

(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  
2. Februar 2006 (02.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/010763 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08K 5/56**, (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/053653
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
27. Juli 2005 (27.07.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102004036573.3 28. Juli 2004 (28.07.2004) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **GE BAYER SILICONES GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Gebäude V 7, 51368 Leverkusen (DE). **IRMER, Uwe** [DE/DE]; Maerzgaesschen 15, 42799 Leichlingen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **RIST, Stefan** [DE/DE]; Imbach 3 b, 51381 Leverkusen (DE). **BOSSHAMMER, Stephan** [DE/DE]; Luisenstrasse 20, 50679 Köln (DE). **PUTZER, Markus** [DE/DE]; Piet-Mondrian-Strasse 180, 51375 Leverkusen (DE). **NAUMANN, Thomas** [DE/DE]; Rheindorfer Strasse 69 A, 51371 Leverkusen (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) **Title:** USE OF LIGHT-ACTIVATED HARDENABLE SILICON COMPOSITIONS FOR THE PRODUCTION OF THICK-WALLED MOULDED ARTICLES OR THICK-WALLED COATINGS

(54) **Bezeichnung:** VERWENDUNG LICHTAKTIVIERBARER, HAERTBARER SILIKONZUSAMMENSETZUNGEN ZUR HERSTELLUNG VON DICKWANDIGEN FORMARTIKELN ODER DICKWANDIGEN BESCHICHTUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of light-activated hardenable silicon compositions for the production of thick-walled moulded articles or thick-walled coatings, such as moulds for casting compositions, moulding compositions, sealants, prosthetic moulded articles or casts, formed-in-place gaskets, thick-walled coatings such as conformal coatings and method for production thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung lichtaktivierbarer, härtpbarer Silikonzusammensetzungen zur Herstellung von dickwandigen Formartikeln oder dickwandigen Beschichtungen, wie Formen für Abgussmassen, Vergussmassen, Dichtstoffen, prothetischen Formartikeln oder Abformungen Formed-in-Place- Gaskets, dickwandigen Beschichtungen wie Conformal Coatings und Verfahren zu deren Herstellung.

WO 2006/010763 A1

**Verwendung lichtaktivierbarer, härtpbarer Silikonzusammensetzungen zur  
Herstellung von dickwandigen Formartikeln oder dickwandigen  
Beschichtungen**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung lichtaktivierbarer, härtpbarer bzw. vernetzbarer Silikonzusammensetzungen zur Herstellung von dickwandigen Formartikeln oder dickwandigen Beschichtungen, wie Formen für Abgussmassen, Vergussmassen, Dichtstoffen, prothetischen Formartikeln oder Abformungen Formed-in-Place-Gaskets, dickwandigen Beschichtungen wie Conformal Coatings und
- 10 Verfahren zu deren Herstellung.
- Dickwandige Formkörper oder Beschichtungen können aus thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Werkstoffen bestehen, die aus den entsprechend härtpbaren Formmassen bzw. Kautschuken nach Umformung unter Wärme- einwirkung oder Vernetzung von Reaktivharzen oder Kautschukmischungen
- 15 formgebend hergestellt werden. Bei der Anwendung von Wärme bei der Formgebung bzw. Vernetzung beobachtet man Schrumpfeffekte, die eine formgetreue Abformung verhindern. Der Schrumpf führt nicht nur zu fehlender Formtreue, sondern zu Entformungsproblemen bei der Entnahme der Formartikel aus der Form oder zu Abriss vom abzudichtenden Gegenstand, wie Dichtrinnen, einzu-
- 20 bettende Gegenstände, wie elektronische Schaltungen, Kabelstecker usw.. Großvolumige bzw. dickwandige Teile mit Wandstärken von mehr als 10 mm oder einem Volumen von mehr als 1 Liter, wie Isolatoren, stellen ein besonderes Problem dar, weil hier Schrumpfeffekte besonders deutlich hervortreten und die Härtung kurzfristig bis in große Tiefen, bei gleichzeitiger Anwesenheit von
- 25 Füllstoffen und Pigmenten, über thermische Härtung nicht gewährleistet ist. Deshalb ist eine Härtung bei der Gebrauchstemperatur des Formkörpers bzw. der Beschichtung erwünscht, um einen Schrumpfeffekt durch thermische Expansion möglichst gering zu halten. Die Härtungstemperatur sollte somit üblicherweise bei der Umgebungstemperatur von 0 bis 50°C liegen. Das bedeutet, dass die Härtung
- 30 derartiger Formartikel oder Beschichtungen mit Additionsreaktionen bevorzugt

herbeigeführt wird, d.h. mit Vernetzungsmechanismen, die keinen Masseverlust beim Härten hervorrufen.

Weiterhin soll die für Härtung der Formmasse notwendige Temperatur nur unwesentlich die Umgebungstemperatur übersteigen.

- 5 Wenn man dickwandige Formartikel und Beschichtungen aus Silikonformmassen also Silikon-Harzen oder -Kautschuken herstellen will, kann man prinzipiell auf die Reaktionen der Radikal-, Additions-, Kondensations- oder verschiedene Formen der Photovernetzung zurückgreifen. Als Vernetzungsarten, die keine zusätzliche Erwärmung benötigen, kommen die Kondensations-, Additions- und Photovernetzung in Frage.

10 Wegen des Masseverlustes von Kondensationsprodukten wird man zweckmäßig für die Lösung der Aufgabe die Additions- und Photoreaktionen eingehender in Betracht ziehen.

- 15 Die durch Inhibitoren gesteuerte Additionsreaktion, bei der eine Hydrosilylierungsreaktion zur Vernetzung der Formmassen führt, benötigt einen Inhibitor, um eine gewisse Verarbeitungszeit der reaktionsfähigen Masse zu gewährleisten. Das bedingt aber längere Vernetzungszeiten oder Erwärmung. Verzichtet man auf den Inhibitor, hat man zwar kurze Vernetzungszeiten, man nimmt jedoch gleichfalls kurze Verarbeitungszeiten für die reaktiven, vernetzungsfähigen Formmassen in Kauf.

20 Man kann also üblicherweise nicht die Vernetzungszeit von der Verarbeitungszeit vor Vernetzungsbeginn entkoppeln.

- 25 Unter den verschiedenen verfügbaren Arten der photoaktivierten Vernetzung gibt es Systeme, die aufwändige, organofunktionelle Polymersysteme erfordern. Es gibt aber hierunter auch Systeme, die im wesentlichen aus leichter verfügbaren Polyalkenylalkylsiloxanen und Polyhydrogenalkylsiloxanen bestehen.

- 30 Für die Verwendung bekannter Silikonformmassen, die durch Lichtaktivierung gehärtet werden können, gab es bisher Grenzen, wenn diese für die Herstellung von dickwandigen, großvolumigen und zusätzlich pigmentierten Formmassen angewendet und diese in kurzer Zeit gehärtet werden sollten oder zusätzlich

gefordert wurde, die nicht belichteten Bereiche, also Schattenbereichen, ebenfalls auszuhärten.

Es wurden keine Zusammensetzungen bzw. Verfahren vorgeschlagen, wie man dickwandige, großvolumige Formartikel und Beschichtungen auf diesem Wege  
5 verwirklichen kann, insbesondere wenn diese weitere Füllstoffe enthalten sollen und spezielle Anforderungen bezüglich der mechanischen Festigkeit oder der Festigkeit gegenüber zerstörenden Hochspannungsbelastungen überstehen sollen. Diese Anforderungen müssen jedoch Formteile wie dickwandige, großvolumige Isolatoren oder Beschichtungen erfüllen.

- 10 Im Stand der Technik sind Kombinationen von verschiedenen Vernetzungsreaktionen offenbart und beansprucht worden, um das Problem zu lösen. So beschreibt US 4 699 802 eine Vernetzung von Polydihydrocarbylsiloxanprepolymer mit Acrylat- oder Methacrylatgruppen in Verbindung mit einem radikalischen Photoinitiator. Hierbei findet eine Vernetzung des Polymers in den UV-belichteten Zonen statt. In  
15 den nicht belichteten Zonen bewirkt eine Härtung mittels Luftfeuchtigkeit die Vernetzung. Nachteilig sind hier die lange Nachhärtungszeit infolge der langsamen Diffusion von Luftfeuchtigkeit zu den unbelichteten Zonen, der Masseverlust durch Kondensations- bzw. Spaltprodukte sowie die Notwendigkeit des Einsatzes von aufwändig herzustellenden Siloxan-Acrylat-Copolymeren begrenzen die Verfüg-  
20 barkeit und Wirtschaftlichkeit. Dieses Verfahren kann außerdem nicht eingesetzt werden, wenn nach der UV-Belichtung eines geschlossenen Bauteils der Zutritt von Luftfeuchtigkeit in die be- und unbelichteten Bereiche ausgeschlossen bleibt. Ein sehr einfaches Additionssystem wird hingegen von der EP 0146307 A1 offenbart, wobei man mit einem photoaktivierten Platinkomplex, ausgewählt aus Kom-  
25 plexen mit eta-Cyclopentadienyl- und 3 sigma-gebundenen aliphatischen Substituenten, klebstoffabweisende Beschichtungen (Trennpapiere) im Mikrometerbereich liegende Schichten erzeugen konnte. Wie man dickwandige, füllstoff- und/oder pigmenthaltige Formkörper oder Beschichtungen herstellen kann, wurde in diesem Dokument nicht offenbart. Dickwandige Formartikel oder Beschichtungen mit  
30 Schichtdicken von mehreren Millimetern bzw. guten mechanischen Eigenschaften durch einfaches Giessen oder Schichtauftrag herzustellen, ist insbesondere

deswegen problematisch, weil diese in der Regel den Zusatz von verdickenden bzw. verstärkenden Füllstoffen erfordern. Füllstoffe können wiederum die Transparenz in Abhängigkeit von der Schichtdicke drastisch herabsetzen und damit den Eintritt des Lichtes in tiefe Schichten verhindern. Insbesondere war es daher nach dem in der EP 0146307 beschriebenen Verfahren nicht möglich pigmentierte oder hochgefüllte dickwandige Formkörper oder Beschichtungen mit hoher Festigkeit herzustellen. Weiterhin hätte der Fachmann erwartet, dass er zur Härtung dickwandiger Formartikel oder Beschichtungen extrem große Platinmengen benötigt werden, um zu einer ausreichend schnellen und vollständigen Vernetzung zu gelangen. Dem Fachmann wird somit die Verwendung der lichthärtbaren Zusammensetzungen der EP 0146307 für die Herstellung dickwandiger Formartikel oder Beschichtungen, geschweige denn pigmentierter, opaker oder transluzenter Formartikel oder Beschichtungen nicht nahegelegt.

Die EP 358 452 A schlägt daher den Weg ein, dickwandige Formartikel, wie Dentalabformmassen, unter Zuhilfenahme von zusätzlichen Photosensibilisatoren herzustellen. Ähnliche Silikonformmassen, die unter Verwendung von zusätzlichen Photosensibilisatoren hergestellt werden, offenbaren die US 6 376 569 B1 (EP 561 893 B1) die US 6 046 250 A (EP 561 919 B1) oder die WO 92-10544 A1 (EP 561 923 A1). Dieses Verfahren ist jedoch nachteilig, da die Verwendung der zusätzlichen Photosensibilisatoren unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten nachteilig sein kann.

Die EP 832936 offenbart lichthärtbare, flüssige Silikonkautschuk-Zusammensetzung zur Herstellung einer Masterform, die ihrerseits zum Formen eines lichthärtbaren flüssigen Harzes dient. Das gehärtete Produkt muß eine Lichtdurchlässigkeit für Licht einer Wellenlänge von 200 bis 500 nm, gemessen bei einer Dicke von 10 mm, von mindestens 10 % aufweisen, da sonst die Lichtdurchlässigkeit zur Härtung der lichthärtbaren flüssigen Harze des Replikates zu gering ist. Dadurch, dass die Erfinder der EP 832 936 von vornherein auf die Herstellung lichtdurchlässiger Masterformen abzielten, stellte sich dort das Problem der Herstellung weniger transparenter, insbesondere füllstoff- bzw. pigmenthaltiger dickwandiger Formkörper nicht. Die EP 832936 verzichtet um eine möglichst

vollständige Härtung der lichthärtbaren Silikonzusammensetzung zu erreichen, auf die Verwendung eines verstärkenden, d.h. trübenden Füllstoffes (wie insbesondere bestimmte Kieselsäuren) und verwendet stattdessen ein Silikonharz mit M- und Q-Einheiten, um eine ausreichende Lichtdurchlässigkeit und Härte der Mutterformen bereitzustellen. Mit diesen Zusammensetzungen können somit nicht beliebige dickwandige gegebenenfalls pigmentierte Formartikel oder Beschichtungen hergestellt werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass es möglich ist, lichtaktivierbare, härtende Siloxanzusammensetzungen insbesondere ohne den Zusatz von Photosensibilisatoren für die Herstellung dickwandiger, insbesondere füllstoff- und/oder pigmenthaltiger Formartikel und Beschichtungen geringerer Transparenz zu verwenden, insbesondere wenn man bestimmte Verfahren anwendet. Es ist überraschend somit möglich, die Vorteile der Verwendung lichthärtbarer bzw. lichtaktivierbarer Siloxanzusammensetzungen, wie geringerer Schrumpfung, hohe Lichtbogen- und Kriechstrombeständigkeit sowie gute mechanische Eigenschaften auch bei der Herstellung dickwandiger insbesondere füllstoff- und/oder pigmenthaltiger Formartikel zu nutzen.

Die vorliegende Erfindung stellt somit die Verwendung einer lichtaktivierbaren, härtbaren Siloxanzusammensetzung bereit, enthaltend:

20

- a) mindestens ein Polyorganosiloxan mit im Mittel mindestens zwei ungesättigten organischen Gruppen pro Molekül,
- b) mindestens ein Polyhydrogenorganosiloxan mit im Mittel mindestens zwei SiH-Gruppen pro Molekül,
- 25 c) gegebenenfalls einen oder mehrere Füllstoffe,
- d) mindestens einen photoaktivierbaren Katalysator, enthaltend ein Metall ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Pt, Ru, Rh, Pd, Ir oder Ni oder eine Verbindung des genannten Metalls,
- e) gegebenenfalls einen oder mehrere Hilfsstoffe,

zur Herstellung von dickwandigen Formartikeln oder dickwandigen Beschichtungen.

Komponente a) (Si-Alkenyl)

In den erfindungsgemäß verwendeten lichtaktivierbaren, härtbaren Siloxanzusammensetzungen hat das alkenylgruppen-haltige Polyorganosiloxan (a) bevorzugt  
5 einen Viskositätsbereich von 0,025 und 500 Pa.s, bevorzugt 0,1 bis 100 Pa.s (25°C; Schergeschwindigkeitsgefälle  $D$  von  $1 \text{ s}^{-1}$ ). Es kann aus einem einheitlichen Polymer oder Gemischen verschiedener Polyorganosiloxane, wie verschiedenen im wesentlichen linearen Polymeren (a1) mit geringem Alkenyl-Gehalt oder Gemischen aus den im wesentlichen linearen Polymeren (a1) und bevorzugt verzweig-  
10 ten Polymeren (a2) mit relativ hohem Alkenyl-Gehalt, wie sie weiter unten noch eingehender beschrieben sind, bestehen.

Das Polyorganosiloxan (a) besteht bevorzugt mindestens aus den Siloxaneinheiten, die ausgewählt werden aus der Gruppe, die aus den Einheiten  $M = R^1R_2SiO_{1/2}$ ,  $D = R^1RSiO_{2/2}$ ,  $T = R^1SiO_{3/2}$ ,  $Q = SiO_{4/2}$  sowie den zweiwertigen Einheiten  
15  $R^2$  besteht, worin  $R$ ,  $R^1$  und  $R^2$  wie unten definiert sind.

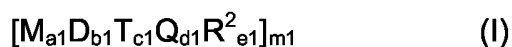
Erfindungsgemäß können die Polyorganosiloxane (a) prinzipiell aus zwei Gruppen (a1) und (a2) ausgewählt werden.

Die Gruppe (a1) stellt die Gruppe der Polyorganosiloxane mit einem niedrigen Alkenylgruppen-Gehalt von etwa 0,002 bis etwa 3,0 mmol/g bevorzugter zwischen  
20 0,004 bis 1,5 mmol/g dar. Diese Polyorganosiloxane sind in der Regel im wesentlichen linear.

