert werden, vorausgesetzt, dass diese Zusätze in Mengen verwendet werden, die die zu erreichenden Ziele der vorliegenden Erfindung nicht nachteilig stören. Solche Zusätze können Hexaorganodisilazan, Organohydroxysilan, ein Diorganosiloxanoligomer, dessen beide Molekülenden mit Silanolgruppen verkappt, oder einen ähnlichen Crepp-Härtungs-Inhibitor; Diatomeenerde, Quarzpulver, Calciumcarbonat, Ruß oder einen ähnlichen anorganischen Füllstoff; Cersilanolat, Cerfettsäuresalz oder ein ähnliches Mittel zur Hitzeresistenz; ein Trennmittel, wie zum Beispiel Stearinsäure, Zinkstearat, Calciumstearat oder eine ähnliche Fettsäure oder deren Metallsalz, ein Pigment, ein Schäumungsmittel, einen Flammenreduzierer oder ein Leitfähigkeit verleihendes Mittel einschließen.

[0011] Die vorliegende Zusammensetzung kann leicht durch gleichmäßiges Vermischen der Komponenten (A) bis (C) hergestellt werden. Alternativ kann die vorliegende Zusammensetzung hergestellt werden, indem zuerst eine Siliconkautschukbasisverbindung durch gleichmäßiges Erwärmen und Kneten der Komponenten (A) und (B) in einem zweiachsigen kontinuierlichen Knet-Extruder, oder einem ähnlichen Mischer hergestellt wird und dann die Komponente (C) zu der erhaltenen Siliconkautschukverbindung mit Hilfe eines Zweiwalzenkneters oder einer ähnlichen Knetvorrichtung zugegeben wird.

[0012] Bei der Herstellung von Produkten, die aus einem Siliconkautschuk unter Anwendung der vorliegenden Zusammensetzung gebildet werden, wird die Zusammensetzung kontinuierlich in einen Extruder eingebracht, in ein ungehärtetes Produkt aus Siliconkautschuk geformt und dann einer thermischen Härtung unter normalem Druck ausgesetzt. Ein Extruder, der für diese Zwecke geeignet ist, kann irgendeiner der bekannten Extruder sein, der für die Extrusion von Siliconkautschukzusammensetzungen verwendet wird. Die Härtungstemperatur für die thermische Härtung der Siliconkautschukzusammensetzung sollte innerhalb des Bereiches von 200°C bis 500°C liegen.

[0013] Die vorliegende Zusammensetzung ist im Wesentlichen frei von Abweichungen, die bei den physikalischen Eigenschaften von extrudierten Siliconkautschukprodukten durch Fehlstellen bewirkt werden und daher kein Gegenstand für Funkenaustritte aus den isolierten Drähten oder für einen Abfall bei der Spannung, der zu einem Zusammenbruch der Isolierung führt. Dies macht die vorliegende Zusammensetzung geeignet für die Herstellung von Röhren, Bändern, Lagen, Drahtisolierungsbeschichtungen oder ähnlichen extrudierten Produkten, die die Eigenschaften erfordern, die in der Zusammensetzung der Erfindung vorliegen.

BEISPIELE

[0014] Die Erfindung wird im weiteren mit Bezug auf praktische und Vergleichsbeispiele beschrieben. In diesen Beispielen sind alle Teile Gewichtsteile und die Werte der Zugfestigkeit sind Werte, die in Übereinstimmung mit den Voraussetzungen von JIS K 6251 für das Testen von vulkanisierten Kautschuken gemessen wurden.

[0015] Darüber hinaus wurde der maximale Körnchendurchmesser und ein mittlerer Körnchendurchmesser eines methylsubstituierten Benzoylperoxids durch die Verfahren gemessen, die unten beschrieben sind. Der maximale Körnchendurchmesser und ein mittlerer Körnchendurchmesser eines methylsubstituierten Benzoylperoxids wurde mit Hilfe eines Kornmessverfahrens in Übereinstimmung mit Punkt 4.4 der JIS K 5400 gemessen, das ein Verfahren für das Testen von beschichteten Materialien spezifiziert. Die Messungen wurden unter Verwendung einer Feinheitseichung durchgeführt.

