

(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
5. Februar 2015 (05.02.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/014799 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C09D 183/04 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2014/066189
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
28. Juli 2014 (28.07.2014)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2013 215 105.5
1. August 2013 (01.08.2013) DE
- (71) **Anmelder:** WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (72) **Erfinder:** SANDMEYER, Frank; Forststr. 1c, 84508 Burgkirchen (DE). ANGERMAIER, Klaus; St.-Augustinus-Str. 66 a, 81825 München (DE). FUNK, Enno; Neuhauser Str. 5, 84561 Mehring (DE). LÖSSEL, Georg; Mühlbachstr. 8, 84547 Emmerting (DE).
- (74) **Anwälte:** MIESKES, Klaus et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2015/014799 A1

(54) **Title:** POLYORGANOSILOXANE PREPARATION FOR OPTICAL SEMICONDUCTORS

(54) **Bezeichnung:** POLYORGANOSILOXANZUBEREITUNG FÜR OPTISCHE HALBLEITER

(57) **Abstract:** The invention relates to silicone resin compositions and to the use thereof for producing optical semiconductor elements.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Siliconharzzusammensetzungen und deren Verwendung zur Herstellung von optischen Halbleiterelementen.

Polyorganosiloxanzubereitung für optische Halbleiter

Die Erfindung betrifft Siliconharzzusammensetzungen und deren Verwendung zur Herstellung von optischen Halbleiterelementen.

5

Die Anforderungen an Vergussmassen zur Herstellung elektrischer und elektronischer Bauteile, insbesondere bei der Herstellung von optischen Halbleiterelementen wie Hochleistungs-LEDs (=light emitting device) sind sehr umfangreich und teilweise gegensätzlich, um eine hohe Lichtausbeute und Lebensdauer der LED zu gewährleisten. Gewünschte Anforderungen sind beispielsweise:

10

- gute Oberflächenhärte und Formgebungseigenschaften;
- bei gleichzeitiger Flexibilität;
- 15 -gute Licht- und Thermostabilität;
- gute Wetterbeständigkeit;
- geringe Gasdurchlässigkeit und somit Vermeidung von Korrosion;
- hohe Transparenz;
- hoher Brechungsindex;
- 20 -keine Vergilbung (Verfärbung durch Wärme);
- gute verfahrenstechnische Eigenschaften bei der Verarbeitung;
- einfache und somit kosteneffiziente Zusammensetzungen und dadurch resultierende kosteneffizientere LED-Herstellmethoden.

25

Im bisherigen Stand der Technik sind bereits viele Lösungsvorschläge offenbart worden, die allerdings immer nur Teilaspekte dieser Forderung erfüllen konnten.

30

Viele Schriften offenbaren die Verwendung von additionsvernetzenden Siliconzusammensetzungen für die Herstellung von LEDs. Sie bestehen aus mindestens einem Organopolysiloxan mit mindestens zwei aliphatisch ungesättigten Gruppen im Molekül, sowie mindestens einem Organohydrogenpolysiloxan mit zwei oder mehr Si-H-Gruppen im Molekül und mindestens einem Hydrosilylierungskatalysator und häufig weiteren Additiven.

35

Folgende beispielhaft genannte Schriften befassen sich mit Lösungsvorschlägen zur Verringerung der Gasdurchlässigkeit.

EP2399961B1 beispielsweise offenbart solche additionsvernetzenden Siliconharzzusammensetzungen für LED-Herstellung wobei

5 mindestens ein Antioxidans als weiteres Additiv enthalten sein muss. US20120256325A1 offenbart Siliconharzzusammensetzungen

enthaltend ein Aryl-siliconharz mit mindestens 2 Vinylgruppen, einem Additions-katalysator, sowie ein Organohydrogenpolysilo-

xangemisch bestehend aus zwei verschiedenen Organohydrogenpoly-

10 siloxanen mit kettenständigen Si-Aryl-Einheiten, das erste ein Organohydrogenpolysiloxan-Öl mit alpha-omega terminalen Si-H-

Gruppen und das zweite ein monofunktionelles Organopolyhydro-

gensiloxan-Öl mit nur einer terminalen Si-H-Gruppe. Nachteilig

15 ist bei beiden Lösungen deren relativ komplexe Zusammensetzung, die teilweise problematische präparative Zugänglichkeit und damit verbunden deren reduzierte Wirtschaftlichkeit.

Die WO2004/107458A2 offenbart additionsvernetzende Organopolysiloxanzubereitungen, die gegebenenfalls selbstvernetzend sein

20 können enthaltend entweder selbstvernetzende Organopolysiloxane, die Harzbausteine enthalten müssen, die pro Molekül sowohl aliphatisch ungesättigte Gruppen als auch Si-H-Gruppen enthalten

oder eine additionsvernetzbare Zubereitung aus Organopolysiloxanen, die auch Harzbausteine enthalten müssen, sowie einen

25 Hydrosilylierungskatalysator. Der Nachteil der hier beschriebenen Zubereitungen besteht darin, dass sie ausschließlich aus oligomeren oder polymeren Polyorganosiloxanen bestehen und

dadurch die Einstellung bestimmter Verarbeitungseigenschaften, vor allem der Viskosität, die je nach gewünschtem Verarbeitungs-

30 tungsprozess über einen weiten Bereich variieren kann, sehr erschwert ist. Das hat den nachteiligen Effekt, dass solche Zubereitungen jeweils gezielt für einen bestimmten Verarbeitungsprozess optimiert werden müssen, so dass bei gezielter

Verwendung neuer Organopolysiloxane, diese stets mit Anpassungen der Verarbeitungsprozesse verbunden sind oder umgekehrt.

35

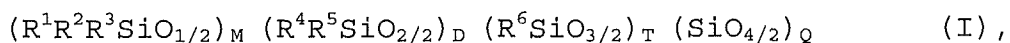
Es besteht daher ein Bedarf an Silikonzusammensetzungen die eine einfache Variabilität aufweisen und gleichzeitig die oben gezeigten Anforderungen erfüllen.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit eine möglichst einfache Siliconzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die dennoch die oben genannten Anforderung an Vergussmassen für LEDs erfüllt.

10 Diese Aufgabe wurde durch die erfindungsgemäße additionsvernetzende Siliconharzzusammensetzung gelöst.

Erfindungsgemäße additionsvernetzende Siliconharzzusammensetzungen enthalten

A) mindestens ein verzweigtes, selbstvernetzendes Organopolysiloxan der allgemeinen Formel (I)



wobei

20 -R¹ bis R⁶ unabhängig voneinander, einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die durch Heteroatome unterbrochen sein können, eine OH-Gruppe oder ein Wasserstoff-Atom,

-M, D, T, und Q eine Zahl von 0 bis <1,

25 bedeuten,

mit der Maßgabe, dass M+D+T+Q=1 und Q+T>0 erfüllt ist, und mit der Maßgabe, dass ein Molekül A) als Reste R¹ bis R⁶

- mindestens zwei Alkenyl-Gruppen,

- mindestens zwei Wasserstoff-Atome, und

30 - mindestens eine Aryl-Gruppe

enthält,

-wobei das molare Verhältnis der siliziumgebundenen Alkenyl-Gruppen tragenden Wiederholungseinheiten zu den siliziumgebun-

dene Wasserstoffatome tragenden Wiederholungseinheiten mindestens 0,75 beträgt; und

-wobei der Molanteil der mindestens einen Arylrest tragenden Siliziumatome zur Gesamtanzahl der Siliziumatome mindestens

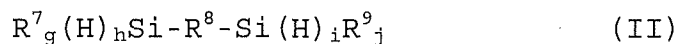
5 30% beträgt; und

-wobei der molare Anteil der Alkylgruppen an der Gesamtzahl der siliziumgebundenen Reste höchstens 70% beträgt,

B) mindestens 0,1 Teile bezogen auf 100 Teile A) mindestens eines Si-H-Kopplers, welcher pro Molekül mindestens 2 Si-H-Bindungen enthält und ausgewählt wird aus den folgenden Gruppen:

a) Organowasserstoffsilane der allgemeinen Formel (II)

15



wobei

-R⁷ und R⁹ unabhängig voneinander, einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die durch Heteroatome unterbrochen sein können, wobei R⁷ und R⁹ keine Alkenyl-Gruppe, keine OH-Gruppe und kein Wasserstoffatom,

-H ein Wasserstoffatom,

20 -R⁸ eine C1 bis C36 Hydrocarbylen-Gruppe, die durch Heteroatome unterbrochen sein können, und solche Reste R⁸ stets mit einer Kohlenstoff-Siliziumbindung an die Siliziumatome gebunden vorliegen, oder ein Sauerstoffatom,

30 bedeuten,

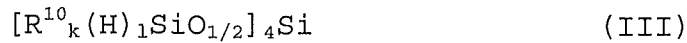
-g und j die Werte 0, 1, 2 und 3 haben können,

-h und i die Wert 1, 2 und 3 haben können,

und g+h=3 sowie i+j=3 jeweils erfüllt sind,

35

b) Organowasserstoffsiloxane der Formel (III)



wobei

- 5 -R¹⁰ unabhängig voneinander einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeuten, die durch Heteroatome unterbrochen sein können, wobei R¹⁰ keinen Alkenyl-Gruppe, keine OH-Gruppe und kein Wasserstoffatom bedeutet,
- 10 -H ein Wasserstoffatom bedeutet,
- k und l die Werte 0, 1, 2 und 3 haben können, und k+l=3 erfüllt ist,

- 15 C) eine ausreichende Menge mindestens eines die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindungen fördernden Katalysators,

wobei in der additionsvernetzenden Siliconharzzusammensetzung
20 das molare Verhältnis von siliziumgebundenen Alkenyl-Gruppen zu siliziumgebundenem Wasserstoff-Atomen zwischen 0,5:1 und 2:1 liegt.

In der erfindungsgemäßen, additionsvernetzenden Siliconharzzusammensetzung ist das Verhältnis von Si-Alkenyl zu Si-H bevorzugt von 0,5:1 bis 2:1; bevorzugt 0,6:1 bis 1,8:1, besonders bevorzugt 0,6:1 bis 1,6:1, insbesondere 0,7:1 bis 1,5:1.

In Abhängigkeit des in A) eingestellten Verhältnisses von Si-H
30 zu Si-Vinyl lässt sich somit die benötigte und bevorzugte Menge an B) bestimmen.

Organopolysiloxane A) haben vorzugsweise ein Molekulargewicht Mw von mindestens 1000, bevorzugt mindestens 1300, besonders
35 bevorzugt mindestens 1800, insbesondere von mindestens 2000 ha-

ben, wobei die Polydispersität höchstens 15, bevorzugt höchstens 12, besonders bevorzugt höchstens 9, insbesondere höchstens 6 ist.

5 Organopolysiloxane A) haben Viskositäten von mindestens 1500 mPas, bevorzugt mindestens 2000 mPas, insbesondere mindestens 2500 mPas. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um hochviskose A) mit einer Viskosität von mindestens 8000 mPas, besonders bevorzugt mindestens 10000 mPas, insbesondere
10 besondere mindestens 12000 mPas. In einer ebenfalls bevorzugten Form handelt es sich bei A) um bei Raumtemperatur von 23°C nicht mehr fließfähige standfeste Massen mit noch klebriger Oberfläche oder um klebfreie Festkörper mit einer Glasübergangstemperatur von mehr als 25°C. Alle Angaben zur Viskosität
15 sind bei 25°C und bei Normaldruck von 1013 mbar gültig.

Organische Gruppen R¹ bis R⁶ können lineare oder verzweigte Alkylreste mit bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bzw. Alkylreste mit bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, bzw. Arylreste mit bevorzugt 6 bis 8 Kohlenstoffatomen sein. Die vorgenannten können jeweils auch Heteroatome enthalten. Bei den Heteroatomen kann es sich beispielweise um Sauerstoff, Stickstoff, Silicium, Phosphor oder Halogen wie F, Cl, Br handeln.

25 Ausgewählte Beispiele für Alkylreste als Reste R¹ bis R⁶ sind, der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste. Die Methyl- und Ethylreste sind dabei die bevorzugten Alkylreste.
35

Ausgewählte Beispiele für Alkenylreste als Reste R¹ bis R⁶ sind der Vinylrest, der ggf. substituiert sein kann, der Allylrest, der Butenylrest, der Pentenylrest, der Hexenylrest, der Heptenylrest, der Octenylrest oder der Cyclohexenylrest. Der Vinylrest ist dabei der bevorzugte Alkenylrest.

Ausgewählte Beispiele für Arylreste als Reste R¹ bis R⁶ sind Phenylrest, Tolyreste, Xylylreste und Ethylphenylreste, und Aralkylreste, wie der Benzylrest und der β -Phenylethylrest.

Das molare Verhältnis der siliziumgebundenen Alkenyl-Gruppen tragenden Wiederholungseinheiten zu den siliziumgebundene Wasserstoffatome tragenden Wiederholungseinheiten in A) beträgt mindestens 0,75 beträgt, vorzugsweise 0,8, besonders bevorzugt 0,9.

Der molare Anteil der mindestens einen Arylrest tragenden Siliziumatome zur Gesamtanzahl der Siliziumatome in A) beträgt mindestens 30%, bevorzugt mindestens 40%, insbesondere mindestens 50%.

Der molare Anteil der Alkylgruppen an der Gesamtzahl der siliziumgebundenen Reste in A) beträgt höchstens 70%, bevorzugt höchstens 65%, besonders bevorzugt höchstens 60%, insbesondere höchstens 55%.

