



(10) **DE 11 2017 000 057 B4** 2022.03.17

(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2017 000 057.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2017/012519**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2017/170474**
(86) PCT-Anmeldetag: **28.03.2017**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **05.10.2017**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **08.03.2018**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **17.03.2022**

(51) Int Cl.: **C08L 83/04 (2006.01)**
C08K 9/10 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität: 2016-065046 29.03.2016 JP	(72) Erfinder: Morita, Takahiro, Komaki-shi, Aichi, JP; Nimura, Yasunori, Komaki-shi, Aichi, JP; Yamaoka, Ryosuke, Komaki-shi, Aichi, JP; Fukagawa, Shigeru, Ageo-shi, Saitama, JP; Seki, Tomohito, Ageo-shi, Saitama, JP
(73) Patentinhaber: Sumitomo Riko Company Limited, Komaki-shi, Aichi, JP	(56) Ermittelte Stand der Technik: DE 11 2015 004 449 T5
(74) Vertreter: Müller-Boré & Partner Patentanwälte PartG mbB, 80639 München, DE	

(54) Bezeichnung: **Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung und Körper aus vernetztem Silikon-Kautschuk**

(57) Hauptanspruch: Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung, umfassend:

- (a) ein Organopolysiloxan;
- (b) ein Vernetzungsmittel; und
- (c) einen Katalysator vom Mikrokapseltyp, der Harz-Mikropartikel, die einen Vernetzungskatalysator einkapseln, umfasst,

wobei das Harz von (c) einen Löslichkeitsparameter von 7,9 oder mehr, welcher basierend auf der Molekülstruktur unter Verwendung des Berechnungs-Verfahrens von Small berechnet wird, eine Wärmeleitfähigkeit von 0,16 W/m·K oder mehr und eine Glasübergangstemperatur von 40 bis 145°C aufweist,

wobei das Harz von (c) mindestens eines von einem Acryl-Harz und einem Styrol-basierten Polymer umfasst, wobei das Acryl-Harz ein Copolymer von einem Ethylmethacrylat und einem Methylmethacrylat umfasst, und wobei das Styrol-basierte Polymer eines von einem Copolymer von Styrol und Butadien, einem Copolymer von Styrol und einem Maleinsäureanhydrid, einem Copolymer von Styrol und Isopren, einem hydrierten Styrol-Butadien-Copolymer und einem hydrierten Styrol-Isopren-Copolymer umfasst.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung, die in der Lagerungsstabilität und Vernetzungsreaktivität ausgezeichnet ist, und einen Körper aus Silikon-Kautschuk, welcher durch Vernetzen der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung erhalten wird.

[0002] Patent-Dokumente 1 und 2 beschreiben die Verwendung einer wärmehärtenden organischen Polymer-Zusammensetzung, die einen thermoplastischen Harz-Mikropartikel-Katalysator enthält, der aus thermoplastischen Harz-Mikropartikeln hergestellt ist, die einen Vernetzungskatalysator enthalten, um die Lagerungsstabilität der Zusammensetzung vor dem Härten zu gewährleisten.

[0003] Aus Patent-Dokument 3 sind zudem eine Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung und ein aus der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung hergestellter Körper aus vernetztem Silikon-Kautschuk bekannt. Die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung umfasst ein wärmeaushärtendes Harz, wobei das wärmeaushärtende Harz mindestens eines von einem ungesättigten Polyesterharz, einem Polyvinylbutyralharz und einem Epoxyharz umfassen kann.

Patent-Dokument 1: JP 2000 - 159 896 A

Patent-Dokument 2: JP H09 - 67 440 A

Patent-Dokument 3: DE 11 2015 004 449 T5

[0004] Eine durch Vermischen eines Harz-Mikropartikel-Katalysators mit einem Gemisch von einem Organopolysiloxan und einem Vernetzungsmittel hergestellte Zusammensetzung kann in einem gemischten Zustand um Raumtemperatur in Abhängigkeit von dem Typ des Harzes, das den Harz-Mikropartikel-Katalysator aufbaut, keine Langzeit-Lagerungsstabilität sichern, so dass von einem wesentlichen Anstieg der Viskosität des Gemisches und Fortschritt des Härten des Gemisches Probleme verursacht werden. Zusätzlich benötigt es zum Vernetzen des Gemisches beim Härten des Gemisches durch Erhitzen Zeit, so dass die Zusammensetzung geringe Vernetzungsreaktivität aufweisen könnte. Bislang gibt es keine Technik zum Gewinnen einer Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung, die sowohl ausgezeichnete Lagerungsstabilität in einem gemischten Zustand als auch ausgezeichnete Vernetzungsreaktivität während des Erwärmens aufweist.

[0005] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung, die ausgezeichnete Lagerungsstabilität in einem gemischten Zustand und ausgezeichnete Vernetzungsreaktivität während des Erwärmens aufweist, und einen aus der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung hergestellten Körper aus vernetztem Silikon-Kautschuk bereitzustellen.

[0006] Zum Lösen der Aufgaben und gemäß dem Zweck der vorliegenden Erfindung enthält die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung (a) ein Organopolysiloxan, (b) ein Vernetzungsmittel und (c) einen Katalysator vom Mikrokapseltyp, der aus Harz-Mikropartikeln hergestellt ist, die einen Vernetzungskatalysator einkapseln. Das Harz von (c) weist einen Löslichkeitsparameter von 7,9 oder mehr, welcher basierend auf der Molekülstruktur unter Verwendung des Berechnungs-Verfahrens von Small berechnet wird, eine Wärmeleitfähigkeit von 0,16 W/m·K oder mehr und eine Glasübergangstemperatur von 40 bis 145°C auf.

