



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ **CH 653 695 A5**

⑤① Int. Cl. 4: **C 08 J** 5/12
C 08 K 3/22
A 61 C 9/00

// C 08 L 83/06, A 61 K 6/10

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	3149/81	㉓ Inhaber: A. Kettenbach Fabrik Chemischer Erzeugnisse Dental-Spezialitäten GmbH & Co. KG, Eschenburg-Eibelshausen (DE)
㉒ Anmeldungsdatum:	14.05.1981	
㉔ Priorität(en):	23.01.1981 DE 3102196	㉖ Erfinder: Jahn, Ulrich W. K., Marburg (DE) Holzapfel, Bernd H., Marburg (DE)
㉘ Patent erteilt:	15.01.1986	
㉚ Patentschrift veröffentlicht:	15.01.1986	㉜ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur Erzeugung einer gegenseitigen Haftung an der Grenzfläche zweier sich berührender Polysiloxanschichten.**

⑤⑦ Eine gegenseitige Haftung wird an der Grenzfläche zweier sich berührender Schichten, von denen die eine Schicht aus einem kondensationsvernetzenden und die andere Schicht aus einem additionsvernetzenden Polysiloxan besteht, erzeugt. Eine der beiden oder beide Polysiloxanschichten wurde vor der Vernetzung Aluminiumhydroxid zugeführt.

Das beschriebene Verfahren wird angewendet, um im Bereich der Dentalmedizin und Dentaltechnik eine Haftung bei der Abformtechnik zu erzielen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Erzeugung einer gegenseitigen Haftung an der Grenzfläche zweier sich berührender Schichten, von denen die eine Schicht aus einem kondensationsvernetzenden und die andere Schicht aus einem additionsvernetzenden Polysiloxan besteht, dadurch gekennzeichnet, dass einer der beiden oder beiden Polysiloxanschichten vor der Vernetzung Aluminiumhydroxid zugefügt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf nassem Wege durch Fällung gewonnenes und bei Temperaturen über 80 °C getrocknetes Aluminiumhydroxid verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei Raumtemperatur zu Elastomeren vernetzende Polysiloxane kombiniert werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine der beiden Schichten elastisch oder unelastisch und die zweite Schicht elastisch ist.

5. Verfahren nach Anspruch 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass die bei Raumtemperatur additionsvernetzende Polysiloxanschicht eine solche ist, die durch eine edelmetallkatalysierte Reaktion zwischen Vinylorganopolysiloxanen enthaltend mindestens zwei Vinylgruppen im Molekül, und Organohydrogensiloxanen enthaltend mindestens zwei an Siliciumatome gebundene Wasserstoffatome im Molekül vernetzbar ist.

6. Verfahren nach Anspruch 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die bei Raumtemperatur kondensationsvernetzende Polysiloxanschicht eine solche ist, die durch Kondensation kettenförmiger alpha-omega-Dihydroxipolydiorganosiloxane, wie Polydimethylsiloxanol, mit organischen Silikaten, wie Polymethylsilikat und Tetraäthylsilikat, unter katalytischer Mitwirkung zinnorganischer Verbindungen vernetzbar ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftung beider Schichten in einem gleichzeitigen Vulkanisationsvorgang durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftung beider Schichten in zeitlich aufeinander folgenden Vulkanisationsvorgängen durchgeführt wird.

9. Anwendung des Verfahrens gemäss Ansprüchen 1 bis 8 zur Erzeugung einer Haftung bei der Abformtechnik im Bereich der Dentalmedizin und Dentaltechnik.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer gegenseitigen Haftung an der Grenzfläche zweier sich berührender Polysiloxanschichten, wobei die eine Schicht aus einem kondensationsvernetzenden und die andere Schicht aus einem additionsvernetzenden Polysiloxan besteht. Ebenfalls bezieht sich die Erfindung auf die Anwendung des genannten Verfahrens zur Erzeugung einer Haftung bei der Abformtechnik im Bereich der Dentalmedizin und Dentaltechnik.

Beide, sowohl kondensationsvernetzte als auch additionsvernetzte Silikone haben in vorliegendem Fall vorzugsweise ölartige Polyorganosiloxane zur Basis und können mit Füllstoffen mehr oder weniger versteift werden, so dass sie in dünnflüssiger bis knetbarer Konsistenz vielseitige Anwendung, insbesondere als Abformmasse für zahnärztlichen Gebrauch, finden. Es ist auch möglich, eine der Komponenten als Öl ohne Füllstoffbeimengung einzusetzen.