Die Gruppe (a2) stellt die Gruppe der Polyorganosiloxane mit hohem Alkenylgruppen-Gehalt von etwa 3,0 bis etwa 22 mmol/g dar. Diese können sowohl lineare  
25 als auch verzweigte Polyorganosiloxane einschließen.

Die Polyorganosiloxane (a) werden bevorzugt durch eine katalytische Äquilibrierung oder katalysierte Polykondensation hergestellt, wie in US 6 387 487 Spalte 3 u. 4 offenbart.

Die Polyorganosiloxane (a) kann mit der allgemeinen Formel (I) beschrieben werden:



worin

$$5 \quad M = R^1R_2SiO_{1/2},$$

$$D = R^1RSiO_{2/2},$$

$$T = R^1SiO_{3/2},$$

$$Q = SiO_{4/2},$$

mit

$$10 \quad m1 = 1-1000$$

$$a1 = 1-10$$

$$b1 = 0-3000$$

$$c1 = 0-50$$

$$d1 = 0 - 1$$

$$15 \quad e1 = 0 - 300,$$

worin

R = eine organische Gruppe, bevorzugt unsubstituierte und substituierte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugter n-, iso-, tert.- oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)aryl,

20 wobei diese Reste R gegebenenfalls jeweils durch eines oder mehrere F-Atome substituiert sein können und/oder eine oder mehrere -O-Gruppen enthalten können.

Beispiele für geeignete einwertige Kohlenwasserstoffreste R schließen Alkylgruppen, bevorzugt  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ -,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -,  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ - und  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ -Gruppen, cycloaliphatische Gruppen, wie Cyclohexylethyl, Arylgruppen, wie Phenyl, Toly, Xylyl, Aralkylgruppen, wie Benzyl und 2-Phenylethylgruppen ein. Bevorzugte einwertige Halogenkohlenwasserstoffreste R haben insbesondere die Formel  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2$ - wobei n einen Wert von 1 bis 10 hat, wie z.B.  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2$ - and  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$ -. Ein bevorzugter Rest ist die 3,3,3-Trifluorpropylgruppe.

Besonders bevorzugte Reste R schließen Methyl, Phenyl und 3,3,3-Trifluorpropyl ein.

- 10  $\text{R}^1 = \text{R}$  oder ein unsubstituierter oder substituierter  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -Alkenylrest, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei Reste  $\text{R}^1$  eine alkenylhaltige organische Gruppe sind, die bevorzugt ausgewählt werden aus: unsubstituierten und substituierten alkenylhaltigen Kohlenwasserstoffresten, wie n-, iso-, tert.- oder cyclisches  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -Alkenyl, Vinyl, Allyl, Hexenyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Cycloalkenyl, Cycloalkenylalkyl, Norbornenylethyl, Limonenyl,  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{30}$ -Alkenylaryl, worin gegebenenfalls ein oder mehrere O-Atome vorliegen können (entsprechend Etherresten) und die durch ein oder mehrere F-Atome substituiert sein können.

Bevorzugte Reste  $\text{R}^1$  sind Gruppen wie Vinyl, Allyl, 5-Hexenyl, Cyclohexenylethyl, Limonenyl, Norbornenylethyl, Ethylidennorbornyl und Styryl, besonders bevorzugt ist Vinyl.

- 25  $\text{R}^2 =$  ein zweiwertiger aliphatischer n-, iso-, tert.- oder cyclischer  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{14}$ -Alkylenrest, oder ein  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylen- bzw. Alkylenarylrest ist, der jeweils zwei Siloxyeinheiten M, D oder T verbrückt, beispielsweise -D- $\text{R}^2$ -D-. Dabei wird  $\text{R}^2$  bevorzugt ausgewählt aus zweiwertigen aliphatischen oder aromatischen n-, iso-, tert.- oder cyclischem  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{14}$ -Alkylen,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylen oder -Alkylenarylgruppen.

Beispiele geeigneter zweiwertiger Kohlenwasserstoffgruppen  $\text{R}^2$ , die Siloxyeinheiten überbrücken können, schließen alle Alkylen- und Dialkylarylenreste, bevorzugt diejenigen wie  $-\text{CH}_2$ -,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}$ -,  $-(\text{CH}_2)_4$ -,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -,  $-(\text{CH}_2)_6$ -  $-(\text{CH}_2)_8$ - und  $-(\text{CH}_2)_{18}$ -Cycloalkylengruppen, wie Cyclohexylen, Arylengruppen, wie Phenylen, Xylen ein. Ihr Anteil übersteigt 30 mol.-% aller

Siloxeinheiten im allgemeinen nicht. Bevorzugt sind Gruppen wie alpha,omega-Ethylen, alpha,omega-Hexylen oder alpha,omega-Phenylen.

5 Darin können die Siloxeinheiten M, D, T and Q blockweise oder statistisch in der Polymerkette verteilt und miteinander verknüpft sein. Innerhalb der Polysiloxan-kette kann jede Siloxaneinheit gleich oder verschieden sein.

Die Indices stellen mittlere Polymerisationsgrade dar. Bevorzugt sind die Indices wie folgt und werden zweckmäßig nach Maßgabe der gewünschten Viskosität ausgewählt.

10 Die zuvor genannten Polyorganosiloxane (a1) weisen bevorzugt eine Struktur der allgemeinen Formel (Ia), bevorzugt der Formel (Ia') auf,



worin R und R<sup>1</sup> wie oben definiert sind und b1 < 3000 ist.

20 Die Polyorganosiloxane (a1) der Formeln (Ia) und (Ia') sind wesentlich linear und weisen einen Gehalt an ungesättigten organischen Gruppen auf, der bevorzugt zwischen 0,002 bis 3, bevorzugter zwischen 0,004 bis 1,5 mmol/g liegt. Der Gehalt an ungesättigten organischen Gruppen bezieht sich dabei auf Polymethylvinylsiloxan und ist innerhalb der vorgegebenen Viskositätsgrenzen auf Siloxygruppen mit anderen Substituenten mit anderen Molgewichten entsprechend anzupassen.

25 Der Begriff „im wesentlichen linear“ für die Polyorganosiloxane (a1), umfasst bevorzugt solche Polyorganosiloxane, die bevorzugt nicht mehr als 0,1 mol-% Siloxaneinheiten enthalten, die aus den T=RSiO<sub>3/2</sub>- oder Q=SiO<sub>4/2</sub>-Einheiten ausgewählt sind.

30 Bevorzugte Siloxy-Einheiten in den Polyorganosiloxanen (a) sind beispielsweise Alkenylsiloxeinheiten, wie Dimethylvinylsiloxy-, Alkylsiloxeinheiten, wie Trimethylsiloxy-, Dimethylsiloxy- und Methylsiloxy-Einheiten, Arylsiloxeinheiten wie Phenyl-

siloxeinheiten, wie Triphenylsiloxyl-Dimethylphenylsiloxyl-, Diphenylsiloxyl-, Phenylmethylvinylsiloxyl-, Phenylmethylsiloxeinheiten.

In den genannten Polyorganosiloxanen (a1) liegt der Rest R bevorzugt als Methylrest mit mindestens 90 mol-% (bevorzugt 90 bis 99,99 mol-% bezgl. Si-  
5 Atome) vor.

Die Alkenylgruppen können entweder am Kettenende eines Siloxanmoleküles oder als Substituent an einem Siliziumatom in einer Siloxankette gebunden sein.

Im Falle alkenylarmer, im wesentlichen linearer Polyorganosiloxane (a1) liegen die Alkenylgruppen bevorzugt nur am Kettenende des Siloxanmoleküls vor. Wenn  
10 Alkenylgruppen an inneren Siliziumatomen der Siloxanketten vorliegen, ist ihr Gehalt bei den alkenylarmen Polyorganosiloxanen (a1) daher bevorzugt kleiner als 0,01 mmol/g bzw. kleiner 0,0074 mol.-% bezogen auf Siloxaneinheiten.

Um die mechanischen Eigenschaften, wie die Weiterreißfestigkeit der vernetzten  
15 Produkte zu verbessern, werden zweckmäßig Abmischungen verschiedener Polymere (d.h. es liegen mindestens zwei Polymere (a1) oder mindestens ein Polymer (a1) und (a2) vor) mit unterschiedlichem Alkenylgehalt und/oder unterschiedlicher Kettenlänge eingesetzt, wobei der gesamte Gehalt an ungesättigten Gruppen 3,0 mmol/g in der Komponente (a) bezogen auf vinylhaltige Polydimethylsiloxane  
20 zweckmäßig nicht übersteigt.

So können beispielsweise Mischungen von Polyorganosiloxanen (a1) und (a2) in Mischungsverhältnissen von

60 bis 100 Gew.-% (a1) und

0 bis 40 Gew.-% (a2)

25 verwendet werden.

Sowohl das Polyorganosiloxan (a1) als auch das Gemisch aus (a1) und (a2) weisen bevorzugt eine Viskosität von 0,025 bis 500 Pa.s, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 100 Pa.s bei 25°C auf. Die Viskosität wird gemäß DIN 53019 bei 25 °C und einem Schergeschwindigkeitsgefälle  $D = 1 \text{ s}^{-1}$  gemessen.

30 Bevorzugt weist das Polyorganosiloxan (a1) eine Anzahl der Siloxy-Einheiten von 20 bis 3000, besonders bevorzugt 100 bis 1500 auf (Mittlerer Polymerisationsgrad

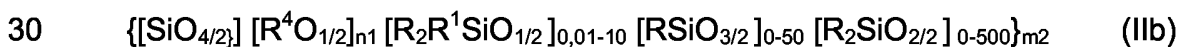
$P_n$ , der sich auf Polymethylvinylsiloxan bezieht und innerhalb der vorgegebenen Viskositätsgrenzen auf Siloxygruppen mit anderen Substituenten mit anderen Molekulargewichten entsprechend anzupassen ist.)

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

Eine weitere Klasse bevorzugter Polymere (a), die zusammen mit (a1) die Komponente (a) bilden können, sind vinylreiche, gegebenenfalls verzweigte  
 10 Polyorganosiloxane (a2), die zur Steigerung z.B. der Weiterreißfestigkeit oder Zugfestigkeit in Kombination mit weiteren Polyorganosiloxanen, wie den vorstehend definierten, eingesetzt werden können.

Diese verzweigten alkenylreichen Polyorganosiloxane (a2) sind z. B. in US 3 284  
 15 406, US 3 699 073 offenbart, und enthalten einen erhöhten Anteil an ungesättigten Resten  $R^1$ , und sie können im Unterschied zu den linearen Polyorganosiloxanen einen erhöhten Anteil verzweigter bzw. verzweigender Siloxaneinheiten  $T=\text{RSiO}_{3/2}$  oder  $Q=\text{SiO}_{4/2}$  aufweisen, die in einer Ausführungsform zu mehr als 0,1 mol %, bezogen auf die vorhandenen Si-Atome, anwesend sind. Die Menge der  
 20 Verzweigungseinheiten soll jedoch dadurch begrenzt sein, dass diese Komponente bevorzugt flüssig, niedrig-schmelzend ( $F_p < 160^\circ\text{C}$ ) oder mit den übrigen Polymeren (a1) mischbare, transparente Silikonzusammensetzungen ergeben soll (> 70% Transmission bei 400 nm und 2 mm Schichtdicke).

25 Die vorstehend erwähnten, verzweigten Polyorganosiloxane (a2) sind Polymere, die die zuvor genannten M, D, T und Q-Einheiten enthalten. Sie weisen bevorzugt die allgemeinen Verhältnisformeln (II), (IIa) bis (II b) auf:



worin  $R^4$  ein organischer Rest, wie  $C_1$  bis  $C_{22}$ -Alkyl, Aryl oder Arylalkyl ist.

Der Rest  $R^4O_{1/2}$  ist bevorzugt Methoxy, Ethoxy oder Hydroxy mit den bevorzugten Indices

$m_2 = 1$  bis 100

5  $n_1 = 0,001$  bis 4

$a_2 = 0,01$  bis 10

$b_2 = 0$  bis 10

$c_2 = 0$  bis 50

$d_2 = 1$ .

10 Das molare Verhältnis M:Q kann Werte von 0,1 bis 4:1 bzw. M:T von 0,1 bis 3:1 annehmen, das Verhältnis von D:Q bzw. D:T von 0 bis 333 : 1, wobei die Einheiten M, D und T die Reste R oder  $R^1$  enthalten können.

Alkenylgruppenreiche verzweigte Polyorganosiloxane ( $a_2$ ) schließen insbesondere  
15 flüssige Polyorganosiloxane, in organischen Lösemitteln lösliche Festharze oder Flüssigharze ein, die bevorzugt aus Trialkylsiloxy (M-Einheiten) und Silikat-einheiten (Q-Einheiten) bestehen, und die bevorzugt Vinyltrimethylsiloxy-Einheiten in einer Menge von mindestens 3 mmol/g enthalten. Diese Harze können darüber hinaus noch bis zu maximal 10 mol-% Alkoxy- oder OH-Gruppen an den Si-Atomen  
20 aufweisen.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform weisen die Polyorganosiloxane ( $a_2$ ) die allgemeine Formel (Ia) mit der Maßgabe auf, dass sie einen erhöhten Vinylgehalt wie unter ( $a_2$ ) definiert aufweisen.

In den zuvor genannten verzweigten Polyorganosiloxanen ( $a_2$ ) liegt der Rest R be-  
25 vorzugt als Methylrest mit mindestens 50 mol-% (d.h. 50 to 95 mol% bezgl. Si-Atome), bevorzugt mindestens 80 mol-%, vor. Das alkenylgruppenreiche, bevorzugt vinylgruppenreiche, Polyorganosiloxan ( $a_2$ ) weist bevorzugt einen Alkenylgruppen-gehalt von mehr als 3 mmol/g bis etwa 22 mmol/g auf, der sich auf Polymethylvinylsiloxane bezieht und innerhalb der vorgegebenen Viskositäts-  
30 grenzen auf Siloxygruppen mit anderen Substituenten am Siliziumatom mit anderem Molgewicht entsprechend anzupassen ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst das Polyorganosiloxan (a) im wesentlichen vinylarme, lineare Polyorganosiloxane (a1), wie vorstehend beschrieben. Vinylreiche Polyorganosiloxane (a2), wie vorstehend beschrieben, können zugesetzt werden, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern, insbesondere dann, wenn die Menge des Füllstoffs beispielweise aus Gründen der Viskosität begrenzt ist.

Ein weiteres bevorzugtes Gemisch der Polyorganosiloxane (a) enthält mindestens zwei im wesentlichen lineare alkenylendgestoppte Polyorganosiloxane (a1) mit unterschiedlichen Alkenyl- bevorzugt Vinylgehalten. Durch diese Maßnahme sollen einerseits eine möglichst niedrige Viskosität der Silikonzusammensetzung vorgegeben werden, andererseits eine Vernetzungsstruktur mit den nachfolgend definierten Si-H-Verbindungen der Komponente (b) ermöglicht werden, die möglichst hohe mechanischen Festigkeiten, wie Dehnung und Weiterreißfestigkeit der vernetzten Silikonkautschuke bewirken. Wenn größere Mengen kurzkettiger alpha-omega-Vinylsiloxane (zweckmäßig unterhalb einer Viskosität von 10 Pa.s) verwendet werden, erfordert dies größere Mengen alpha,omega-Si-H-Siloxane als sogenannte Kettenverlängerer, um geeignete Vernetzungsstrukturen auszubilden.

Ein alkenylgruppenhaltiges, das nicht aus einem Gemisch eines Polydiorganosiloxan des Typs (a) besteht, ist dadurch definiert, dass die Verteilung des Gewichts- und Zahlenmittels aus einer der bekannten Polymerisationsreaktionen hervorgegangen ist, bevorzugt aus der Äquilibration oder Polykondensation mit basischen oder sauren Katalysatoren. Derartige Verfahren mit alkalischen oder sauren Katalysatoren sind z.B. in US 5 536 803 Spalte 4 offenbart. Nach diesem Verfahren äquilibrierte Polyorganosiloxane weisen üblicherweise ein Verhältnis  $M_w/M_n$  von 1 bis 10, bevorzugt 1-2, auf, ohne Berücksichtigung der Anteile mit einem Molgewicht von kleiner 500 g/mol für den Fall  $R = \text{Methyl}$  und  $R^1 = \text{Vinyl}$  ist.