[0016] Eine Polydimethylsiloxanölpaste von methylsubstituiertem Benzoylperoxid wurde durch einheitliches Vermischen von 50 Gewichtsteilen eines einheitlich verkneteten methylsubstituierten Benzoylperoxids und 50 Gewichtsteilen eines Polydimethylsiloxanöls, das an beiden Molekülenden mit Trimethylsiloxygruppen verkappt war, und das eine Viskosität von 100 Centipoise bei 25°C hat, hergestellt. Die Polydimethylsiloxanölpaste des methylsubstituierten Benzoylperoxids (hier nachfolgend als "Testmaterial" in Bezug genommen) wurde auf die Oberfläche eines Feinheitsmessgerätes mit einer Anzahl von Vertiefungen in einer Menge zugegeben, dass es das Füllen der Vertiefungen überstieg. Das Material wurde dann über die Oberfläche der Feinheitsmessapparatur mit einem Schaber verteilt, der senkrecht zu der Oberfläche der Messapparatur angebracht war und mit gleichmäßiger Geschwindigkeit innerhalb von 1 s, beginnend an Abschnitt 0, bewegt. Der Messwert wurde durch die Anzahl von Linien bestimmt, die in Bezug auf das Verfahren B der JIS K 5400 erschienen. Genauer gesagt entspricht die maximale Einteilung auf der Messapparatur, auf der die erste Linie erschien, dem maximalen Korndurchmesser des Testmaterials. Eine Einteilung, auf der mehr als drei Teilstriche erschienen, entspricht dem mittleren Korndurchmesser. Für jedes Testmaterial wurden die maximalen und durchschnittlichen Korndurchmesser als der Durchschnittswert von fünf Messungen bestimmt.

Referenzbeispiel 1

[0017] Eine 50 gew.-%ige Siliconölpaste einer Bis-(para-methylbenzoyl)peroxidölpaste (hierin nachfolgend als ein Vulkanisationsmittel A in Bezug genommen) aus Bis-(para-methylbenzoyl)peroxid wurde durch Mischen von 50 Gewichtsteilen eines Bis-(para-methylbenzoyl)peroxidpulvers mit Grobkörnern mit einem maximalen Korndurchmesser, der 100 µm überstieg, und einem mittleren Korndurchmesser, der 30 µm überstieg und 50 Gewichtsteilen eines Polydimethylsiloxanöls, das an beiden Molekülenden mit Trimethylsiloxygruppen verkappt war, und eine Viskosität von 12.000 mPa·s bei 25°C hatte, hergestellt. Die Siliconölpaste wurde durch ein Dreiwalzensystem kontinuierlich hindurchgeführt, bis der maximale Korndurchmesser in dem behandelten

Pulver 40 µm nicht überstieg. Die 50 gew.-%ige Siliconölpaste (hierin nachfolgend als Vulkanisationsmittel B in Bezug genommen) aus Bis-(para-methylbenzoyl)peroxid hatte den maximalen Korndurchmesser bei 40 µm und einen mittleren Korndurchmesser von 15 µm.