Der molare Anteil der OH-Gruppen an der Gesamtzahl der siliziumgebundenen Reste beträgt in A) höchstens 3%, bevorzugt höchstens 2,5%, besonders bevorzugt höchstens 2,0% insbesondere höchstens 1,5%.

Der molare Anteil an Wasserstoff-Gruppen an der Gesamtzahl der siliziumgebundenen Reste beträgt in A) 0,1 - 45%, bevorzugt 1 -

42%, besonders bevorzugt 2 - 39%, insbesondere 2,5 - 36%. Die Bestimmung erfolgt mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie.

Der molare Anteil an Vinylgruppen 2 - 45% beträgt bevorzugt 4 - 42%, besonders bevorzugt 6 - 39%, insbesondere 8 - 36%. Die Bestimmung erfolgt mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie.

Die Teileinheiten $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2})_{\text{M}}$ gemäß der allgemeinen Formel (I) sind in A) höchstens zu 55 mol-% vorhanden, bevorzugt höchstens 50 mol-%, besonders bevorzugt höchstens 45 mol-%, insbesondere höchstens 40 mol-%. Die Reste $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$ sind bevorzugt keine Aryl-Gruppe. Die Reste $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$ sind besonders bevorzugt H-, kurzkettige Alkyl-, wie Methyl-, kurzkettige Alkenyl-, wie Vinyl-, sowie Methoxy. Besonders bevorzugt sind als Ausführungsformen der Erfindung: $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$, $(\text{CH}_3)_2(\text{H})\text{SiO}_{1/2}$.

Die Teileinheiten $(\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2})_{\text{D}}$ gemäß der allgemeinen Formel (I) sind in A) höchstens zu 80 mol-% vorhanden, bevorzugt höchstens 70 mol-%, besonders bevorzugt höchstens 65 mol-%, insbesondere höchstens 60 mol-%. Als Reste R^4R^5 sind bevorzugt H-, Methyl-, Phenyl, Vinyl-, Methoxy, Phenoxy. Besonders bevorzugt sind als Ausführungsformen der Erfindung: $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$, $(\text{CH}_3)(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$.

Die Teileinheiten $(\text{R}^6\text{SiO}_{3/2})_{\text{T}}$ gemäß der allgemeinen Formel (I) sind in A) mindestens zu 10 mol-% vorhanden, besonders bevorzugt mindestens 20 mol-%, insbesondere mindestens 25 mol-%. Bevorzugt ist R^6 eine Aryl-Gruppe und kein Wasserstoff-Atom und keine Alkenyl-Gruppe. Als Aryl-Gruppe R^6 ist der Phenylrest besonders bevorzugt. Von dieser Teileinheit ist in A) bevorzugt mindestens 1 vorhanden, mit einem Arylrest als R^6 , bevorzugt Phenylrest.

Die Teileinheiten $(\text{SiO}_{4/2})_{\text{Q}}$ gemäß der allgemeinen Formel (I) sind in A) höchstens zu 20 mol-% vorhanden, besonders bevorzugt

höchstens zu 15 mol-%, insbesondere bevorzugt sind keine solcher Teileinheiten in A) vorhanden.

Die Summe aus allen 4 vorgenannten Teileinheiten ergibt stets 100 mol-%.

5

Im Stand der Technik sind verschiedene Verfahren bekannt mit deren Hilfe A) aus kommerziell erhältlichen Edukten hergestellt werden kann wie Alkoxysilanen, Chlorsilanen, bzw. Kombinationen derselben und des Weiteren unter Verwendung kurzkettiger Organosiloxane. Diese Verfahren umfassen eine Auswahl und geeignete Kombination der Reaktionen Hydrolyse, Kondensation und Äquilibrierung. Mögliche Herstellverfahren sind diskontinuierliche Rührwerksverfahren, kontinuierliche Rührwerkskaskadenverfahren, quasikontinuierliche Verfahren durch Zusammenschaltungen von kontinuierlichen mit diskontinuierlichen Verfahrensschritten, kontinuierliche Verfahren, wie beispielsweise solche in Loop Reaktoren oder Kolonnenreaktoren, die durch Verschaltungen mehrerer Anlagen ggf. als Doppelloop oder Doppelkolonnenverfahren ausgelegt werden können. Ebenso sind Kombinationen aus einem Loopreaktor und einem Kolonnenreaktor denkbar.

15
20

Ein Herstellverfahren setzt Alkoxysilanen, gegebenenfalls im Gemisch mit kurzkettigen Organosiloxanen, in einem ersten Reaktionsschritt über eine saure Hydrolyse um, und kondensiert dann gegebenenfalls stufenweise oder kontinuierlich. Die Reaktionsmischung wird entweder durch Neutralisieren der Säure oder durch neutral-Waschen mit vollentsalztem Wasser neutralisiert und anschließend durch eine geeignete Kombination der Schritte Destillation und Filtration zur gewünschten Reinheit isoliert.

25
30

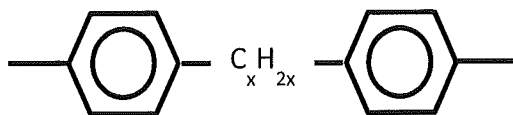
Weitere geeignete Herstellverfahren sind beispielsweise in den folgenden Schriften offenbart: DE 102005003899A1, DE102005047394, DE102005047395A1, DE102009045930A1, DE10242418A1 und DE102005003898A1.

35

Reste R^7 , R^9 , R^{10} des Si-H-Kopplers B) sind lineare oder verzweigte Alkylreste mit bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, sie können jeweils auch Heteroatome enthalten. Bei den Heteroatomen kann es sich beispielweise um Sauerstoff, Stickstoff, Silicium, Phosphor oder Halogen wie F, Cl, Br handeln. Beispiele für Alkylreste als R^7 , R^9 , R^{10} entsprechen denen unter R^1 bis R^6 genannten. Der am meisten bevorzugte Rest für die Reste R^7 , R^9 und R^{10} ist der Methylrest.

Bei den Resten R^8 handelt es sich um substituierte oder nicht substituierte Hydrocarbylenreste, also um zweiwertige und gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Kohlenwasserstoffreste.

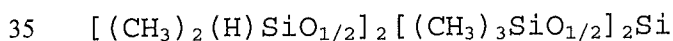
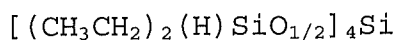
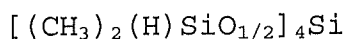
Beispiele für bevorzugte Alkylen- und Arylenreste Reste R^8 sind der Methylenrest $-\text{CH}_2-$, der Ethylenrest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, der Propylenrest $-(\text{CH}_2)_3-$, der Butylenrest $-(\text{CH}_2)_4-$, der Pentylenrest $-(\text{CH}_2)_5-$, der Hexylenrest $-(\text{CH}_2)_6-$, der Octylenrest $-(\text{CH}_2)_8-$, sowie die zugehörigen isomeren Alkylenreste, Cycloalkylenreste wie der Cyclohexylenrest und substituierte Cyclohexylenreste, Arylenreste wie der ortho-, meta- oder para-Phenylenrest $-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, wobei der para-Phenylenrest besonders bevorzugt ist und Arylenreste der Form

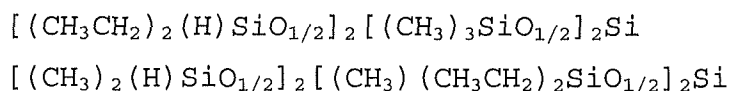


wobei x eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 8 bedeutet.

Darüber hinaus kann der Rest R^8 ein Sauerstoffatom bedeuten. Insbesondere bevorzugt ist der para-Phenylenrest für R^8 .

Typische Beispiele für Si-H-Koppler (B) gemäß Formel (III) sind folgende Organosiloxane:





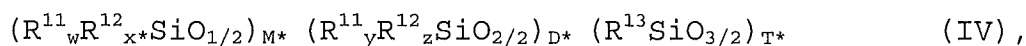
Die Si-H-Koppler B) gemäß Formel (III) wirken wie ein Punktver-
5 netzer und bringen mehr Härte in den ausgehärteten Molekülver-
band ein, als die Si-H-Koppler B) gemäß Formel (II), insbeson-
dere, wenn sie 4 siliziumgebundene Wasserstoffatome enthalten.
Insbesondere Si-H-Koppler B) gemäß Formel (III) mit der sehr
hohen Si-H-Funktionsdichte von 4 Si-H-Gruppen je Organosiloxan-
10 molekül eignen sich sehr gut, um hochmolekulare A) mit geringer
Vinylgruppenzahl zu harten Formkörpern zu vernetzen. Aus diesem
Grund sind die Si-H-Koppler B) gemäß Formel (III) insbesondere
für solche Anwendungsfälle bevorzugt.

15 Als geeignete Katalysatoren C), können alle Verbindungen einge-
setzt werden, die die Anlagerung von siliziumgebundenem Wasser-
stoff an aliphatische Doppelbindungen fördern. Es handelt sich
dabei vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinme-
talle oder um eine Verbindung oder einen Komplex aus der Gruppe
20 der Platinmetalle. Beispiele für solche Katalysatoren sind me-
tallisches und feinverteilter Platin, das sich auf Trägern, wie
Siliziumdioxid, Aluminiumdioxid oder Aktivkohle befinden kann,
Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide,
z.B. PtCl_4 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Platin Olefinkomplexe,
25 Platin Alkoholkomplexe, Platin Alkoholatkomplexe, Platin Ether
Komplexe, Platin Aldehyd Komplexe, Platin Keton Komplexe, ein-
schließlich Umsetzungsprodukten aus $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Cyclohexa-
non, Platin Vinyl Siloxankomplexe, wie Platin-1,3-divinyl-
1,1,3,3-tetramethyldisiloxan Komplexe mit oder ohne Gehalt an
30 nachweisbarem anorganische gebundenem Halogen, Bis-(gamma-
picolin)-platindichlorid, Trimethyldipyridinplatindichlorid,
Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxidethylenpla-
tin(II)-dichlorid, Cyclooctadien-Platindichlorid, Norbornadien-
platindichlorid, Gamma-picolin-Platindichlorid, Cyclopentadien-
35 Platindichlorid, sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlo-

rid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin oder Ammoniumplatinkomplex. Der Katalysator wird in den erfindungsgemäßen Zubereitungen vorzugsweise in Mengen von 5 bis 2000 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 10 bis 1000 Gew.-ppm, insbesondere in Mengen von 15 bis 500 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyorganosiloxane A), B) und der Organosiloxane und / oder Organosilane C) eingesetzt.

Bevorzugt wird als Katalysator der in der Literatur lange bekannte Karstedt Katalysator (US 3 775 452) eingesetzt, dessen aktive Spezies gemäß Comprehensive Handbook of Hydrosilylation Herausgeber Bogdan Marciniec, Pergamon Press 1992 $\text{Pt}_2\{[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}\}_3$ ist.

Die erfindungsgemäße additionsvernetzende Siliconharzzusammensetzung kann als weiteren optionalen Bestandteil mindestens ein Flexipolymer D) der allgemeinen Formel (IV) enthalten,



wobei

- R^{11} und R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die durch Heteroatome unterbrochen sein können, und kein Wasserstoff-Atom;
 - w und x^* jeweils eine Zahl 0, 1, 2 oder 3, mit $w+x^* = 3$;
 - y und z jeweils eine Zahl 0, 1, 2 oder 3, mit $y+z = 2$;
 - M^* , D^* , und T^* und Q eine Zahl von 0 bis <1 , mit $M^*+D^*+T^*=1$
- bedeuten,

mit der Maßgabe, dass pro Molekül D)

- mindestens zwei Alkenyl-Gruppen als R^{11} , und
- mindestens eine Aryl-Gruppe als R^{12} oder R^{13}

enthalten ist.

Beim Flexipolymer D) ist eine geringe Vernetzung bevorzugt und somit T^* möglichst klein zu halten. Besonders bevorzugt handelt es sich um lineare Polyorganosiloxane, somit ist $T^*=0$ bevorzugt.

Beispiele für Reste R^{11} , R^{12} und R^{13} sind die gleichen wie die bereits für R^1 genannten, mit der Ausnahme dass sie kein Wasserstoff-Atom sein können.

R^{11} bedeutet bevorzugt einen Alkenyl-, besonders bevorzugt einen Vinylrest. Reste R^{11} können sowohl terminal in D) gebunden sein, als auch kettenständig, wobei es bevorzugt ist, dass die Reste R^{11} terminal stehen und besonders bevorzugt nur terminal gebundene Reste R^{11} in D) vorhanden sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besitzt D) zwei terminal gebundene Reste R^{11} wobei je einer der beiden Reste R^{11} an je einem terminalen Siliziumatom gebunden ist.

Bevorzugte Reste R^{12} sind Alkyl- und Arylreste. Es ist besonders bevorzugt, dass die Reste R^{12} Methyl-, Ethyl oder Phenylreste sind, insbesondere Methyl- und Phenylreste. Es ist besonders bevorzugt, dass von zwei Resten R^{12} , die am gleichen Siliziumatome gebunden vorliegen, nur höchstens einer einen Phenylrest bedeutet und der andere einen Alkylrest, vorzugsweise einen Methylrest. Zwei Reste R^{12} , die am gleichen Siliziumatom gebunden sind, können zwei gleich oder verschiedene Alkylreste bedeuten, wobei es besonders bevorzugt ist, dass es sich im Falle von zwei Alkylresten um Methylreste handelt.