Für die Polymerisationsreaktion mit basischen oder sauren Katalysatoren können sowohl die verschiedenen Cyclosiloxane, lineare Polyorganosiloxane, wie auch

symmetrisches 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan, andere längerkettige Siloxane mit einer Trialkylsiloxyl-Endstoppung oder OH-Endgruppen eingesetzt werden. Beispielsweise setzt man hierfür die Hydrolysate von unterschiedlichen Alkylchlorosilanen, wie Vinyltrimethylchlorosilan und/oder Dimethyldichlorosilan und die daraus gewonnenen trialkylterminierten Siloxane für sich oder im Gemisch mit anderen Siloxanen ein.

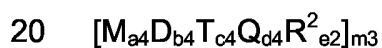
Der mittlere Polymerisationsgrad  $P_n$  der Polyorganosiloxane (a), gemessen als Zahlenmittel  $M_n$  per GPC und mit Polystyrol als Standard, liegt bevorzugt im Bereich von  $P_n > 20$  bis 3000, der bevorzugtere Bereich liegt bei  $P_n$  200 bis 1500.

Die hiermit definierten Polymere (a) erlauben in Kombination mit geeigneten, im Folgenden beschriebenen Polyhydrogenorganosiloxanen der Komponente (b) die Herstellung von Formartikeln bzw. Abformmassen, die ausreichend gute gummi-mechanische Eigenschaften, wie Bruchdehnung, Zugfestigkeit und Weiterreißfestigkeit sowie Stabilität der mechanischen Eigenschaften aufweisen.

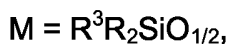
15

Komponente b) (Si-H-haltige Polysiloxane)

Die Polyorganohydrogensiloxane (b) werden bevorzugt ausgewählt aus linearen, cyclischen oder verzweigten SiH-haltigen Polyorganosiloxanen der allgemeinen Formel (II):



worin



25  $Q = SiO_{4/2}$ , worin

R = n-, iso-, tert.- oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)aryl, wobei diese Reste R gegebenenfalls

jeweils durch eines oder mehrere F-Atome substituiert sein können und/oder eine oder mehrere –O–Gruppen enthalten können,

5  $R^3 = R$  ist oder Wasserstoff, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei Reste  $R^3$  je Molekül Wasserstoff sind, wobei beide gleichzeitig in einem Molekül auftreten können, mindestens zwei Reste  $R^3$  pro Molekül jedoch Wasserstoff sind,  $R$  ist oben definiert, bevorzugt ist  $R$ =Methyl.

10  $R^2$  = ein zweiwertiger aliphatischer n-, iso-, tert.- oder cyclischer  $C_1$ - $C_{14}$ -Alkylenrest, oder ein  $C_6$ - $C_{14}$ -Arylen- bzw. Alkylenarylrest ist, der jeweils zwei Siloxyeinheiten M, D oder T verbrückt,

$m_3 = 1$  bis 1000

$a_4 = 1$  bis 10

$b_4 = 0$  bis 1000

15  $c_4 = 0$  bis 50

$d_4 = 0$  bis 1

$e_2 = 0$  bis 300.

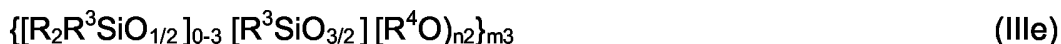
Die Polyorganohydrogensiloxane (b) sind vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Polyorganosiloxane, deren Siloxyeinheiten zweckmäßig ausgewählt werden aus  $M=R_3SiO_{1/2}$ ,  $M^H=R_2HSiO_{1/2}$ ,  $D=R_2SiO_{2/2}$ ,  $D^H=RHSiO_{2/2}$ ,  $T=RSiO_{3/2}$ ,  $T^H=HSiO_{3/2}$ ,  $Q=SiO_{4/2}$ , in denen diese Einheiten vorzugsweise aus MeHSiO- bzw.  $Me_2HSiO_{0,5}$ -Einheiten neben gegebenenfalls anderen Organosiloxyeinheiten, vorzugsweise Dimethylsiloxyeinheiten, ausgewählt werden.

25 Die Siloxyeinheiten können blockweise oder statistisch in der Polymerkette miteinander verknüpft vorliegen. Jede Siloxaneinheit der Polysiloxankette kann identische oder unterschiedliche Reste tragen.

Die Indices der Formel (III) beschreiben den mittleren Polymerisationsgrad  $P_n$  gemessen als Zahlenmittel  $M_n$ , bestimmt per GPC (Polystyrol als Standard), die sich auf Polyhydrogenmethylsiloxan beziehen und innerhalb der vorgegebenen Viskositätsgrenzen auf Siloxygruppen mit anderen Substituenten und anderem Molekulargewicht anzupassen sind.

Das Polyorganohydrogensiloxan (b) umfaßt insbesondere alle flüssigen, fließfähigen und festen Polymerstrukturen der Formel (III) mit den aus den oben angegebenen Indices resultierenden Polymerisationsgraden. Bevorzugt sind die bei 25 °C flüssigen Polyorganohydrogensiloxane (b) mit niedrigem Molgewicht, d.h. kleiner als etwa 60000 g/mol, bevorzugt kleiner als 20000 g/mol.

Die bevorzugten Polyorganohydrogensiloxane (b) sind Strukturen, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die durch die Formeln (IIIa-IIIe) beschrieben werden können



20 mit

$$z = 0 \text{ bis } 1000$$

$$p = 0 \text{ bis } 100$$

$$z+p = 1 \text{ bis } 1000$$

$$n2 = 0,001 \text{ bis } 4$$

25 worin  $\text{R}^4\text{O}_{1/2}$  ein Alkoxyrest am Silicium ist,

$\text{R}^3$  wie oben definiert ist.

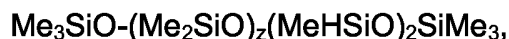
Eine bevorzugte Ausführungsform der Verbindungsklasse (IIIe) und (III f) sind z.B. monomere bis polymere Verbindungen, die sich durch die Formel  $[(\text{Me}_2\text{HSiO})_4\text{Si}]_{m3}$  beschreiben lassen. Die SiH-Konzentration liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 17 mmol/g, die sich auf Polyhydrogenmethylsiloxane bezieht und innerhalb der

vorgegebenen Viskositätsgrenzen auf Siloxygruppen mit anderen Substituenten anzupassen ist.

5 In einer besonders bevorzugten Auswahl der Formel (IIIb) mit R= Methyl und  $z > 0$  weisen die polymeren Vernetzer eine SiH-Konzentration einen bevorzugten Wert von 0,05 bis 12 mmol SiH/g auf. Falls  $z = 0$  ist, wie in Formel (IIIc) mit R= Methyl ist, liegt die SiH-Konzentration bevorzugt bei 7-17 mmol SiH/g.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht das Polyorganohydrogensiloxan (b) aus mindestens einem Polyorganohydrogensiloxan (b1) mit zwei Si-H-Gruppen pro Molekül und mindestens einem Polyorganohydrogensiloxan des Typs (b2) mit mehr als zwei Si-H-Gruppen pro Molekül. Bei dieser Ausführungsform besteht die Komponente (b) aus mindestens zwei unterschiedlichen Organohydrogenpolysiloxanen, die unterschiedliche Vernetzungsstrukturen  
15 erzeugen, um in Verbindung mit niedrigviskosen Polysiloxanen der Komponente (a) Silikonelastomere hoher Festigkeit zu ergeben. Diesen unterschiedlichen Organohydrogenpolysiloxanen kann man im wesentlichen zwei Funktionen zuordnen. Bifunktionelle Polyorganohydrogensiloxane (b1) wirken als sogenannte Kettenverlängerer, die Polyorganohydrogensiloxane (b2) höherer Funktionalität  
20 ( $> 2$ ) wirken als Vernetzer. Die erfindungsgemäß verwendete Silikonzusammensetzung enthält bevorzugt mindestens einen bifunktionellen Kettenverlängerer (b1) und mindestens einen Vernetzer (b2).

25 Beispiele für bevorzugte Strukturen der Komponente (b1) in der erfindungsgemäßen Silikonkautschuk-Zusammensetzung schließen die Kettenverlängerer (b1) wie:



Die Vernetzer (b2) enthalten Verbindungen wie:



ein, worin p, z, wie oben definiert sind.

Derartige Mischungen aus sogenannten Kettenverlängerern und Vernetzern können beispielsweise, wie in US 3 697 473 beschrieben, verwendet werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt die Menge der Komponenten (b1) und (b2)

0 bis 70 mol-% (b1)

15 30 bis 100 mol-% (b2), bezogen auf (b1) und (b2).

Falls eine Erhöhung der Vernetzungsgeschwindigkeit notwendig ist, kann dies z.B. durch Erhöhung des Verhältnisses SiH zu Alkenyl, einer erhöhten Menge Katalysator (d) oder durch eine Erhöhung des Anteils von Polyorganosiloxanen (b2), die  $\text{HMe}_2\text{SiO}_{0,5}$ -Einheiten enthalten, erreicht werden.

Die Polyorganosiloxane (b) sind vorzugsweise bei Raumtemperatur flüssig bzw. siloxanlöslich, d.h. sie weisen bevorzugt weniger als 1000 Siloxyeinheiten auf, d.h. sie haben vorzugsweise Viskositäten unter 40 Pa.s bei 25°C und  $D=1\text{ s}^{-1}$ .

25

Die Kettenlänge der Vernetzer als Komponente (b2), die überwiegend aus MeHSiO-Einheiten bestehen, liegt vorzugsweise bei 3 bis 200, besonders bevorzugt liegt sie bei 15 bis 60 MeHSiO-Einheiten.

Die Kettenlänge der Kettenverlängerer als Komponente (b1), die überwiegend aus  $\text{Me}_2\text{SiO}$ -Einheiten und  $\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}$  bestehen, liegt vorzugsweise bei 2 bis 100, besonders bevorzugt liegt sie bei 2 bis 60  $\text{Me}_2\text{SiO}$ -Einheiten.

- 5 Den SiH-Gehalt bestimmt man in der vorliegenden Erfindung über  $^1\text{H-NMR}$  siehe A.L. Smith (Ed.): The Analytical Chemistry of Silicones, J. Wiley & Sons 1991 Vol.112 S. 356 ff. in Chemical Analysis ed. by J.D. Winefordner.

Die Polyorganohydrogensiloxane (b) können nach an sich bekannten Verfahren,  
10 z.B. mit einer sauren Äquilibrierung oder Kondensation, hergestellt werden, wie beispielsweise in US 5 536 803 offenbart. Die Polyorganohydrogensiloxane (b) können auch Umsetzungsprodukte sein, die aus einer Hydrosilylierung von Organohydrogensiloxanen mit alkenylgruppenhaltigen Siloxanen in Gegenwart der Katalysatoren (c) hervorgegangen sind, wobei der resultierende SiH-Gehalt bevor-  
15 zugt innerhalb der zuvor definierten Grenzen liegt. Dabei resultieren  $\text{R}^2$ - bzw. Alkylengruppen-verbrückte Organohydrogensiloxane (b).

Die Polyorganohydrogensiloxane (b) können weiterhin auch Umsetzungsprodukte sein, die aus der Kondensation von z.B. Organohydrogenalkoxysiloxanen (b) mit Hydroxy- oder Alkoxysilanen bzw. Siloxanen hervorgegangen sind, wie z.B. in der  
20 US 4 082 726 z.B. Spalte 5 und 6 beschrieben.

Erfindungsgemäß wird das Verhältnis der Komponente (b) zur Komponente (a) bevorzugt so gewählt, dass ein molares Verhältnis von Si-H zu Si-Alkenyl-Einheiten von etwa 0,5 bis 20 : 1, bevorzugt von 1 bis 3 : 1 vorliegt.

25

Die bevorzugte Menge der Polyorganohydrogensiloxane (b) liegt bei 0,1 bis 200 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponente (a).

Über das Verhältnis von SiH- zu Si-Alkenyl-Einheiten lassen sich viele Eigen-  
30 schaften, wie die gummimechanischen Eigenschaften, die Vernetzungsgeschwindigkeit, die Stabilität und die Oberflächenklebrigkeit beeinflussen.

### Komponente c) (Füllstoff)

Die erfindungsgemäß verwendeten Silikonkautschukmischungen enthalten weiterhin wahlweise einen oder mehrere, gegebenenfalls oberflächlich modifizierte Füllstoffe (c).

Diese schließen beispielsweise alle feinteiligen Füllstoffe ein, d.h. die Partikel kleiner 100 µm aufweisen, d.h. bevorzugt aus solchen Partikeln bestehen. Das können mineralische Füllstoffe wie Silikate, Carbonate, Nitride, Oxide, Ruße oder Kieselsäuren sein. Vorzugsweise handelt es sich bei den Füllstoffen um sogenannte verstärkende Kieselsäuren, die die Herstellung opaker, besser transparenter Elastomere erlauben, d.h. solche, die die gummimechanischen Eigenschaften nach Vernetzung verbessern, die Festigkeit erhöhen, wie z.B. pyrogene oder gefällte Kieselsäure mit BET-Oberflächen zwischen 50 und 400 m<sup>2</sup>/g, die hier bevorzugt in spezieller Weise oberflächlich hydrophobiert sind. Die Komponente (c) wird dann, wenn sie eingesetzt wird, in Mengen von 1 bis 100 Gewichtsteilen, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-teilen, noch bevorzugter 10 bis 50 Gew.-teile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponente (a) eingesetzt.

Füllstoffe mit BET-Oberflächen oberhalb 50 m<sup>2</sup>/g erlauben die Herstellung von Silikonelastomeren mit verbesserten gummimechanischen Eigenschaften. Die gummi-mechanische Festigkeit und die Transparenz erhöhen sich bei z.B. pyrogenen Kieselsäuren allerdings erst oberhalb 90 m<sup>2</sup>/g, deshalb sind diese bevorzugt, noch bevorzugter sind Kieselsäuren wie z.B. Aerosil 200, 300, HDK N20 oder T30, Cab-O-Sil MS 7 oder HS 5. mehr als 200 m<sup>2</sup>/g BET-Oberfläche. Mit steigender BET-Oberfläche steigt auch die Transparenz der sie enthaltenden Silikonmischungen. Handelsnamen für sogenannte Fällungskieselsäuren, engl. 'Wet Silicas', sind beispielsweise Vulkasil VN3 oder FK 160 von Degussa oder Nipsil LP von Nippon Silica K.K und andere.

Als nicht transparente, sogenannte nicht verstärkende Füllstoffe, dienen z.B. Quarzmehle, Diatomeenerden, Cristobalitmehle, Glimmer, Aluminiumoxide,- hydroxide, Ti-, Fe-, Zn-oxide, Kreiden oder Ruße mit BET-Oberflächen von 0,2 bis 50 m<sup>2</sup>/g. Diese Füllstoffe sind unter einer Vielzahl von Handelsnamen erhältlich wie  
5 Sicron, Min-U-Sil, Dicalite Crystallite. Die sogenannten Inertfüllstoffe oder Extender mit BET-Oberflächen unter 50 m<sup>2</sup>/g sollten zweckmäßig für die Anwendung in den erfindungsgemäßen Silikonkautschuken keine Partikel (< 0,005 Gew.%) oberhalb 100 µm enthalten, damit bei der weiteren Verarbeitung keine Probleme bei der nachgeschalteten Verarbeitung, wie dem Passieren von Sieben oder Düsen,  
10 auftreten oder die mechanischen Eigenschaften der daraus erzeugten Formteile nachteilig beeinflusst werden.

Zu den trübenden Füllstoffen zählen insbesondere auch nicht-transparente insbesondere anorganische Pigmente.

15

Die Verwendung dieser trübenden Füllstoffe ist nur dann bevorzugt, wenn die Transparenz nicht von Bedeutung ist und andere funktionelle Eigenschaften mit ihrer Hilfe herbeigeführt werden müssen, wie z.B. Pigmentierung oder elektrische Eigenschaften.

20

Wie der Fachmann weiß, kann ein Füllstoff auch ein Pigment sein. Klarstellend sollen für die vorliegende Erfindung alle anorganischen Pigmente unter den Begriff Füllstoff als Komponente (c) fallen, während alle übrigen Pigmente bzw. Farbstoffe, insbesondere organische Farbstoffe und Stabilisatoren unter die Definition der  
25 Hilfsstoffe (e) fallen sollen.