[0007] Das Harz von (c) ist gemäß der vorliegenden Erfindung mindestens eines von einem Acryl-Harz und einem Styrol-basierten Polymer, wobei das Acryl-Harz ein Copolymer von einem Ethylmethacrylat und einem Methylmethacrylat umfasst, und wobei das Styrol-basierte Polymer eines von einem Copolymer von Styrol und Butadien, einem Copolymer von Styrol und einem Maleinsäureanhydrid, einem Copolymer von Styrol und Isopren, einem hydrierten Styrol-Butadien-Copolymer und einem hydrierten Styrol-Isopren-Copolymer umfasst. Es ist bevorzugt, dass das Harz von (c) eine Glasübergangstemperatur von 40 bis 85°C aufweist. Es ist bevorzugt, dass das Harz von (c) einen Löslichkeitsparameter von 8,3 oder mehr, welcher basierend auf der Molekülstruktur unter Verwendung des Berechnungs-Verfahrens von Small berechnet wird, aufweist.

[0008] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird zudem ein Körper aus Silikon-Kautschuk, welcher durch Vernetzen der vorstehend beschriebenen Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung erhalten wird, bereitgestellt.

[0009] Mit der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung weist, da das Harz der Harz-Mikropartikel, die einen Vernetzungskatalysator einkapseln, einen Löslichkeitsparameter von 7,9 oder mehr, eine Wärmeleitfähigkeit von 0,16 W/m·K oder mehr und eine Glasübergangstemperatur von 40

bis 145°C aufweist, die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung ausgezeichnete Lagerungsstabilität in einem gemischten Zustand und ausgezeichnete Vernetzungsreaktivität während des Erwärms auf.

[0010] Wenn das Harz von (c) eine Glasübergangstemperatur von 40 bis 85°C aufweist, weist die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung ausgezeichnete Vernetzungsreaktivität bei geringer Temperatur auf. Wenn das Harz von (c) einen Löslichkeitsparameter von 8,3 oder mehr aufweist, weist die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung verbesserte Lagerungsstabilität in einem gemischten Zustand auf. Wenn das Harz von (c) ein Acryl-Harz enthält, und das Acryl-Harz ein Copolymer von einem Ethylmethacrylat und einem Methylmethacrylat ist, weist die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung eine geringe Glasübergangstemperatur auf, und weist ausgezeichnete Vernetzungsreaktivität während des Niedertemperatur-Erwärms auf. Wenn das Harz von (c) ein Styrol-basiertes Polymer enthält, und das Styrol-basierte Polymer eines von einem Copolymer von Styrol und Butadien und einem Copolymer von Styrol und einem Maleinsäureanhydrid ist, weist die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung hohe Wärmeleitfähigkeit und ausgezeichnete Vernetzungsreaktivität während des Erwärms auf.

[0011] Hierin anschließend wird die vorliegende Erfindung im Einzelnen beschrieben.

[0012] Die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung enthält (a) ein Organopolysiloxan, (b) ein Vernetzungsmittel und (c) einen Katalysator vom Mikrokapseltyp, der aus Harz-Mikropartikeln hergestellt ist, die einen Vernetzungskatalysator einkapseln.

[0013] (a) Das Organopolysiloxan weist mindestens zwei funktionelle Gruppen auf, die durch (b) das Vernetzungsmittel in einem Molekül vernetzt sind. Beispiele von (a) dem Organopolysiloxan schließen ein Alkenyl-Gruppe-enthaltendes Organopolysiloxan, ein Hydroxyl-Gruppe-enthaltendes Organopolysiloxan, ein (Meth)acryl-Gruppe-enthaltendes Organopolysiloxan, ein Isocyanat-enthaltendes Organopolysiloxan, ein Amino-Gruppe-enthaltendes Organopolysiloxan und ein Epoxy-Gruppe-enthaltendes Organopolysiloxan ein. Das Alkenyl-Gruppe-enthaltende Organopolysiloxan wird als ein Hauptmaterial für eine zusätzliche Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung vom Härtungstyp verwendet. Das Alkenyl-Gruppe-enthaltende Organopolysiloxan wird durch eine Hydrosilyl-Vernetzungsmittel-Additions-Reaktion mit dem Hydrosilyl-Vernetzungsmittel vernetzt. Während des Ablaufens auch bei Raumtemperatur wird diese Additions-Reaktion unter Erwärmen gefördert. Wärme-Härten durch diese Additions-Reaktion wird normalerweise bei höher als 100°C und vorzugsweise bei 100 bis 170°C ausgeführt. Ein Platin-Katalysator wird vorzugsweise als der Hydrosilylierungs-Katalysator in dieser Additions-Reaktion verwendet. Das Alkenyl-Gruppe-enthaltende Organopolysiloxan weist vorzugsweise mindestens zwei Alkenylgruppen in einem Molekül auf.

[0014] Das Organopolysiloxan weist eine organische Gruppe auf. Die organische Gruppe definiert eine einwertige substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoff-Gruppe. Beispiele der unsubstituierten Kohlenwasserstoff-Gruppe schließen Alkyl-Gruppen, wie eine Methyl-Gruppe, eine Ethyl-Gruppe, eine Propyl-Gruppe, eine Butyl-Gruppe, eine Hexyl-Gruppe und eine Dodecyl-Gruppe, Aryl-Gruppen, wie eine Phenyl-Gruppe, und Aralkyl-Gruppen, wie eine β -Phenylethyl-Gruppe und eine β -Phenylpropyl-Gruppe, ein. Beispiele von der substituierten Kohlenwasserstoff-Gruppe schließen eine Chlormethyl-Gruppe und eine 3,3,3-Trifluorpropyl-Gruppe ein.