Diese seit Jahren gebräuchlichen Polyorganosiloxane bestehen strukturell gesehen aus Polydiorganosiloxanketten, die in mehr oder weniger grossen Abständen oder nur an den Kettenenden wenigstens zwei chemisch reaktionsfähige Gruppen enthalten, die in gemeinsamer Umsetzung mit

anderen geeigneten Reaktionsteilnehmern in Gegenwart von Katalysatoren zur Brückenbildung zwischen den Molekülketten führen. Diese Vernetzung wird, wenn elastomere Produkte entstehen, als Vulkanisation bezeichnet. Je nach Vernetzungsgrad entstehen Vulkanisate mit mehr oder weniger grosser Elastizität und Festigkeit.

Beide Vulkanisationsmethoden, die kondensationsvernetzende und die additionsvernetzende, die bei Raumtemperatur ablaufen, unterscheiden sich grundsätzlich voneinander.

Die Kondensationsvernetzung beruht auf der Umsetzung von alpha-omega-Dihydroxi-polydiorganosiloxanen mit organischen Silikaten. Als Polyorganosiloxane werden für die Herstellung von Elastomeren auf dem Abformsektor vornehmlich Polydimethylsiloxane verwendet. Seltener die entsprechenden Phenyl-derivate. Diese können jedoch im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden.

Zur Kondensation, bei der unter Verknüpfung von Siliciumatomen über Sauerstoffbrücken in bekannter Reaktion Alkohole abgespalten werden, werden vorwiegend Methylsilikate und diese meist in polymerer Form oder Tetraäthylsilikat verwendet. Oftmals gelangen Gemische beider Silikate zur Anwendung. Daneben können auch Glykolsilikate zur Vernetzung eingesetzt werden, die spezielle Vorteile haben.

Zur Beschleunigung der Reaktion werden den Vernetzern gewöhnlich Katalysatoren beigegeben. In der Literatur sind dafür eine grosse Anzahl von Stoffen genannt, jedoch werden meist zinnorganische Verbindungen, z.B. Zinnacetat, Zinnocitrat oder Dibutylzinn-dilaurat, verwendet. Je nach Wahl der Reaktionsteilnehmer und Katalysatoren kann die Vulkanisationszeit von wenigen Minuten auf viele Stunden ausgedehnt werden.

Der chemische Ablauf der Kondensationspolymerisation bringt es mit sich, dass die Vulkanisate nach und nach zu einem Endzustand schrumpfen. Sie ändern ihre Dimensionen mehr oder weniger schnell aus drei Gründen:

1. Molekülverdichtung

2. Verdampfung der als Nebenprodukte entstandenen Alkohole

3. thermische Schrumpfung, wenn die Abformung bei höherer Temperatur vorgenommen wird, z.B. bei der Abformung im Munde auf dem dentalmedizinischen Sektor. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Vulkanisate kann die thermische Schrumpfung 0,1 bis 0,3% betragen, wenn die Temperaturdifferenz etwa 14 °C beträgt.

Es wird daher empfohlen, diese speziellen Abformungen mindestens 30 Minuten bis 2 Stunden bei Raumtemperatur aufzuheben, ehe sie mit Modellmaterial ausgegossen werden.

Die Rohstoffe und Hilfsstoffe für kondensationsvernetzende Abformungen sind im allgemeinen bedeutend günstiger hinsichtlich der Kosten als die der additionsvernetzenden Elastomere. Diese sind aber hinsichtlich der Dimensionsänderung und Zugfestigkeit den kondensationsvernetzenden überlegen. Durch geeignete Zusätze und oder Vernetzer kann die Verdampfungstendenz der im Vulkanisat enthaltenen Alkohole erheblich erniedrigt und damit die Dimensionsstabilität in die Nähe der additionsvernetzten Vulkanisate gebracht werden. Eine weitere Möglichkeit, die Schrumpfung zu verringern, besteht darin, dass Materialien mit geringer elastischer Verformung verwendet und diese mit einem haftstarken Adhäsiv auf einer starren Unterlage, z.B. im zahnärztlichen Bereich auf dem dort gebräuchlichen Abformlöffel verklebt werden. Die Schrumpfung ist dann wesentlich kleiner.

In einem praktischen Fall wurde gemäss der Spezifikation No. 19 der American Dental Association beim freien

Schrumpfen 0,46% gemessen, dagegen nur 0,16% bei Verwendung von Adhäsivlack auf einer geeigneten Unterlage.

Das verwendete Abformmaterial hatte gemäss der Spezifikation einen Strain in Compression von 1,5%. Entsprechend

dieser Spezifikation erreicht die Qualität in der praktischen Anwendung den Typ I der Abformmaterialien weitgehend und liegt in der Nähe der additionsvernetzenden.