Mit dem Begriff Füllstoff (c) sind Füllstoffe inklusive ihrer gegebenenfalls an die Oberfläche gebundenen Hydrophobierungsmittel bzw. Dispergierungsmittel bzw. Process-Aids, gemeint, die die Wechselwirkung des Füllstoffes mit dem Polymer,  
30 z.B. die verdickende Wirkung beeinflussen, vorzugsweise herabsetzen. Bei der Oberflächenbehandlung der Füllstoffe handelt es sich vorzugsweise um eine

- Hydrophobierung mit Silanen oder Siloxanen. Sie kann z.B. 'in situ' durch die Zugabe von Silazanen, wie Hexamethyldisilazan und /oder 1,3-Divinyltetramethyldisilazan, unter Zusatz von Wasser erfolgen, die 'In-situ' Hydrophobierung ist bevorzugt. Sie kann auch mit anderen gängigen Füllstoffbehandlungsmitteln
- 5 erfolgen, wie Vinylalkoxysilanen, z.B. Vinyltrimethoxysilan, anderen Silanen mit ungesättigten organofunktionellen Gruppen, wie Methacryloxypropyltrialkoxysilanen, aber auch Polyorganosiloxandiolen mit Kettenlängen von 2 bis 50, die ungesättigte organische Reste tragen, um reaktive Stellen für die Vernetzungsreaktion bereitzustellen.
- 10 Beispiele für kommerziell erhältliche, vorab mit verschiedenen Silanen hydrophobierte Kieselsäuren sind: Aerosil R 972, R 974, R 976 oder R 812 oder z.B. HDK 2000 oder H30 Beispielhafte Handelsnamen für sogenannte hydrophobierte Fällungskieselsäuren, engl. 'Wet Silicas', sind Sipernat D10 oder D15 von Degussa. Diese vorab hydrophobierten Kieselsäuren sind weniger bevorzugt als die 'in-situ' -
- 15 mit Silazanen hydrophobierten Kieselsäuren. Mit der Auswahl der Menge des Füllstofftyps, seiner Menge und der Art der Hydrophobierung können die gummi-mechanischen Eigenschaften und die rheologischen, d.h. verarbeitungstechnischen Eigenschaften der Silikonkautschukmischungen beeinflusst werden.
- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäß verwendete Silikonzusammensetzung mindestens einen verstärkenden Füllstoff (c), der mindestens eine BET-Oberfläche von mehr als 50 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt mehr als 80 m<sup>2</sup>/g BET-Oberfläche aufweist.
- In dieser besonders bevorzugten Ausführungsform ist der verwendete Füllstoff (c)
- 25 ein oxidischer Füllstoff, erhältlich durch ein Verfahren, dass die Schritte umfasst:
- a. Vermischen mindestens eines reaktiven Silans i) mit mindestens einem oxidischen Füllstoff gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser,
  - b. Abtrennen von in der Mischung enthaltenen niedrigsiedenden Bestandteilen,
  - c. Zugabe mindestens eines reaktiven Silans ii), ohne Zugabe von Wasser und
- 30 gegebenenfalls Erwärmen der Mischung.

Schritt a)

Schritt a) beinhaltet das Vermischen mindestens eines reaktiven Silans i) mit mindestens einem oxidischen Füllstoff gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser. Schritt a) wird zweckmäßig in einem Temperaturbereich von etwa Raumtemperatur (25°C) bis etwa 200°C und etwa Normaldruck (1013 mbar) bis etwa 30 bar. Bevorzugt erfolgt das Mischen bei Raumtemperatur und Normaldruck. Das Mischen wird in einer üblichen Mischapparatur, wie Knetter, Dissolver, Mischturbinen, Schneckenmischer, Rührkessel, bevorzugt in einem Knetter oder Dissolver durchgeführt. Die Mischdauer reicht beispielsweise von etwa 10 Minuten bis etwa 400 Minuten.

Schritt a) wird in Gegenwart von Wasser durchgeführt, wo bei das reaktive Silan i) aus Organosilazanen, Hexaorganodisilazanen, Trialkylsilylaminen, Trialkylsilyloximen, Trialkylsilylamiden oder Organoalkoxysilanen ausgewählt ist. Wasser dient in diesem Fall als Reaktionspartner zur Bildung von hydroxyfunktionellen Zwischenprodukten der genannten reaktiven Silane. Wenn Organosilane als reaktive Silane i) verwendet werden, kann der Zusatz von Wasser entfallen, was jedoch den Zusatz von Wasser nicht ausschließt.

Wasser kann darüber hinaus auch als flüssige kontinuierliche Phase in Schritt a) dienen, in der das reaktive Silan i), der oxidische Füllstoff, die oben genannten Zwischenprodukte und Spaltprodukte aus der Umsetzung von Wasser und reaktiven Silanen i) dispergiert bzw. gelöst sind. Die flüssige kontinuierliche Phase kann darüber hinaus durch andere Lösungsmittel, wie anorganische oder organische Lösemittel, niedrig oder hochviskose Polymere gebildet werden. D.h., dass die Polymere, deren Verstärkung der Füllstoff dienen soll, bereits während der Modifizierung des Füllstoffs anwesend sein können, oder anders gesagt, dass die Modifizierung des Füllstoffs in Gegenwart der zu verstärkenden Polymere oder der härtenden Zusammensetzung, wie zum Beispiel in Gegenwart der unten beschriebenen Komponente a) einer härtbaren Polyorganosiloxan-Zusammensetzung erfolgen kann.

Die Wassermenge, die im Schritt a) verwendet wird, muss mindestens so bemessen sein, dass die genannten reaktiven Silane i) hydrolysiert werden können. Zweckmäßig gibt man soviel Wasser zur Mischung in Schritt a), dass die Reaktionsprodukte der Umsetzung des reaktiven Silans i) mit dem Wasser noch in der wässrigen Phase verbleiben bzw, ausreichend verdünnt werden können. Bevorzugt beträgt die Wassermenge mindestens etwa 5 Gewichtsteile Wasser auf 100 Gewichtsteile des Silans i), bevorzugt beträgt die Menge des verwendeten Wassers etwa 10 bis 50 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile des reaktiven Silans i).

10 Wird Wasser als flüssige kontinuierliche Phase verwendet, wird diese Menge in jedem Fall erreicht. In diesem Fall beträgt die verwendete Wassermenge bevorzugt mindestens etwa 300 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile des oxidischen Füllstoffs.

15 Wird eine andere flüssige kontinuierliche Phase als Wasser in Schritt a) verwendet, so beträgt deren Menge bevorzugt mindestens etwa 150 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile des oxidischen Füllstoffs.

Schritt a) des Vermischens des reaktiven Silans i) mit dem oxidischen Füllstoff kann wahlweise auch in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden. Die Anwesenheit eines Katalysators erfolgt bevorzugt, wenn Organoalkoxysilane oder Organosilanole als reaktive Silane i) verwendet werden. Die Katalysatoren schließen beispielsweise ein: Schwache Basen und Säuren mit  $pK_a$  von 4 bis 9. Beispiele schließen ein: Ammoniak, Alkylamine, Carbonsäuren, Hydrogencarbonate, Hydrogenphosphate, -sulfate, saure Salze von Carbonsäuren, Kohlensäurehalbester etc. Der Katalysator wird zweckmäßig in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Menge des reaktiven Silans i) angewendet.

Die in Schritt a) verwendeten Mengen des reaktiven Silans i) und des oxidischen Füllstoffs hängen unter anderem von dessen Typ, wie zum Beispiel von der spezifischen Oberfläche des Füllstoffs ab. Um eine ausreichende Modifizierung des Füll-

stoffes in Schritt a) zu erzielen, werden zweckmäßig mindestens etwa 3 Gewichtsteile des reaktiven Silans i) auf 100 Gewichtsteile des oxidischen Füllstoffs verwendet. Eine Menge von weniger als 3 Gewichtsteile des reaktiven Silans i) auf 100 Gewichtsteile des oxidischen Füllstoffs ist im allgemeinen weniger bevorzugt, da mit einer zu geringen Oberflächenmodifizierung gerechnet werden muss. Das reaktive Silan i) wird bevorzugt in einer Menge von höchstens etwa 30 Gewichtsteilen des reaktiven Silans i) auf 100 Gewichtsteile des oxidischen Füllstoffs verwendet. Ein bevorzugter Mengenbereich des verwendeten reaktiven Silans i) liegt bei etwa 8 bis 15 Gewichtsteilen des reaktiven Silans i) auf 100 Gewichtsteile des oxidischen Füllstoffs.

Das in Schritt a) verwendete reaktive Silan i) ist ein Silan, dass in der Lage ist, gegebenenfalls durch Reaktion mit Wasser geeignete zur Reaktion mit der Oberfläche eines oxidischen Füllstoffs befähigte reaktive Zwischenprodukte zu bilden. Bevorzugt werden solche reaktiven Silane i) aus der Gruppe ausgewählt, die aus Organosilazanen, Hexaorganodisilazanen, Organosilanolen, Trialkylsilylaminen, Trialkylsilyloximen, Trialkylsilylamiden oder Organoalkoxysilanen besteht. Bevorzugter werden die reaktiven Silane i) aus Hexaorganodisilazanen und Organosilanolen ausgewählt. Besonders bevorzugt sind Hexamethyldisilazan, 1,3-Divinyltetramethyldisilazan, Trimethylsilanol und Vinyltrimethylsilanol.

Der in Schritt a) verwendete oxidische Füllstoff kann irgend ein Metalloxid sein. Es wird zweckmäßig ausgewählt aus Kieselsäuren, Aluminiumoxiden, Aluminiumhydroxiden, Titanoxiden, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, wie durch Flammenhydrolyse, Fällungsverfahren, etc.

Die spezifische Oberfläche nach BET dieser oxidischen Füllstoffe liegt bevorzugt bei mindestens etwa  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , noch bevorzugter bei mindestens etwa  $90 \text{ m}^2/\text{g}$ . Beispiele schließen ein: pyrogene Kieselsäuren, wie Aerosil (Degussa), HDK (Wacker), Cab-O-Sil (Cabot). Ein bevorzugter Füllstoff, der erfindungsgemäß behandelt wird, ist Kieselsäure, bevorzugter mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von mindestens etwa  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, eine Mischung einer oder mehrerer, insbesondere zweier Füllstoffe mit verschiedenen spezifischen Oberflächen zu verwenden. Durch geeignete Auswahl verschiedener insbesondere zweier Füllstoffe mit  
5 verschiedenen spezifischen Oberflächen ist es möglich, die Wirkung der Erfindung, nämlich die Fließfähigkeit von nicht ausgehärteten Polymerzusammensetzungen sehr hoch zu halten und gleichzeitig in der ausgehärteten Polymerzusammensetzung keine Verschlechterung der (gummi)mechanischen Eigenschaften zu erhalten, d.h. noch zu verstärkend zu wirken.

10

#### Schritt b)

Schritt b) beinhaltet das Abtrennen von niedrigsiedenden Bestandteilen aus der in Schritt a) erhaltenen Mischung durch Einstellen von solchen Druck- und Temperaturbedingungen, dass die in der Mischung enthaltenen niedrigsiedenden Bestand-  
15 teile verdampfen. Derartige niedrigsiedende Bestandteile sind insbesondere Bestandteile mit einem Siedepunkt von weniger als 180° C bei Normaldruck (1013 mbar), wie Wasser, Ammoniak, Alkohole, Amine, Hydroxylamine, Amide und Silanole, die sich in Schritt a) gebildet haben. Geeignete Druck- und Temperaturbedingungen sind beispielsweise Temperaturen von 30 bis 250 °C und Drücke  
20 von etwa 0,01 bis 1013 mbar. Temperaturen von mehr als 250°C sind in Schritt b) weniger bevorzugt, da es zu einer Zersetzung der flüssigen kontinuierlichen Phase kommen kann, insbesondere wenn es sich dabei um flüssige Polymere handelt. Bevorzugt erfolgt das Verdampfen der niedrigsiedenden Bestandteile bei einer Temperatur von 120 bis 180° C und Normaldruck (1013 mbar). Schritt b) findet  
25 zweckmäßig in der in Schritt a) erwähnten Mischapparatur unter Rühren bzw. Kneten statt. Schritt b) wird zweckmäßig so lange durchgeführt, bis der Anteil der niedrigsiedenden Bestandteile der Mischung auf weniger als 10 Gew.-%, bevorzugter weniger als 5 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 0,5 Gew.-% abgesenkt ist. Der Anteil an niedrigsiedenden Bestandteilen in der in Schritt b)  
30 erhaltenen Mischung wird zweckmäßig bestimmt durch Halten der Mischung bei einer Temperatur von 150°C / 20 mbar für 45 Minuten.

Schritt c)

Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhaltet die Zugabe mindestens eines reaktiven Silans ii), ohne Zugabe von Wasser und gegebenenfalls das Erwärmen der erhaltenen Mischung. Die Zugabe des reaktiven Silans ii) nach der Abtrennung der niedrigsiedenden Bestandteile in Schritt b) erfolgt zweckmäßig nach Einstellung solcher Druck- und Temperaturbedingungen, unter denen die Kontaktzeit zwischen dem reaktiven Silan ii) und dem vorbehandelten oxidischen Füllstoff eine ausreichende Umsetzung der beiden Komponenten erlaubt.

10

Das Zumischen des reaktiven Silans (ii) kann beispielsweise bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 150 °C bevorzugt unter Normaldruck erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Zugabe bei Raumtemperatur.

15 Nach erfolgter Zugabe des reaktiven Silans kann die Temperatur gegebenenfalls erhöht werden, so lange eine das Silan für eine gewisse Zeit in der Mischung verbleibt bzw. im Kontakt mit dem vorbehandelten oxidischen Füllstoff verbleibt.

Die Kontaktzeit nach erfolgter Zugabe sollte zweckmäßig mindestens etwa 30 Minuten betragen. Die Kontaktzeit hängt ab von der Kontakttemperatur, der Reaktivität der Silane ii) sowie deren Konzentration in der Mischung. Die Kontaktzeit kann bis zu 30 Tagen betragen, insbesondere wenn der Kontakt bei Raumtemperatur erfolgt. Prinzipiell ist es möglich, den Füllstoff nach der Behandlung mit dem Silan ii) ohne weitere Abtrennoperation zu belassen und zu verwenden.

25 Allerdings empfiehlt es sich, in einem weiteren Schritt, der im Prinzip Schritt b) entspricht auch nach Schritt c) in der Mischung verbliebene niedrigsiedende Komponenten wie überschüssiges Silan ii) sowie Reaktionsprodukt davon aus der Mischung abzutrennen. Die Bedingungen dieses weiteren Abtrennschrittes können dabei im wesentlichen den Bedingungen des Schrittes b) entsprechen. Die Schritte  
30 b) und c) können gegebenenfalls einmal oder mehrmals wiederholt werden.

Die reaktiven Silane ii) des Schrittes c) können gleich oder verschieden von den reaktiven Silanen sein, die in Schritt a) verwendet werden. Bevorzugt werden in Schritt c) die gleichen reaktiven Silane verwendet, wie in Schritt a). Die reaktiven Silane ii) des Schrittes c) werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Organosilazanen, Hexaorganodisilazanen, Trialkylsilylaminen, Trialkylsilyloximen oder Trialkylsilylamiden. Bevorzugter werden die reaktiven Silane ii) aus Hexaorganodisilazanen ausgewählt.

Die in Schritt c) verwendete Menge des reaktiven Silans ii) ist allgemein geringer als die in Schritt a) verwendete Menge des reaktiven Silans i). Die Menge des in Schritt c) verwendeten reaktiven Silans ii) hängt zum Beispiel von der Menge des in Schritt a) verwendeten reaktiven Silans i). Grundsätzlich gilt, dass je kleiner die Menge des in Schritt a) verwendeten reaktiven Silans i) ist, desto größer die Menge des in Schritt c) verwendeten reaktiven Silans ii) ist. Um eine ausreichende Modifizierung des Füllstoffes in Schritt c) zu erzielen, werden zweckmäßig weniger als etwa 15 Gewichtsteile des reaktiven Silans ii) auf 100 Gewichtsteile des oxidischen Füllstoffes, bevorzugter weniger als etwa 3 Gewichtsteile des reaktiven Silans ii) verwendet. Eine Menge weniger als 0,1 Gewichtsteile des reaktiven Silans ii) auf 100 Gewichtsteile des oxidischen Füllstoffes ist im allgemeinen weniger bevorzugt, da die Menge nicht ausreichend zuverlässig mit der Oberfläche des oxidischen Füllstoffes in Wechselwirkung treten kann.

