

Kondensationsvernetzende Silikone

Der Weg vom Oxim- zu Alkoxyvernetzenden Silikonen – Technologiewandel in der Industrieanwendung

Alkoxyvernetzende Silikone gelten heute unter Arbeitsschutz- und Verarbeitungsgesichtspunkten vielfach als die bevorzugte Lösung – auch wenn sie nicht jede Anwendung abdecken. Bei der Materialauswahl sollte man deshalb alle Vernetzungsmechanismen bei RTV-Silikonen kennen, um die optimale Auswahl hinsichtlich Sicherheit, Geruch, Haftung und Einsatzgrenzen zu treffen.

Chemische Grundstruktur und Hochtemperaturbeständigkeit

Das Rückgrat aller Silikone ist die Polydimethylsiloxan-Kette – $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}]_n$ – (PDMS). Die Si–O-Bindungsenergie von ca. 452 kJ/mol – gegenüber 346 kJ/mol der C–C-Bindung – erklärt die thermische Überlegenheit gegenüber organischen Kautschuken. Standard-Kondensations-Silikone sind dauerhaft bis 200 °C bzw. 250 °C einsetzbar. Durch den Einsatz von Phenylgruppen oder Eisenoxidpigmenten (Fe_2O_3) als Hitzestabilisatoren werden Spezialtypen bis 350 °C realisiert.

RTV-1 und RTV-2 – Systemübersicht

RTV (Room Temperature Vulcanizing) steht für die Vulkanisation bei Raumtemperatur. Beide Systemklassen basieren auf kondensationsvernetzenden Mechanismen, unterscheiden sich in ihrer Verarbeitungslogik und Einsatztiefe (Tab. 1). RTV-1-Systeme sind fertig konfektioniert und reagieren nach Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit. Die H_2O -Diffusion begrenzt die maximale Schichtdicke auf ca. 12 mm pro Auftrag. RTV-2-Systeme dagegen härten nach dem Vermischen zweier Komponenten (Basis und Vernetzer/Katalysator) vollständig durch – unabhängig von Schichtdicke oder Luftfeuchtigkeit. Dies prädestiniert sie für Verguss- und Abformaufgaben.

Kondensationsvernetzung: Alkoxy, Acetoxy und Oxim

Allen kondensationsvernetzenden Systemen ist gemeinsam, dass reaktive funktionelle Gruppen am Siliciumatom bei Feuchtigkeitskontakt hydrolysieren und anschließend kondensieren. Die entstehenden Si–O–Si-Brücken bilden das dreidimensionale Netzwerk. Als Nebenprodukt wird eine niedermolekulare Verbindung freigesetzt – und genau diese bestimmt Geruch, Materialverträglichkeit und Gesundheitsrelevanz.

Alkoxyvernetzung

Bei Alkoxy-Silikonen trägt das Polymer endständige Alkoxygruppen, typischerweise Methoxy- ($-\text{OCH}_3$) oder Ethoxygruppen ($-\text{OC}_2\text{H}_5$). Die Hydrolyse und Kondensation verlaufen über folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} \equiv\text{Si}-\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} &\rightarrow \equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \text{ (Hydrolyse)} \\ 2 \equiv\text{Si}-\text{OH} &\rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2 \text{ (Kondensation)} \end{aligned}$$

Der Vorteil: Die freigesetzten Alkohole – vorzugsweise Ethanol bei modernen Formulierungen – sind geruchlich wenig störend, physiologisch gut bewertet und nicht korrosiv. Alkoxy-Silikone sind daher universell auf Metallen, Glas und Kunststoffen einsetzbar. Der Katalysator Diäthylzinnoxid (DOTO) bietet gegenüber älteren Zinnsystemen ein deutlich günstigeres toxikologisches Profil und ist nicht als SVHC-Kandidat gelistet. Die Vernetzungsgeschwindigkeit ist gut über den Katalysatoranteil steuerbar.