[0015] Im Allgemeinen werden Organopolysiloxane mit einer Methyl-Gruppe als organische Gruppe hinsichtlich einer leichten Synthese verwendet. Obwohl Organopolysiloxane von einem geraden Kettentyp bevorzugt sind, können verzweigte Organopolysiloxane oder kreisförmige Organopolysiloxane verwendet werden. Beispiele von der Alkenyl-Gruppe schließen eine Vinyl-Gruppe, eine Allyl-Gruppe, eine Butenyl-Gruppe, eine Pentenyl-Gruppe und eine Hexenyl-Gruppe ein.

[0016] (b) Das Vernetzungsmittel definiert ein Vernetzungsmittel zum Vernetzen (a) des Organopolysiloxans. Beispiele von (b) dem Vernetzungsmittel schließen ein Hydrosilyl-Vernetzungsmittel, ein Schwefel-Vernetzungsmittel und ein Peroxid-Vernetzungsmittel ein. Das Hydrosilyl-Vernetzungsmittel wird als ein Vernetzungsmittel der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung vom Additions-Härtungstyp verwendet. Das Hydrosilyl-Vernetzungsmittel weist eine Hydrosilyl-Gruppe (SiH-Gruppe) in ihrer Molekülstruktur auf. Das Hydrosilyl-Vernetzungsmittel definiert ein Hydrosilyl-Gruppe-enthaltendes Organopolysiloxan (ein Organohydrogenopolysiloxan). Die Anzahl von Hydrosilyl-Gruppen in der Molekülstruktur ist nicht besonders begrenzt; jedoch liegt die Anzahl vorzugsweise im Bereich von zwei bis 50 bezüglich ausgezeichneter Härtungsrate und Stabilität. Wenn das Hydrosilyl-Vernetzungsmittel zwei oder mehr Hydrosilyl-Gruppen in seiner Molekülstruktur aufweist, liegen die Hydrosilyl-Gruppen vorzugsweise in verschiedenen Si vor. Das Polysiloxan kann ein Ketten-Polysiloxan oder ein kreisförmiges Polysiloxan sein. Das Hydrosilyl-Gruppe-enthaltende Organo-

polysiloxan weist vorzugsweise mindestens zwei Hydrosilyl-Gruppen in einem Molekül auf. Die Anzahl der mittleren Molekülmasse des Hydrosilyl-Vernetzungsmittels liegt vorzugsweise im Bereich von 200 bis 30 000 hinsichtlich ausgezeichneten Handhabungseigenschaften.

[0017] Spezielle Beispiele von dem Hydrosilyl-Gruppe-enthaltenden Organopolysiloxan (Organohydrogenpolysiloxan) schließen ein Methylhydrogenpolysiloxan, bei dem beide Enden mit Trimethylsiloxy-Gruppen blockiert sind, ein Dimethylsiloxan-Methylhydrogensiloxan-Copolymer, bei dem beide Enden mit Trimethylsiloxy-Gruppen blockiert sind, ein Dimethylpolysiloxan, bei dem beide Enden mit Dimethylhydrogensiloxy-Gruppen blockiert sind, ein Dimethylsiloxan-Methylhydrogensiloxan-Copolymer, bei dem beide Enden mit Dimethylhydrogensiloxy-Gruppen blockiert sind, ein Methylhydrogensiloxan-Diphenylsiloxan-Copolymer, bei dem beide Enden mit Trimethylsiloxy-Gruppen blockiert sind, ein Methylhydrogensiloxan-Diphenylsiloxan-Dimethylsiloxan-Copolymer, bei dem beide Enden mit Trimethylsiloxy-Gruppen blockiert sind, ein Copolymer, bestehend aus 1/2 Einheit von $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}$ und 4/2 Einheiten von SiO , und ein Copolymer, bestehend aus 1/2 Einheit von $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}$, 4/2 Einheiten von SiO und 3/2 Einheiten von $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$, ein.

[0018] Der Gehalt von (b) dem Vernetzungsmittel ist nicht besonders begrenzt; jedoch liegt der Gehalt normalerweise im Bereich von 0,1 bis 40 Masseteile hinsichtlich 100 Masseteile von (a) dem Organopolysiloxan.

[0019] Der Vernetzungskatalysator von (c) definiert einen Katalysator zum Fördern der Vernetzungsreaktion von (a) dem Organopolysiloxan durch (b) das Vernetzungsmittel. Beispiele von dem Vernetzungskatalysator von (c) schließen einen Platin-Katalysator als einen Hydrosilylierungs-Katalysator, einen Ruthenium-Katalysator und einen Rhodium-Katalysator ein. Beispiele von dem Platin-Katalysator schließen Mikropartikel-Platin, Platinschwarz, Aktivkohle getragenes Platin, Silika getragenes Platin, Chloroplatinsäure, eine Alkohol-Lösung von Chloroplatinsäure, einen Olefin-Komplex von Platin und einen Alkenyl-Siloxan-Komplex von Platin ein. Unter ihnen kann eine einzelne Art von vernetzendem Katalysator einzeln verwendet werden oder zwei oder mehrere Arten von Vernetzungskatalysatoren können in Kombination verwendet werden.

[0020] Das Harz von (c) ist zum Mikroinkapseln des Vernetzungskatalysators von (c) und der Vernetzungskatalysator von (c) ist durch das Harz von (c) eingekapselt. Das Harz, das den Vernetzungskatalysator eingekapselt, sind Mikropartikel. Mikropartikel sind mindestens bei Raumtemperatur fest und weisen einen mittleren Teilchendurchmesser von 30 μm oder weniger auf. Der mittlere Teilchendurchmesser wird unter Verwendung von einem Lasermikroskop gemessen. Der mittlere Teilchendurchmesser des Harz-Mikropartikels von (c) ist vorzugsweise 10 μm oder weniger und bevorzugter 5 μm oder weniger bezüglich des Verstärkens des Dispergiervermögens des Vernetzungskatalysators oder dergleichen. Zusätzlich ist der mittlere Teilchendurchmesser des Harz-Mikropartikels von (c) vorzugsweise 0,1 μm oder mehr und bevorzugter 2 μm oder mehr bezüglich des Erhöhens der Mikropartikelwiedergewinnungsrate während der Herstellung.