Der Schritt c) wird ohne Zugabe von Wasser durchgeführt. Es wurde nämlich festgestellt, dass die Zugabe von Wasser, wie sie in Schritt a) erfolgt, im Schritt c) überraschend dazu führt, dass die Verringerung der Strukturviskosität in der Zusammensetzung mit den Polymeren nicht im ausreichenden Maß erfolgt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen oberflächenmodifizierten oxidischen Füllstoffe (c) werden den vorstehend erwähnten Zusammensetzungen bevorzugt in Mengen von etwa 0,001 bis etwa 50 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Polymere a) + b) oder der vernetzbaren Zusammensetzungen zugesetzt.

Bevorzugter sind etwa 15 bis etwa 45 Gewichtsteile des modifizierten oxidischen Füllstoffs je 100 Gewichtsteile der Polymere a) + b).

5 Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden oxidische Füllstoffe erzeugt, die weniger verdicken als die nach den bisherigen Verfahren des Standes der Technik hydrohobierten Füllstoffe bei gleicher Ausgangsoberfläche bewirken.

10 Durch die Verwendung dieses speziellen Füllstoffs werden besonders fließfähige Silikonkautschukzusammensetzungen erhalten, ohne dass die mechanischen Eigenschaften der gehärteten dickwandigen Silikonelastomere beeinträchtigt werden. Dies gilt insbesondere auch, wenn die Anwesenheit von Polyethern als Tensid zur Hydrophilisierung der Oberfläche der Silikonelastomere die nicht ausgehärteten Silikonkautschukzusammensetzungen unerwünscht verdickt. Die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen modifizierten oxidischen Füllstoffe führen selbst in Anwesenheit von Polyethern bei der Einarbeitung in die erfindungsgemäß verwendeten Silikonkautschuk-Zusammensetzungen nur zu einer geringen, die Verarbeitbarkeit der Polymermassen einschränkenden Verdickungswirkung. Dies stellt insbesondere dann einen Vorteil dar, wenn die erfindungsgemäß verwendete Silikonkautschukzusammensetzung nach der Lichtaktivierung ohne Druck in eine Form überführen möchte oder diese, auf ein Substrat aufgetragen, unter der eigenen Schwerkraft fließen sollen.

15  
20

#### Komponente (d) (Katalysator)

25 Die Komponente (d), der Hydrosilylierungskatalysator, enthält bevorzugt mindestens ein Metall, das ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Pt, Pd, Rh, Ni, Ir oder Ru. Der Hydrosilylierungskatalysator kann in metallischer Form, in Form einer Komplex-Verbindung und/oder als Salz verwendet werden. Die Katalysatoren können mit oder ohne Trägermaterialien in kolloidalem oder pulverförmigem Zustand verwendet werden.

Der Edelmetallkatalysator ist bevorzugt ein photoaktivierbarer Platinkatalysator, der eine ausreichende Topfzeit, also Verarbeitungszeit bis zur Gelbildung der oben-  
genannten Komponenten bereitstellt, nachdem diese zusammengegeben wurden. Einerseits soll er eine schnelle Vernetzung ermöglichen, andererseits diese noch  
5 nicht bewirken, solange die vorbereitenden Schritte zur Durchführung einer voll-  
ständigen Vulkanisation eines Formkörpers, wie die der Formgebung, das Mi-  
schen, die Formfüllung noch nicht abgeschlossen sind. Beispiele für photoakti-  
vierbare Katalysatoren schließen  $\eta$ -Diolefin- $\sigma$ -aryl-Platinkomplexe wie in US 4 530  
879, EP 122 008, EP 146307 oder US 2003-0199603 offenbart, sowie Platinver-  
10 bindungen mit ein, deren Reaktivität beispielsweise mit Azodicarbonsäureestern,  
wie in US 4 640 939 offenbart, gesteuert werden kann.

Die darüber hinaus verwendbaren photoaktivierbaren Platinverbindungen sind die-  
jenigen, ausgewählt aus der Gruppe, deren Reaktivität mit photoaktivierbaren  
Liganden, wie Diketone beispielsweise Benzoylacetonen oder Acetylendicar-  
bonsäureester und Platinkatalysatoren, die in photoabbaubare organische Harze  
15 eingebettet sind. Andere Pt-Katalysatoren werden beispielhaft genannt in US 3 715  
334 oder US 3 419 593 und Lewis, Colborn, Grade, Bryant, Sumpter und Scott in  
Organometallics, 1995, 14, 2202-2213.

Die Bildung von photoaktivierbaren Katalysatoren kann auch 'in-situ' in der einge-  
20 setzten Silikonkautschuk-Zusammenstzung erfolgen, in dem man  $Pt^0$ -Olefinkom-  
plexe einsetzt und entsprechende photoaktiverbare Liganden dazugibt.

$Pt^0$ - Olefinkomplexe stellt man beispielsweise in Gegenwart von 1,3-Di-vinyltetra-  
methyldisiloxan ( $M^{VI}_2$ ) durch Reduktion von Hexachloroplatinsäure oder von ande-  
ren Platinchloriden her.

25 Die hier verwendbaren photoaktivierbaren Platinkatalysatoren sind nicht auf diese  
zuvor genannten Beispiele beschränkt.

Die Menge der Komponente (d) liegt bevorzugt bei 0,1-5000 ppm, bevorzugt 0,5-  
1000 ppm, bevorzugter 1-500 ppm, besonders bevorzugt 2-100 ppm, gerechnet als  
30 Metall, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis (c) vor.

Die Hydrosilylierungsgeschwindigkeit wird von der ausgewählten Katalysatorverbindung, deren Menge sowie der Art und Menge einer zusätzlichen Inhibitor-Komponente (e) bestimmt.

Die Mengen des Katalysators werden durch die entstehenden Kosten nach oben  
5 begrenzt sowie die zuverlässige katalytische Wirkung nach unten. Daher sind Mengen oberhalb 100 ppm Metall meist unwirtschaftlich, Mengen unter 1 ppm unzuverlässig.

Besonders bevorzugt ist eine Konzentration der Komponente (d), bei der die Konzentration des Metalles zwischen 1-10 ppm noch bevorzugter bei 1-5 ppm liegt.

10 Als Träger für die Katalysatoren können alle festen Stoffe ausgewählt werden, soweit sie die Hydrosilylierung nicht unerwünscht inhibieren, oder die Transparenz für die Photoaktivierung herabsetzen. Die Träger können ausgewählt werden aus der Gruppe der pulverförmigen Kieselsäuren oder -Gele oder organischen Harzen oder Polymeren und nach Maßgabe der gewünschten Transparenz eingesetzt  
15 werden, bevorzugt sind nicht trübende Träger.

#### Hilfsstoffe (e)

#### Inhibitoren

Die Geschwindigkeit der Hydrosilylierungsreaktion läßt sich bekanntlich durch eine  
20 Reihe von zusätzlichen Verbindungen, den sogenannten Inhibitoren (e) beeinflussen. Damit kann man weiteren Einfluß auf die Vernetzungsgeschwindigkeit nach Photoaktivierung nehmen, d.h. man bestimmt, bei welcher Temperatur und in welcher Zeit die Silikonzusammensetzung bzw. Kautschukmischung nach der Photoaktivierung zu einem elastomeren Formkörper aushärtet bzw. vulkanisiert.

25 Zweckmäßige Inhibitoren für die erfindungsgemäß photoaktivierbare Hydrosilylierung bei Platinkonzentrationen über 30 ppm Platin sind Inhibitoren, wie Vinylsiloxane, 1,3-Divinyltetramethyl-disiloxan oder Tetravinyltetramethyl-tetracyclo-siloxan. Auch andere bekannte Inhibitoren wie beispielsweise Ethinyl-cyclohexanol, 3-Methylbutinol oder Dimethylmaleat können verwendet werden.

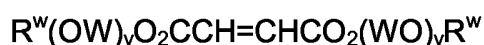
Die Inhibitoren dienen dazu, nach Photoaktivierung die Vernetzungsreaktion in gewünschter Weise zu verzögern.

Grundsätzlich können alle für die Klasse der Gruppe der Platinmetalle bekannten Inhibitoren eingesetzt werden, soweit nicht schon durch Auswahl der Liganden des Katalysators (d) eine ausreichend lange Verarbeitungszeit erzielt wird. Eine bevorzugte Ausführungsform ist es, den Katalysator ohne den Inhibitor einzusetzen.

Beispiele für die Vielzahl der bekannten Inhibitoren sind ungesättigte organische Verbindungen wie ethylenisch ungesättigte Amide (US 4 337 332); acetylenische Verbindungen (US 3 445 420, US 4 347 346), Isocyanate (US 3 882 083); ungesättigte Siloxanes, (US 3 989 667); ungesättigte Diester (US 4 256 870, US 4 476 166 and US 4 562 096), Hydroperoxide (US 4 061 609), Ketone (US 3 418 731); Sulfoxide, Amine, Phosphine, Phosphite, Nitrile (US 3 344 111), Diaziridine (US 4 043 977).

Die bekannteste Klasse der Inhibitoren sind die Alkinole, wie sie in US 3 445 420 beschrieben sind. Das sind z.B. Ethinylcyclohexanol und 3-Methylbutinol und die ungesättigten Carbonsäureester der US 4 256 870 sowie Diallylmaleat und Dimethylmaleat und die Fumarate der US 4 562 096 und US 4 774 111, wie Diethylfumarat, Diallylfumarat oder Bis-(methoxyisopropyl)maleat.

Aus der Reihe der ungesättigten Carbonsäureester sind bevorzugte Inhibitoren die Maleate und Fumarate der allgemeinen Formel



worin:

$R^w$  wird ausgewählt aus der Gruppe der  $C_1$ - $C_{10}$  Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, usw., und Arylresten, wie Phenyl oder Benzyl, einem Alkenylrest wie Vinyl oder Allyl,

$W$  wird unabhängig aus zweiwertigen  $C_2$ - $C_4$ -Alkylresten ausgewählt, der Index  $v$  hat den Wert 0 oder 1.

Die Menge der Inhibitorkomponente wird so gewählt, dass die gewünschte Vernetzungszeit unter den gewählten Verarbeitungsbedingungen insbesondere in Abstimmung mit dem Katalysator (d) und den anderen Komponenten in geeigneter Weise, d.h. Zeit und Temperatur eingestellt werden kann. Die Menge der Inhibi-

torkomponente liegt bevorzugt bei 0,0001 bis 2 Gew. % eines oder mehrerer Inhibitoren bezogen auf die Menge der Komponenten (a) bis (c).

Falls die Inhibitor Komponente angewendet wird, werden bevorzugt etwa 0,001 bis 0,5 Gew.%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,2 Gew.% Alkinole bei Metallgehalten  
5 der Komponente (d) von 10 bis 100 ppm zudosiert.

Bevorzugt wird der Inhibitor ausgewählt aus der Gruppe, die aus Alkinolen und Vinylsiloxanen besteht.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Anwendung gegenüber rein thermisch härtenden Systemen, besteht darin, dass auf die Anwendung von Inhibitoren  
10 verzichtet werden kann, ohne dass verkürzte Topfzeiten in Kauf genommen werden müssen.

Die erfindungsgemäß verwendeten additionsvernetzenden Silikonkautschukmischungen enthalten weiterhin wahlweise weitere Hilfsstoffe (e), wie z.B.  
15 Weichmacher oder Trenn- oder Hydrophierungsöle, wie Polydimethylsiloxan-Öle, ohne reaktive Alkenyl- oder SiH-Gruppen mit einer Viskosität von vorzugsweise 0,001 - 10 Pa.s bei 25 °C. Darüber hinaus können zusätzliche Formtrennmittel wie Fettsäure- oder Fettalkoholderivate Verwendung finden. Hier sind die Verbindungen vorteilhaft, die sich schnell entmischen und an die Oberflächen migrieren.

20 Die Stabilität nach Heißluft einwirkung läßt sich beispielsweise mit bekannten Heißluftstabilisatoren, wie Fe-, Ti-, Ce-Verbindungen, und organische Salze davon bevorzugt ihrer organischen Komplexe erhöhen. Weiterhin können die erfindungsgemäß erhaltenen Formkörper auch organische Farbstoffe, wie trübende oder nicht trübende Farbstoffe enthalten.

25

Die Gesamtmenge der Hilfsstoffe (e) beträgt bevorzugt 0 bis 15 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponente (a) und (b).

Die nach Photoaktivierung härtbaren Zusammensetzungen, die sich insbesondere für  
30 Herstellung von dickwandigen Formartikeln oder dickwandigen Beschichtungen

bevorzugt einsetzen lassen sind dadurch gekennzeichnet, dass diese Zusammensetzung enthält:

3 bis 99 Gew.-% wenigstens ein alkenylgruppen-haltiges Polysiloxan a),

0,2 bis 60 Gew.-% wenigstens ein SiH-funktionelles Polysiloxan b),

5 0,1 bis 60 Gew.-% wenigstens einen Füllstoff c),

wenigstens einen photoaktivierbaren Katalysator d), entsprechend einem Metallgehalt von 1 bis 500 ppm,

0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsstoffe e),

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) bis c).

10 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäß verwendete Silikonzusammensetzung:

a) 100 Gewichtsteile mindestens eines alkenylgruppenhaltigen Polyorganosiloxans mit einem Viskositätsbereich von 0,025 und 500 Pa.s (25°C; Schergeschwindigkeitsgefälle  $D$  von  $1 \text{ s}^{-1}$ ),

15 b) von 0,1 bis 200 Gewichtsteile mindestens eines Polyorganohydrogensiloxans, wobei 0,5 bis 20 mol, bevorzugt 1 bis 5 mol der SiH-Gruppen pro mol der Alkenylgruppen eingesetzt werden,

c) gegebenenfalls von 1 bis 100 Gewichtsteile eines oder mehrerer Füllstoffe,

20 d) von 0,5 bis 1000 ppm mindestens eines Hydrosilylierungskatalysators berechnet als Metall bezogen auf die Menge der Komponenten (a) bis (c),

e) gegebenenfalls von 0,0001 bis 2 Gew. % eines oder mehrerer Inhibitoren bezogen auf die die Menge der Komponenten (a) bis (c), und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe.

25 Die Anwendung der erfindungsgemäß verwendeten Silikonkautschuk-Zusammensetzungen ist erhältlich durch das Vermischen der Komponenten (a) bis (e), wobei

zweckmäßig die Stoffe in bevorzugten Folgen vereinigt und vorzugsweise mindestens zwei Teilmischungen unmittelbar vor der Aktivierung vereinigt werden.

Das Vermischen der einzelnen Komponenten der Silikonkautschukmischung erfolgt dabei vorzugsweise in geeigneten Rührtöpfen, Statikmischern, insbesondere dynamischen Statikmischern, ebenso können auch Zweikomponenten- Mischdüsen, wie  
5 beim Sprühen mit Reaktivlacken üblich, verwendet werden.

Durchführbar ist auch die Kombination von allen möglichen Statikmischern und einfachen Spritzdüsen. Als bevorzugte Statikmischer haben sich die dynamischen Statikmischer, die mit Hilfe von rotierenden Mischelementen den Mischvorgang  
10 unterstützen, herausgestellt.

Zur Herstellung der beiden Teilmischungen mischt man vorzugsweise die Polyorganosiloxane (a), verstärkende Füllstoffe (c) und gegebenenfalls das zu (c) gehörige Hydrophobierungsmittel, vorzugsweise Hexamethyldisilazan und gegebenenfalls Divinyltetramethyldisilazan mit Wasser oder die daraus zuvor hergestellte  
15 Silanole bevorzugt bei Temperaturen von 10 bis 100 °C mindestens 20 Minuten bis 120 Minuten in einem für hochviskose Materialien geeigneten Mischaggregat, wie z.B. einem Kneiter, Dissolver, Planetenmischer oder sonstigen Schneckenmischern. Anschließend verdampft man bei 120 bis 160°C die überschüssigen Hydrophobierungsmittel und Wasser bei Normaldruck, dann gegebenenfalls im Va-  
20 kuum bei einem Druck von 100 bis 20 mbar.