Acetoxyvernetzung

Acetoxy-Silikone tragen endständige Acetoxygruppen ($-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$) und sind der klassische Bausilikon-Typ. Die Hydrolyse setzt Essigsäure frei:

$$\begin{aligned} \equiv\text{Si}-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} &\rightarrow \equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \text{ (Hydrolyse)} \\ 2 \equiv\text{Si}-\text{OH} &\rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O} \text{ (Kondensation)} \end{aligned}$$

Vorteile sind die ausgezeichnete Selbsthaftung auf vielen Substraten, insbesondere

auf Glas und oxidischen Oberflächen, und die schnelle Oberflächenvernetzung (Hautbildung nach 5 – 10 min.) sowie eine hohe Hydrolysegeschwindigkeit.

Oximvernetzung und Low-MEKO

Oximvernetzende Silikone sind eine technische Weiterentwicklung, die die Nachteile beider vorgenannten Systeme überwinden soll. Als Abgangsgruppe fungiert ein Ketoxim, meist Methylethylketoxim (MEKO, Butanonoxim):

$$\begin{aligned} \equiv\text{Si}-\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{H}_2\text{O} &\rightarrow \\ \equiv\text{Si}-\text{OH} + (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{NOH} & \\ 2 \equiv\text{Si}-\text{OH} &\rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Die Vorteile sind, dass kein neutrales Nebenprodukt (kein Säureangriff, kein Alkohol) entsteht, eine sehr gute Haftung auf metallischen und elastischen Untergründen und ein breites Applikationsfenster bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit.

Zu beachten ist allerdings die Gesundheitsrelevanz: MEKO (Butanonoxim) ist seit der CLP-Revision als Carc. 2 (H351, Verdacht auf krebs-erzeugende Wirkung) eingestuft. Dies führte zur Entwicklung der Low-MEKO-Silikone (auch MEKO-arme Formulierungen), in denen der MEKO-Gehalt unter den technisch bedingten Grenzwert reduziert wird. Parallel wurden Alternativsysteme auf Basis von Isopropenylloxim-Abgangsgruppen oder kombinierten Alkoxy/Oxim-Crosslinkern entwickelt. In der Praxis müssen Low-MEKO-Produkte im Sicherheitsdatenblatt (SDB) klar ausgewiesen sein. Der Arbeitsplatzgrenzwert für MEKO beträgt 1 ppm (Haut- und Atemwegsresorption), was bei schlecht belüfteten Bereichen schnell erreicht werden kann.

No-MEKO-Oximvernetzung – Pentanonoxim als Leitverbindung

Die Einstufung von MEKO als Carc. 2 hat die Silikonindustrie zur Entwicklung vollständig

Interessant für
alle Branchen

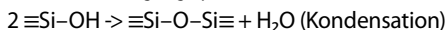
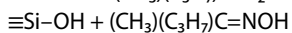
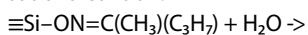
Weitere Informationen
OTTO-Chemie
www.otto-chemie.de

 Sebastian Maaß
Senior Business Development Manager

 Zum Lösungspartner

MEKO-freier Oximsysteme motiviert. Als technisch und toxikologisch überlegene Alternative hat sich 2-Pentanoxim (Methylpropylketoxim) als bevorzugte Abgangsgruppe etabliert. Das freigesetzte 2-Pentanoxim besitzt keinen CMR-Status, ist nicht als SVHC klassifiziert und gilt nach aktuellem Kenntnisstand als toxikologisch unbedenklich.

Die Vernetzungsreaktion verläuft vollständig analog zu klassischen Oximsystemen. Am Siliciumatom befindet sich eine endständige Pentanoxim-Abgangsgruppe. Die Hydrolyse mit Luftfeuchtigkeit initiiert die Kondensationsreaktion:



Das resultierende 2-Pentanoxim besitzt im Vergleich zu MEKO (Siedepunkt: 153 °C) einen höheren Siedepunkt (ca. 168 °C) und damit eine geringere Flüchtigkeit unter Verarbeitungsbedingungen – ein wesentlicher arbeitshygienischer Vorteil. Auch die Wasserlöslichkeit ist reduziert, was die Umweltexposition bei Niederschlagskontakt mindert.