Additionsvernetzende RTV-Silikonelastomere sind seit Jahren gebräuchlich. Sie werden dann z.B. verwendet, wenn das Vulkanisat eine bessere Zugfestigkeit haben oder die Dimensionsänderung (Schrumpfung) niedrig bleiben soll, oder eine höhere Shorehärte A erwünscht ist, wenn dies mit vergleichbaren kondensationsvernetzenden Silikonelastomeren nicht erreicht werden kann. Allerdings sind die entsprechenden Rohstoffe wesentlich teurer.

Die erforderlichen Reaktionsteilnehmer sind vor allem Vinylpolydimethylsiloxane mit mindestens zwei endständigen Vinylgruppen im Molekül und Hydrogenpolydimethylsiloxane. Je nach Molekülaufbau kann einmal die Vinylkomponente oder das Hydrogenpolyorganosiloxan die Vernetzungsaktion übernehmen. Immer wird dabei der Wasserstoff der Hydrogenkomponente auf die Vinylgruppen übertragen und unter Lösung der Doppelbindungen die additive Bindung zwischen beiden Komponenten hergestellt. Die Molekülketten werden dadurch untereinander verknüpft und die Vulkanisation bewirkt.

Diese Reaktion wird gewöhnlich in Gegenwart eines Platinkatalysators durchgeführt, der im allgemeinen aus Hydrogenchloroplatinsäure oder deren Alkohol- oder Siloxancomplexen besteht. Die wirksame Menge liegt vorzugsweise zwischen 5 bis 500 ppm. Er wird immer der Vinylkomponente zugesetzt.

Es ist auch bekannt, Rhodiumverbindungen oder Cobaltcarbonyl und Mangancarbonyl als Katalysatoren für diesen Zweck zu verwenden.

Für Abformzwecke auf dem Sektor der Dentalmedizin werden offensichtlich nur Platinverbindungen verwandt. Allerdings werden additionsvernetzende Systeme erst in den letzten Jahren hierfür eingesetzt, nachdem erhebliche Schwierigkeiten überwunden wurden (DE-PS 22 49 822).

Derartige Platinkatalysatoren sind ausserordentlich empfindlich gegenüber einer grossen Anzahl von Katalysatorgiften, wie sie in der Umwelt täglich vorkommen. Schon ein spurenweiser Kontakt der platinhaltigen Massen mit den zinnorganischen Katalysatoren der kondensationsvernetzenden Silikone wirkt sich nachteilig aus. Vielleicht wegen dieser Empfindlichkeit war es lange Zeit nicht möglich, verlässlich genaue Vulkanisationszeiten für die additionsvernetzenden Silikonssysteme anzugeben, weil sie mit der Lagerdauer immer verzögerter abliefen.

Durch sorgfältige Verarbeitung und sorgfältige Auswahl der Rohstoffe konnte der Nachteil der Produkte soweit beseitigt werden, dass sie nunmehr auch für Abformzwecke in der zahnärztlichen Praxis eingesetzt werden können, wo hohe Genauigkeit und kurze Vulkanisationszeiten gefordert werden.

Schwierigkeiten bereitet immer noch die Empfindlichkeit der Hydrogenpolyorganosiloxane gegenüber Wasser. Wenn es schwach sauer oder alkalisch reagiert, entwickeln sie Wasserstoff. In Gegenwart von hydroxylgruppenhaltigen Stoffen oder feuchtem Calciumsulfat entstehen an der Berührungsfläche mit den Vulkanisationsprodukten Gasblasen. Diese Blasen werden auf das Modellmaterial, insbesondere Dentalgips, übertragen und die Modelloberfläche wird porös. Das stört sehr bei der Weiterverarbeitung im Dentallabor. Um diesen Nachteil der additionsvernetzenden Silikone zu beseitigen, wurden verschiedene Vorschläge unterbreitet. So ist nach der DE-OS 29 26 495 die Verwendung von Palladium oder seiner Legierungen sowie anderen Metallen in fein verteilter Form in den Silikonmischungen bekannt. Der Wasserstoff wird von den genannten Metallen absorbiert. Wenngleich das angestrebte Ziel erreicht wird, so muss naturgemäss das Vulkanisat dadurch teurer werden, zumal diese teuren Metalle dem

ganzen Vulkanisat beigemischt werden, obwohl der gewünschte Effekt nur an der Oberfläche notwendig ist.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass Zusätze von insbesondere stark getrocknetem Aluminiumhydroxid die nachteiligen Eigenschaften der raumtemperaturvulkanisierenden additionsvernetzenden Silikone vorteilhaft beeinflussen und dass damit ein neuartiger Effekt möglich ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, kondensationsvernetzende Silikonssysteme mit additionsvernetzenden Silikonssystemen in jeweils einer Schicht miteinander haftfest zu verbinden. Einschränkend handelt es sich bei beiden Systemen bevorzugt um raumtemperaturvulkanisierende Mischungen, die nach der Vulkanisation mehr oder weniger oder kaum noch elastomere Eigenschaften aufweisen.