In diese sogenannten Grundmischung werden je nach der gewünschter Zusammensetzung der (a) und (c) enthaltenden Teilmischungen weitere Komponenten wie die photoaktivierbare Komponente (d), und (e) und gegebenenfalls sogenannter nicht-verstärkender Füllstoff (c) zweckmäßig zwischen 10 bis 120  
25 Minuten bei 10-160°C eingemischt. Dies ergibt beispielsweise eine Teilmischung (1). Dabei wird man zweckmäßig diese Komponente mit dem lichtaktivierbaren Katalysator mengenmäßig klein gegenüber der anderen Teilmischung halten, weil erstere vor Licht geschützt aufbewahrt werden muß.

Eine weitere Teilmischung (2) erhält man, in dem man der Grundmischung  
30 den Härter (b) zumischt. Gegebenenfalls können darüber hinaus auch die Komponenten (e) und gegebenenfalls sogenannter nichtverstärkender Füllstoff (c)

zweckmäßig zwischen 10 bis 60 Minuten bei 10-160 °C zugemischt werden. In weiteren bevorzugten Ausführungsform wird dieser nicht verstärkende Füllstoff nach der Lichtaktivierung den Teilmischungen zugeführt. Durch Zusammengeben der Teilmischungen (1) und (2) zweckmäßig unter definiertem Lichtzutritt bzw. 5 Ausschluß wird die reaktionsfähige photoaktivierte bzw. photoaktivierbare Silikon-Zusammensetzung erhalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens stellt man die photoaktivierbaren, additionsvernetzenden Silikonkautschukmischungen über die Herstellung 10 mindestens zweier Teilmischungen (1) und (2) her, die mehr als eine aber nicht alle der Komponenten (a) bis (e) umfasst, enthalten.

Die bevorzugte Aufteilung in Teilmischungen dient der besseren Handhabung und Lagerung. In dem man durch Aufteilung der reaktiven und katalysierenden Komponenten, enthaltend die Bestandteile (a) bis (e), die Reaktion dieser Komponenten 15 miteinander bis unmittelbar vor Vereinigung aller Bestandteile vor der Photoaktivierung und Formgeben bzw. der weiteren Additivierung beispielsweise mit Pigmenten hinausschieben kann.

Zur Herstellung von nicht reagierenden Teilmischungen wird beispielsweise eine Teilmischung (1), bestehend aus den Komponenten (a), (c) und (d) und gegebenenfalls (e), sowie eine Teilmischung (2), bestehend mindestens aus den 20 Komponenten (b) und gegebenenfalls (e), durch Mischen hergestellt. Aus Gründen einer zweckmäßigen Handhabung wird die Teilmischung (2) aus den Komponenten (a), (b), (c) und gegebenenfalls (e) gemischt.

Grundsätzlich sind alle möglichen Teilmischungen für eine längere Lagerung einsetzbar, so lange die Komponente (a), (b) und (d) nicht gleichzeitig in einer 25 Teilmischung vorhanden sind und aktiviert werden. Deshalb trennt man zweckmäßig die Komponente (b) und (d), wenn gleichzeitig (a) vorliegt oder man trennt (b) und (a), wenn gleichzeitig (d) in derselben Teilmischung vorliegt.

Der Bestandteil (d) kann mehr oder weniger vorteilhaft in jeder der Komponenten vorgehalten werden, soweit nicht gleichzeitig die miteinander reagierenden Komponenten 30 (a), (b) nebeneinander vorliegen und Komponente (d) lichtgeschützt

gelagert werden kann. Der Inhibitor (e) kann in jeder Teilmischung vorliegen, bevorzugt ist die Kombination in einer Teilmischung mit (b).

Damit die erfindungsgemäß verwendete Silikonzusammensetzung eine ausreichende Fließfähigkeit besitzt, beträgt die Viskosität unmittelbar nach dem Mischen der oben beschriebenen Teilmischungen mit Katalysatorkomponente (d) vor der Formgebung weniger als 3000 Pa.s (25°C) bei einem Schergeschwindigkeitsgefälle  $D = 10 \text{ s}^{-1}$ , bevorzugt weniger als 1000 Pa.s. Das Verhältnis von Elastizitätsmodul zu Verlustmodul d.h.  $G'$  zu  $G''$  liegt bei unter 1.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Silikonzusammensetzung nach Photoaktivierung von 0,01 bis 100 sec innerhalb von weniger als 6 min härtbar, d.h. nach dieser Zeit wird eine klebfreie Oberfläche erhalten. Klebfrei heißt, dass ein auf der Oberfläche aushärtendes reaktives Gießharz abgetrennt werden kann.

15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist die Silikonzusammensetzung eine Gelzeit 30 bis 900 s bei 30° C gemessen in einem UV-Vulkameter ausgewertet nach ASTM D 4473 auf.

20 Die für Herstellung dickwandiger Formartikel und Beschichtungen verwendeten lichtaktivierbaren, härtbaren Zusammensetzungen werden zur Photoaktivierung mit Licht einer Wellenlänge im Bereich von 200 bis 500 nm bestrahlt.

Dazu werden die lichtaktivierbaren, härtbaren Zusammensetzung bevorzugt in eine Form eingefüllt wird, deren Oberfläche mindestens einen Bereich aus einem UV-durchlässigen Material aufweist, das aus Quarz oder UV-durchlässigen Kunststoffen besteht. Das sind somit entweder Formen oder Belichtungsstationen, die vollständig aus einem UV-durchlässigen Material bestehen oder ein Fenster aufweisen mit einer Größe von mehr als 0,1 cm<sup>2</sup> lichter Öffnung gegenüber der Strahlenquelle.

30 In einer Ausführungsform wird die Zusammensetzung in der Weise verwendet, dass die Photoaktivierung an einem zur Formgebung getrennten Ort stattfindet. Bei dieser

Verwendung ist die Bestrahlungsdauer dadurch gekennzeichnet, dass sie kürzer als die Gelzeit der härtbaren Siloxanzusammensetzung ist. Bevorzugt beträgt die Bestrahlungsdauer bei einer gegebenen Bestrahlungsintensität weniger als 1/10 der Gelzeit. Damit wird erreicht, dass die erhaltene, noch fließfähige Zusammensetzung  
5 gegebenenfalls nach Füllstoff- und/oder Pigmentzusatz in eine nachfolgende Form bzw. einen folgenden Formgebungsprozess überführt oder auf ein Substrat aufgetragen werden kann und dort ohne weitere Bestrahlung gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur aushärtet.

In einer weiteren Ausführungsform kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung  
10 dergestalt verwendet werden, dass die zunächst der Bestrahlung unterworfenen licht-härtbare Zusammensetzung vor der Überführung in eine Form, vor einem Formgebungsprozess bzw. vor dem Auftragen auf ein Substrat mit mindestens einem Pigment und/oder Füllstoff versetzt wird, insbesondere, wenn diese Zusätze die Transparenz verringern.

15 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zur Herstellung von Hochspannungsisolatoren, Formed-in-place-Gaskets, prothetischen Formartikeln oder Abformungen oder einer Conformal-Coating-Beschichtung verwendet werden.

Die vorstehend beschriebenen Zusammensetzungen, insbesondere diejenigen, die die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen oberflächenmodifizierten  
20 oxidischen Füllstoffe enthaltenden Zusammensetzungen, werden beispielsweise zur Herstellung von Formartikeln, Abformmassen oder Beschichtungen verwendet. Diese Füllstoffe dienen dabei der Verstärkung der (gummi)mechanischen Eigenschaften. Bevorzugte Beispiele der genannten Formartikel sind beispielsweise  
25 Abformmassen, wie Zahnabdruckmassen, Dichtungen, wie sogenannte „formed-in-place“-gaskets, sogenannte „conformal coatings“ (Einbettungsmassen), Kabel-(stecker)-dichtungen, Kabelgarnituren, beliebige Formartikel, wie (Präge-)Stempeln und (Präge-)Druckkissen für den „Padprinting“-Prozess, Drucktinten (niedrigviskose Massen zum Kennzeichnen oder Beschriften von flexiblen Substraten).  
Abformmassen oder Formartikel schließt auch Herstellung von prothetischen  
30 Artikeln unter Verwendung der erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzung

als Abformmassen wie auch als zu verwendender Formartikel ein, wie beispielsweise Ersatzgliedmaße, an Körperformen angepasste prothetische, kosmetische oder medizinische Hilfsmittel, wie Hörmuscheln für Hörgeräte oder Schallschutz für den Arbeitsbereich, körperähnliche Imitate zur Bereitstellung ästhetisch gestalteter  
5 Prothesen, Fußbetten, Einlegesohlen, Sitz- und Liegehilfen, wie Matratzen oder Kopfstützen oder der Fixierung von Gliedmaßen während der medizinischen Behandlung.

Die genannten erfindungsgemäß hergestellten Formartikel, Abformmassen oder Beschichtungen werden zweckmäßig durch Härten der Zusammensetzungen nach  
10 Lichteinwirkung erhalten. Bevorzugt werden die Zusammensetzungen in Formen gegossen oder als photoaktivierbare, härtbare Giessmasse angeboten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen dickwandigen Formartikel oder Beschichtungen weisen bevorzugt eine Lichtdurchlässigkeit, gemessen bei einer Dicke von 10 mm von weniger als 10%, bevorzugter weniger als 5 % auf,  
15 gemessen als Transmission mit einem Fotometer bei 400 nm.

Die Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung von dickwandigen Formartikeln oder dickwandigen Beschichtungen bereit, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die lichtaktivierbare, härtbare Zusammensetzung mit Licht einer Wellenlänge im Bereich von 200 bis 500 nm bestrahlt wird, wobei die Bestrahlungsdauer kürzer als  
20 die Gelzeit ist, und die erhaltene Zusammensetzung anschließend in eine Form, in einen Formgebungsprozeß überführt oder auf ein Substrat aufgetragen wird und dann ohne weitere Bestrahlung gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur ausgehärtet wird. Die Bestimmung der Gelzeit erlaubt die genaue Vorhersage der Verarbeitungsparameter, die Auswahl vorteilhafter Verarbeitungsprozesse und Einstellung auf die  
25 gewünschten Verfahrensbedingungen.

Zur genauen Bestimmung der Vernetzungszeiten führt man dazu eine Vernetzung entweder in einem Vulkameter nach DIN 53529 oder was hier besonders bevorzugt ist, mit einem UV-Vulkameter der Fa. Thermo Haake Karlsruhe durch, um die durch Lichtaktivierung initiierte Vernetzungsreaktion verfolgen zu können. Dabei  
30 kann über die Messung der sogenannten t-Werte, wie  $t_{10}$  bzw.  $t_{90}$ , eine Zeit

bestimmt werden, nach der bei gegebener Temperatur ein 10%- bzw. 90%-iger Anstieg des Drehmomentes bezogen auf den Endwert des Drehmomentes nach vollständiger Vernetzung stattgefunden hat.

- 5 Als Kriterium für die Verarbeitbarkeit der bevorzugt relativ niedrigviskosen Siloxan-Zusammensetzungen hat sich die Messung des Gelpunktes mit dem UV-Vulka-
- 10 meter insbesondere nach den Kriterien der ASTM D 4473 als vorteilhaft herausgestellt. Ähnliche Bewertungen finden sich in Thomas G. Metzger, The Rheology Handbook, Vincentz Verlag 2002, Seite 143 oder nach DIN ISO 16945, DIN ISO
- 15 9396 mit dem Geltimer. Der Gelpunkt kennzeichnet dabei rheologisch den Zustand, bei dem der Elastizitätsmodul  $G' = G''$  ist, wobei  $G''$  den Verlustmodul meint. Die Gelzeit ist dementsprechend die Zeit nach Beginn der Bestrahlung und Stehenlassen bei 25°C bis zum Gelpunkt, bei dem  $G' = G''$  ist.
- Hiermit läßt sich die Vernetzungszeit kontrollieren, eine Aussage zur Ver-
- 20 arbeitbarkeit treffen und lassen sich Maßnahmen zur Steuerung der Reaktionsgeschwindigkeit treffen.

Diese Verfahren zur Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen schließen als weitere Ausführungsform ein, dass die der Bestrahlung unterworfenen

25 lichtaktivierbare, härtbare Zusammensetzung vor der Überführung in die Form, dem Formgebungsprozeß bzw. vor dem Auftragen auf ein Substrat mit mindestens einem Pigment und/oder Füllstoff versetzt wird. Das bedeutet beispielsweise, dass die licht-

aktivierbare Zusammensetzung eine Belichtungstation, wie zum Beispiel eine transparente Zuleitung zu einer Aushärteform, durchläuft, wo sie aktiviert wird und

30 dann einem Formgebungsprozeß zugeführt wird, wo anschließend die Härtung stattfindet.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von dickwandigen Formartikeln oder dickwandigen Beschichtungen ist dadurch gekennzeichnet, dass die lichtaktivierbare, härt-

35 bare Zusammensetzung in eine Form eingefüllt wird, deren Oberfläche mindestens einen Bereich aus einem UV-durchlässigen Material aufweist, das aus Quarz oder

UV-durchlässigen Kunststoffen besteht, und mit Licht einer Wellenlänge im Bereich von 200 bis 500 nm bestrahlt wird. Diese für die Lichtaktivierung geeignete Fenster wird zweckmäßig mindestens eine Größe haben, wie oben definiert, wenn es als einziges Fenster vorhanden ist. Bei einer Vielzahl von Fenstern sind auch kleinere  
5 Flächen einsetzbar.

Das Verfahren zur Lichtaktivierung bzw. die Verwendung der lichtaktivierbaren härtbaren Zusammensetzungen erfolgt unter Aktivierung mit UV-Bestrahlung der Wellenlänge 180 - 700 nm, gegebenenfalls unter Verwendung von Sensibilisatoren, bevorzugt bei 200 - 500 nm. Der Zusatz von handelsüblichen Sensibilisatoren, wie Benzophenonen usw. erlaubt die Aktivierung mit längerwelligem Licht bzw. besseren  
10 Lichtausbeuten.

In den erfindungsgemäßen Verfahren bzw. bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Zusammensetzung zur Herstellung dickwandiger Formartikel oder Beschichtungen wählt man für die Lichtaktivierung eine UV-Strahlenquelle aus der Gruppe der  
15 UV-Strahler wie Xenonlampen die als Blitzlichtlampen betrieben werden können, undotierte oder mit Eisen oder Gallium dotierte Quecksilberlampen, Schwarzlicht- und Eximerlampen. Die Belichtungsintensität (Strahlendosis x Belichtungszeit pro Volumenelement) wird in Abhängigkeit vom gewählten Verfahren, von der gewählten Zusammensetzung der Masse-temperatur so gewählt, dass eine ausreichende  
20 Verarbeitungszeit resultiert.

Die gewünschten oben genannten dickwandigen Formartikel oder Beschichtungen, sind nach den zuvor genannten Verfahren erhältlich. Dickwandige Formartikel, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden, sind insbesondere solche, deren Volumen eine Kugel mit einem Durchmesser von mindestens 1 mm, bevorzugt  
25 mindestens 3 mm, bevorzugter mindestens 5 mm und noch bevorzugter mindestens 10 mm aufnehmen bzw. umschließen können.

Damit können dickwandige Formartikel wie beispielsweise ein Hochspannungsisolator oder eine Formed-in-place-Gasket hergestellt werden, ohne die direkte Belichtung des geformten Artikel bzw. der Dichtung. Das niedrige Temperaturniveau bei

der Härtung von 0 °C bis vorzugsweise 80 °C, bevorzugter 10 bis 40°C bewirkt einen besonders geringen Schrumpf. Damit wird die Entformung insbesondere von großvolumigen oder großflächigen Formkörpern mit Hinterschneidungen bzw. Vertiefungen deutlich erleichtert.

- 5 Die erzeugten großvolumigen Formartikel weisen eine ausgezeichnete elektrische Beständigkeit wie Hochspannungskriechstrom (IEC 587) oder Lichtbogenfestigkeit auf.

Die Zusammensetzungen bzw. das Verfahren kann auch dazu verwendet werden, um dickwandige Beschichtungen, wie die einer Conformal-Coating-Beschichtung zu ermöglichen. Derartige Beschichtungen dienen beispielsweise dem Schutz vor Staub oder mechanischer Erschütterung oder werden als Dämpfungsschicht für mechanisch belastete Relais, elektronische Schaltungen in Fahrzeugen, Flugzeugen, Pumpen, beweglichen Aggregaten oder Festplattenlaufwerken in Computern eingesetzt.

## 15 **Beispiele**

Durchführung der Lichthärtung und Messung der Vernetzungsgeschwindigkeit.