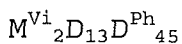
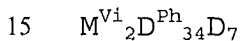
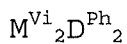
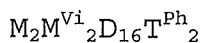
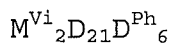
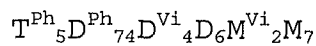
Es ist bevorzugt, dass die Reste R^{13} , Alkyl- oder Arylreste bedeuten, wobei Arylreste besonders bevorzugt sind, insbesondere der Phenylrest.

D) besteht aus mindestens 3 Si-Wiederholungseinheiten, vorzugsweise mindestens 5 Si-Wiederholungseinheiten, besonders bevorzugt mindestens 8, insbesondere mindestens 10 Si-Wiederholungseinheiten gemäß der allgemeinen Formel (IV).

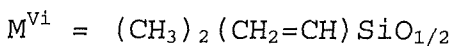
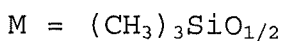
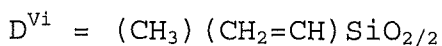
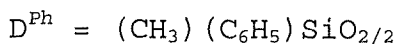
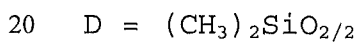
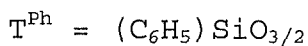
5

Beispiele für geeignete Flexipolymere D) gemäß der allgemeine Formel (IV) sind nachfolgend angegeben, wobei die Auflistung nur beispielhaft für die Erfindung und nicht beschränkend zu verstehen ist:

10



Dabei bedeuten



25

Die Indizes geben an, wie häufig die jeweilige Einheit in dem Polyorganosiloxan vorhanden ist.

Die linearen Flexipolymere D) dienen der Flexibilisierung in der erfindungsgemäßen Siliconharzzusammensetzung. Sie reagieren infolge ihrer Alkenylgruppen R^{11} , mit Si-H-Gruppen der Organopolysiloxane A) und des Si-H-Kopplers B). Auf diese Art und Weise werden harte Harzmoleküle mit flexibilisierenden Kettensegmenten verbrückt. D) kann in der erfindungsgemäßen Siliconharzzusammensetzung neben der Flexibilisierung, auch zur Viskositäts-

35

einstellung verwendet werden, wobei dies sowohl zu einer Erhöhung als auch einer Reduzierung der Viskosität führen kann. Außerdem kann es für eine katalysierte Zubereitung vorteilhaft sein ein Zweikomponentensystem zu formulieren, in dem eine Komponente den Katalysator enthält, um einen unerwünscht frühzeitigen Start der Härtingsreaktion, z.B. während der Lagerung zu unterdrücken. Die Verwendung von D) erübrigt sich, wenn sowohl die Flexibilität, als auch die Viskosität die gewünschte Eigenschaft erfüllen. Ist D) enthalten, so werden bezogen auf 100 A) 5 bis 200 Teile D) eingesetzt, bevorzugt 5 - 150 Teile, besonders bevorzugt 5 - 100 Teile, insbesondere 10 - 80 Teile.

Die erfindungsgemäße additionsvernetzende Siliconharzzusammensetzung kann weitere Bestandteile E) enthalten die dem Fachmann bekannt sind. Typische Vertreter sind Inhibitoren, verstärkende und nicht verstärkende Füllstoffe, Weichmacher, Haftvermittler, lösliche Farbstoffe, anorganische und organische Pigmente, Fluoreszenzfarbstoffe, Lösemittel, Fungicide, Duftstoffe, Dispergierhilfsmittel, rheologische Additive, Korrosionsinhibitoren, Lichtschutzmittel, Hitzestabilisatoren, flammabweisend machende Mittel, Mittel zur Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften und Mittel zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen, additionsvernetzenden Siliconharzzusammensetzungen durch Vermischen aller Komponenten A), B), C) und falls gewünscht weiterer optionaler Bestandteile D) oder/und E). Die Reihenfolge beim Vermischen der Bestandteile (A), (B) und (C) und der möglicher weiteren Bestandteilen D) oder/und E) ist zwar nicht entscheidend, jedoch hat es sich bewährt, den Katalysator (C) dem Gemisch der anderen Bestandteile zuletzt zuzusetzen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Siliconharzzusammensetzungen als Gussmassen

zur Herstellung von Formkörpern, oder Verkapselungen in elektrischen und elektronischen Anwendungen wie beispielsweise LEDs. Dabei erfolgt nach dem Befüllen der gewünschten Formen das anschließende Aushärten bei erhöhter Temperatur. Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Silikonharzzusammensetzungen erfolgt vorzugsweise bei 70 bis 170°C, bevorzugt bei 100 bis 150°C. Als Energiequellen für die Vernetzung durch Erwärmen werden vorzugsweise Öfen, z.B. Umlufttrockenschränke, Heizkanäle, beheizte Walzen, beheizte Platten oder Wärmestrahlen des Infrarotbereiches verwendet.

Die Vernetzungszeiten betragen vorzugsweise 0,5 bis 10 Stunden, bevorzugt 1 bis 6 Stunden.

So hergestellte Formkörper sind - sofern keine weiteren Zusatzstoffe zugemischt wurden - glasklar und haben einen Brechungsindex von mindestens 1,50 bevorzugt mindestens 1,60.

Die so hergestellten Formkörper weisen nach vollständiger Aushärtung ohne weitere Zusatzstoffe, wie z.B. Füllstoffe oder Weichmacher, eine Shore D-Härte von mindestens 5, vorzugsweise mindestens 7, bevorzugt im Bereich von 8 bis 65, insbesondere im Bereich von 10 bis 60 auf.

Die Shore D-Härte wird nach DIN (Deutsche Industrie Norm) 53505 (bzw. ASTM D 2240 oder ISO 868) bestimmt. In dieser Norm wird auch die Shore D-Skala der Härte nach Shore A gegenübergestellt. Diese hohen Härten sind ein wesentliches Kriterium der Erfindung da die Formkörper bei mechanischer Belastung kein Verkratzen erlauben und somit auch die Schmutzablagerung verringern so dass über einen langen Zeitraum eine hohe Lichtausbeute gewährleistet ist. Aufgrund ihrer Temperatur und UV-Beständigkeit zeigen die Formkörper auch bei HB-LEDs (High-Brightness-LEDs) sowie LEDs, die Licht kurzer Wellenlänge (380 - 450 nm) bzw. weißes Licht emittieren, auch nach 40 000 Stun-

den Betriebsdauer keinen Abfall der Lichtdurchlässigkeit. Für sämtliche Bauformen von LEDs, die Chipabdeckung erfordern, können die erfindungsgemäßen Massen verwendet werden.

5 Neben der Anwendung als Vergussmassen zur Herstellung von Formkörpern können die erfindungsgemäßen Silikonharzzusammensetzungen beispielsweise auch für Beschichtungen und Imprägnierungen verwendet werden oder auch als Additive in anderen Zusammensetzungen Einsatz finden. Da das modulare System gleichwohl sehr
10 hohe als auch sehr niedrige Viskositäten einzustellen erlaubt, sind weiterhin Verwendungen als Imprägnierharz, z.B. von elektrischen Isoliersystemen in Motoren, Transformatoren und Kabeln, im Verbund mit anderen Materialien, z.B. Glasgewebe, Papier, Glas-Glimmer-Bänder, etc. möglich.

15

Im vorliegenden Text werden Stoffe durch Angabe von Daten charakterisiert, die mittels instrumenteller Analytik erhalten werden. Die zugrundeliegenden Messungen werden entweder öffentlich zugänglichen Normen folgend durchgeführt oder nach speziell
20 ell entwickelten Verfahren ermittelt. Um die Klarheit der mitgeteilten Lehre zu gewährleisten, sind die verwendeten Methoden hier angegeben:

Viskosität:

25 Die Viskositäten werden, wenn nicht anders angegeben, durch Rotationsviskosimetrische Messung gemäß DIN EN ISO 3219 bestimmt. Falls nicht anders angegeben, gelten alle Viskositätsangaben bei 25°C und Normaldruck von 1013 mbar.

30 Brechungsindex:

Die Brechungsindices werden im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes bestimmt, falls nicht anders angegeben bei 589 nm bei 25°C und Normaldruck von 1013 mbar gemäß der Norm DIN
51423.

35

Transmission:

Die Transmission wird durch UV VIS Spektroskopie bestimmt. Ein geeignetes Gerät ist beispielsweise das Analytik Jena Specord 200.

- 5 Die verwendeten Messparameter sind Bereich: 190 - 1100 nm
Schrittweite: 0,2 nm, Integrationszeit: 0,04 s, Messmodus:
Schrittbetrieb. Als erstes erfolgt die Referenzmessung (Back-
ground). Eine Quarzplatte befestigt an einem Probenhalter (Di-
10 mension der Quarzplatten: HxB ca. 6 x 7 cm, Dicke ca 2,3 mm)
wird in den Probenstrahlengang gegeben und gegen Luft gemessen.
Danach erfolgt die Probenmessung. Eine am Probenhalter befes-
tigte Quarzplatte mit aufgetragener Probe - Schichtdicke aufge-
tragene Probe ca. 1 mm - wird in den Probenstrahlengang gegeben
und gegen Luft gemessen. Interne Verrechnung gegen Background-
15 spektrum liefert das Transmissionsspektrum der Probe.

Molekülzusammensetzungen:

- Die Molekülzusammensetzungen werden mittels Kernresonanzspekt-
roskopie bestimmt (zu Begrifflichkeiten siehe ASTM E 386: Hoch-
20 auflösende magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR): Begrif-
fe und Symbole), wobei der ^1H -Kern und der ^{29}Si -Kern vermessen
wird.

Beschreibung ^1H -NMR Messung

- 25 Solvent: CDCl_3 , 99,8%
Probenkonzentration: ca. 50 mg / 1 ml CDCl_3 in 5 mm NMR-
Röhrchen
30 Messung ohne Zugabe von TMS, Spektrenreferenzierung von Rest-
 CHCl_3 in CDCl_3 auf 7,24 ppm

Spektrometer: Bruker Avance I 500 oder Bruker Avance HD 500

- Probenkopf: 5 mm BBO-Probenkopf oder SMART-Probenkopf (Fa.
35 Bruker)

Meßparameter:

Pulprog = zg30

TD = 64k

NS = 64 bzw. 128 (abhängig von der Empfindlichkeit des Proben-
5 kopfes)

SW = 20,6 ppm

AQ = 3,17 s

D1 = 5 s

SFO1 = 500,13 MHz

10 O1 = 6,175 ppm

Processing-Parameter:

SI = 32k

WDW = EM

15 LB = 0,3 Hz

Je nach verwendetem Spektrometertyp sind evtl. individuelle Anpassungen der Messparameter erforderlich.

20 Beschreibung ^{29}Si -NMR Messung

Solvent: C_6D_6 99,8% d / CCl_4 1:1 v/v mit 1Gew% $\text{Cr}(\text{acac})_3$ als Relaxationsreagenz

Probenkonzentration: ca. 2 g / 1,5 ml Solvent in 10 mm NMR-
25 Röhrchen

Spektrometer: Bruker Avance 300

Probenkopf: 10 mm $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}/^{29}\text{Si}$ glasfreier QNP-Probenkopf
(Fa. Bruker)

Messparameter:

30 Pulprog = zgig60

TD = 64k

NS = 1024 (abhängig von der Empfindlichkeit des Probenkopfes)

SW = 200 ppm

AQ = 2,75 s

35 D1 = 4 s

SFO1 = 300,13 MHz

O1 = -50 ppm

Processing-Parameter:

5 SI = 64k

WDW = EM

LB = 0,3 Hz

10 Je nach verwendetem Spektrometertyp sind evtl. individuelle Anpassungen der Messparameter erforderlich.

Molekulargewichtsverteilungen:

Molekulargewichtsverteilungen werden als Gewichtsmittel M_w und als Zahlenmittel M_n bestimmt, wobei die Methode der Gelpermeationschromatographie (GPC bzw. Size Exclusion Chromatographie (SEC)) Anwendung findet mit Polystyrol Standard und Brechnungsindexdetektor (RI-Detektor). Wo nicht anders ausgewiesen wird THF als Eluent verwendet und DIN 55672-1 angewendet. Die Polydispersität ist der Quotient M_w/M_n .

20

Glasübergangstemperaturen:

Die Glasübergangstemperatur wird nach Dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) nach DIN 53765, gelochter Tiegel, Aufheizrate 10 K/min bestimmt.

25

Beispiele:

30 Im Folgenden werden Beispiele für die erfindungsgemäßen Zubereitungen und ihre Herstellung gegeben.

Alle Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. Falls nicht anders angegeben werden alle Manipulationen bei Raumtemperatur von etwa 23°C und unter Normaldruck (1,013 bar) ausgeführt. Bei den Apparaten handelt es sich um handelsübliche Laborgeräte wie

sie von zahlreichen Geräteherstellern käuflich angeboten werden.

Ph bedeutet einen Phenylrest = C_6H_5-

Me bedeutet einen Methylrest = CH_3- .

5 Me₂ bedeutet entsprechend zwei Methylreste.

Eine wesentliche Eigenschaft der erfindungsgemäßen Zubereitungen, ist dass sie über mit sich selbst vernetzbare, verzweigte Polyorganosiloxankomponenten verfügt. Die Synthesen solcher
10 Produkte werden nachfolgend beschrieben:

Die Beispiele 1-11 beschreiben verschiedene Verfahren zur Herstellung von verzweigten, selbstvernetzenden Organopolysiloxanen A).