Erfindungsgemäss wird daher zur Lösung der Aufgabe ein Verfahren zur Erzeugung einer gegenseitigen Haftung an der Grenzfläche zweier sich berührender Schichten, von denen die eine Schicht aus einem kondensationsvernetzenden und die andere Schicht aus einem additionsvernetzenden Polysiloxan besteht, vorgeschlagen, nach dem einer der beiden oder beiden Polysiloxanschichten vor der Vernetzung Aluminiumhydroxid zugeführt wird.

Das Aluminiumhydroxid übernimmt hier eine Funktion, die weit über das hinausgeht, was ein Füllstoff normalerweise leisten soll. Das war nicht vorauszusehen. Besonders überraschend war, dass sogar kondensationsvernetzende Polydiorganosiloxanolmassen trotz ihres erheblichen Gehaltes an zinnorganischen Katalysatoren mit Schichten von additionsvernetzenden eine feste Bindung eingehen, wenn in einer oder beiden Schichten Aluminiumhydroxid enthalten ist. Ist bei sonst gleicher Zusammensetzung der Komponenten Aluminiumhydroxid anwesend, so findet keine auch noch so geringfügige Verbindung statt.

Dadurch ergeben sich bedeutende Vorteile für die praktische Anwendung der additionsvernetzenden Silikone. Es können die ökonomisch günstigeren kondensationsvernetzenden Silikone zum Auffüllen von Toträumen, die für die Abformung keine Bedeutung haben, verwendet werden, so dass von dem teuren additionsvernetzenden Material nur noch soviel genommen wird, als zur präzisen Wiedergabe der gewünschten Details notwendig ist.

Im Grunde wird diese Methode als Doppelabformverfahren bereits seit Jahren in der zahnärztlichen Abformtechnik angewandt. Dabei konnten nur kondensationsvernetzende Systeme oder additionsvernetzende für sich allein angewendet werden. In beiden Fällen diente als Unterlage für die zweite Feinstabformung ein steifes Vulkanisat mit Shore A Härten zwischen 60 und 90, das vor der Vulkanisation in Form einer knetbaren Masse auf den mit einem gut haftenden adhäsiv gestrichenen Abformlöffel aufgebracht wird. Damit wird der Vorabdruck genommen und die Erhärtung abgewartet.

Danach wird das Feinabformmaterial gewöhnlich in Form einer dünnfliessenden Paste auf den Vorabdruck gebracht und der Zweitabdruck, auch Korrekturabdruck genannt, abgeformt. Manchmal wird die Paste auch mit einer Spritze appliziert. Im allgemeinen haben die dünnfliessenden Materialien eine grössere Dimensionsänderung.

Wenn nun das Vorabdruckmaterial möglichst wenig elastisch ist und fest genug auf der Unterlage haftet und wird der erste Anteil der Schrumpfung, insbesondere der thermische, abgewartet, so kann mit einem additionsvernetzenden Silikon, sofern dies oder das Vorabformmaterial oder beide Aluminiumhydroxid enthalten, ein festhaftender Zweitabdruck hergestellt werden.

Die Dimensionsänderung der Abformung liegt dabei in der Grössenordnung von additionsvernetzenden Silikonem oder geringfügig darüber. Die sonstigen Eigenschaften der

zweiten Schicht entsprechen vorteilhaft den additionsvernetzten Vulkanisaten.

Es spielt keine Rolle, ob beide Materialien zugleich in gegenseitigem Kontakt aushärten oder das kondensationsvernetzende zuerst oder das additionsvernetzende Material zuerst vulkanisiert wird. Die gegenseitige Haftung ist in allen Fällen gleich. Die grössere Genauigkeit wird in allgemeinen erreicht, wenn das kondensationsvernetzte Material zuerst vulkanisiert wird und vorher genügend schrumpfen kann.