[0021] Das Harz von (c) weist einen Löslichkeitsparameter (SP-Wert) von 7,9 oder mehr, eine Wärmeleitfähigkeit von 0,16 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ oder mehr und eine Glasübergangstemperatur (T_g) von 40 bis 145°C auf. Mit dieser Konfiguration kann die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung ausgezeichnete Lagerungsstabilität in einem gemischten Zustand und ausgezeichnete Vernetzungsreaktivität während des Erwärmens aufweisen. Der Löslichkeitsparameter wird basierend auf der Molekülstruktur unter Verwendung des Berechnungs-Verfahrens von Small berechnet, wie beispielsweise in P. A. Small, J. of Appl. Chem., 3, 71 (1953) beschrieben. Die Wärmeleitfähigkeit kann in Übereinstimmung mit ASTM C177 gemessen werden. Die Glasübergangstemperatur kann durch DSC (Differenzialrasterkalorimetrie) gemessen werden.

[0022] Da das Harz von (c) einen Löslichkeitsparameter (SP-Wert) von 7,9 oder mehr aufweist, welcher stark von dem Löslichkeitsparameter von Silikon-Kautschuk abweicht, das ein Basis-Polymer von einer Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung ist, weist das Harz von (c) verminderte Kompatibilität mit dem Silikon-Kautschuk auf, der die Harz-Mikropartikel am Auflösen oder Quellen während der Lagerung hindern kann, wobei die verzögerten Freisetzungseigenschaften des eingekapselten Vernetzungskatalysators minimiert werden, was der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung erlaubt, verbesserte Lagerungsstabilität aufzuweisen. Wenn es einen Löslichkeitsparameter von 8,3 oder mehr aufweist, weist das Harz von (c) eine weiter verminderte Kompatibilität mit dem Silikon-Kautschuk auf, was der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung erlaubt, wesentlich verbesserte Lagerungsstabilität aufzuweisen.

[0023] Da das Harz von (c) eine Wärmeleitfähigkeit von 0,16 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ oder mehr aufweist, was höher als die Wärmeleitfähigkeit von Silikon-Kautschuk ist, der ein Basis-Polymer von einer Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung ist, weist das Harz von (c) während des Erwärmens (während der Reaktion) eine höhere Schmelzrate auf, wodurch der Vernetzungskatalysator verbesserte Diffusions-Eigenschaften aufweist, was gestattet,

dass die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung verbesserte Vernetzungsreaktivität aufweist. Wenn das Harz von (c) eine Wärmeleitfähigkeit von 0,17 W/m·K oder mehr oder 0,20 W/m·K oder mehr aufweist, weist die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung weitere verbesserte Vernetzungsreaktivität auf.

[0024] Da das Harz von (c) eine Glasübergangstemperatur von 145°C oder weniger aufweist, wird ein Unterschied zwischen der Erwärmungs-Temperatur und der Schmelz-Temperatur des Harzes hergestellt, wodurch die während des Erwärmens (während der Reaktion) hergestellte Schmelz-Startzeit des Harzes früher erfolgt, wobei der Diffusionsgrad des Vernetzungskatalysators ansteigt, was gestattet, dass die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung verbesserte Vernetzungsreaktivität aufweist. Wenn das Harz von (c) eine Glasübergangstemperatur von 100°C oder weniger oder 85°C oder weniger aufweist, kann die Schmelz-Startzeit des Harzes auch bei einer Niedertemperatur-Vernetzungsreaktion früher erfolgen, zum Beispiel bei 120°C, wobei die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung verbesserte Vernetzungsreaktivität durch den angestiegenen Diffusionsgrad des Vernetzungskatalysators aufweisen kann, und somit ist die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung auch in der Vernetzungsreaktivität bei geringer Temperatur ausgezeichnet. Jedoch wird die Glasübergangstemperatur bei 40°C oder mehr realisiert, um das Harz am Erweichen und Schmelzen bei Raumtemperatur zu hindern, wodurch die Lagerungsstabilität beeinträchtigt wäre. Die Glasübergangstemperatur ist vorzugsweise 45°C oder mehr oder 50°C oder mehr.

[0025] Das Harz von (c) kann ein thermoplastisches Harz oder ein wärmehärtendes Harz sein, solange wie es den vorstehend beschriebenen physikalischen Eigenschaftswerten genügt. Unter ihnen ist das wärmehärtende Harz hinsichtlich dessen bevorzugt, dass die Druckverformung der Zusammensetzung nicht verschlechtert ist.

[0026] Das Harz von (c) schließt gemäß der vorliegenden Erfindung ein Acryl-Harz und ein Styrol-basiertes Polymer ein. Unter ihnen kann eine einzelne Art von Harz einzeln verwendet werden oder zwei oder mehrere Arten von Harzen können in Kombination verwendet werden. Es ist bevorzugt, dass das Harz von (c) keine Stickstoff-Verbindungen, wie ein Amin und ein Amid, oder Verbindungen, wie eine Phosphor-Verbindung und eine Schwefel-Verbindung, in der Harz-Zusammensetzung enthält, hinsichtlich dessen, dass die Reaktivität des Vernetzungskatalysators nicht gehemmt wird. Jedes der Harze wird aus Harzmaterialien von einer gleichen Art hergestellt, die verschiedene Löslichkeitsparameter und verschiedene Glasübergangstemperaturen aufweisen, so dass auch wenn jedes Harz von einer einzelnen Art unter den vorstehend beschriebenen Harzen einzeln als das Harz von (c) verwendet wird, Harzmaterialien für das Harz, die verschiedene physikalische Eigenschaftswerte aufweisen, kombiniert werden können, um so eingestellt zu werden, dass vorbestimmte physikalische Eigenschaftswerte erzielt werden. Selbst wenn Harze von zwei oder mehr Arten unter den vorstehend beschriebenen Harzen in Kombination als das Harz von (c) verwendet werden, können Harzmaterialien für die Harze, die verschiedene physikalische Eigenschaftswerte aufweisen, zudem kombiniert werden, um so eingestellt zu werden, dass sie vorbestimmte physikalische Eigenschaftswerte aufweisen.