Folgende technische Eigenschaften sind zu beachten:

- Haftung und Substratkompatibilität – No-MeKo-Systeme auf Pentanoxim-Basis erreichen nahezu deckungsgleiches Eigenschaftsniveau zu MEKO-Systemen: exzellente Haftung ohne Primer auf Stahl, Aluminium, Glas und Eloxal, neutrale Oberflächenreaktion (kein pH-Abfall), Temperaturstabilität bis ca. 230 °C und sehr gute Witterungsbeständigkeit.
- Vernetzungsgeschwindigkeit – Die Hydrolysekinetik des 2-Pentanoxims ist gegenüber MEKO nur minimal verlangsamt. In der

| Merkmal | RTV-1 (1K) | RTV-2 (2K) |
|-------------------------|--|--------------------------------|
| Verarbeitungssystem | Direkt aus dem Gebinde | A+B-Mischung erforderlich |
| Vernetzungsstart | Bei Luftfeuchtigkeitskontakt | Nach Mischen der Komponenten |
| Topfzeit / Offene Zeit | Unbegrenzt im geschlossenen Behälter | Begrenzt (Minuten bis Stunden) |
| Schichtdicke max. | ~12 mm (H ₂ O-Diffusion) / 2-3 mm pro 24h | Unbegrenzt |
| Härtungstiefe | Von außen nach innen | Vollständig durchgehärtet |
| Temperaturbeständigkeit | Bis 250 °C (Spezialtypen) | Bis 350 °C (Spezialtypen) |
| Typische Anwendung | Fugendichtung, Montage | Verguss, Formen, Dichtungen |

Tab. 1: Vergleich RTV-1- (1K) und RTV-2- (2K) kondensationsvernetzende Silikone (Quelle: OTTO-Chemie)

Praxis ergeben sich vergleichbare Hautbildungszeiten (5 bis 15 min bei 23 °C / 50 % r.F.) und Durchhärtezeiten, was einen Produktionswechsel ohne Prozessanpassung erlaubt.

- Regulatorische Positionierung – 2-Pentanoxim unterliegt derzeit keiner CMR-Einstufung nach CLP und steht nicht auf der SVHC-Kandidatenliste nach REACH. Damit sind No-MeKo-Produkte auf Pentanoxim-Basis die bevorzugte Wahl für Ausschreibungen mit Substitutionspflicht, REACH-Konformitätsanforderungen oder interne Verbotslisten für CMR-Stoffe.

Verarbeitung und Untergrundvorbehandlung

Ein entscheidender Vorteil kondensationsvernetzender RTV-Silikone liegt in ihrer Verarbeitungsfreundlichkeit: RTV-1-Systeme erfordern keinerlei Anmischen, keine Dosiergeräte und sind bei sachgerechter Lagerung (< 25 °C, trocken) über 12–18 Monate stabil.

RTV-2-Systeme verlangen eine präzise Mischung (typisch 10:1 oder 1:1 Volumenverhältnis), bieten dafür aber reproduzierbarere Materialeigenschaften.

Die Untergrundvorbehandlung ist für die Langzeithaftung entscheidend. Kondensations-silikone können über Silanhaftvermittler

(Primer) an nahezu beliebigen Substraten verankert werden. Organofunktionelle Silane reagieren einerseits hydrolytisch mit oxidischen Oberflächen und andererseits kovalent mit der Silikonmatrix:
 Oberfläche–OH + (RO)₃Si–R' →
 Oberfläche–O–Si(OR)₂–R' + ROH

Für die meisten Metalle genügt eine Entfettung mit Isopropanol oder Aceton, gefolgt von einem Silan-basierten Primer. Auf PTFE, Polyolefinen und anderen unpolaren Substraten ist eine Plasmabehandlung oder ein Halogenierungsprimer erforderlich. Im Gegensatz zu Additionssystemen sind Kondensationssilikone unempfindlich gegenüber Schwefelverbindungen (kein Katalysatorvergiftungseffekt), was den Einsatz auf Natur- und Synthetikgummi vereinfacht. Eine Gegenüberstellung der Vernetzungsmechanismen zeigt Tab. 2.