15

Beispiel 1: In ein 60 l Glasrührwerk werden 16116 g Wasser, 12240 g Toluol und 5436 g Ethylacetat eingewogen und gemischt. Zu dieser Vorlage wird eine Mischung aus 1947,3 g Methylchlorosilan ($(CH_3)Si(H)Cl_2$ (115 g/mol => Einwaage 16,93 mol), 7770 g
20 Phenyltrichlorosilan $PhSiCl_3$ (211,5 g/mol => Einwaage 36,74 mol) und 2061 g Vinyltrimethylchlorosilan ($(CH_2=CH)Me_2SiCl$ (120,5 g/mol => Einwaage 17,10 mol) innerhalb von 3 Stunden gleichmäßig zugegeben. Die Exothermie der Reaktion führt zu einer Temperaturerhöhung von nicht mehr als 47°C. Man lässt 30 Minuten nachrühren und danach 30 Minuten ohne Rühren absetzen, damit sich
25 die Phasen trennen können. 24 kg salzsaure Wasserphase werden anschließend abgetrennt. Man gibt zur organischen Phase 12 kg vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) zu, rührt 30 Minuten und lässt danach 30 Minuten ohne Rühren stehen, so dass sich die
30 Phasen trennen können. Die Wasserphase wird abgetrennt und die organische Phase in gleicher Weise noch dreimal mit jeweils 12 kg VE-Wasser gewaschen. Im Anschluss an die letzte Waschung wird die organische Phase auf 80°C erhitzt, wobei die Apparatur auf 150 mbar Innendruck evakuiert wird. Man destilliert alle
35 bei 80°C und dem angegebenen Unterdruck flüchtigen Bestandteile

ab und erhält 8 kg Rohprodukt, die anschließend bei 160°C und 20 mbar Unterdruck solange weiter ausdestilliert werden, bis keine unter diesen Bedingungen flüchtigen Bestandteile mehr enthalten sind. Man erhält 6 kg Produkt. Das erhaltene Produkt weist eine Viskosität von 5150 mPas bei 25°C und Normaldruck von 1013 mbar auf. Der Restlösemittelgehalt ist gemäß ¹H-NMR: Toluol 0,06 Gew.-%. Der Gesamtchloridgehalt beträgt 8mg/kg. Die Farbzahl nach APHA beträgt 14, die Trübung nach Sigrüst 2,55 ppm. Durch Size Exclusion Chromatographie (SEC) wird in THF als Eluent Mw = 2600 g/mol und Mn = 1500 g/mol bestimmt. Das Produkt weist gemäß ²⁹Si-NMR Spektrum folgende molare Zusammensetzung auf:

(CH₂=CH)Me₂SiO_{1/2}: 21,6 %

Me(H)SiO_{2/2}: 24,3 %

15 Ph(OR)₂SiO_{1/2}: 0,4 %

Ph(OR)SiO_{2/2}: 17,5 %

PhSiO_{3/2}: 36,2 %

wobei R hier hauptsächlich für Ethyl steht, daneben auch für Wasserstoff.

20 Der Silanolgehalt kann wegen Signalüberlagerungen nur ungefähr geschätzt werden und beträgt gemäß Schätzung aus dem ¹H-NMR-Spektrum ungefähr 6500 ppm. Der Gehalt an Vinylgruppen beträgt gemäß ¹H-NMR 1,99 mmol/g, der Gehalt an siliziumgebundenem Wasserstoff 2,23 mmol/g.

25

Beispiel 2: In einen 4 l 4-Halsglasrundkolben mit Auslauf werden 194,7 g Methylchlorosilan (CH₃)Si(H)Cl₂ (115 g/mol => Einwaage 1,69 mol), 777,0 g Phenyltrichlorosilan PhSiCl₃ (211,5 g/mol => Einwaage 3,67 mol) und 206,1 g Vinyltrimethylchlorosilan (CH₂=CH)Me₂SiCl (120,5 g/mol => Einwaage 1,71 mol) zusammen mit 30 580 g Toluol eingewogen und gemischt.

Zu dieser Vorlage werden 185 g Ethanol innerhalb von 40 Minuten gleichmäßig zudosiert, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung auf 16°C absinkt. Man rührt 5 Minuten nach.

Als nächstes werden 250 g VE-Wasser innerhalb von 2 Stunden zudosiert. Zu Beginn wird nur sehr langsam dosiert, um eine übermäßige Salzsäuregasentwicklung zu vermeiden. Die eintretende Reaktion ist exotherm und wird durch die Fahrweise der Wasserzugabe so gesteuert, dass die Temperatur bis auf etwa 40°C ansteigt. Man rührt nach beendeter Wasserzugabe für 10 Minuten bei der dann gegebenen Temperatur nach und heizt anschließend auf Rückfluss auf (ca. 83°C Temperatur in der Reaktionsmischung). Nach zweistündigem Refluxieren werden ohne vorheriges Abkühlen 187,5 g Toluol und 170 g VE Wasser zugegeben, 10 Minuten nachgerührt und der Rührer dann ausgeschaltet. Man lässt die Phasen sich innerhalb von 40 Minuten ohne Rühren trennen. Die untere salzsaure Wasserphase wird abgetrennt. Sodann werden 500 g VE-Wasser zugesetzt, 10 Minuten gerührt, 45 Minuten ohne Rühren Phasen trennen lassen und die Wasserphase wiederum abgetrennt. Der HCl-Gehalt in der organischen Phase beträgt weniger als 5 ppm. Man engt die organische Phase am Rotationsverdampfer bei 150°C Ölbadtemperatur und 10 mbar Unterdruck 30 Minuten lang ein, und erhöht dann den Druck von 10 auf 20 mbar und die Ölbadtemperatur von 150°C auf 160°C. Man destilliert weitere 3 Stunden aus und erhält ein farbloses flüssiges Produkt mit einer Viskosität von 4510 mPas, einer Dichte (gemäß DIN 51757) von 1,161 g/cm³, einem Flammpunkt (nach DIN 2719) von 178,5°C und einem Zündpunkt nach EN 14522 von 430°C.

Nach SEC sind Mw = 2400 und Mn = 1300. Die Farbzahl nach APHA beträgt 12, der Gesamtchlorgehalt 13 mg/kg.

Gemäß ¹H-NMR sind noch 0,07 Gew.-% Toluol enthalten. Der Silanolgehalt, der aufgrund von Signalüberlagerungen nur geschätzt werden kann, beträgt etwa 6400 ppm. Der Vinylgehalt ist 1,92 mmol/g, der Gehalt an siliziumgebundenem Wasserstoff 2,16 mmol/g. Nach ²⁹Si-NMR ist die molare Zusammensetzung:

(CH₂=CH)Me₂SiO_{1/2}: 21,9 %
Me(H)SiO_{2/2}: 24,4 %
Ph(OR)₂SiO_{1/2}: 0,8 %
Ph(OR)SiO_{2/2}: 18,3 %

$\text{PhSiO}_{3/2}$: 34,6 %

wobei R hier hauptsächlich für Ethyl steht, daneben auch für Wasserstoff.

5 **Beispiel 3:** In einen 4 l 4-Halsglasrundkolben mit Auslauf werden 588 g Phenyltriethoxysilan $\text{PhSi}(\text{EtO})_3$ (240 g/mol => Einwaage 2,45 mol), 80 g 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{O}$ (186 g/mol => Einwaage 0,43 mol), 290 g Wasser und 2,3 g 20-Gew.-%-ige wässrige Salzsäurelösung eingewogen und
10 gemischt.

Die Reaktionsmischung wird mit einer Heizhaube auf 60°C aufgeheizt, dann die Heizung ausgeschaltet, wobei die Heizhaube noch nicht entfernt wird. Die Temperatur steigt durch die Exothermie der Reaktion weiter an und erreicht nach kurzer Zeit 78°C, wo-
15 bei die Mischung aufklart und homogen wird. Danach kühlt sie wieder ab. Man erhitzt bis Rückfluss erreicht ist (82°C in der Reaktionsmischung) und hält 30 Minuten bei dieser Temperatur. Die Reaktionsmischung wird dabei milchig weiß.

Danach wird bei Normaldruck ausdestilliert, bis eine Kopf-
20 temperatur von 83°C (Sumpftemperatur 88°C) erreicht ist. Man erhält 318 g Destillat.

Nun werden 816 g Toluol zugesetzt und 3,1 ml (4,0 g) 25 Gew.-%-ige wässrige Natriumhydroxidlösung.

Man destilliert erneut bei Normaldruck aus, bis eine Kopf-
25 temperatur von 109°C (Sumpftemperatur 130°C) erreicht ist und lässt abkühlen. Bei 90°C gibt man 100g Toluol und 1,9 ml 20 Gew.-%-ige wässrige Salzsäure und 64,6 g VE Wasser zu.

Bei 40°C werden 24 g Methyldichlorsilan $\text{Me}(\text{H})\text{SiCl}_2$ (115 g/mol; Einwaage = 0,21 mol) innerhalb von 13 Minuten zudosiert. Dabei
30 steigt die Temperatur der Reaktionsmischung ohne Zuheizen von 40°C auf 45°C.

Man erhitzt 1 Stunde auf Rückfluss, der sich ab 98°C Sumpftemperatur einstellt. Danach werden 450 g Toluol und 300 g VE-Wasser zugesetzt, gut vermischt und anschließend Rühren abküh-

len lassen, damit sich die Phasen trennen können. Man entfernt die salzsaure wässrige Phase.

Man wäscht die organische Phase durch Zusatz von 500 g VE Wasser. Die Mischung wird gerührt, auf 50°C erhitzt und dann der

5 Rührer ausgeschaltet. Nach 15 Minuten Ruhen sind die Phasen getrennt und man entfernt die wässrige Phase.

Das organische Lösemittel wird anschließend teilweise destillativ entfernt. Man destilliert 473 g Toluol, das noch Restmengen Wasser enthält, aus und erhält dabei eine weißlich trübe Mi-

10 schung, die man auf 30°C abkühlen lässt. Man filtriert über einen Filterkuchen aus Seitz EF Filterhilfsmittel auf einer Seitz K 100 Filterplatte und erhält 335 g farbloses, klares Filtrat mit einem Festgehalt von 78,45 Gew.-% (bestimmt durch Ausheizen von 1 g Substanz bei 200°C für 30 min).

15 Die folgenden Angaben zur Produktcharakterisierung beziehen sich auf das reine Produkt, nicht auf die 78,45 Gew.-%-ige Lösung.

Per SEC (Eluent THF) wurden folgende Molekulargewichte bestimmt: $M_w = 2100$ g/mol; $M_n = 1600$ g/mol.

20 Der Silanolgehalt ist im ^1H -NMR aufgrund von Signalüberlagerungen nur ungefähr und beträgt etwa 2200 ppm. Der Vinylgehalt ist 1,89 mmol/g, der Gehalt an siliziumgebundenem Wasserstoff 0,25 mmol/g.

Nach ^{29}Si -NMR ist die molare Zusammensetzung:

25 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}$: 23,1 %

$\text{Me}(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$: 2,2 %

$\text{Ph}(\text{OR})_2\text{SiO}_{1/2}$: 0,0 %

$\text{Ph}(\text{OR})\text{SiO}_{2/2}$: 6,3 %

$\text{PhSiO}_{3/2}$: 68,4 %

30 wobei R hier hauptsächlich für Ethyl steht, daneben auch für Wasserstoff.

Beispiel 4: In einen 4 l 4-Halsglasrundkolben mit Auslauf werden 1176 g Phenyltriethoxysilan $\text{PhSi}(\text{EtO})_3$ (240 g/mol => Einwaage 4,90 mol), 200 g 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan

35

$[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{O}$ (186 g/mol => Einwaage 1,07 mol) und 580 g Wasser eingewogen und gemischt.

Zu dieser Mischung werden 60 g Methyldichlorsilan $\text{Me}(\text{H})\text{SiCl}_2$ (115 g/mol; Einwaage = 0,52 mol) innerhalb von 40 Minuten bei
5 Raumtemperatur von etwa 23°C zudosiert. Nach 18 Minuten tritt eine merkliche Reaktion auf, die zu einem exothermen Temperaturanstieg auf 40°C führt.

Die Mischung wird nach beendeter Dosierung auf Rückfluss aufgeheizt (Sumpftemperatur 81°C, Kopf­temperatur 79°C und 30 Minuten
10 refluxiert). Die Reaktionsmischung ist weißlich trüb.

Danach wird ausdestilliert bis zu einer Sumpftemperatur von 89°C und einer Kopf­temperatur von 84°C. Man erhält 810 ml Destillat mit einer Masse von 674,1 g. Man kühlt auf unter 70°C ab und gibt 1632 g Toluol zu. Man rührt nach beendeter Zugabe für
15 15 Minuten, stellt den Rührer ab und lässt für 30 Minuten ohne Rühren absetzen, damit sich die Phasen trennen können. Die untere Phase ist die Wasserphase. Sie wird abgetrennt. Man dosiert 1300 g VE Wasser zur organischen Phase, rührt 20 Minuten und lässt wieder 30 Minuten lang ohne Rühren die Phasen trennen.
20 Man trennt 1352 g Wasserphase ab. Die organische Phase enthält noch 7,5 ppm Rest HCl.

Sie wird durch ausdestillieren von 1367 g Toluol aufkonzentriert. Zuletzt liegt die Sumpftemperatur bei 128°C, die Kopf­temperatur bei 113°C. Man kühlt ab bis unter 60°C und gibt
25 dann 33 g Filterhilfe Seitz EF hinzu, rührt 15 Minuten und filtriert bei Raumtemperatur mit einer Druckfilternutsche über eine Seitz K 100 Filterplatte.