Referenzbeispiel 2

[0018] Eine 50 gew.-%ige Siliconölpaste einer Bis-(para-methylbenzoyl)peroxidölpaste aus Bis-(para-methylbenzoyl)peroxid wurde durch Mischen von 50 Gewichtsteilen eines Bis-(para-methylbenzoyl)peroxidpulvers mit Grobkörnern mit einem maximalen Korndurchmesser, der 100 µm überstieg, und einem mittleren Korndurchmesser, der 30 µm überstieg, und 50 Gewichtsteilen eines Polydimethylsiloxanöls, das an beiden Molekülenden mit Trimethylsiloxygruppen verkappt war, und eine Viskosität von 12.000 Centipoise bei 25°C hatte, hergestellt. Die erhaltene Siliconölpaste wurde durch ein Dreiwalzensystem kontinuierlich hindurchgeführt, bis der maximale Korndurchmesser in dem behandelten Pulver 40 µm nicht überstieg. Die 50 gew.-%ige Siliconölpaste (hierin nachfolgend als Vulkanisationsmittel C in Bezug genommen) aus Bis-(para-methylbenzoyl)peroxid hatte den maximalen Korndurchmesser bei 50 µm und einen mittleren Korndurchmesser von 35 µm.

Praktisches Beispiel 1

[0019] Ein Knetmischer wurde mit den folgenden Komponenten beladen: mit 100 Teilen eines Polyorganosiloxangums (Polymerisationsgrad von 5.000), der beide Molekülenden mit Dimethylsiloxygruppen verkappt hatte, und aus 99,6 Mol-% an Dimethylsiloxaneinheiten und 0,4 Mol-% an Methylvinylsiloxaneinheiten bestand; 11,0 Teile eines Dimethylsiloxanoligomerkautschuks, der an beiden Molekülenden mit Silanolgruppen verkappt war und der eine Viskosität von 60 Centipoise bei 25°C hatte; und 45 Teile eines gebrannten Siliciumdioxids mit einer spezifischen Oberfläche von 200 m^2/g. Die Komponenten wurden unter Erwärmen bis zu einem homogenen Zustand geknetet, wodurch eine Siliconkautschukbasisverbindung hergestellt wurde. Eine Siliconkautschukzusammensetzung wurde dann durch Kombinieren der erhaltenen Siliconkautschukbasisverbindung mit dem Vulkanisierungsmittel B, das in dem Referenzbeispiel 1 erhalten worden war und unter Erwärmen und Kneten über ein Zweiwalzensystem in einer Menge von 1,5 Teilen gegen 100 Teile der zuvor genannten Siliconkautschukbasisverbindung zugegeben wurde, erhalten.

[0020] Die erhaltene Siliconkautschukzusammensetzung wurde in einen Einschneckenextruder mit 65 mm Durchmesser eingebracht und in ein lagenförmiges Produkt extrudiert. Das erhaltene lagenförmige Produkt wurde durch eine erhitzte Brennkammer für 60 s bei einer Temperatur von 400°C hindurchgeführt. Als ein Ergebnis wurde eine extrudierte Siliconkautschuklage mit einer Breite von 100 mm und einer Dicke von 2 mm hergestellt. Sechs Dumbbell-Proben Nr. 3 wurden aus der erhaltenen Siliconkautschuklage herausgestanzt. Die sechs Dumbbell-Proben wurden für die Messung der Zugfestigkeit des Materials verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 1

[0021] Eine Siliconkautschukzusammensetzung wurde mit Hilfe desselben Verfahrens wie in dem praktischen Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass das Vulkanisierungsmittel B, das in dem Referenzbeispiel 1 erhalten wurde, durch das Vulkanisierungsmittel A ersetzt wurde. Die Zugfestigkeit der Siliconkautschukzusammensetzung wurde mit Hilfe desselben Verfahrens wie in dem praktischen Beispiel 1 gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Praktisches Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1
Nr. der Dumbbell-Probe Nr. 3	Zugfestigkeit (MPa)	Zugfestigkeit (MPa)
1	10,1	8,1
2	10,1	9,3
3	10,0	7,2
4	10,0	7,7
5	10,1	8,7
6	10,3	7,2
	Mittlerer Wert 10,1	Mittlerer Wert 8,0