Als Lichtquellen für die Härtung wurden verschiedene Lampentypen eingesetzt:

- 20 - (XA) Blitzlampe (Xenon) (Fa. Blässing, Essen), mit einer Leistungsabgabe von 34,9 J/ Einzelblitz bei 12,5 Hz.
- (XB1) UV- Quecksilber-Hochdrucklampen mit (Eisen-, Gallium-Dotierung) Leistung 400- 8000 W, Fa. Hönle, München,
- (XB2) Fa. Heraeus Noblelight Hanau Mitteldruckstrahler ohne und mit Dotierung (Eisen, Gallium ) mit einer Leistung: 150 – 8000 W
- 25 - (XC) Philips UV Mitteldrucklampe Cleo Swift HPA 400 W .

Die Vulkanisation der nach Lichtaktivierung vernetzenden Silikon-Zusammensetzung wurde nach den Methoden der Beispiele 4 bis 8 durchgeführt:

Zur Bestimmung der Vernetzungsgeschwindigkeit außerhalb der erfindungsgemäßen Verarbeitungsverfahren wurden die reaktiven Mischungen zusätzlich mit einem Rheometer der Fa. Thermo Haake, Karlsruhe RheoStress 600 bestehend aus einer Messeinheit mit einer Quarzglasplatte (unten) / 20mm Titan-Platte (oben) bewertet.

5

Als Lichtquelle diente eine UV Punktlichtquelle UV-LQ 400/C von Dr. Göbel UV-Elektronik GmbH, Ettlingen, ausgerüstet mit Philips UV Lampe Cleo Swift HPA 400 W mit einem Abstand zur Probe von 33 mm, die auf 80% der Leistung begrenzt war. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte mit der Haake RheoWin Pro Software.

10

Dazu führte man 0,75 g einer Mischung, die zuvor unter Lichtausschluss per Hand mit einem Rührstab aus den Teilmischungen 1 bis 3 der Beispiele 2 oder 3 nach individueller Bestrahlung erzeugt wurden zu, nach dem diese zuvor im Vakuum bei 20 mbar entgast wurden. Anschließend belichtete man diese Mischung mit der UV Punktlichtquelle über die jeweils genannte Zeit. Damit sollte u.a. ungefähr die in den jeweiligen Verfahren angewandten Bestrahlungszeiten auf die Vernetzungsgeschwindigkeit simuliert werden.

15

Die Moduli  $G'$  und  $G''$  wurden mit dem Rheometer per Oszillation im Zeit-Deformation-Modus (Sweep 2 Hz, CD, controlled stress 0,01 +/- 0,001 (dimensionslose Geräteeinstellung)) über 10 Minuten bei 25 °C gemessen.

20

### **Beispiel 1 Conformal Coating -Zusammensetzung**

#### Teilmischung 1

In einem Rührtopf vermischt man unter Lichtausschluß 5 Gew.teile Dimethylvinylsiloxo-*endgestopptes* Polydimethylsiloxan ( $\alpha 1$ ) mit einer Viskosität von 200 mPa.s (25°C). In diese Mischung gibt man vor Licht geschützt 0,26 Gew.teile eines Katalysator, der aus 1000 Gew.teilen eines linearen vinylendgestoppten Polydimethylsiloxans mit der Viskosität 1 Pa.s bei 25 °C mit einem Vinylgehalt von 0,13 mmol/g sowie 1 Gew.-teil Trimethyl-(methyl)-cyclopentadienyl-platin (Fa. Strem) mit einem

30

Platingehalt von 61,1% besteht. Die Mischung wird bis zur Belichtung unter Ausschluß von Licht aufbewahrt.

#### Teilmischung 2

In einem Rührtopf vermischt man 45 Gew.teile Dimethylvinylsiloxy-endgestopptes  
5 Polydimethylsiloxan (a1) mit einer Viskosität von 200 mPa.s (25°C) und mit einem Vinylgehalt von 0,3 mmol/g 4 Gew.teile bei ca. 25 °C eines Trimethylsiloxy-endgestoppten Polyhydrogenmethyl-dimethylsiloxane der Formel  $M_2D_{20}D^H_{20}$  mit 7,4 mmol/g SiH und einer Viskosität von 40 mPa.s.

#### 10 **Beispiel 2** Harte Mischung

Herstellung einer nach Aktivierung durch UV-Licht nicht transparenten Silikon-Zusammensetzung hoher Härte

In einem Knetter werden 51,05 Gew.teile eines dimethylvinylsiloxy-endgestopptes Polydimethylsiloxans (a1) mit einer Viskosität von 0,2 Pa.s bei 25°C, 12,5  
15 Gew.teile dimethylvinylsiloxyendgestoppten Polydimethylsiloxans (a1) mit einer Viskosität von 1 Pa.s bei 25°C mit 24 Gew.teilen Kieselsäure EXP 6303 (Degussa mit BET 85 m<sup>2</sup>/g) (c) für ca. eine Stunde bei 30°C bis 40°C vermischt .

#### Teilmischung 2

In einem Knetter werden 32,25 Gew.teile eines dimethylvinylsiloxy-endgestopptes  
20 Polydimethylsiloxans (a1) mit einer Viskosität von 0,2 Pa.s bei 25°C, 12,5 Gew.teile dimethylvinylsiloxyendgestoppten Polydimethylsiloxans (a1) mit einer Viskosität von 1 Pa.s bei 25°C mit 24 Gew.teilen Kieselsäure EXP 6303 Füllstoff (c) für ca. eine Stunde bei 30°C bis 40°C vermischt .

Zu 68,7 g dieser Teilmischung gibt man nach dem Erkalten 18,8 Gew.teile eines  
25 Vernetzers bestehend aus einem Trimethylsiloxy-endgestopptem Polydimethylhydrogenmethylsiloxan und einem SiH-Gehalt von 7,4 mmol/g 40 mPa.s bei 25 °C der allgemeinen Formel  $M_2D_{20}D^H_{20}$ .

### Teilmischung 3

In die Teilmischungen 1 und 2 gibt man, wie später beschrieben, die vor Licht geschützte Teilmischung 3, enthaltend 2,9 Gew.teile eines Katalysator, der aus 1000 Gew.teilen eines linearen vinylendgestoppten Polydimethylsiloxans mit der Viskosität 1 Pa.s bei 25 °C mit einem Vinylgehalt von 0,13 mmol/g sowie 1 Gew.-  
5 teil Trimethyl-(methyl)-cyclopentadienyl-platin (Fa. Strem) mit einem Platingehalt von 61,1% gemischt wurde. Die Teilmischung 3 bzw. die den Katalysator (d) enthaltende Teilmischungen muß unter Lichtausschluß aufbewahrt werden.

### 10 **Beispiel 3** Herstellung einer Silikon-Zusammensetzung für Isolatoren

In einem Kneiter werden 19,8 Gew.teile dimethylvinylsiloxy-endgestopptes Polydimethylsiloxan (a1) mit einer Viskosität von 10 Pa.s bei 25°C, 2,4 Teilen Hexamethyldisilazan, 0,028 Gew.teile 1,3-Divinyltetramethyldisilazan und 1,14 Gew.-  
15 teile Wasser gemischt, anschließend mit 9,3 Gew.teilen pyrogener Kieselsäure (c) mit einer BET-Oberfläche von 300 m<sup>2</sup>/g vermischt, auf ca. 100°C erwärmt, ca. eine Stunde gerührt und danach bei 150°C bis 160°C von Wasser und überschüssigen Silazan-/Silanolresten durch Verdampfen befreit (zum Schluß Vakuum bei p = 20 mbar). Anschließend verdünnt man mit 16,75 Gew.teilen eines dimethylvinylsiloxy-  
20 endgestoppten Polydimethylsiloxans (a2) mit einer Viskosität von 10 Pa.s.

### Teilmischung 2

In einem Kneiter werden 19,8 Gew.teile dimethylvinylsiloxy-endgestopptes Polydimethylsiloxan (a1), 2,73 Gew.-teile Hexamethyldisilazan, 0,035 Gew.teile 1,3-Divinyltetramethyldisilazan und 1,14 Gew.teile Wasser sowie mit 10,95 Gew.teile  
25 pyrogener Kieselsäure (c) mit einer BET-Oberfläche von 300 m<sup>2</sup>/g vermischt, anschließend auf ca. 100°C erwärmt, ca. eine Stunde gerührt und danach bei 150°C bis 160°C von Wasser und überschüssigen Silazan-/Silanolresten durch Verdampfen befreit (zum Schluß Vakuum bei p = 20 mbar). Diese Mischung wird anschließend mit 2,26 Gew.teilen dimethylvinylsiloxy-endgestopptem Polydi-  
30 methylsiloxan (a2) mit einer Viskosität von 10 Pas verdünnt.

Zu 34 g dieser Teilmischung gibt man nach dem Erkalten 10,9 Gew.teile eines Vernetzergemisches bestehend aus Dimethylhydrogensiloxy-endgestopptem Polydimethylhydrogen-methylsiloxan mit der Viskosität 1000 mPa.s bei 25 °C mit einem SiH-Gehalt von 0,12 mmol/g der allgemeinen Formel  $M^H_2D_{200}$ , 1,14 Gew.-teile eines Trimethylsiloxy-endgestopptem Polydimethylhydrogen-methylsiloxan und einem SiH-Gehalt von 4,15 mmol/g 35 mPa.s bei 25 °C der allgemeinen Formel  $M_2D_{20}D^H_{10}$ , 0,57 Gew.-teile eines Trimethylsiloxy-endgestopptem Polydimethylhydrogen-methylsiloxan und einem SiH-Gehalt von 2,3 mmol/g mit einer Viskosität von 40 mPa.s bei 25 °C der allgemeinen Formel  $M_2D_{100}D^H_{20}$ .

#### 10 Teilmischung 3

In die Teilmischungen 1 und 2 gibt man, wie später beschrieben, die vor Licht geschützte Teilmischung 3, enthaltend 1,88 Gew.teile eines Katalysator, der aus 4000 Gew.teilen eines linearen vinylendgestoppten Polydimethylsiloxans mit der Viskosität 1 Pa.s bei 25 °C mit einem Vinylgehalt von 0,13 mmol/g sowie 1 Gew.-teil Trimethyl-(methyl)-cyclopentadienyl-platin (Fa. Strem) mit einem Plattingehalt von 61,1% gemischt wurde. Die Teilmischung 3 bzw. die den Katalysator (d) enthaltende Teilmischungen muß unter Lichtausschluß aufbewahrt werden.

#### **Beispiel 4** Härtung in der offenen Form

20 Die beiden Teilmischungen des Beispiels 1 wurden unter Lichtausschluß in einem lichtundurchlässigen Gefäß durch Taumelbewegungen gemischt und in eine beschichtete Metallform mit einem zylindrischen Formennest mit 40 mm Durchmesser und 50 mm Höhe unter Lichtausschluss gefüllt. Nach einer Ruhezeit von ca. 5 min wird weitestgehend Blasenfreiheit erreicht. Die offene Stirnseite des Zylinders wird mit der UV-Blitzlampe (XA) in einem Abstand von 40 mm für 120 sec. bei 25°C belichtet. Anschließend wurde ein zylindrischer Formkörper entnommen, der im wesentlichen die Maße des zylindrischen Formennestes aufwies. Die Härte des zylindrischen Formkörpers wurde nach unterschiedlichen Lagerzeiten bei 25 °C

nach Shore A gemäß DIN 53505 sowohl an der Oberfläche als auch an dem in der Mitte durchschnittenen, geteilten zylindrischem Formkörper bestimmt.

Lagerzeit nach Belichtung	Oberfläche Härte [°] Shore A	Mitte Härte [°] Shore A
1 min	40	40
6 h	43	42
24 h	44	43

Es zeigt sich, dass dickwandige Formkörper hergestellt werden können, die im wesentlichen überall gleichmäßig ausgehärtet sind.

#### Beispiel 5 Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mittels transparenter Formen

Ein Quarzglasrohr (Heraeus Quarzglas HSQ 300 Wanddicke 3 mm) mit 52 mm Innendurchmesser, Länge 104 mm mit je einer an den Stirnseiten einer angeflanschten Metallscheibe wird mit einer Mischung aus den Teilmischungen 1 und 2 des Beispiels 2, im Verhältnis 1:1, sowie Teilmischung 3, in einer Menge wie in Beispiel 2 angegeben, gefüllt. Die Mischung wurde erhalten über eine 2 K 900 Silko Mix Dosiermaschine der Fa. 2KM Marienheide, ausgerüstet mit einer Dreikomponenten-Mischeinrichtung (Additiv-Linie) und einem 30 cm langen Statikmischer (Fa. Kennix). Das Quarzglasrohr wurde unter Lichtausschluß über Metallleitungen mit einer Füllgeschwindigkeit von 100 cm<sup>3</sup>/min bei einem Forminnendruck bis 10 bar in ca. 120 Sekunden blasenfrei befüllt. Nach dem Befüllvorgang wird mit einer Lampe des Typs (XA) in einem Abstand von 40 mm für 240 sec bestrahlt. Die Formtemperatur erhöhte sich während der Bestrahlung auf ca. 40° C. Der nach 3 Minuten aus dem Quarzrohr entnommene Zylinder weist an der Oberfläche eine Härte von 62 ° Shore A und im Mittelpunkt eine Härte von 61 °Shore auf, die nach 24 h auf 65 ° Shore A anstiegen.

Die an einer 10 mm Dicke ermittelte Transmission liegt für eine Messung bei 400 nm bei unter 10 %. Die Abweichung der Formkörperlänge von der Rohrlänge liegt bei 25°C unterhalb von 0,1 %.

Dieses Beispiel zeigt, dass auch Füllstoff-haltige dickwandige Formkörper mit gleichmäßiger Vernetzung und hoher Härte erhalten werden können.

#### **Beispiel 6** Verfahren mit Lichtaktivierung und erwärmter Form

5 Der Versuch von Beispiel 4 wird wiederholt mit der Maßgabe, dass das Quarzglasrohr mit angeflanschten Metallstirnflächen auf eine Temperatur von 70 °C gebracht wurde.

Die Mischung aus den Teilmischungen des Beispiels 2 wird über den genannten Statikmischer in den zuvor genannten Verhältnissen vermischt und mit einer Füllgeschwindigkeit von 100 cm<sup>3</sup>/min bei einem Forminnendruck bis 10 bar blasenfrei  
10 befüllt. Nach dem Befüllvorgang wird mit einer Lampe des Typs (XA) in einem Abstand von 80 mm für 120 sec bei 60 –70 °C Formentemperatur belichtet.

Der nach einer Minuten aus dem Quarzrohr entnommene Zylinder weist an der Oberfläche eine Härte von 63 ° Shore A und im Mittelpunkt eine Härte von 62  
15 °Shore auf, die nach 24 h auf 65 ° Shore A anstiegen.

Der Abweichung des Formkörperlänge von der Rohrform liegt bei 25°C unterhalb 0,2 %.

Dieses Beispiel zeigt, dass bei Bestrahlung dickwandiger Formartikel, die gleichmäßig vernetzt sind, diese nach kürzerer Zeit erhalten werden, wenn sie in einer  
20 erwärmten Form gehärtet werden.

#### **Beispiel 7** Herstellung eines dickwandigen Formartikels mit Hilfe einer Belichtungsstation

Die Mischung aus den Teilmischungen 1 und 2 des Beispiels 2 wird im Verhältnis  
25 1:1 zusammen sowie mit dem für Teilmischung 3 genannten Verhältnis über die Vorrichtung aus Beispiel 5 vermischt und mit einer Füllgeschwindigkeit von 100 cm<sup>3</sup>/min durch ein Quarzglasrohr mit einem Innendurchmesser von 12 mm und 110 mm Länge sowie einer Wandstärke von 3 mm geleitet. Das Quarzrohr ist in einer Umhausung symmetrisch von 3 Lampen des Typs (XB1) in einem Abstand von 40  
30 mm umgeben, die das transparente Rohr der Belichtungsstation kontinuierlich belichten und mit einer Leistung von 3x 400 W betrieben wurden.

Die durchfließende Mischung der Teilkomponenten wird rechnerisch für 8 sec bei 30°C bestrahlt

5 Die durchfließende aktivierte Silikonkautschuk-Zusammensetzung wird in eine zylindrische Form Innendurchmesser 52 mm, Länge 104 mm aus Glas mit jeweils Metallstirnflächen an den kreisförmigen Enden gefördert, die auf einer Temperatur von 80°C gehalten wird. Die Form wird innerhalb von 132 Sekunden gefüllt.