Man erhält 987 g klares farbloses Filtrat mit einem Festgehalt von 78,8 g (bestimmt durch Ausheizen von 1 g Substanz bei
30 200°C für 30 Minuten.

Das Produkt weist laut SEC (Eluent THF) ein Molekulargewicht von $M_w = 1300$ g/mol und $M_n = 1100$ g/mol auf.

Der Silanolgehalt ist im ^1H -NMR aufgrund von Signalüberlagerungen nur ungefähr und beträgt etwa 4200 ppm. Der Vinylgehalt ist

2,33 mmol/g, der Gehalt an siliziumgebundenem Wasserstoff 0,57 mmol/g.

Nach ^{29}Si -NMR ist die molare Zusammensetzung:

$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}$: 27,2 %

5 $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$: 7,0 %

$\text{Ph}(\text{OR})_2\text{SiO}_{1/2}$: 0,0 %

$\text{Ph}(\text{OR})\text{SiO}_{2/2}$: 19,8 %

$\text{PhSiO}_{3/2}$: 46,0 %

wobei R hier hauptsächlich für Ethyl steht, daneben auch für
10 Wasserstoff.

Beispiel 5: In einen 4 l 4-Halsglasrundkolben mit Auslauf werden 588 g Phenyltriethoxysilan $\text{PhSi}(\text{EtO})_3$ (240 g/mol => Einwaage 2,45 mol), 588 g eines bei 23°C und Normaldruck von 1013
15 mbar festen Phenylsiliconharzes mit einem Molekulargewichtsmittel M_w von 2900 g/mol (Zahlenmittel $M_n = 1500$) und einer Glasübergangstemperatur von $T_g = 52^\circ\text{C}$, das 5,5 Gew.-% siliziumgebundene Hydroxygruppen und 3,3 Gew.-% siliziumgebundene Ethoxygruppen enthält,

20 und das aus 100 mol-% $\text{PhSiO}_{3/2}$ -Einheiten besteht, wobei sich die Methoxy- und die Hydroxygruppen auf die angegebenen Struktureinheiten verteilen, eingewogen und bei 60°C solange gerührt, bis sich das Phenylsiliconharz im Phenyltriethoxysilan vollständig gelöst hat.

25 Dann gibt man 160 g 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{O}$ (186 g/mol => Einwaage 0,86 mol) und 580 g Wasser zu dieser Lösung und durchmischt gut.

Zu dieser Mischung werden 48 g Methylchlorosilan $\text{Me}(\text{H})\text{SiCl}_2$ (115 g/mol; Einwaage = 0,42 mol) innerhalb von 18 Minuten bei
30 Raumtemperatur von etwa 23°C zudosiert. Nach 18 Minuten hat sich die Temperatur der Mischung auf 53°C erhöht.

Man erhitzt 30 Minuten lang auf Rückfluss (Rührguttemperatur 84°C) und erhält eine weißlich trübe Mischung.

Man destilliert anschließend 395 ml Destillat ab und kühlt auf
35 unter 80°C bevor man 1000 g Toluol zugibt und 15 Minuten ein-

rührt. Man stoppt den Rührer, lässt 30 Minuten absetzen und trennt dann die Wasserphase ab.

Zur organischen Phase gibt man 1300 g VE-Wasser, 200 g Kochsalz und 100 g Toluol zu, rührt 20 Minuten und lässt 30 Minuten Phasen trennen. Die Wasserphase wird abgetrennt. Der Rest HCl-Gehalt in der organischen Phase beträgt 3,5 ppm.

Die organische Phase wird aufkonzentriert, indem man 886 g Toluol abdestilliert.

Man kühlt ab bis unter 60°C und gibt dann 33 g Filterhilfe

Seitz EF hinzu, rührt 15 Minuten und filtriert bei Raumtemperatur mit einer Druckfilternutsche über eine Seitz K 100 Filterplatte.

Man erhält 1170,7 g klares farbloses Filtrat mit einem Festgehalt von 81,1 Gew.-% (bestimmt durch Ausheizen von 1 g Substanz bei 200°C für 30 Minuten).

Das Produkt weist laut SEC (Eluent THF) ein Molekulargewicht von $M_w = 3400$ g/mol und $M_n = 1600$ g/mol auf.

Der Silanolgehalt ist im $^1\text{H-NMR}$ aufgrund von Signalüberlagerungen nur ungefähr und beträgt etwa 5500 ppm. Der Vinylgehalt ist 1,59 mmol/g, der Gehalt an siliziumgebundenem Wasserstoff 0,37 mmol/g.

Nach $^{29}\text{Si-NMR}$ ist die molare Zusammensetzung:

$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}$: 19,4 %

$\text{Me}(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$: 5,1 %

$\text{Ph}(\text{OR})_2\text{SiO}_{1/2}$: 1,5 %

$\text{Ph}(\text{OR})\text{SiO}_{2/2}$: 33,3%

$\text{PhSiO}_{3/2}$: 40,7 %

wobei R hier hauptsächlich für Ethyl steht, daneben auch für Wasserstoff.

Beispiel 6:

In einen 4 l 4-Halsglasrundkolben mit Auslauf werden 588 g Phenyltriethoxysilan $\text{PhSi}(\text{EtO})_3$ (240 g/mol => Einwaage 2,45 mol), 90 g 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{O}$ (186 g/mol => Einwaage 0,48 mol), 27 g 1,1,3,3-

tetramethyldisiloxan [(H)Me₂Si]₂O (134 g/mol => Einwaage 0,20 mol) und 290 g Wasser eingewogen und gemischt.

Zu dieser Mischung werden 2,3 g 20 Gew.-%ige wässrige Salzsäurelösung zugegeben und anschließend auf 85°C aufgeheizt. Die

5 Reaktion springt bei 84°C an. Die Produktmischung wird klar und homogen. Man erhitzt 30 Minuten auf Rückfluss (Sumpftemperatur 87°C), wobei sich die Produktmischung milchig weiß eintrübt. Anschließend werden 315 g abdestilliert, wobei die Sumpftemperatur auf 90°C und die Kopf-
temperatur auf 84°C steigt.

10 Die weitere Bearbeitung erfolgt analog zu **Beispiel 4**, wobei jeweils die halben Mengen an Toluol und Wasser eingesetzt werden.

Man erhält 477 g klares farbloses Filtrat mit einem Festgehalt von 73,7 g (bestimmt durch Ausheizen von 1 g Substanz bei
15 200°C für 30 Minuten.

Das Produkt weist laut SEC (Eluent THF) ein Molekulargewicht von Mw = 1300 g/mol und Mn = 1100 g/mol auf.

Der Silanolgehalt ist im ¹H-NMR aufgrund von Signalüberlagerungen nur ungefähr und beträgt etwa 18800 ppm. Der Vinylgehalt
20 ist 1,79 mmol/g, der Gehalt an siliziumgebundenem Wasserstoff 0,60 mmol/g.

Nach ²⁹Si-NMR ist die molare Zusammensetzung:

(CH₂=CH)Me₂SiO_{1/2}: 23,6 %

Me₂(H)SiO_{1/2}: 7,7 %

25 Ph(OR)₂SiO_{1/2}: 0,2 %

Ph(OR)SiO_{2/2}: 31,5 %

PhSiO_{3/2}: 37,0 %

wobei R hier hauptsächlich für Ethyl steht, daneben auch für Wasserstoff.

30

Beispiel 7: In ein 60 l Glasrührwerk werden als Vorlage 16116 g Wasser, 12240 g Toluol, 5436 g Ethylacetat und 3108 g eines
kurzkettigen alpha, omega-silanolfunktionellen Phenylmethylöls
eingelegt, das die durchschnittliche Zusammensetzung hat: HO-
35 Si(Me)(Ph)[O-Si(Me)(Ph)]₄OSi(Me)(Ph)OH, das also insgesamt 6

Siliziumwiederholungseinheiten umfasst, von denen jede mit einer Phenyl und einer Methylgruppe substituiert ist und von denen die beiden terminalen Siliziumatome jeweils eine Hydroxylfunktion tragen und das ein mittleres Molekulargewicht von $M_w =$
5 800 g/mol bei $M_n = 700$ g/mol hat, und eine Viskosität von 503 mPas bei 25°C und Normaldruck von 1013 mbar aufweist.

7770 g Phenyltrichlorsilan (211,5 g/mol => Einwaage 36,7 mol),
1800 g Vinyltrimethylchlorsilan (120,5 g/mol => Einwaage 14,9
10 mol) und 1822,5 g Methyltrichlorsilan (115 g/mol => Einwaage
15,8 mol) werden miteinander gemischt und innerhalb von 5 Stunden zur Vorlage zudosiert. Die Temperatur steigt dabei von 25,7°C auf 48,7°C. Man rührt nach beendeter Zugabe 45 Minuten nach, erhitzt anschließend für 1 Stunde auf Rückfluss (Sumpftemperatur 83°C) und stellt den Rührer dann ab. Nach 45 Minuten
15 Phasentrennung wird die Wasserphase abgetrennt.

Zum Neutralwaschen werden 12 kg VE-Wasser zur organischen Phase zugegeben, 30 Minuten gerührt und 30 Minuten Phasen trennen lassen. Die Wasserphase wird abgetrennt. Dieser Waschvorgang
20 wird insgesamt dreimal in gleicher Weise ausgeführt, bis der Rest HCl-Gehalt in der organischen Phase 3 ppm beträgt.

Man destilliert anschließend bei Normaldruck bis zu einer Rührguttemperatur von 124°C aus, wobei 9543 g Destillat und 14125 g Sumpfrückstand erhalten werden.

25 Vom Rückstand wird eine Probe von 1383,5 g genommen, die am Rotationsverdampfer bei einer Ölbadtemperatur von 160°C und einem Unterdruck von 20 mbar 1 Stunde ausdestilliert wird. Man erhält 962,1 g einer 69,6 Gew.-%igen Produktlösung, die heiß über eine Seitz K 100 Filterplatte mit Seitz Filterhilfe FF filtriert
30 wird. Das erhaltene Filtrat ist klar und farblos. Es weist eine Brookfield Viskosität von 2870 mPas auf.

Das Produkt weist laut SEC (Eluent THF) ein Molekulargewicht von $M_w = 2400$ g/mol und $M_n = 1300$ g/mol auf.

Der Silanolgehalt ist im ^1H -NMR aufgrund von Signalüberlagerungen nur ungefähr und beträgt etwa 10052 ppm. Der Vinylgehalt ist 1,30 mmol/g, der Gehalt an siliziumgebundenem Wasserstoff 1,44 mmol/g.

5 Nach ^{29}Si -NMR ist die molare Zusammensetzung:

$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}$: 15,2 %

$\text{Me}(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$: 15,4 %

$\text{Ph}(\text{Me})\text{SiO}_{2/2}$: 27,3 % (schließt $\text{Ph}(\text{Me})(\text{RO})\text{SiO}_{1/2}$ mit ein)

$\text{Ph}(\text{OR})_2\text{SiO}_{1/2}$: 0,4 %

10 $\text{Ph}(\text{OR})\text{SiO}_{2/2}$: 15,5 %

$\text{PhSiO}_{3/2}$: 26,2 %

wobei R hier hauptsächlich für Ethyl steht, daneben auch für Wasserstoff.

15 **Beispiel 8:** In einen 4 l 4-Halsglasrundkolben mit Auslauf werden 135,0 g Methyldichlorsilan $(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{H})\text{Cl}_2$ (115 g/mol => Einwaage 1,17 mol), 518,0 g Phenyltrichlorsilan PhSiCl_3 (211,5 g/mol => Einwaage 2,45 mol) und 133,4 g Vinylmethylchlorsilan $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiCl}$ (120,5 g/mol => Einwaage 1,11 mol) zusammen mit
20 816 g Toluol eingewogen und gemischt.

Zu dieser Vorlage werden 185 g Ethanol innerhalb von 40 Minuten gleichmäßig zudosiert, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung auf 16°C absinkt. Man rührt 15 Minuten nach und gibt dann 125,8 g eines kurzkettigen alpha, omega-

25 silanolfunktionellen Phenylmethylöls eingelegt zu, das die durchschnittliche Zusammensetzung hat: $\text{HO-Si}(\text{Me})(\text{Ph})[\text{O-Si}(\text{Me})(\text{Ph})]_4\text{OSi}(\text{Me})(\text{Ph})\text{OH}$, das also insgesamt 6 Siliziumwiederholungseinheiten umfasst, von denen jede mit einer Phenyl und einer Methylgruppe substituiert ist und von denen die beiden
30 terminalen Siliziumatome jeweils eine Hydroxylfunktion tragen und das ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 800$ g/mol bei $M_n = 700$ g/mol hat, und eine Viskosität von 503 mPas bei 25°C und Normaldruck von 1013 mbar aufweist.