Anwendungsgebiete

Kondensationsvernetzende RTV1- und RTV2-Silikone werden in einer Vielzahl industrieller Anwendungen eingesetzt, in denen hohe Temperaturbeständigkeit, Elastizität und Dauerhaftigkeit gefordert sind. Typische Einsatzfelder finden sich in der Hausgeräte- und Profikochtechnik, etwa bei Öfen, Kochfeldern und Geräteabdichtungen mit Temperatur-

| Kriterium | Alkoxy | Acetoxy | Oxim (MEKO) | No-MeKo-Oxim |
|---------------------|-------------------------|------------------|---------------------|---------------------------------|
| Nebenprodukt | Alkohol (MeOH/EtOH) | Essigsäure | Methylethylketoxim | Pentanoxim (2-Pentanoxim) |
| Geruch | Schwach | Stark (Essig) | Mittel | Sehr schwach / kaum wahrnehmbar |
| pH-Wert | Neutral | Sauer (~pH 4) | Schwach basisch | Neutral |
| Korrosion | Keine | Metall gefährdet | Keine | Keine |
| CMR-Einstufung | DBTL Repr. 1B | Keine | MEKO Carc. 2 (H351) | Keine (kein CMR-Stoff) |
| Haftung Metall | Gut (mit Primer) | Sehr gut | Sehr gut | Sehr gut |
| Temp.-Beständigkeit | Bis 250 °C | Bis 200 °C | Bis 230 °C | Bis 230 °C |
| Regulatorik | DOTO unbed. (SVHC-frei) | Unauffällig | MEKO-Meldepflicht | Vollst. unbedenklich |

Tab. 2: Vergleich kondensationsvernetzender Systeme nach Anwendungskriterien (Quelle: OTTO-Chemie)

anforderungen bis in den Hochtemperaturbereich. Weitere Anwendungsgebiete liegen im Heizungs-, Lüftungs-, Klima- und Anlagenbau, wo Silikone zur Abdichtung, Verklebung und zum Verguss unterschiedlicher Materialien eingesetzt werden und zugleich vibrationsdämpfende sowie korrosionsvermeidende Eigenschaften bieten. Im Bereich erneuerbare Energien, insbesondere Photovoltaik und Solarthermie, kommen kondensationsvernetzende Silikone für Rahmenverklebungen, Verguss und Abdichtungen zum Einsatz, bei denen Witterungs-, UV- und Temperaturbeständigkeit entscheidend sind. Auch in der Elektronik werden solche Systeme genutzt – vor allem für Schutz- und Vergussanwendungen, um Baugruppen dauerhaft vor Feuchtigkeit, thermischer Wechselbeanspruchung und mechanischen Einflüssen zu schützen. Kondensationsvernetzende Silikone bieten elektronischen Baugruppen einen zuverlässigen Schutz vor Feuchtigkeit, Temperaturwechseln und mechanischer Belastung. Ihre Elastizität reduziert Spannungen, während neutrale Vernetzungssysteme Korrosion und Kontaktprobleme vermeiden. Damit eignen sie sich besonders für Verguss- und Schutzanwendungen in anspruchsvollen industriellen Elektronikumgebungen.

Arbeitssicherheit und gesundheitsrelevante Aspekte

Der Umgang mit kondensationsvernetzenden Silikonen erfordert eine differenzierte Betrachtung, da nicht nur das Endprodukt, sondern insbesondere die flüchtigen Vernetzungsnebenprodukte Expositionsrisiken darstellen.

Essigsäure (Acetoxy-Systeme)

Essigsäuredampf ist schleimhautreizend. Bei konzentrationsreichen Arbeiten in engen Räumen (z.B. Fugensanierung in Sanitärzellen) kann der MAK-Wert von 10 ppm überschritten werden. Zur Persönlichen Schutzausrüstung gehören Augenschutz und – bei Überschreitung der Grenzwerte – ein halbmaskengeeigneter Atemschutz. Der Kontakt mit kupferhaltigen Leitungen ist zu vermeiden.

Methanol (Methoxy-Alkoxy-Systeme)

Methanol ist neurotoxisch und wird dermal und inhalativ gut resorbiert. Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) liegt bei 200 ppm. Der DNEL-Wert („Derived No-Effect Level“ oder „abgeleitete Expositionshöhe ohne Wirkung“), systemisch (dermal, inhalativ) nach REACH Anhang IX. Ethoxyformulierungen sind deutlich günstiger zu bewerten

Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) von Ethanol liegt bei 500 ppm. Bei längeren Verarbeitungszeiten sind eine technische Lüftung

und Schutzhandschuhe (Nitril, mind. 0,4 mm) vorzusehen.