In Fällen, wo die Verarbeitungszeit keine Rolle spielt, kann das kondensationsvernetzte Vulkanisat bis gegen Ende der Dimensionsänderung, z.B. 24 Stunden, gelagert und dann die Kombination mit dem additionsvernetzenden Polysiloxan vorgenommen werden. Auf sehr ökonomische Weise werden dann Arbeitsergebnisse erhalten, die in der Qualität und allen Vorteilen der ausschliesslichen Anwendung von additionsvernetzenden RTV-Polyorganosiloxanen entsprechen, nur dass diese im Gebrauch viel teurer sind. Dies Verfahren ist z.B. gut anwendbar in der Zahntechnik, wenn von einem Meistermodell Mehrfachausgüsse vorgenommen werden sollen. In diesen Fällen sind in den gebräuchlichen Küvetten erhebliche Toträume mit auszufüllen; eine Arbeit, die mit kondensationsvernetzendem Silikon vorteilhaft unter Zuhilfenahme von Adhäsiv vorgenommen wird, wonach das Vulkanisat über Nacht schrumpfen kann.

Sehr überraschend war weiterhin, dass Aluminiumhydroxid die Neigung des Hydrogenpolyorganosiloxan, in den additionsvernetzenden Massen Wasserstoff zu entwickeln, nicht fördert, wie aufgrund seiner Hydroxylgruppen vermutet werden kann.

Im Gegenteil, es senkt die Neigung der erhaltenen Vulkanisate, dem Modellgips eine blasenhaltige, poröse Oberfläche zu erteilen, soweit herab, dass auch bei dreifacher Vergrößerung pro 4 cm² Modellfläche keine Blasen aufzufinden sind, vorausgesetzt, das Additionsvulkanisat enthält genügend Aluminiumhydroxid. Enthält nur die kondensationsvernetzte Schicht Hydroxid, so kann die additionsvernetzte Schicht im Kontakt mit Modellgips diesem eine poröse Oberfläche erteilen. Es sei denn, es wird über längere Zeit die Inaktivierung der Silikonoberfläche abgewartet.

Vorteilhaft wird eine Silikonabformung mit Wasser oder tensidhaltigem Wasser abgespült und kurz mit Luft getrocknet. Die Grenzflächenspannung zum Modellgips wird dadurch herabgesetzt und die Wiedergabe feinsten Details auf dem Modell ist bedeutend verbessert.

Die Gefahr, dass durch den Waschvorgang die Gasentbindung aus dem Vulkanisat durch Aluminiumhydroxid induziert wird, besteht erstaunlicherweise nicht. Im Gegenteil, die Oberfläche des Modells ist tadellos glatt, insbesondere, wenn der Modellgips im Vakuum angerührt wird.

Da Aluminiumhydroxid jedoch in additionsvulkanisierenden Elastomeren bisher nicht verwendet worden ist, war zu befürchten, dass es wegen seiner Hydroxylgruppen mit Methylhydrogenpolysiloxan unter Entwicklung von Wasserstoff reagiert. Um so überraschender war es, dass Al(OH)₃ mit zugleich mehreren günstigen Effekten in Kombination mit additionspolymerisierenden Massen vorteilhaft eingesetzt werden kann. Überraschend war auch, dass die Wirksamkeit insbesondere des Platinkatalysators in keiner Weise durch Aluminiumhydroxid geschwächt wird. Die Platinmenge muss bei den verlangten kurzen Reaktionszeiten keinesfalls erhöht werden.

Die Erfindung wird anhand nachfolgender Beispiele erörtert:

Bestimmung der Dimensionsänderung der Prüfkörperkombination aus kondensations- und additionspolymerisierten Schichten.

Die Untersuchung der Testkörper, die entsprechend der

nachstehenden Beispiele A und B erhalten würden, wurden nach einer Messmethode geprüft, die in einer Variation der Spezifikation No 19 der American Dental Association (A.D.A.) besteht und bezieht sich dort auf die Forderung 3.3.6 bzw. die Bestimmung 4.3.9 der grössten Dimensionsänderung. Die Variation ist, dass die zwei aufeinander vulkanisierten Systeme als ein einheitlicher Prüfkörper vermessen werden und dass dieser Prüfkörper mit der kondensationspolymerisierten Schicht mittels eines Adhäsivs fest auf der Oberfläche einer Aluminiumplatte haftet.