Danach werden 250 g VE-Wasser innerhalb von 2 Stunden zudo-
35 siert. Zu Beginn wird nur sehr langsam dosiert, um eine übermäßige Salzsäuregasentwicklung zu vermeiden. Die eintretende Re-

aktion ist exotherm und wird durch die Fahrweise der Wasserzugabe so gesteuert, dass die Temperatur bis auf etwa 40°C ansteigt. Man rührt nach beendeter Wasserzugabe für 10 Minuten bei der dann gegebenen Temperatur nach und heizt anschließend auf Rückfluss auf (ca. 83°C Temperatur in der Reaktionsmischung). Nach zweistündigem Refluxieren werden ohne vorheriges Abkühlen 176,4 g Toluol und 175 g VE Wasser zugegeben, 10 Minuten nachgerührt und der Rührer dann ausgeschaltet. Man lässt die Phasen sich innerhalb von 40 Minuten ohne Rühren trennen. Die untere salzsaure Wasserphase wird abgetrennt. Sodann werden 500 g VE-Wasser zugesetzt, 10 Minuten gerührt, 45 Minuten ohne Rühren Phasen trennen lassen und die Wasserphase wiederum abgetrennt. Der HCl-Gehalt in der organischen Phase beträgt weniger als 7 ppm. Man engt die organische Phase am Rotationsverdampfer bei 150°C Ölbadtemperatur und 10 mbar Unterdruck 30 Minuten lang ein, und erhöht dann den Druck von 10 auf 20 mbar und die Ölbadtemperatur von 150°C auf 160°C. Man destilliert weitere 3 Stunden aus und erhält ein farbloses flüssiges Produkt mit einer Viskosität von 2600 mPas.

20

Nach SEC sind $M_w = 2600$ und $M_n = 1200$.

Der Silanolgehalt, der aufgrund von Signalüberlagerungen nur geschätzt werden kann, beträgt etwa 10030 ppm. Der Vinylgehalt ist 0,95 mmol/g, der Gehalt an siliziumgebundenem Wasserstoff 1,02 mmol/g. Nach ^{29}Si -NMR ist die molare Zusammensetzung:

$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}$: 11,2 %

$\text{Me}(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$: 12,0 %

$\text{Ph}(\text{Me})\text{SiO}_{2/2}$: 41,9 % (schließt $\text{Ph}(\text{Me})(\text{RO})\text{SiO}_{1/2}$ mit ein)

$\text{Ph}(\text{OR})_2\text{SiO}_{1/2}$: 0,8 %

30 $\text{Ph}(\text{OR})\text{SiO}_{2/2}$: 14,4 %

$\text{PhSiO}_{3/2}$: 19,7 %

wobei R hier hauptsächlich für Ethyl steht, daneben auch für Wasserstoff.

Beispiel 9: In einen 4 l 4-Halsglasrundkolben mit Auslauf werden 1074,4 g Wasser, 816 g Toluol und 362,4 g Ethylacetat eingewogen und gemischt. Zu dieser Vorlage wird eine Mischung aus 106,7 g Dimethylchlorsilan $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ (94,5 g/mol => Einwaage 1,13 mol), 518,0 g Phenyltrichlorsilan PhSiCl_3 (211,5 g/mol => Einwaage 2,45 mol) und 137,4 g Vinyltrimethylchlorsilan $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiCl}$ (120,5 g/mol => Einwaage 1,14 mol) innerhalb von 3 Stunden gleichmäßig zugegeben. Die Exothermie der Reaktion führt zu einer Temperaturerhöhung von nicht mehr als 47°C. Man lässt 30 Minuten nachrühren und danach 30 Minuten ohne Rühren absetzen, damit sich die Phasen trennen können. Die salzsaure Wasserphase wird anschließend abgetrennt. Man gibt zur organischen Phase 800 g vollentsalztes Wasser (VE-Wasser), rührt 20 Minuten und lässt danach 20 Minuten ohne Rühren stehen, so dass sich die Phasen trennen können. Die Wasserphase wird abgetrennt und die organische Phase in gleicher Weise noch zweimal gewaschen. Im Anschluss an die letzte Waschung wird die organische Phase am Rotationsverdampfer bei 160°C Ölbadtemperatur und 20 mbar Unterdruck 4,5 Stunden eingeengt.

Der Rückstand wird durch eine warmwasserbeheizte Druckfilternutsche über eine Seitz K 100 Filterplatte mit Seitz Filterhilfe FF filtriert.

Man erhält 360 g klares farbloses Produkt mit einer Viskosität von 16 320 mPas (Brookfield).

25

Durch Size Exclusion Chromatographie (SEC) wird in THF als Eluent $M_w = 6800$ g/mol und $M_n = 1600$ g/mol bestimmt. Das Produkt weist gemäß ^{29}Si -NMR Spektrum folgende molare Zusammensetzung auf:

30 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}$: 10,5 % $\text{Me}_2(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$: 20,5 % $\text{Ph}(\text{OR})_2\text{SiO}_{1/2}$: 1,1 % $\text{Ph}(\text{OR})\text{SiO}_{2/2}$: 25,4 % $\text{PhSiO}_{3/2}$: 42,5 %

wobei R hier hauptsächlich für Ethyl steht, daneben auch für Wasserstoff.

Der Silanolgehalt kann wegen Signalüberlagerungen nur ungefähr geschätzt werden und beträgt gemäß Schätzung aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ungefähr 6674 ppm. Der Gehalt an Vinylgruppen beträgt gemäß $^1\text{H-NMR}$ 0,95 mmol/g, der Gehalt an siliziumgebundenem Wasserstoff 1,29 mmol/g.

10 Beispiel 10:

In einem 4 l 4-Halsglasrundkolben mit Auslauf werden 325,3 g Phenyltriethoxysilan $\text{PhSi}(\text{EtO})_3$ (240 g/mol => Einwaage 1,36 mol), 325,3 g eines bei 23°C und Normaldruck von 1013 mbar festen Phenylsiliconharzes mit einem Molekulargewichtsmittel M_w von 2900 g/mol (Zahlenmittel $M_n = 1500$) und einer Glasübergangstemperatur von $T_g = 52^\circ\text{C}$, das 5,5 Gew.-% siliziumgebundene Hydroxygruppen und 3,3 Gew.-% siliziumgebundene Ethoxygruppen enthält, und das aus 100 mol-% $\text{PhSiO}_{3/2}$ -Einheiten besteht, wobei sich die Ethoxy- und die Hydroxygruppen auf die angegebenen
20 Struktureinheiten verteilen, eingewogen und bei 60°C solange gerührt, bis sich das Phenylsiliconharz im Phenyltriethoxysilan gelöst hat.

Zu dieser Lösung werden 260 g eines linearen alpha, omega-silanolfunktionellen Phenylmethylöls eingelegt, das die durchschnittliche Zusammensetzung hat: $\text{HO-Si}(\text{Me})(\text{Ph})[\text{O-Si}(\text{Me})(\text{Ph})]_{14}\text{OSi}(\text{Me})(\text{Ph})\text{OH}$, das also insgesamt 16 Siliziumwiederholungseinheiten umfasst, von denen jede mit einer Phenyl und einer Methylgruppe substituiert ist und von denen die beiden terminalen Siliziumatome jeweils eine Hydroxylfunktion tragen und das ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 2200$ g/mol bei $M_n = 1000$ g/mol hat, und eine Viskosität von 1103 mPas bei 25°C und Normaldruck von 1013 mbar aufweist, zugegeben und durchmischt. Zu der so erhaltenen Zubereitung werden nacheinander
30 zuerst 129 g 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan
35 $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{O}$ (186 g/mol => Einwaage 0,69 mol) und dann 321

g Wasser zugegeben. Zu der so erhaltenen Zubereitung werden unter Rühren 130,7 g Vinyltrimethylchlorosilan ($\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiCl}$ (120,5 g/mol => Einwaage 1,38 mol) zudosiert. Die Dosierzeit beträgt 46 Minuten, die Temperatur steigt während der Dosierung
5 aufgrund der Reaktionswärme von 22,3°C auf 41°C an, ohne dass von außen zugeheizt wird. Nach beendeter Dosierung wird auf Rückfluss erhitzt (Sumpftemperatur 85°C) und 30 Minuten auf Rückfluss gehalten.

Anschließend werden 190 ml Destillat abgenommen. Die Rührgut-
10 temperatur steigt dabei auf 92°C, die Kopf Temperatur auf 84°C. Man kühlt auf unter 80°C ab, gibt 533 ml Toluol zu, durchmischt für 15 Minuten, stellt den Rührer dann ab und wartet 30 Minuten ohne Rühren, bevor man die Wasserphase abtrennt. Zum Zeitpunkt der Phasentrennung beträgt die Temperatur der Mischung aufgrund
15 von leichtem Zuheizen von außen noch 50°C.

Um die organische Phase zu waschen, werden 540 ml VE Wasser und 100 g Kochsalz (Natriumchlorid) zudosiert, 15 Minuten gerührt und der Rührer dann ausgeschaltet. Nach 30 Minuten Phasenseparation ohne Rühren, werden die Phasen getrennt. Der HCl-Gehalt
20 der organischen Phase beträgt 3 ppm. 200 ml der Lösung werden zur Stabilitätsuntersuchung abgetrennt. Die Mischung erweist sich als stabil. Diese Menge wird in der weiteren Aufarbeitung nicht mehr berücksichtigt.

Man destilliert aus der organischen Phase 420 ml Destillat ab,
25 kühlt auf unter 60°C ab und filtriert die warme Lösung dann mit einer Druckfilternutsche über eine Seitz K 100 Filterplatte mit Seitz Filterhilfsmittel FF ab. Die erhaltenen 672,9 g Filtrat sind klar und farblos. Der Festgehalt wird zu 87,9 Gew.-% bestimmt (1 g Substanz wurden dazu für eine halbe Stunde auf
30 200°C erhitzt und die Rückstandmenge gravimetrisch bestimmt).

Das Produkt weist laut SEC (Eluent THF) ein Molekulargewicht von $M_w = 2600$ g/mol und $M_n = 1200$ g/mol auf.

Der Silanolgehalt ist im ^1H -NMR aufgrund von Signalüberlagerungen nur ungefähr und beträgt etwa 2200 ppm. Der Vinylgehalt ist 1,17 mmol/g, der Gehalt an siliziumgebundenem Wasserstoff 0,92 mmol/g.

5 Nach ^{29}Si -NMR ist die molare Zusammensetzung:

$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}$: 14,8 %

$\text{Me}_2(\text{H})\text{SiO}_{1/2}$: 11,7 %

$\text{Ph}(\text{Me})\text{SiO}_{2/2}$: 27,2 % (schließt $\text{Ph}(\text{Me})(\text{RO})\text{SiO}_{1/2}$ mit ein)

$\text{Ph}(\text{OR})_2\text{SiO}_{1/2}$: 1,6 %

10 $\text{Ph}(\text{OR})\text{SiO}_{2/2}$: 18,2 %

$\text{PhSiO}_{3/2}$: 26,5 %

wobei R hier hauptsächlich für Ethyl steht, daneben auch für Wasserstoff.

15 **Beispiel 11:** Vorgehensweise wie bei Beispiel 12 mit dem Unterschied, dass anstelle des linearem Phenylmethylpolysiloxans mit durchschnittliche 16 Wiederholungseinheiten ein kurzkettiges alpha, omega-silanolfunktionellen Phenylmethylöls verwendet wird, das die durchschnittliche Zusammensetzung hat: HO-

20 $\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})[\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})]_4\text{OSi}(\text{Me})(\text{Ph})\text{OH}$, das also insgesamt 6 Siliziumwiederholungseinheiten umfasst, von denen jede mit einer Phenyl und einer Methylgruppe substituiert ist und von denen die beiden terminalen Siliziumatome jeweils eine Hydroxylfunktion tragen und das ein mittleres Molekulargewicht von $M_w =$
25 800 g/mol bei $M_n = 700$ g/mol hat, und eine Viskosität von 503 mPas bei 25°C und Normaldruck von 1013 mbar aufweist.

Man erhält 952 g eines klaren farblosen Produktes.

Der Festgehalt wird zu 89,2 Gew.-% bestimmt (1 g Substanz wurden dazu für eine halbe Stunde auf 200°C erhitzt und die Rückstandmenge gravimetrisch bestimmt).
30

Das Produkt weist laut SEC (Eluent THF) ein Molekulargewicht von $M_w = 1800$ g/mol und $M_n = 1100$ g/mol auf.

Der Silanolgehalt ist im ^1H -NMR aufgrund von Signalüberlagerungen nur ungefähr und beträgt etwa 10100 ppm. Der Vinylgehalt ist 1,30 mmol/g, der Gehalt an siliziumgebundenem Wasserstoff 1,14 mmol/g.

5 Nach ^{29}Si -NMR ist die molare Zusammensetzung:

$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}$: 15,5 %

$\text{Me}_2(\text{H})\text{SiO}_{1/2}$: 13,4 %

$\text{Ph}(\text{Me})\text{SiO}_{2/2}$: 25,1 % (schließt $\text{Ph}(\text{Me})(\text{RO})\text{SiO}_{1/2}$ mit ein)

$\text{Ph}(\text{OR})_2\text{SiO}_{1/2}$: 1,0 %

10 $\text{Ph}(\text{OR})\text{SiO}_{2/2}$: 15,5 %

$\text{PhSiO}_{3/2}$: 29,5 %

wobei R hier hauptsächlich für Ethyl steht, daneben auch für Wasserstoff.

15

Beispiele für Siliconharzzusammensetzungen:

Nachstehend sind zur Veranschaulichung, keineswegs aber zur Einschränkung, Beispiele für Zubereitungen der Erfindung aufgeführt. In diesen Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen oder Prozentsätzen, falls nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Des Weiteren beziehen sich alle Angaben von Brechungsindizes auf eine Temperatur von 25 °C. Die Shore-Härten A und D wurden nach DIN 53505-A-87 bestimmt. Die Transmission wurde gemessen, wie eingangs angegeben. Der Festgehalt der toluolischen Harzlösungen wurde mittels des ^1H -NMR-Spektrums berechnet.