[0027] Das Acryl-Harz umfasst ein Copolymer von einem Ethylmethacrylat und einem Methylmethacrylat hinsichtlich dessen, dass die Glasübergangstemperatur auf geringe Temperaturen von 85°C oder weniger eingestellt werden kann.

[0028] Hinsichtlich dessen, dass die Wärmeleitfähigkeit leicht auf 0,16 W/m·K oder mehr eingestellt werden kann, umfasst das Styrol-basierte Polymer eines von einem Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (SMA), einem Styrol-Butadien-Copolymer (SBS), einem Styrol-Isopren-Copolymer (SIS), einem hydrierten Styrol-Butadien-Copolymer (SEBS) und einem hydrierten Styrol-Isopren-Copolymer (SEPS).

[0029] (c) Der Katalysator vom Mikrokapseltyp kann in einem herkömmlicherweise bekannten Verfahren, vorzugsweise in einem Suspensions-Polymerisations-Verfahren, einem Emulsions-Polymerisations-Verfahren, einem in-Flüssigkeits-Trocknungsverfahren oder dergleichen hinsichtlich der Produktivität und Sphärizität hergestellt werden.

[0030] Beim Herstellen (C) des Katalysators vom Mikrokapseltyp in dem Suspensions-Polymerisations-Verfahren oder dem Emulsions-Polymerisations-Verfahren wird der Vernetzungskatalysator als feste Kern-Substanzen in einem organischen Lösungsmittel dispergiert, das den Vernetzungskatalysator nicht auflöst, und die Monomere werden in einem Polymerisations-Verfahren, einschließlich des Suspensions-Polymerisations-Verfahrens und des Emulsions-Polymerisations-Verfahrens, in der Dispersionsflüssigkeit polymerisiert, wodurch die Oberflächen der Kern-Substanzen mit Polymeren beschichtet werden. Der Katalysator vom Mik-

rokapseltyp, der aus Harz-Mikropartikeln, die den Vernetzungskatalysator einkapseln, hergestellt wird, wird auf diese Weise erhalten.

[0031] Beim Herstellen (C) des Katalysators vom Mikrokapselfertigungsverfahren werden der Vernetzungskatalysator und das Harz, das den Vernetzungskatalysator einkapselt, in einem organischen Lösungsmittel, das in Wasser unlöslich ist, aufgelöst und die erhaltene flüssige Lösung wird in eine Wasser-Lösung von einem Oberflächen-aktiven Mittel zum Herstellen einer Emulsion getropft. Dann wird nach Vermindern des Drucks zum Entfernen des organischen Lösungsmittels aus der Emulsion ein einkapselter Katalysator durch Filtrieren der Emulsion erhalten.

[0032] Der Gehalt an den Metallatomen von dem Vernetzungskatalysator in (C) dem Katalysator vom Mikrokapselfertigungsverfahren ist vorzugsweise 5 Masse-% oder weniger und bevorzugter 0,8 Masse-% oder weniger hinsichtlich dessen, dass der Vernetzungskatalysator mit dem Harz ausreichend beschichtet sein kann, um ausgezeichnete Lagerungsstabilität zu gewährleisten. Zusätzlich ist der Gehalt vorzugsweise 0,01 Masse-% oder mehr und bevorzugter 0,3 Masse-% oder mehr hinsichtlich dessen, dass der Vernetzungskatalysator katalytische Aktivität ausgezeichnet sichern kann.

[0033] Obwohl eine Abhängigkeit von dem Gehalt von dem Vernetzungskatalysator in (C) dem Katalysator vom Mikrokapselfertigungsverfahren vorliegt, kann der Gehalt von (C) des Katalysators vom Mikrokapselfertigungsverfahren in der Zusammensetzung im Bereich von 0,01 bis 5,0 Masseteile hinsichtlich 100 Masseteile von (a) dem Organopolysiloxan liegen, wenn der Gehalt von dem Vernetzungskatalysator in (C) dem Katalysator vom Mikrokapselfertigungsverfahren in dem vorstehend beschriebenen vorbestimmten Bereich liegt. Wenn zusätzlich ein metallischer Katalysator als der Vernetzungskatalysator verwendet wird, liegt der Gehalt von (C) dem Katalysator vom Mikrokapselfertigungsverfahren im Allgemeinen im Bereich von 1 ppm bis 1,0 Masseteil in Bezug auf die metallische Menge hinsichtlich 100 Masseteile von (a) des Organopolysiloxans.