Methylethylketoxim / MEKO (Oxim-Systeme)

MEKO ist als Carc. 2 (H351) eingestuft. Bei dermalelem Kontakt besteht Hautresorptionsgefahr (Haut-Kennzeichnung nach TRGS 900, AGW: 1 ppm). Maßnahmen nach STOP-Prinzip: Substitution durch No-MeKo-Pentannoxim-Systeme prüfen; technische Lüftung (mind. 3-facher Luftwechsel/h); organischer Atemschutz (A2-Filter) bei unzureichender Belüftung; Nitril-Schutzhandschuhe ($\geq 0,4$ mm). Die Betriebsanweisung nach GefStoffV § 14 ist für MEKO-haltige Silikone zwingend.

2-Pentannoxim (No-MeKo-Systeme)

2-Pentannoxim ist derzeit nicht als CMR-Stoff eingestuft. Gegenüber MEKO bietet es einen entscheidenden Sicherheitsvorteil: keine Carc.-Einstufung, niedrigere Flüchtigkeit (Kp. ~ 168 °C vs. 153 °C bei MEKO) und damit geringeres inhalatives Expositionspotenzial. Dennoch gelten Grundregeln der Arbeitshygiene: Verarbeitung in gut belüfteten Bereichen, Nitril-Handschuhe, Augenspülmöglichkeit. Ein festgelegter AGW nach TRGS 900 existiert für 2-Pentannoxim derzeit nicht; bis zur Festlegung empfiehlt sich eine vorsorgeorientierte Begrenzung der Raumluftkonzentration.

Fazit und Ausblick

Kondensationsvernetzende Silikone der Typen RTV-1 und RTV-2 sind aus der modernen Industrie nicht wegzudenken. Von der Fugendichtung im Fassadenbau über den Motorenverbund im Automobil bis zur Vergussmasse in Leistungselektronik und Medizintechnik decken diese Werkstoffe ein Temperaturspektrum von -60 °C bis 350 °C ab. Die Wahl des

Fakten für die Konstruktion

- Die Materialien nicht nur unter technischen Gesichtspunkten, sondern auch unter Verarbeitungsaspekten auswählen
- Bei Fragen zur Silikonauswahl ist es vorteilhaft mit Partner zusammenzuarbeiten, die sich mit allen Vernetzungen auskennen

Fakten für die Produktion

- Je nach Silikontyp sind bei der Verarbeitung mehr oder weniger Arbeitsschutzaspekte zu berücksichtigen
- Untergründe müssen vorbehandelt werden
- STOP-Prinzip beachten
- Die Sicherheitsdatenblätter nach REACH sind konsequent einzuhalten

Vernetzungsmechanismus ist stets eine Abwägung: Alkoxysilikone mit Ethanolabspaltung und DOTO-Katalysator bieten das günstigste Gesundheits- und Regulatorikprofil. Acetoxysilikone bieten maximale Haftkraft auf Glas. Klassische MEKO-Oximsilikone müssen in exponierten Arbeitsbereichen durch No-MeKo-Systeme ersetzt werden. No-MeKo-Silikone auf Basis von 2-Pentannoxim sind der aktuellen Stand der Technik: Sie vereinen die technischen Stärken der Oximchemie – neutrale Vernetzung, exzellente Substratkompatibilität, breites Haftspektrum – mit einem unbedenklichen toxikologischen Profil ohne CMR-Einstufung und niedrigerer Flüchtigkeit als MEKO. Produkte des Novasil®-Portfolios von Otto-Chemie belegen, dass dieses Eigenschaftsprofil in der industriellen Praxis vollständig umsetzbar ist. Voraussetzung für dauerhaften Erfolg bleibt eine substratgerechte Untergrundvorbehandlung, konsequente Anwendung des STOP-Prinzips sowie die gewissenhafte Auswertung der Sicherheitsdatenblätter nach REACH.