Das geschieht auf folgende Weise:

1. Behandlung einer ebenen, mindestens 5 mm dicken Aluminiumplatte und mit der Grösse von mindestens 40 × 40 mm mit einem für Silikonkautschuk gebräuchlichen Haftlack entsprechend den Angaben des Herstellers.
2. Aufsetzen des nach Spezifikation No 19 4.3.9 eingefetteten A.D.A. Testrings auf die Adhäsivschicht der Aluminiumplatte.
3. Füllen des Testrings bis zur Höhe von maximal 3 mm mit der angemischten kondensationspolymerisierenden Abformmasse und Andrücken des Materials an die Adhäsivschicht.
4. Diese Einheit in ein Wasserbad von 32 °C hineinbringen und während 6,5 Minuten darin vulkanisieren. Danach herausnehmen, den Ring abnehmen und innerhalb von 20 Minuten den Prüfkörper auf Raumtemperatur abkühlen und vollständig trocknen lassen. Der Testkörper haftet fest auf der Aluminiumplatte und ist fertig für die kombinierte Vulkanisation.
5. Der Testring wird gemäss A.D.A. spez No 19 4.3.9 auf den linierten Testblock gesetzt und bis ca. 2 mm Höhe mit der angemischten additionsvernetzenden Abformmasse angefüllt und sofort das Specimen mit der Aluminiumplatte auf die Masse in den Ring gedrückt.
6. Die Kombination einschliesslich Aluminiumplatte und Testblock wird in das Wasserbad von 32 °C überführt und die Vulkanisation während 9 Minuten durchgeführt. Danach werden Ring und Testblock entfernt. Der Prüfkörper bleibt weiterhin auf der Aluminiumplatte haften.
7. Die Linien des Testblockes sind auf dem Prüfkörper gut wiedergegeben und werden entsprechend der A.D.A. Spezifikation No 19 nach 24 Stunden vermessen. Der Wert der negativen Dimensionsänderung beträgt -0,16% bezogen auf den Linienabstand des Testblockes.

Beispiel A

1. Kondensationsvernetztes Elastomer	
1.1 Basispaste bestehend aus	
50 Dihydroxipolymethylsiloxan	19,7%
mit der Viskosität 18000 10 ⁻³ Pa.s (20 °C)	
Vaseline DAB 7	3,0%
Aluminiumhydroxid 99%ig	77,3%
Korngrösse 1-20 Mikrometer	
55 1.2 Härter bestehend aus	
Ortho-ethylsilikat	35%
Polymethylsilikat	20%
Dibutylzinndilaurat	45%
60 1.3 Elastomer	
Bei Raumtemperatur werden innerhalb	
von 1 Minute homogen gemischt	
Basispaste 1.1	100 Teile
65 Härter 1.2	0,9 Teile

Die steife Paste wird ca. 3 mm hoch in Ringform des A.D.A. Testblocks hineingedrückt, nachdem diese auf die mit

Adhäsiv behandelte Aluminiumplatte gesetzt war. Die Einheit wird in das Wasserbad von 32 °C gesetzt. Nach 6,5 Minuten ist das Elastomer fertig vulkanisiert. Die Aluminiumplatte mit der Ringform und dem Elastomer wird auf die Dauer von 20 Minuten bei Raumtemperatur abgekühlt und getrocknet. Der Ring wird entfernt. Der Prüfkörper ist damit fertig zur kombinierten Vulkanisation mit dem additionsvernetzenden Elastomer.

2. Additionsvernetztes Elastomer

2.1 Basispaste bestehend aus

Quarzmehl Korngrösse

0,8 bis 20 Mikrometer

Venylmethylpolysiloxan

mit 0,09 Millimol Vinylgruppen

Pro Gramm und der Viskosität von $8240 \cdot 10^{-3}$ Pa.s (20 °C) enthaltend 50 ppm katalytisch wirksames Platin.

2.2 Vernetzer bestehend aus einem Methylhydrogenpolysiloxan mit der Viskosität von ca. $700 \cdot 10^{-3}$ Pa.s (20 °C), das drei oder mehr Hydridatome im Molekül enthält und dessen Anteil an reaktivem SiH 3 bis 3,5 Millimol pro Gramm beträgt.

2.3 Elastomer

Man vermischt bei Raumtemperatur

innerhalb 1 Minute

Basispaste 2.1

Vernetzer 2.2

20 Teile

1 Teil

zu einer homogenen Paste und streicht diese wie schon beschrieben bis zu ca. 2 mm Schichthöhe in die auf den linierten Testblock gesetzte Ringform und presst sofort den kondensationspolymerisierten, auf der Aluminiumplatte haftenden, Prüfkörper darauf und achtet auf einen guten Kontakt zwischen den Elastomeren. Die gesamte Einheit wird sofort in das Wasserbad gebracht und während 9 Minuten bei 32 °C vulkanisiert. Danach wird der kombinierte Prüfkörper aus dem Ring gedrückt und nach 24 Stunden, wie oben beschrieben, nach Spezifikation No 19 mit dem Messmikroskop vermessen. Die Dimensionsänderung beträgt unter diesen Bedingungen gegenüber den Linien auf dem Testblock -0,16%.