Zubereitungsbeispiel 1: Zubereitung mit Harz nach Beispiel 1

Es werden 60,0 g des in Beispiel 1 beschriebenen Harzes, 40,0 g eines linearen Siloxanopolymers, welches laut ^{29}Si -NMR-Spektrum durchschnittlich 60 Phenylmethylsiloxaneinheiten, 12 Dimethylsiloxaneinheiten und 2 Dimethylvinylsiloxan-Endgruppen besitzt und 5,0 g 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol sowie 0,026 g einer 80 %-igen Lösung von 1-Ethynylcyclohexanol in Trimethylsilanol und 35 0,0026 g eines Platin(0)/sym. Tetramethyldivinylidisiloxan-

Komplexes (Karstedt-Katalysator) mit einem Gehalt von 20 Gew.-% Platin, berechnet als elementares Metall, homogen vermischt. Die Zubereitung hatte einen Brechungsindex von 1,5290.

Die so erhaltene Mischung wird in eine teflonbeschichtete Edelstahlform von 2 mm Tiefe und einer Aussparung von 6 mm Tiefe gegossen und die geschlossene Edelstahlform zur Formgebung zunächst 15 Minuten bei 165 °C und einem Druck von 5,45 MPa in einer Laborpresse anvulkanisiert. Anschließend erfolgt die restliche Aushärtung drucklos für 6 Stunden bei 150 °C im Umlufttrockenschrank.

Nach einer Konditionierungszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur hatte der 6 mm dicke Prüfkörper eine Härte von 21 Shore D. Die Transmission lag bei 550 nm bei 98,5 %.

Zubereitungsbeispiel 2: Zubereitung mit Harz nach Beispiel 2

Es werden 60,0 g des in Beispiel 2 beschriebenen Harzes, 40,0 g eines linearen Siloxanopolymers, welches laut ²⁹Si-NMR-Spektrum durchschnittlich 60 Phenylmethylsiloxaneinheiten, 12 Dimethylsiloxaneinheiten und 2 Dimethylvinylsiloxan-Endgruppen besitzt und 1,6 g 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol sowie 0,026 g einer 80 %-igen Lösung von 1-Ethynylcyclohexanol in Trimethylsilanol und 0,0026 g eines Platin(0)/sym. Tetramethyldivinylidisiloxan-Komplexes (Karstedt-Katalysator) mit einem Gehalt von 20 Gew.-% Platin, berechnet als elementares Metall, homogen vermischt.

Die Zubereitung hatte einen Brechungsindex von 1,5215.

Die so erhaltene Mischung wird in eine teflonbeschichtete Edelstahlform von 2 mm Tiefe und einer Aussparung von 6 mm Tiefe gegossen und die geschlossene Edelstahlform zur Formgebung zunächst 15 Minuten bei 165 °C und einem Druck von 5,45 MPa in einer Laborpresse anvulkanisiert. Anschließend erfolgt die restliche Aushärtung drucklos für 6 Stunden bei 150 °C im Umlufttrockenschrank.

Nach einer Konditionierungszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur hatte der 6 mm dicke Prüfkörper eine Härte von 15 Shore D.

Die Transmission lag bei 550 nm bei 97,9 %.

Zubereitungsbeispiel 3: Zubereitung mit Harz nach Beispiel 3

Es werden 76,48 g (Festgehalt: 60 g) einer 78,45-%igen toluolischen Lösung des in Beispiel 3 beschriebenen Harzes, 40,0 g eines linearen Siloxancopolymers, welches laut ^{29}Si -NMR-Spektrum durchschnittlich 60 Phenylmethylsiloxaneinheiten, 12 Dimethylsiloxaneinheiten und 2 Dimethylvinylsiloxan-Endgruppen besitzt und 10,0 g 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol sowie 0,026 g einer 80 %igen Lösung von 1-Ethinyln-cyclohexanol in Trimethylsilanol und 0,0026 g eines Platin(0)/sym. Tetramethyldivinyl-disiloxan-Komplexes (Karstedt-Katalysator) mit einem Gehalt von 20 Gew.-% Platin, berechnet als elementares Metall, homogen vermischt. Die Zubereitung hatte einen Brechungsindex von 1,5353. Die so erhaltene Mischung wird in eine teflonbeschichtete Edelstahlform von 2 mm Tiefe und einer Aussparung von 6 mm Tiefe gegossen und die geschlossene Edelstahlform zur Formgebung zunächst 15 Minuten bei 165 °C und einem Druck von 5,45 MPa in einer Laborpresse anvulkanisiert. Anschließend erfolgt die restliche Aushärtung drucklos für 6 Stunden bei 150 °C im Umlufttrockenschrank.

Nach einer Konditionierungszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur hatte der 6 mm dicke Prüfkörper eine Härte von 26 Shore D. Die Transmission lag bei 550 nm bei 97,2 %.

Zubereitungsbeispiel 4: Zubereitung mit Harz nach Beispiel 4

Es werden 75,2 g (Festgehalt: 60 g) einer 79,8-%igen toluolischen Lösung des in Beispiel 4 beschriebenen Harzes, 40,0 g eines linearen Siloxancopolymers, welches laut ^{29}Si -NMR-Spektrum durchschnittlich 60 Phenylmethylsiloxaneinheiten, 12 Dimethylsiloxaneinheiten und 2 Dimethylvinylsiloxan-Endgruppen besitzt und 10,8 g 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol sowie 0,026 g einer 80 %igen Lösung von 1-Ethinyln-cyclohexanol in Trimethylsilanol und 0,0026 g eines Platin(0)/sym. Tetramethyldivinyl-disiloxan-Komplexes (Karstedt-Katalysator) mit einem Gehalt von 20 Gew.-% Platin, berechnet als elementares Metall, homogen vermischt. Die Zubereitung hatte einen Brechungsindex von 1,5273.

Die so erhaltene Mischung wird in eine teflonbeschichtete Edelstahlform von 2 mm Tiefe und einer Aussparung von 6 mm Tiefe gegossen und die geschlossene Edelstahlform zur Formgebung zunächst 15 Minuten bei 165 °C und einem Druck von 5,45 MPa in einer Laborpresse anvulkanisiert. Anschließend erfolgt die restliche Aushärtung drucklos für 6 Stunden bei 150 °C im Umlufttrockenschrank.

Nach einer Konditionierungszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur hatte der 6 mm dicke Prüfkörper eine Härte von 14 Shore D.

Die Transmission lag bei 550 nm bei 98,4 %.

Zubereitungsbeispiel 5: Zubereitung mit Harz nach Beispiel 5

Es werden 73,2 g (Festgehalt: 60 g) einer 82-%igen toluolischen Lösung des in Beispiel 5 beschriebenen Harzes, 40,0 g eines linearen Siloxanocopolymers, welches laut ²⁹Si-NMR-Spektrum durchschnittlich 60 Phenylmethylsiloxaneinheiten, 12 Dimethylsiloxaneinheiten und 2 Dimethylvinylsiloxan-Endgruppen besitzt und 7,6 g 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol sowie 0,026 g einer 80 %igen Lösung von 1-Ethynylcyclohexanol in Trimethylsilanol und 0,0026 g eines Platin(0)/sym. Tetramethyldivinylidisiloxan-Komplexes (Karstedt-Katalysator) mit einem Gehalt von 20 Gew.-% Platin, berechnet als elementares Metall, homogen vermischt.

Die Zubereitung hatte einen Brechungsindex von 1,5353.

Die so erhaltene Mischung wird in eine teflonbeschichtete Edelstahlform von 2 mm Tiefe und einer Aussparung von 6 mm Tiefe gegossen und die geschlossene Edelstahlform zur Formgebung zunächst 15 Minuten bei 165 °C und einem Druck von 5,45 MPa in einer Laborpresse anvulkanisiert. Anschließend erfolgt die restliche Aushärtung drucklos für 6 Stunden bei 150 °C im Umlufttrockenschrank.

Nach einer Konditionierungszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur hatte der 6 mm dicke Prüfkörper eine Härte von 21 Shore D.

Die Transmission lag bei 550 nm bei 97,9 %.

Zubereitungsbeispiel 6: Zubereitung mit Harz nach Beispiel 6

Es werden 75,5 g (Festgehalt: 60 g) einer 79,5-%igen toluolischen Lösung des in Beispiel 6 beschriebenen Harzes, 40,0 g eines linearen Siloxanopolymers, welches laut ^{29}Si -NMR-Spektrum durchschnittlich 60 Phenylmethylsiloxaneinheiten, 12 Dimethylsiloxaneinheiten und 2 Dimethylvinylsiloxan-Endgruppen besitzt und 7,6 g 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol sowie 0,026 g einer 80 %igen Lösung von 1-Ethynylcyclohexanol in Trimethylsilanol und 0,0026 g eines Platin(0)/sym. Tetramethyldivinylidisiloxan-Komplexes (Karstedt-Katalysator) mit einem Gehalt von 20 Gew.-% Platin, berechnet als elementares Metall, homogen vermischt. Die Zubereitung hatte einen Brechungsindex von 1,5292.

Die so erhaltene Mischung wird in eine teflonbeschichtete Edelstahlform von 2 mm Tiefe und einer Aussparung von 6 mm Tiefe gegossen und die geschlossene Edelstahlform zur Formgebung zunächst 15 Minuten bei 165 °C und einem Druck von 5,45 MPa in einer Laborpresse anvulkanisiert. Anschließend erfolgt die restliche Aushärtung drucklos für 6 Stunden bei 150 °C im Umlufttrockenschrank.

Nach einer Konditionierungszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur hatte der 6 mm dicke Prüfkörper eine Härte von 37 Shore D. Die Transmission lag bei 550 nm bei 98,1 %.

Zubereitungsbeispiel 7: Zubereitung mit Harz nach Beispiel 7

Es werden 100,0 g des in Beispiel 7 beschriebenen Flüssigharzes und 5,0 g 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol sowie 0,026 g einer 80 %igen Lösung von 1-Ethynylcyclohexanol in Trimethylsilanol und 0,0026 g eines Platin(0)/sym. Tetramethyldivinylidisiloxan-Komplexes (Karstedt-Katalysator) mit einem Gehalt von 20 Gew.-% Platin, berechnet als elementares Metall, homogen vermischt. Die Zubereitung hatte einen Brechungsindex von 1,5290.

Die so erhaltene Mischung wird in eine teflonbeschichtete Edelstahlform von 2 mm Tiefe und einer Aussparung von 6 mm Tiefe gegossen und die geschlossene Edelstahlform zur Formgebung zunächst 15 Minuten bei 165 °C und einem Druck von 5,45 MPa in

einer Laborpresse anvulkanisiert. Anschließend erfolgt die restliche Aushärtung drucklos für 6 Stunden bei 150 °C im Umlufttrockenschrank.

Nach einer Konditionierungszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur hatte der 6 mm dicke Prüfkörper eine Härte von 21 Shore D. Die Transmission lag bei 550 nm bei 98,3 %.

Zubereitungsbeispiel 8: Zubereitung mit Harz nach Beispiel 8

Es werden 100,0 g des in Beispiel 8 beschriebenen Flüssigharzes und 1,0 g 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol sowie 0,026 g einer 80 %-igen Lösung von 1-Ethynylcyclohexanol in Trimethylsilanol und 0,0026 g eines Platin(0)/sym. Tetramethyldivinyldisiloxan-Komplexes (Karstedt-Katalysator) mit einem Gehalt von 20 Gew.-% Platin, berechnet als elementares Metall, homogen vermischt.

Die Zubereitung hatte einen Brechungsindex von 1,5292.

Die so erhaltene Mischung wird in eine teflonbeschichtete Edelstahlform von 2 mm Tiefe und einer Aussparung von 6 mm Tiefe gegossen und die geschlossene Edelstahlform zur Formgebung zunächst 15 Minuten bei 165 °C und einem Druck von 5,45 MPa in einer Laborpresse anvulkanisiert. Anschließend erfolgt die restliche Aushärtung drucklos für 6 Stunden bei 150 °C im Umlufttrockenschrank.

Nach einer Konditionierungszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur hatte der 6 mm dicke Prüfkörper eine Härte von 17 Shore D.

Die Transmission lag bei 550 nm bei 98,0 %.

Zubereitungsbeispiel 9: Zubereitung mit Harz nach Beispiel 9

Es werden 60 g des in Beispiel 9 beschriebenen Flüssigharzes, 40,0 g eines linearen Siloxanocopolymers, welches laut ²⁹Si-NMR-Spektrum durchschnittlich 60 Phenylmethylsiloxaneinheiten, 12 Dimethylsiloxaneinheiten und 2 Dimethylvinylsiloxan-Endgruppen besitzt und 2,0 g 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol sowie 0,026 g einer 80 %-igen Lösung von 1-Ethynylcyclohexanol in Trimethylsilanol und 0,0026 g eines Platin(0)/sym. Tetramethyldivinyldisiloxan-Komplexes (Karstedt-Katalysator) mit einem Gehalt von

20 Gew.-% Platin, berechnet als elementares Metall, homogen vermischt. Die Zubereitung hatte einen Brechungsindex von 1,5241.

Die so erhaltene Mischung wird in eine teflonbeschichtete Edelstahlform von 2 mm Tiefe und einer Aussparung von 6 mm Tiefe gegossen und die geschlossene Edelstahlform zur Formgebung zunächst 15 Minuten bei 165 °C und einem Druck von 5,45 MPa in einer Laborpresse anvulkanisiert. Anschließend erfolgt die restliche Aushärtung drucklos für 6 Stunden bei 150 °C im Umlufttrockenschrank.

Nach einer Konditionierungszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur hatte der 6 mm dicke Prüfkörper eine Härte von 10 Shore D. Die Transmission lag bei 550 nm bei 98,3 %.