Praktisches Beispiel 2

[0022] Ein Knetmischer wurde mit den folgenden Komponenten beladen: 100 Teile eines Polyorganosiloxangums (der Polymerisationsgrad war gleich 5.000), das an beiden Molekülenden mit Dimethylvinylsiloxygruppen verkappt war und aus 99,6 Mol-% an Dimethylsiloxaneinheiten und 0,4 Mol-% an Methylvinylsiloxaneinheiten bestand; 11,0 Teile eines Dimethylsiloxanoligomerkautschuks, der an beiden Molekülenden mit Silanolgruppen verkappt war und eine Viskosität von 60 Centipoise bei 25°C hatte; und 45 Teile von gebranntem Siliciumdioxid mit einer spezifischen Oberfläche von 200 m^2/g. Die Komponenten wurden unter Erwärmung bis zu einem homogenen Zustand geknetet. Nach dem Kühlen wurde die Mischung mit 0,8 Teilen Diatomeenerde, 0,8 Teilen eines Ceroxidpulvers und 1,0 Teilen eines Zinkoxidpulvers kombiniert und geknetet, wodurch eine Siliconkautschukbasisverbindung hergestellt wurde. Eine Siliconkautschukzusammensetzung wurde dann durch Kombinieren der erhaltenen Siliconkautschukbasisverbindung mit dem Vulkanisierungsmittel B, das in dem Referenzbeispiel 1 erhalten worden war, und unter Erwärmen und Kneten über ein Zweiwalzensystem in einer Menge von 1,3 Teilen gegenüber 100 Teilen der Siliconkautschukbasisverbindung zugegeben worden war, erhalten.

[0023] Die Siliconkautschukzusammensetzung wurde in einen Einschneckenextruder mit 65 mm Durchmesser hineingegeben und für die Herstellung eines elektrischen Drahtes verwendet, der mit einer Siliconkautschukzusammensetzung beschichtet war, indem die Zusammensetzung auf einen Kern mit 0,7 mm Durchmesser in einem Extruderkreuzkopf aufgetragen wurde. Der erhaltene Draht, der mit der Siliconkautschukzusammensetzung beschichtet war, wurde durch einen erhitzten Brennofen für 60 s bei einer Temperatur von 400°C hindurchgeführt. Als ein Ergebnis wurde ein Draht hergestellt, der mit einer Siliconkautschukbeschichtung mit einer Beschichtungsdicke von 0,8 mm beschichtet war. Der Draht wurde durch einen Funkentester geführt, der zwischen dem Ausgang des Brennofens und einer Trommel zum Aufwickeln des Drahtes installiert war. Nicht ein einziger Funkenaustritt trat während des Durchführens von 50.000 m des Drahtes bei einer Spannung von 6 kV durch den Tester auf.

Vergleichsbeispiel 2

[0024] Eine Siliconkautschukzusammensetzung wurde mit demselben Verfahren hergestellt, wie in dem praktischen Beispiel 2, mit der Ausnahme, dass das Vulkanisierungsmittel B durch das Vulkanisierungsmittel A, das in dem Referenzbeispiel 2 erhalten worden war, ersetzt war. Ein elektrischer Draht, der mit dem Siliconkautschuk beschichtet war, wurde unter Anwendung der erhaltenen Siliconkautschukzusammensetzung unter Verwendung desselben Verfahrens wie in dem praktischen Beispiel 2 hergestellt. Das Testen des erhaltenen isolierten Drahtes im Hinblick auf Funkenaustritt zeigte, dass 25 Funkenaustritte auf 50.000 m des Drahtes registriert wurden.