Beispiel B

1. Kondensationsvernetztes Elastomer

1.1 Basispaste bestehend aus

Dihydroxypolydimethylsiloxan

mit der Viskosität $18000 \cdot 10^{-3}$ Pa.s (20 °C)

Vaseline DAB 7

Paraffinöl Viskosität $120 \cdot 10^{-3}$ Pa.s (20 °C)

Quarzmehl Korngrösse

1-20 Mikrometer

21%

5%

1%

73%

1.2 Härter bestehend aus

Ortho-ethylsilikat

Polymethylsilikat

Dibutylzinndilaurat

35%

20%

45%

1.3 Elastomer

Bei Raumtemperatur werden innerhalb von 1 Minute homogen gemischt:

Basispaste 1.1

Härter 1.2

100 Teile

0,9 Teile

Die steife Paste wird in ca. 3 mm hoher Schicht in die Ringform des A.D.A. Testblocks hineingedrückt, nachdem diese auf die mit Adhäsiv behandelte Aluminiumplatte gesetzt

war. Nach 6,5 Minuten Vulkanisation im Wasserbad bei 32 °C wird die Aluminiumplatte mit Ringform und Elastomer an der Luft 20 Minuten abgekühlt und getrocknet. Der Ring wird entfernt. Der Prüfkörper ist damit zur Kombination mit dem additionsvernetzenden Elastomer fertig.

2. Additionsvernetztes Elastomer

2.1 Basispaste bestehend aus

Quarzmehl Korngrösse

0,8 bis 20 Mikrometer

Vinylmethylpolysiloxan

mit 0,09 Millimol Vinylgruppen

pro Gramm und der Viskosität $8000 \cdot 10^{-3}$ Pa.s (20 °C)

enthaltend 50 ppm katalytisch wirksames Platin.

45%

55%

2.2 Vernetzerpaste bestehend aus einem

Methylhydrogenpolysiloxan mit der

Viskosität von ca. 700 cp₂₀.

das drei oder mehr Hydridatome im Molekül enthält

und dessen Anteil an reaktivem

SiH ≤ 3 bis 3,5 Millimol

pro Gramm beträgt.

22,22%

Aluminiumhydroxid 99%ig bei 120 °C

70,78%

getrocknet.

2.3 Elastomer

Bei Raumtemperatur werden innerhalb 1 Minute

Basispaste 2.1

Vernetzerpaste 2.2

54,0 Teile

12,3 Teile

zu einer homogenen Paste vermischt und diese wie oben beschrieben in ca. 2 mm Schichthöhe in die Ringform, die auf den linierten Testblock gesetzt ist, eingebracht. Der kondensationspolymerisierte Prüfkörper auf der Aluminiumplatte wird auf die Paste gedrückt, derart, dass ein guter Kontakt zwischen den Abformmassen hergestellt ist.

Die gesamte Einheit wird während 9 Minuten in einem Wasserbad auf 32 °C erwärmt. Nach der Vulkanisation wird der kombinierte Prüfkörper aus der Ringform gedrückt und auf der Aluminiumplatte haftend entsprechend der Spezifikation No 19, die wiedergegebenen Linien mit dem Messmikroskop nach 24 Stunden vermessen. Die Dimensionsänderung beträgt unter diesen Bedingungen gegenüber den Linien auf dem Testblock -0,16%.

Anhand der nachfolgenden Beispiele wird die Verwendung von Aluminiumhydroxid aufgezeigt, wobei die in den Beispielen verwendeten Härter I (T 11) und Härter II (AC 3007) folgende Zusammensetzung haben:

Härter I: Ortho-Äthylsilikat

20 Gew.-Teile

Polymethylsilikat

20 Gew.-Teile

Dibutylzinndilaurat

40 Gew.-Teile

Härter II: Ortho-Äthylsilikat

30 Gew.-Teile

Polymethylsilikat

10 Gew.-Teile

Dibutylzinndilaurat

45 Gew.-Teile

Beispiel C

Herstellung von Basispasten

1. Polysiloxanol, Viskosität:

$18000 \cdot 10^{-3}$ Pa.s (20 °C)

23,0 Teile

auf nassem Wege gewonnenes

Aluminiumhydroxid 99%ig

Korngrösse 0,5 bis 10 µm

77,0 Teile

Es entstand eine knetbare Masse hoher Viskosität, Diskus 23 mm. 100 Teile dieser Basispaste mit 1,2 Teilen Härter II gemischt und bei 32° im Wasserbad während 5 Minuten vul-

kanisiert ergibt ein Elastomer mit der Shore-Härte A 69, durch Lagern bei Raumtemperatur steigt die Shore-Härte innerhalb einer Stunde auf 82 an.