[0034] Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Materialien (a) bis (c) können allgemein verwendete Additive, wie ein Füllstoff, ein Vernetzungsbeschleuniger, ein Vernetzungsverzögerer, eine Vernetzungshilfe, ein Vulkanisationsverzögerer, ein Anti-Alerungsmittel, ein Weichmacher, ein Wärmestabilisator, ein Brandschutzadditiv, eine Brandschutzadditivhilfe, ein Ultraviolett-Absorber, ein Rosthemmer, ein leitfähiges Mittel und ein antistatisches Mittel zu der erfindungsgemäßen Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung erforderlichenfalls in einem Bereich, in dem sie die physikalischen Eigenschaften der vorliegenden Erfindung und des Silikon-Kautschuks nicht negativ beeinflussen, zugegeben werden. Beispiele von dem Füllstoff schließen Verstärker-Füllstoffe, wie pyrogene Silika, kristalline Silika, feuchte Silika und pyrogenes Titanoxid, ein. Die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung kann durch Mischen der Bestandteile, die die vorstehend beschriebenen Materialien (a) bis (c) enthalten, hergestellt werden.

[0035] Die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung ist bei Raumtemperatur vorzugsweise hinsichtlich der Formbarkeit flüssig. Aus diesem Grund ist mindestens (a) das Organopolysiloxan bei Raumtemperatur vorzugsweise flüssig. Zusätzlich sind sowohl (a) das Organopolysiloxan als auch (b) das Vernetzungsmittel bei Raumtemperatur vorzugsweise flüssig.

[0036] Da in der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung mit der vorstehend beschriebenen Konfiguration das Harz der Harz-Mikropartikel, die den Vernetzungskatalysator einkapseln, einen Löslichkeitsparameter von 7,9 oder mehr, eine Wärmeleitfähigkeit von 0,16 W/m·K oder mehr, und eine Glasübergangstemperatur von 40 bis 145°C aufweist, weist die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung ausgezeichnete Lagerungsstabilität in einem gemischten Zustand und ausgezeichnete Vernetzungsreaktivität während des Erwärmens auf. Wenn das vorstehende Harz eine Glasübergangstemperatur von 40 bis 85°C aufweist, weist die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung zudem ausgezeichnete Vernetzungsreaktivität während des Niedertemperatur-Erwärmens auf. Wenn das vorstehende Harz einen Löslichkeitsparameter von 8,3 oder mehr aufweist, weist die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung verbesserte Lagerungsstabilität in einem gemischten Zustand auf.

[0037] Die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung bildet durch Wärmehärten einen Körper aus vernetztem Silikon-Kautschuk. Der Körper aus Silikon-Kautschuk gemäß der vorliegenden Erfindung wird also durch Vernetzen der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt.

Beispiele

[0038] Die vorliegende Erfindung wird anhand von Beispielen näher beschrieben.

(Beispiele 1 bis 10, Vergleichs-Beispiele 1 bis 4)

[Herstellung des Katalysators vom Mikrokapseltyp]

[0039] Eine Toluol-Lösung von einem Platin-Katalysator (enthaltend 3 Masse-% von Platinmetallatomen), einem Beschichtungs-Harz zur Mikropartikulierung und Toluol wurden bei dem Verhältnis von 0,6:5:95 (Masseverhältnis) vermischt, und die somit hergestellte Lösung wurde in eine Wasser-Lösung von einem Oberflächen-aktiven Mittel getropft, um eine Emulsion herzustellen. Dann wurde das Toluol abdestilliert und unter vermindertem Druck entfernt und die Emulsion wurde filtriert, um Mikropartikel für jeden Katalysator, der das Beschichtungs-Harz und den Platin-Katalysator enthält, zu erhalten.

Platin-Katalysator: Platinchlorid (IV), hergestellt von FURUYA METAL CO., LTD.

(Beschichtungsharze)

Epoxid-Harz: Epoxid-Harz vom Dicyclopentadien-Typ „HP7200H“, hergestellt von DIC CORPORATION

Acryl-Harz 1 (PMMA): „ACRYPET VH“, hergestellt von MITSUBISHI RAYON CO., LTD.

Acryl-Harz 2 (PMMA): „ACRYPET MF“, hergestellt von MITSUBISHI RAYON CO., LTD.

Acryl-Harz 3 (Ethylmethacrylat-Methylmethacrylat-Copolymer, EMA): „HI-PEARL M-4501“, hergestellt von NEGAMI CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.

Polyvinylbutyral (PVB): „MOWITAL B30HH“, hergestellt von KURARAY CO., LTD.

Styrol-basiertes Polymer 1 (Styrol-Butadien-Copolymer, SBS): „K-RESIN (KR03)“, hergestellt von DAE-LIM INDUSTRIAL CO., LTD.

Styrol-basiertes Polymer 2 (Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, SMA): „SMA1000 RESIN“, hergestellt von KAWAHARA PETROCHEMICAL CO., LTD.

Polycarbonat-Harz 1 (PC1): „IUPILON H-300“, hergestellt von MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

Silikon-Harz 1 (Methyl-Silikon-Harz, Methyl Q): „YR3370“, hergestellt von MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS JAPAN LLC

Silikon-Harz 2 (Phenyl-Silikon-Harz, Phenyl Q): „BELSIL SPR 45 VP“, hergestellt von WACKER ASAHI-KASEI SILICONE CO., LTD.

Hydriertes Terpen-Harz: „CLEARON P150“, hergestellt von YASUHARA CHEMICAL CO., LTD.

Polycarbonat-Harz 2 (PC2): „IUPIZETA PCZ200“, hergestellt von MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

Styrol-basiertes Polymer 3 (Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, SMA): „SMA2000 RESIN“, hergestellt von KAWAHARA PETROCHEMICAL CO., LTD.

Styrol-basiertes Polymer 4 (Polystyrol, PS): „TOYO STYRENE GPPS HRM 12“, hergestellt von TOYO STYRENE CO., LTD.