Praktisches Beispiel 3

[0025] Die Stärke bis zum Zusammenbruch der Isolierung der elektrischen Drähte, die mit dem Siliconkautschuk beschichtet waren, der in dem praktischen Beispiel hergestellt war, wurden gemessen. Die Messungen

wurden an fünf Stellen (Punkten) des Drahtes durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 3

[0026] Eine Siliconkautschukzusammensetzung wurde mit Hilfe desselben Verfahrens wie in dem praktischen Beispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass das Vulkanisierungsmittel B durch das Vulkanisierungsmittel C, das in dem Referenzbeispiel 2 erhalten worden war, ersetzt wurde. Ein elektrischer Draht, der mit Siliconkautschuk beschichtet war, wurde unter Anwendung der erhaltenen Siliconkautschukzusammensetzung unter Anwendung desselben Verfahrens wie in dem praktischen Beispiel 3 hergestellt. Der isolierte Draht wurde im Hinblick auf die Stärke für den Zusammenbruch der Isolierung getestet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

	Praktisches Beispiel 3	Vergleichsbeispiel 3
Messpunkt	Spannung bis zum Zusammenbruch der Isolierung (kV)	Spannung bis zum Zusammenbruch der Isolierung (kV)
1	13,4	9,1
2	13,2	7,6
3	12,9	9,4
4	14,1	8,8
5	13,6	9,6
	Durchschnittswert 13,4	Durchschnittswert 8,9

Patentansprüche

1. Härtbare Zusammensetzung, enthaltend:
(A) 100 Gewichtsteile eines Polyorganosiloxangums,
(B) 10 bis 100 Gewichtsteile eines kleinteiligen Siliciumdioxids,
(C) 0,05 bis 10 Gewichtsteile eines methylsubstituierten Benzoylperoxids mit einem mittleren Korndurchmesser von weniger als oder gleich 30 µm und einem maximalen Korndurchmesser von weniger als oder gleich 60 µm.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin Komponente (A) eine Viskosität von mehr als 1×10^6 mPa·s bei 25°C aufweist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin Komponente (A) 99,6 Molprozent Dimethylsiloxaneinheiten und 0,4 Molprozent Methylvinylsiloxaneinheiten enthält.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das kleinteilige Siliciumdioxid mit einer hydrophoben Behandlung behandelt ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Organochlorsilanen, Hexaorganodisilazanen und Diorganocyclopolysiloxanen.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das methylsubstituierte Benzoylperoxid einen mittleren Korndurchmesser von weniger als oder gleich 20 µm aufweist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das methylsubstituierte Benzoylperoxid einen mittleren Korndurchmesser von weniger als oder gleich 15 µm aufweist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das methylsubstituierte Benzoylperoxid einen maximalen Korndurchmesser von weniger als oder gleich 50 µm aufweist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das methylsubstituierte Benzoylperoxid einen maximalen Korndurchmesser von weniger als oder gleich 40 µm aufweist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das methylsubstituierte Benzoylperoxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Monomethylbenzoylperoxiden, Dimethylbenzoylperoxiden und Dimethylbenzoylperoxiden.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das methylsubstituierte Benzoylperoxid in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen Komponente (A) zugegeben wird.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die zusätzlich (D) ein Polydimethylsiloxanöl enthält.

12. Verfahren zur Herstellung einer härtbaren Siliconkautschukzusammensetzung, umfassend die Schritte:
(1) Zusammenmischen von (A) 100 Gewichtsteilen eines Polyorganosiloxangums und (B) 10 bis 100 Gewichtsteilen eines kleinteiligen Siliciumdioxids, um eine Siliconkautschukgrundmischung auszubilden.
(2) Zusammenmischen von (C') methylsubstituierten Benzoylperoxid mit einer mittleren Korngröße von größer als 30 µm und einer maximalen Korngröße von größer als 60 µm mit einem Polydimethylsiloxanöl, um eine Paste zu bilden.
(3) Durchführen der Paste durch ein 3-Walzen-System, um die Korngröße der Komponente (C') auf eine mittlere Korngröße von weniger als oder gleich 30 µm und eine maximalen Korngröße von weniger als oder gleich 60 µm zu verringern, und
(4) Mischen der Paste aus Schritt 3 mit der Siliconkautschukgrundmischung aus Schritt (1).

Es folgt kein Blatt Zeichnungen