Zubereitungsbeispiel 10: Zubereitung mit Harz nach Beispiel 10

Es werden 65,4 g (Festgehalt: 60 g) einer 91,7-%igen toluolischen Lösung des in Beispiel 10 beschriebenen Harzes, 40,0 g eines linearen Siloxanocopolymers, welches laut ²⁹Si-NMR-Spektrum durchschnittlich 60 Phenylmethylsiloxaneinheiten, 12 Dimethylsiloxaneinheiten und 2 Dimethylvinylsiloxan-Endgruppen besitzt und 2,2 g 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol sowie 0,026 g einer 80 %-igen Lösung von 1-Ethynylcyclohexanol in Trimethylsilanol und 0,0026 g eines Platin(0)/sym. Tetramethyldivinylidisiloxan-Komplexes (Karstedt-Katalysator) mit einem Gehalt von 20 Gew.-% Platin, berechnet als elementares Metall, homogen vermischt. Die Zubereitung hatte einen Brechungsindex von 1,5289.

Die so erhaltene Mischung wird in eine teflonbeschichtete Edelstahlform von 2 mm Tiefe und einer Aussparung von 6 mm Tiefe gegossen und die geschlossene Edelstahlform zur Formgebung zunächst 15 Minuten bei 165 °C und einem Druck von 5,45 MPa in einer Laborpresse anvulkanisiert. Anschließend erfolgt die restliche Aushärtung drucklos für 6 Stunden bei 150 °C im Umlufttrockenschrank.

Nach einer Konditionierungszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur hatte der 6 mm dicke Prüfkörper eine Härte von 18 Shore D. Die Transmission lag bei 550 nm bei 98,2 %.

5 **Zubereitungsbeispiel 11: Zubereitung mit Harz nach Beispiel 11**

Es werden 65,9 g (Festgehalt: 60 g) einer 91,0-%igen toluolischen Lösung des in Beispiel 11 beschriebenen Harzes, 40,0 g eines linearen Siloxanocopolymers, welches laut ^{29}Si -NMR-Spektrum durchschnittlich 60 Phenylmethylsiloxaneinheiten, 12 Dimethylsiloxaneinheiten und 2 Dimethylvinylsiloxan-Endgruppen besitzt
10 und 2,0 g 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol sowie 0,026 g einer 80 %-igen Lösung von 1-Ethynylcyclohexanol in Trimethylsilanol und 0,0026 g eines Platin(0)/sym. Tetramethyldivinylidisiloxan-Komplexes (Karstedt-Katalysator) mit einem Gehalt von 20 Gew.-%
15 Platin, berechnet als elementares Metall, homogen vermischt.

Die Zubereitung hatte einen Brechungsindex von 1,5280.

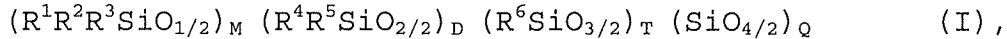
Die so erhaltene Mischung wird in eine teflonbeschichtete Edelstahlform von 2 mm Tiefe und einer Aussparung von 6 mm Tiefe gegossen und die geschlossene Edelstahlform zur Formgebung
20 nächst 15 Minuten bei 165 °C und einem Druck von 5,45 MPa in einer Laborpresse anvulkanisiert. Anschließend erfolgt die restliche Aushärtung drucklos für 6 Stunden bei 150 °C im Umlufttrockenschrank.

Nach einer Konditionierungszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur
25 hatte der 6 mm dicke Prüfkörper eine Härte von 15 Shore D. Die Transmission lag bei 550 nm bei 97,8 %.

Patentansprüche

1. Additionsvernetzende Siliconharzzusammensetzungen enthaltend

A) mindestens ein verzweigtes, selbstvernetzendes Organopolysiloxan der allgemeinen Formel (I)



wobei

-R¹ bis R⁶ unabhängig voneinander, einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die durch Heteroatome unterbrochen sein können, eine OH-Gruppe oder ein Wasserstoff-Atom,

-M, D, T, und Q eine Zahl von 0 bis <1,

bedeuten,

mit der Maßgabe, dass M+D+T+Q=1 und Q+T>0 erfüllt ist, und mit der Maßgabe, dass ein Molekül A) als Reste R¹ bis R⁶

- mindestens zwei Alkenyl-Gruppen,

- mindestens zwei Wasserstoff-Atome, und

- mindestens eine Aryl-Gruppe

enthält,

-wobei das molare Verhältnis der siliziumgebundenen Alkenyl-Gruppen tragenden Wiederholungseinheiten zu den siliziumgebundene Wasserstoffatome tragenden Wiederholungseinheiten mindestens 0,75 beträgt; und

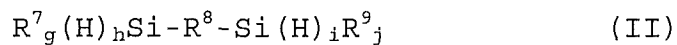
-wobei der Molanteil der mindestens einen Arylrest tragenden Siliziumatome zur Gesamtanzahl der Siliziumatome mindestens 30% beträgt; und

-wobei der molare Anteil der Alkylgruppen an der Gesamtzahl der siliziumgebundenen Reste höchstens 70% beträgt,

B) mindestens 0,1 Teile bezogen auf 100 Teile A) mindestens eines Si-H-Kopplers, welcher pro Molekül mindestens 2 Si-H-

Bindungen enthält und ausgewählt wird aus den folgenden Gruppen:

a) Organowasserstoffsilane der allgemeinen Formel (II)



wobei

-R⁷ und R⁹ unabhängig voneinander, einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die durch Heteroatome unterbrochen sein können, wobei R⁷ und R⁹ keine Alkenyl-Gruppe, keine OH-Gruppe und kein Wasserstoffatom,

-H ein Wasserstoffatom,

-R⁸ eine C1 bis C36 Hydrocarbylen-Gruppe, die durch Heteroatome unterbrochen sein können, und solche Reste R⁸ stets mit einer Kohlenstoff-Siliziumbindung an die Siliziumatome gebunden vorliegen, oder ein Sauerstoffatom,

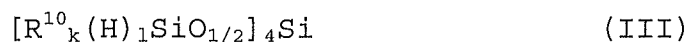
bedeuten,

-g und j die Werte 0, 1, 2 und 3 haben können,

-h und i die Wert 1, 2 und 3 haben können,

und g+h=3 sowie i+j=3 jeweils erfüllt sind,

b) Organowasserstoffsiloxane der Formel (III)



wobei

-R¹⁰ unabhängig voneinander einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeuten, die durch Heteroatome unterbrochen sein können, wobei R¹⁰ keinen Alkenyl-Gruppe, keine OH-Gruppe und kein Wasserstoffatom bedeutet,

-H ein Wasserstoffatom

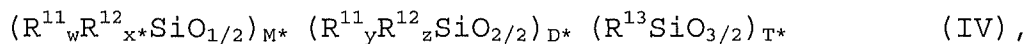
bedeutet,

-k und l die Werte 0, 1, 2 und 3 haben können,
und $k+l=3$ erfüllt ist,

5 C) eine ausreichende Menge mindestens eines die Anlagerung von
Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindungen för-
dernden Katalysators,

wobei in der additionsvernetzenden Siliconharzzusammensetzung
10 das molare Verhältnis von siliziumgebundenen Alkenyl-Gruppen zu
siliziumgebundenem Wasserstoff-Atomen zwischen 0,5:1 und 2:1
liegt.

2. Additionsvernetzende Siliconharzzusammensetzungen gemäß An-
15 spruch 1 welche zusätzlich mindestens ein Flexipolymer D) der
allgemeinen Formel (IV) enthält,



20 wobei

- R^{11} und R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander, gegebenenfalls
substituierte Kohlenwasserstoffreste, die durch Heteroato-
me unterbrochen sein können, und **kein** Wasserstoff-Atom;
;

25 -w und x^* jeweils eine Zahl 0, 1, 2 oder 3, mit $w+x^* = 3$;
-y und z jeweils eine Zahl 0, 1, 2 oder 3, mit $y+z = 2$;
- M^* , D^* , und T^* eine Zahl von 0 bis <1, mit $M^*+D^*+T^*=1$
bedeuten,

mit der Maßgabe, dass pro Molekül D)

30 - mindestens zwei Alkenyl-Gruppen als R^{11} , und
- mindestens eine Aryl-Gruppe als R^{12} oder R^{13}
enthalten ist.

3. Verfahren zur Herstellung der additionsvernetzenden Silicon-
35 harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-

zeichnet, dass die Komponenten A), B) und C oder A), B), C) und D) vermischt werden.

4. Verwendung der additionsvernetzenden Siliconharzzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2 als Vergussmassen in elektrischen und elektronischen Anwendungen.

5. Verwendung der additionsvernetzenden Siliconharzzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2 als Vergussmassen zur Herstellung von LEDs.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/066189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D183/04 H01L23/29
ADD.
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)
C09D C08G 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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 103 59 705 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 14 July 2005 (2005-07-14) paragraphs [0048], [0027] - [0032]; examples 1-5	1-5
Y	WO 2006/013066 A2 (WACKER CHEMIE AG [DE]; MURAKAMI TETSUYA [JP]; STAIGER GERHARD [DE]) 9 February 2006 (2006-02-09) claims 1-4; example 1	1-5
Y	US 2013/082369 A1 (KOKUBO TADASHI [JP] ET AL) 4 April 2013 (2013-04-04) paragraphs [0118] - [0121]; claims 1,31	1-5
Y	US 2012/126435 A1 (HIWATARI KEN-ICHIRO [JP] ET AL) 24 May 2012 (2012-05-24) paragraphs [0015] - [0025]	1-5
	-/--	

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 application or patent 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 16 September 2014	Date of mailing of the international search report 23/09/2014
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Dalet, Pierre
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/066189

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2004/107458 A2 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]; NAKAZAWA KEIICHI [JP]) 9 December 2004 (2004-12-09) cited in the application table 1 -----	2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2014/066189

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 10359705	A1	14-07-2005	CN 1644623 A	27-07-2005
			DE 10359705 A1	14-07-2005
			EP 1544253 A2	22-06-2005
			JP 4851710 B2	11-01-2012
			JP 2005179681 A	07-07-2005
			US 2005137328 A1	23-06-2005

WO 2006013066	A2	09-02-2006	CN 101432894 A	13-05-2009
			JP 2006049533 A	16-02-2006
			WO 2006013066 A2	09-02-2006

US 2013082369	A1	04-04-2013	CN 102844383 A	26-12-2012
			TW 201200563 A	01-01-2012
			US 2013082369 A1	04-04-2013
			WO 2011125753 A1	13-10-2011

US 2012126435	A1	24-05-2012	CN 102471581 A	23-05-2012
			EP 2599836 A1	05-06-2013
			KR 20130033924 A	04-04-2013
			TW 201207045 A	16-02-2012
			US 2012126435 A1	24-05-2012
			WO 2012014560 A1	02-02-2012

WO 2004107458	A2	09-12-2004	CN 1798810 A	05-07-2006
			EP 1651724 A2	03-05-2006
			JP 2004359756 A	24-12-2004
			KR 20060016107 A	21-02-2006
			US 2006081864 A1	20-04-2006
			WO 2004107458 A2	09-12-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/066189

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09D183/04 H01L23/29
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09D C08G 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 103 59 705 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 14. Juli 2005 (2005-07-14) Absätze [0048], [0027] - [0032]; Beispiele 1-5	1-5
Y	WO 2006/013066 A2 (WACKER CHEMIE AG [DE]; MURAKAMI TETSUYA [JP]; STAIGER GERHARD [DE]) 9. Februar 2006 (2006-02-09) Ansprüche 1-4; Beispiel 1	1-5
Y	US 2013/082369 A1 (KOKUBO TADASHI [JP] ET AL) 4. April 2013 (2013-04-04) Absätze [0118] - [0121]; Ansprüche 1,31	1-5
Y	US 2012/126435 A1 (HIWATARI KEN-ICHIRO [JP] ET AL) 24. Mai 2012 (2012-05-24) Absätze [0015] - [0025]	1-5
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. September 2014	23/09/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Dalet, Pierre
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2004/107458 A2 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]; NAKAZAWA KEIICHI [JP]) 9. Dezember 2004 (2004-12-09) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1 -----	2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/066189

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10359705	A1	14-07-2005	CN 1644623 A	27-07-2005
			DE 10359705 A1	14-07-2005
			EP 1544253 A2	22-06-2005
			JP 4851710 B2	11-01-2012
			JP 2005179681 A	07-07-2005
			US 2005137328 A1	23-06-2005

WO 2006013066	A2	09-02-2006	CN 101432894 A	13-05-2009
			JP 2006049533 A	16-02-2006
			WO 2006013066 A2	09-02-2006

US 2013082369	A1	04-04-2013	CN 102844383 A	26-12-2012
			TW 201200563 A	01-01-2012
			US 2013082369 A1	04-04-2013
			WO 2011125753 A1	13-10-2011

US 2012126435	A1	24-05-2012	CN 102471581 A	23-05-2012
			EP 2599836 A1	05-06-2013
			KR 20130033924 A	04-04-2013
			TW 201207045 A	16-02-2012
			US 2012126435 A1	24-05-2012
			WO 2012014560 A1	02-02-2012

WO 2004107458	A2	09-12-2004	CN 1798810 A	05-07-2006
			EP 1651724 A2	03-05-2006
			JP 2004359756 A	24-12-2004
			KR 20060016107 A	21-02-2006
			US 2006081864 A1	20-04-2006
			WO 2004107458 A2	09-12-2004