Oberflächen-aktives Mittel: „Triton X-100“, hergestellt von WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

[Herstellung von Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen]

(Beispiele 1 bis 10, Vergleichs-Beispiele 1 bis 4)

[0040] 100 Masseteile von (a) dem Organopolysiloxan und 0,42 Masseteile von (c) dem Katalysator vom Mikrokapseltyp wurden vermischt, um unter Verwendung eines Planetenmischers für 30 Minuten gemischt zu werden. Dann wurden 2,69 Masseteile von (b) dem Vernetzungsmittel, 20 Masseteile von einem Verstärkungsmittel und 0,01 Masseteile von einem Verzögerer zu dem Gemisch gegeben, um für weitere 30 Minuten gemischt zu werden, und das Gemisch wurde im Vakuum entgast. Somit wurde jede Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung vom Additions-Härtungstyp in Form einer Flüssigkeit hergestellt.

(a) Das Organopolysiloxan: flüssiger Silikon-Kautschuk („DMS-V35“, hergestellt von GELEST, INC., ein Vinyl-Gruppe-enthaltendes Dimethylpolysiloxan)

(b) Das Vernetzungsmittel: ein Hydrosilylierungs-Vernetzungsmittel („HMS-151“, hergestellt von GELEST, INC., ein Hydrosilyl-Gruppe-enthaltendes Dimethylpolysiloxan)

(c) Der jeweilige Katalysator vom Mikrokapseltyp

Das Verstärkermittel: pyrogene Silika, „AEROSIL RX50“, hergestellt von NIPPON AEROSIL

Der Verzögerer: Acetylenalkohol, 1-Ethynyl-1-cyclohexanol, hergestellt von TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

[0041] Die erhaltenen Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen wurden in Bezug auf Vernetzungsreaktivität und Lagerungsstabilität bewertet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt. Es ist anzumerken, dass die Löslichkeitsparameter (SP-Werte), die Glasübergangstemperaturen (Tg) und die Wärmeleitfähigkeiten der Beschichtungsharze des Katalysators vom Mikrokapseltyp in den nachstehenden Verfahren gemessen wurden.

(Löslichkeitsparameter (SP-Werte))

[0042] Die SP-Werte der Beschichtungsharze der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen wurden geschätzt basierend auf den Molekülstrukturen durch Verwendung des Berechnungs-Verfahrens von Small. Gleichung: $\delta = \rho \Sigma F_i / M$ (δ : ein Kompatibilitätsparameter, ρ : ein Harz-spezifisches Gewicht, M : eine Molekülmasse von einer Harz-Struktureinheit, F_i : eine molare Anziehungskonstante)

(Glasübergangstemperaturen (Tg))

[0043] Die Temperaturen bei den endothermen Peaks, die die Glasübergangspunkte der Harze der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen anzeigen, wurden durch eine DSC (dynamische Differenzkalorimetrie)-Messung gemessen. Die DSC-Messungen wurden unter einer Stickstoffgasatmosphäre bei einer Temperaturanstiegsrate von 20°C/min ausgeführt.

(Wärmeleitfähigkeiten)

[0044] Die Wärmeleitfähigkeiten der Beschichtungsharze der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen wurden unter Verwendung von einem Wärmeleitfähigkeit-Messgerät „QTM-3“, hergestellt von KYOTO ELECTRONICS MANUFACTURING CO., LTD., in Übereinstimmung mit ASTM C177 gemessen.

(Vernetzungsreaktivität)

[0045] Die Vernetzungsreaktivität der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen bei 170°C und 120°C wurde unter Verwendung von einem Curelastometer gemessen. In diesen Messungen wurden die Zeiten, die die Drehmomente zum Erreichen des Maximums von 90% benötigen, als vernetzende Zeiten gemessen. Die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen mit vernetzenden Zeiten in 40 Sekunden bei der hohen Temperatur (170°C) wurden mit „gut“ eingestuft und die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen mit vernetzenden Zeiten in 40 Sekunden bei der geringen Temperatur (120°C) wurden mit „sehr gut“ eingestuft. Die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen mit vernetzenden Zeiten über 40 Sekunden bei der hohen Temperatur (170°C) wurden mit „schlecht“ eingestuft.

(Lagerungsstabilität)

[0046] Nachdem die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen hergestellt wurden, wurden die Viskositäten der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen, nachdem sie für eine Woche bei Raumtemperatur und normaler Feuchtigkeit belassen wurden, gemessen (ein Viskosimeter: ein Modell TVB-10 Viskosimeter, hergestellt von TOKI SANGYO CO., LTD.). Die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen, die eine Viskositätserhöhungsrates von 50% oder weniger hatten, wurden mit „gut“ eingestuft, die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen, die eine Viskositätserhöhungsrates von 30% oder weniger hatten, wurden mit „sehr gut“ eingestuft, und die Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen, die eine Viskositätserhöhungsrates von mehr als 50% hatten und gehärtet wurden, wurden mit „schlecht“ eingestuft.

Tabelle 1

	Harz von Harz-Mikropartikel-Katalysator				Bewertung	
	Art des Harzes	SP-Wert	Tg	Wärmeleitfähigkeit	Vernetzungszeit	Lagerungsstabilität
		(δ)	(°C)	(W/mK)	T90 (s)	
Beispiel 1'	Epoxid-Harz	8,7	41	0,30	Sehr gut	Sehr gut
Beispiel 2'	Acryl-Harz 1 (PMMA)	9,3	116,8	0,20	Gut	Sehr gut
Beispiel 3'	Acryl-Harz 2 (PMMA)	9,3	96	0,20	Gut	Sehr gut
Beispiel 4	Acryl-Harz 3 (EMA)	9,6	84	0,20	Sehr gut	Sehr gut
Beispiel 5*	PVB	8,8	59	1,20	Sehr gut	Sehr gut
Beispiel 6	Styrol-basiertes Polymer 1 (SBSi)	8,9	85	0,16	Sehr gut	Sehr gut
Beispiel 7	Styrol-basiertes Polymer 2 (SMA)	8,8	135	0,18	Gut	Sehr gut
Beispiel 8*	Polycarbonat-Harz 1	9,7	145	0,24	Gut	Sehr gut
Beispiel 9'	Silikon-Harz 1 (Methyl Q)	7,9	77	0,17	Sehr gut	Sehr gut
Beispiel 10'	Silikon-Harz 2 (Phenyl Q)	8,3	85	0,17	Sehr gut	Sehr gut
Vergleichs-Beispiel 1	Hydriertes Terpen-Harz	7,6	150	0,40	-	Schlecht
Vergleichs-Beispiel 2	Polycarbonat-Harz 2	9,7	174	0,24	Schlecht	Sehr gut
Vergleichs-Beispiel 3	Styrol-basiertes Polymer 3 (SMA)	8,8	155	0,18	Schlecht	Sehr gut
Vergleichs-Beispiel 4	Styrol-basiertes Polymer 4 (PS)	8,9	100	0,14	Schlecht	Sehr gut