2. Polysiloxanol, Viskosität:	
18000 10^{-3} Pa.s (20 °C)	19,7 Teile
Vaseline DAB 7	3,0 Teile
auf nassem Wege gewonnenes	
Aluminiumhydroxid 99%ig	
Korngrösse 1,0 bis 20 μ m	37,5 Teile
Calciumsilikatpulver	
Korngrösse 1,0 bis 25 μ m	37,5 Teile

Es entstand eine knetbare, nicht klebrige Masse. 100 Teile dieser Basispaste gemischt mit 1,2 Teilen Härter II und bei 32° im Wasserbad während 5 Minuten vulkanisiert ergibt ein Elastomer mit der Shore-Härte A 64.

3. Polysiloxanol, Viskosität:	
13850 10^{-3} Pa.s (20 °C)	33,6 Teile
auf nassem Wege gewonnenes	
Aluminiumhydroxid 99%ig	
Korngrösse 0,5 bis 1,5 μ m	66,4 Teile

Es entstand eine Basispaste niedriger Viskosität, Diskus 38 mm.

Beispiel D

Herstellung der Abdruckmasse mit vorangehend hergestellter Basispaste:

- Gemischt 100 Teile Basispaste, 1,5 Teile Härter II vulkanisiert im Wasserbad bei 32° erreicht nach
4 Min. die Shore-Härte A 50
10 Min. die Shore-Härte A 52
24 Std. bei Raumtemperatur die Shore-Härte A 62.
- 100 Teile Basispaste, 1,5 Teile Härter I vulkanisiert im Wasserbad bei 32° erreicht nach
4 Min. die Shore-Härte A 50
10 Min. die Shore-Härte A 52
24 Std. bei Raumtemperatur die Shore-Härte A 60.
- 100 Teile Basispaste, 1,0 Teile Härter II vulkanisiert im Wasserbad bei 32° erreicht nach
4 Min. die Shore-Härte A 48
10 Min. die Shore-Härte A 52
24 Std. bei Raumtemperatur die Shore-Härte A 63.

6

- 100 Teile Basispaste, 0,8 Teile Härter II vulkanisiert im Wasserbad bei 32° erreicht nach
10 Min. die Shore-Härte A 48
15 Min. die Shore-Härte A 54
24 Std. bei Raumtemperatur die Shore-Härte A 63.
- 100 Teile Basispaste, 0,6 Teile Härter II vulkanisiert im Wasserbad bei 32° erreicht nach
10 Min. die Shore-Härte A 35
15 Min. die Shore-Härte A 42
20 Min. die Shore-Härte A 46
35 Min. die Shore-Härte A 51
24 Std. bei Raumtemperatur die Shore-Härte A 62.

Beispiel E

15 Polysiloxanol, Viskosität:	
6300 10^{-3} Pa.s (20 °C)	16,5 Teile
Paraffinöl, Viskosität: 120 10^{-3} Pa.s (20 °C)	3,0 Teile
auf nassem Wege gewonnenes	
Aluminiumhydroxid 99%ig	
20 Korngrösse 0,5 bis 50 μ m	80,5 Teile.

Es entstand eine knetbare, hochviskose, nicht klebrige Basispaste, Diskus 30 mm, die wie folgt verarbeitet wurde:

- 100 Teile Basispaste + 1,3 Teile Härter II vulkanisiert im Wasserbad bei 32° erreicht nach 3 1/2 Minuten die Shore-Härte A 75.
- 100 Teile Basispaste + 1,3 Teile Härter I vulkanisiert im Wasserbad bei 32° erreicht nach
8 Min. die Shore-Härte A 71
12 Min. die Shore-Härte A 73.

Beispiel F

Auf nassem Wege gewonnenes Aluminiumhydroxid 99%ig mit der Korngrösse 0,5 bis 50 μ m wurde durch Erhitzen auf 200 °C soweit kondensiert, dass es bei 4,4% Wasser abspaltete. In dieser Form wurde es eingesetzt.

Polysiloxanol, Viskosität: 6300 10^{-3} Pa.s (20 °C)	16,5 Teile
Paraffinöl, Viskosität: 120 10^{-3} Pa.s (20 °C)	4,5 Teile
40 Aluminiumhydroxid teilweise kondensiert	80,5 Teile

Es entstand eine knetbare, hochviskose Basispaste, Diskus 30 mm, die wie folgt weiterverarbeitet wurde:

- 100 Teile Basispaste, 1,3 Teile Härter II vulkanisiert im Wasserbad bei 32° erreicht nach
4 1/2 Min. die Shore-Härte A 72
10 Min. die Shore-Härte A 80
24 Std. bei Raumtemperatur die Shore-Härte A 82.