Der nach 4 Minuten entnommene Zylinder weist an der Oberfläche eine Härte von 21 ° Shore A und in Mitte eine Härte von 20 °Shore auf.

10 Der Abweichung des Formkörperlänge von der Rohrform liegt bei unter 0,2 % .

Wenn diese Mischung dem oben beschriebenen UV-Vulkameter der Fa. Haake zugeführt wird, ergibt sich für eine Belichtungszeit von 8 sec eine Gelzeit für den Gelpunkt  $G' = G''$  (ASTM D 4473 ) von 295 sec bei 25°C.

15

Das gehärtete Elastomer wies nach Überführung in normgerechte Testplatten folgende Eigenschaften auf:

Zugfestigkeit DIN 53504	N/mm <sup>2</sup> ,	4,8
Bruchdehnung	%,	670
Weitereißfestigkeit ASTM 624 Probekörper B	N/mm	38,7
Härte DIN 53505	°Shore A,	21
Dichte	g/ml	1,097
Hochspannungskriechstromfestigkeit nach IEC 587	kV	4,5
Lichtbogenfestigkeit	sec	360
Masseverlust	Gew.-%.	1,12

20 Dieses Beispiel zeigt, dass es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, die Siloxan-Zusammensetzung zu bestrahlen und anschließend ausreichend

Zeit besteht, die aktivierte Zusammensetzung in eine Form zu füllen und gegebenenfalls vorher mit Füllstoff zu vermischen. Auch bei dieser Verfahrensweise werden gleichmäßig vernetzte, dickwandige Formkörper, die hohe mechanische Festigkeit sowie eine besonders gute Hochspannungskriechstromfestigkeit und  
5 Lichtbogenfestigkeit aufweisen.

**Beispiel 8** Herstellung eines dickwandigen Formartikels mit Hilfe einer Belichtungsstation

Die Mischung aus den Teilmischungen 1 und 2 des Beispiels 2 wird im Verhältnis  
10 1:1 zusammen sowie mit dem für Teilmischung 3 genannten Verhältnis über die Vorrichtung aus Beispiel 5, die in diesem Fall 4 Komponenten dosieren kann, im ersten Mischkopf und Statikmischer vermischt und mit einer Füllgeschwindigkeit von  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  durch ein Quarzglasrohr mit einem Innendurchmesser von 12 mm und 110 mm Länge sowie einer Wandstärke von 3 mm geleitet. Das Quarzrohr ist  
15 in einer Umhausung symmetrisch von 3 Lampen des Typs (XB1) in einem Abstand von 40 mm umgeben, die das transparente Rohr der Belichtungsstation kontinuierlich belichten und mit einer Leistung von  $3 \times 400 \text{ W}$  betrieben wurden.

Die durchfließende Mischung der Teilkomponenten wird rechnerisch für 8 sec bei  $30^\circ\text{C}$  bestrahlt

20 Zwischen das Bestrahlungsrohr und der Form wurde 2. Mischkopf und ein 30 cm langer Statikmischer (Fa. Kennix) eingebaut. An diesen führte man zusätzlich eine 4. Mischung, bestehend aus einem dimethylvinylsiloxy-endgestoppten Polydimethylsiloxan (a1) mit einer Viskosität von 20 Pa.s bei  $25^\circ\text{C}$ , welches zusätzlich 17 Gew.-% Pigmente (Ruß +TiO<sub>2</sub>) enthielt (Silopren® Farbpaste Grau), in einer  
25 Menge  $3 \text{ cm}^3/\text{min}$  über die zuvor genannte 2K 900 Silko Mix Dosiermaschine als 4. Komponente ein.

Die durchfließende aktivierte Silikonkautschuk-Zusammensetzung wird in eine zylindrische Form Innendurchmesser 52 mm, Länge 104 mm aus Glas mit jeweils  
30 Metallstirnflächen an den kreisförmigen Enden gefördert, die auf einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  gehalten wird. Die Form wird innerhalb von 133 Sekunden gefüllt und

enthält einen dunkelgrau gefärbten weitgehend lichtundurchlässigen Formkörper mit einer Transmission von weit unter 5 % pro 10 mm.

Der nach 4 Minuten entnommene Zylinder weist an der Oberfläche eine Härte von 62 ° Shore A und in Mitte eine Härte von 61 °Shore auf, die nach 24 h auf 65 ° Shore A anstiegen.

Der Abweichung des Formkörperlänge von der Rohrform liegt bei unter 0,2 % .

Wenn diese Mischung dem oben beschriebenen UV-Vulkameter der Fa. Haake zugeführt wird, ergibt sich für eine Belichtungszeit von 8 sec eine Gelzeit für den Gelpunkt  $G' = G''$  (ASTM D 4473 ) von 300 sec bei 25°C.

10

Dieses Beispiel zeigt, dass es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, einen pigmentierten, nicht mehr transparenten Formkörper oberhalb 60° Shore A durch Lichtaktivierung herzustellen, wobei bei dieser Verfahrensweise gleichmäßig vernetzte, dickwandige Formkörper erhalten.

15

**Patentansprüche**

1. Verwendung einer lichtaktivierbaren, härtbaren Siloxanzusammensetzung, enthaltend:

- 5 a) mindestens ein Polyorganosiloxan mit im Mittel mindestens zwei ungesättigten organischen Gruppen pro Molekül,
- b) mindestens ein Polyhydrogenorganosiloxan mit im Mittel mindestens zwei SiH-Gruppen pro Molekül,
- c) gegebenenfalls einen oder mehrere Füllstoffe,
- 10 d) mindestens einen photoaktivierbaren Katalysator, enthaltend ein Metall ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Pt, Ru, Rh, Pd, Ir oder Ni oder eine Verbindung des genannten Metalls,
- e) gegebenenfalls einen oder mehrere Hilfsstoffe,
- zur Herstellung von dickwandigen Formartikeln oder dickwandigen Beschichtungen.
- 15

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Komponente a) ein alkenylgruppenhaltiges Polyorganosiloxan der Formel (I) ist



worin

20  $M = R^1R_2SiO_{1/2},$

$D = R^1RSiO_{2/2},$

$T = R^1SiO_{3/2},$

$Q = SiO_{4/2},$  worin

R = n-, iso-, tert.- oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)aryl, wobei diese Reste R gegebenenfalls jeweils durch eines oder mehrere F-Atome substituiert sein können und/oder eine oder mehrere –O–Gruppen enthalten können,

- 5 R<sup>1</sup> = R oder ein unsubstituierter oder substituierter C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenylrest,  
 R<sup>2</sup> = ein zweiwertiger aliphatischer n-, iso-, tert.- oder cyclischer C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylenrest, oder ein C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen- bzw. Alkylenarylrest ist, der jeweils zwei Siloxeinheiten M, D oder T verbrückt,

mit

10 m<sub>1</sub> = 1-1000

a<sub>1</sub> = 1-10

b<sub>1</sub> = 0-3000

c<sub>1</sub> = 0-50

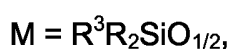
d<sub>1</sub> = 0 – 1

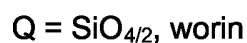
15 e<sub>1</sub> = 0 – 300.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Komponente b) ein lineares, cyclisches oder verzweigtes SiH-haltiges Polyorganosiloxan der allgemeinen Formel (II) ist:



worin





R = n-, iso-, tert.- oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)aryl, wobei diese Reste R  
5 gegebenfalls jeweils durch eines oder mehrere F-Atome substituiert sein können und/oder eine oder mehrere –O–Gruppen enthalten können,

R<sup>3</sup> = R ist oder Wasserstoff,

R<sup>2</sup> = ein zweiwertiger aliphatischer n-, iso-, tert.- oder cyclischer C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylenrest, oder ein C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen- bzw. Alkylenarylrest ist, der jeweils zwei  
10 Siloxyeinheiten M, D oder T verbrückt,

m<sub>3</sub> = 1 bis 1000

a<sub>4</sub> = 1 bis 10

b<sub>4</sub> = 0 bis 1000

c<sub>4</sub> = 0 bis 50

15 d<sub>4</sub> = 0 bis 1

e<sub>2</sub> = 0 bis 300.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Komponente d) eine  
20 Metallverbindung mit mindestens einem sigma-gebundenen Alkyl- oder Arylrest ist.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Komponente d) eine Platin-Verbindung ist.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Komponente d) (η<sup>5</sup>-Methylcyclopentadienyl)trimethyl-Platin ist.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Füllstoff c) mindestens einen oxidischen Füllstoff mit einer BET-Oberfläche von 50 bis 400 m<sup>2</sup>/g enthalten.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die genannten oxidischen Füllstoffe mit mindestens einem reaktiven Silan oberflächenbehandelt sind.
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die genannten oxidischen Füllstoffe erhältlich sind durch ein Verfahren, dass die Schritte umfasst:
- a. Vermischen mindestens eines reaktiven Silans i) mit mindestens einem oxidischen Füllstoff gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser,
- b. Abtrennen von in der Mischung enthaltenen niedrigsiedenden Bestandteilen,
- c. Zugabe mindestens eines reaktiven Silans ii), ohne Zugabe von Wasser und gegebenenfalls Erwärmen der Mischung.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die härtbare Siloxanzusammensetzung enthält:
- 3 bis 99 Gew.-% wenigstens ein alkenylgruppen-haltiges Polysiloxan a),
- 0,2 bis 60 Gew.-% wenigstens ein SiH-funktionelles Polysiloxan b),
- 0,1 bis 60 Gew.-% wenigstens einen Füllstoff c),
- wenigstens einen photoaktivierbaren Katalysator d), entsprechend einem Metallgehalt von 1 bis 500 ppm,
- 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsstoffe e),
- jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) bis c).

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtaktivierbare, härtbare Zusammensetzung mit Licht einer Wellenlänge im Bereich von 200 bis 500 nm bestrahlt wird.
- 5 12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtaktivierbare, härtbare Zusammensetzung in eine Form eingefüllt wird, deren Oberfläche mindestens einen Bereich aus einem UV-durchlässigen Material aufweist, dass aus Quarz oder UV-durchlässigen Kunststoffen besteht.
- 10 13. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlungsdauer kürzer als die Gelzeit der härtbaren Siloxan-Zusammensetzung ist und die erhaltene, noch fließfähige Zusammensetzung in eine Form überführt oder auf ein Substrat aufgetragen wird und dann ohne weitere Bestrahlung gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur ausgehärtet wird.
- 15 14. Verwendung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die der Bestrahlung unterworfenen lighthärtbaren Zusammensetzung vor der Überführung in die Form bzw. vor dem Auftragen auf ein Substrat mit mindestens einem Pigment und/oder Füllstoff versetzt wird.
- 15 15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Herstellung von Hochspannungsisolatoren, Formed-in-place-Gaskets, prothetischen Formartikeln oder Abformungen oder einer Conformal-Coating-Beschichtung.
- 20 16. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die dickwandigen Formartikel oder Beschichtungen eine Lichtdurchlässigkeit, gemessen bei einer Dicke von 10 mm von weniger als 10% aufweisen.
- 25 17. Verfahren zur Herstellung von dickwandigen Formartikeln oder dickwandigen Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtaktivierbare, härtbare Zusammensetzung, wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, mit Licht einer Wellenlänge im Bereich von 200 bis 500 nm bestrahlt wird, wobei die Bestrahlungsdauer kürzer als die Gelzeit ist, die erhaltene Zusammensetzung

anschließend in eine Form überführt oder auf ein Substrat aufgetragen wird und dann ohne weitere Bestrahlung gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur ausgehärtet wird.

- 5 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die der Bestrahlung unterworfenen lichtaktivierbaren, härtbaren Zusammensetzungen vor der Überführung in die Form bzw. vor dem Auftragen auf ein Substrat mit mindestens einem Pigment und/oder versetzt wird.
- 10 19. Verfahren zur Herstellung von dickwandigen Formartikeln oder dickwandigen Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtaktivierbare, härtbare Zusammensetzung, wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, in eine Form eingefüllt wird, deren Oberfläche mindestens einen Bereich aus einem UV-durchlässigen Material aufweist, das aus Quarz oder UV-durchlässigen Kunststoffen besteht, und mit Licht einer Wellenlänge im Bereich von 200 bis 500 nm bestrahlt wird.
- 15 20. Verfahren bzw. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtaktivierung der lichtaktivierbaren, härtbaren Zusammensetzung mit UV-Bestrahlung erfolgt.
- 20 21. Verfahren bzw. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtaktivierung mit einer UV-Strahlenquelle ausgewählt aus Xenon-, Quecksilber-, Schwarzlicht- und Eximerlampen durchgeführt wird.
22. Dickwandige Formartikel oder Beschichtungen, erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 21.
- 25 23. Dickwandige Formartikel oder Beschichtungen nach Anspruch 22, die so beschaffen sind, dass ihr Volumen eine Kugel mit einem Durchmesser von mindestens 1 mm aufnehmen kann.

24. Dickwandiger Formartikel nach Anspruch 22 oder 23, der ein Hochspannungsisolator oder eine Formed-in-place-Gasket ist.
25. Dickwandige Beschichtung, nach Anspruch 22 oder 23, die eine Conformal-Coating-Beschichtung ist.
- 5 26. Dickwandige Formartikel oder Beschichtungen, die eine Lichtdurchlässigkeit, gemessen bei einer Dicke von 10 mm, von weniger als 10% aufweisen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/053653

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08K5/56 C08L83/04

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)  
IPC 7 C08K C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 832 936 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD) 1 April 1998 (1998-04-01) page 4, line 20 - page 12, line 21; example 3	1-16, 18-26
X	US 4 510 094 A (DRAHNAK ET AL) 9 April 1985 (1985-04-09) column 2, line 20 - column 13, line 65	1-18
X	US 6 046 250 A (BOARDMAN ET AL) 4 April 2000 (2000-04-04) claim 1	1-16

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

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

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 September 2005

Date of mailing of the international search report

07/10/2005

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Buestrich, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2005/053653

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0832936	A	01-04-1998	DE 69717935 D1	30-01-2003
			DE 69717935 T2	04-09-2003
			JP 3417230 B2	16-06-2003
			JP 10095920 A	14-04-1998
			US 5952397 A	14-09-1999
US 4510094	A	09-04-1985	CA 1231960 A1	26-01-1988
			DE 3474034 D1	20-10-1988
			EP 0146307 A2	26-06-1985
			JP 2500250 B2	29-05-1996
			JP 5239216 A	17-09-1993
			JP 1935446 C	26-05-1995
			JP 6053850 B	20-07-1994
			JP 60139756 A	24-07-1985
			KR 9004403 B1	25-06-1990
			US 6046250	A
DE 69130870 D1	18-03-1999			
DE 69130870 T2	26-08-1999			
EP 0561919 A1	29-09-1993			
JP 6503594 T	21-04-1994			
WO 9210529 A1	25-06-1992			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/053653

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08K5/56 C08L83/04

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 832 936 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD) 1. April 1998 (1998-04-01) Seite 4, Zeile 20 - Seite 12, Zeile 21; Beispiel 3	1-16, 18-26
X	US 4 510 094 A (DRAHNAK ET AL) 9. April 1985 (1985-04-09) Spalte 2, Zeile 20 - Spalte 13, Zeile 65	1-18
X	US 6 046 250 A (BOARDMAN ET AL) 4. April 2000 (2000-04-04) Anspruch 1	1-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. September 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/10/2005

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Buestrich, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/053653

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0832936	A	01-04-1998	DE 69717935 D1	30-01-2003
			DE 69717935 T2	04-09-2003
			JP 3417230 B2	16-06-2003
			JP 10095920 A	14-04-1998
			US 5952397 A	14-09-1999
US 4510094	A	09-04-1985	CA 1231960 A1	26-01-1988
			DE 3474034 D1	20-10-1988
			EP 0146307 A2	26-06-1985
			JP 2500250 B2	29-05-1996
			JP 5239216 A	17-09-1993
			JP 1935446 C	26-05-1995
			JP 6053850 B	20-07-1994
			JP 60139756 A	24-07-1985
			KR 9004403 B1	25-06-1990
			US 6046250	A
DE 69130870 D1	18-03-1999			
DE 69130870 T2	26-08-1999			
EP 0561919 A1	29-09-1993			
JP 6503594 T	21-04-1994			
WO 9210529 A1	25-06-1992			