* Beispiele 1 bis 3, 5 und 8 bis 10 sind Referenz-Beispiele, welche nicht gemäß der vorliegenden Erfindung sind.

[0047] In der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung nach Vergleichs-Beispiel 1 weist das Harz des Katalysators vom Mikrokapseltyp einen SP-Wert von weniger als 7,9 auf und ist somit in der Lagerungsstabilität verschlechtert. Dies geschieht, weil unmittelbar nachdem der Katalysator vom Mikrokapseltyp mit dem Gemisch von dem Organopolysiloxan und dem Vernetzungsmittel gemischt wurde, das Gemisch mit der Härtung fortfuhr, und die Vernetzungsreaktivität konnte nicht bewertet werden. In den Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen gemäß Vergleichs-Beispielen 2 und 3 weisen die Harze des Katalysators vom Mikrokapseltyp Glasübergangstemperaturen (Tg) auf, die zu hoch sind, und sind somit in der Vernetzungsreaktivität verschlechtert. In der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung gemäß Vergleichs-Beispiel 4 weist das Harz des Katalysators vom Mikrokapseltyp eine geringe Wärmeleitfähigkeit auf und ist somit in der Vernetzungsreaktivität verschlechtert. Im Gegensatz dazu wird gefunden, dass, da in den Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Beispiele die Harze des Katalysators vom Mikrokapseltyp SP-Werte von 7,9 oder mehr, Glasübergangstemperaturen (Tg) von 145°C oder weniger und Wärmeleitfähigkeiten von 0,16 (W/m·K) oder mehr aufweisen, die Zusammensetzungen in der Lagerungsstabilität und Vernetzungsreaktivität

tät ausgezeichnet sind. Es wird aus dem Vergleich zwischen Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung gemäß Beispiel 9 und den Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen gemäß den anderen vorliegenden Beispielen gefunden, dass wenn die Harze des Katalysators vom Mikrokapseltyp SP-Werte von 8,3 oder mehr aufweisen, die Zusammensetzungen in der Lagerungsstabilität ausgezeichnet sind. Zusätzlich wird aus dem Vergleich zwischen den Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen gemäß Beispielen 2, 3, 7 und 8 gefunden, und den Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen gemäß den anderen vorliegenden Beispielen gefunden, dass wenn die Harze des Katalysators vom Mikrokapseltyp Glasübergangstemperaturen (T_g) von 85°C oder weniger aufweisen, die Zusammensetzungen in der Vernetzungsreaktivität ausgezeichnet sind. Zusätzlich wird aus den Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen gemäß Beispielen 2 bis 4 gefunden, dass wenn das Acryl-Harz ein Copolymer ist, das Harz des Katalysators vom Mikrokapseltyp eine verminderte Glasübergangstemperatur (T_g) aufweist und die Zusammensetzung somit verbesserte Vernetzungsreaktivität aufweist. Zusätzlich wird aus den Silikon-Kautschuk-Zusammensetzungen gemäß Beispiel 6 und Vergleichs-Beispiel 4 gefunden, dass wenn das Styrol-basierte Polymer ein Copolymer ist, das Harz des Katalysators vom Mikrokapseltyp eine verbesserte Wärmeleitfähigkeit aufweist und die Zusammensetzung somit verbesserte Vernetzungsreaktivität aufweist.

[0048] Während die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben wurde, ist die vorliegende Erfindung hierauf nicht beschränkt.

Patentansprüche

1. Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung, umfassend:

- (a) ein Organopolysiloxan;
 - (b) ein Vernetzungsmittel; und
 - (c) einen Katalysator vom Mikrokapseltyp, der Harz-Mikropartikel, die einen Vernetzungskatalysator einkapseln, umfasst,
- wobei das Harz von (c) einen Löslichkeitsparameter von 7,9 oder mehr, welcher basierend auf der Molekülstruktur unter Verwendung des Berechnungs-Verfahrens von Small berechnet wird, eine Wärmeleitfähigkeit von 0,16 W/m·K oder mehr und eine Glasübergangstemperatur von 40 bis 145°C aufweist,
- wobei das Harz von (c) mindestens eines von einem Acryl-Harz und einem Styrol-basierten Polymer umfasst, wobei das Acryl-Harz ein Copolymer von einem Ethylmethacrylat und einem Methylmethacrylat umfasst, und wobei das Styrol-basierte Polymer eines von einem Copolymer von Styrol und Butadien, einem Copolymer von Styrol und einem Maleinsäureanhydrid, einem Copolymer von Styrol und Isopren, einem hydrierten Styrol-Butadien-Copolymer und einem hydrierten Styrol-Isopren-Copolymer umfasst.

2. Körper aus Silikon-Kautschuk, erhalten durch Vernetzen der Silikon-Kautschuk-Zusammensetzung nach Anspruch 1.

Es folgen keine Zeichnungen