



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ **CH 652 137 A5**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 08 L** 83/06
C 08 K 3/22

// A 61 K 6/10

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer: 3733/84

⑫② Teilgesuch von: 3149/81

⑫② Anmeldungsdatum: 14.05.1981

⑫③ Priorität(en): 23.01.1981 DE 3102196

⑫④ Patent erteilt: 31.10.1985

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.10.1985

⑫⑦ Inhaber:
A. Kettenbach Fabrik Chemischer Erzeugnisse
Dental-Spezialitäten GmbH & Co. KG,
Eschenburg-Eibelshausen (DE)

⑫⑦ Erfinder:
Jahn, Ulrich W. K., Marburg (DE)
Holzapfel, Bernd H., Marburg (DE)

⑫⑦ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑫④ **Abformmasse auf Basis von Organopolysiloxanen.**

⑫⑦ Für Abformzwecke in der Dentalmedizin einsetzbare Abformmassen sind auf Basis von Organopolysiloxanen aufgebaut. Diese Organopolysiloxane vulkanisieren bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Vernetzern durch Additions- bzw. Kondensationsreaktionen miteinander. Die Abformmasse enthält Aluminiumhydroxid, das durch Füllen auf nassem Weg erhalten wurde.

PATENTANSPRUCH

Abformmasse auf Basis von Organopolysiloxanen, die bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Vernetzern miteinander durch Additions- bzw. Kondensationsreaktionen vulkanisieren, dadurch gekennzeichnet, dass die Abformmasse durch Fällung auf nassem Wege hergestelltes Aluminiumhydroxid enthält.

Die Erfindung betrifft eine Abformmasse auf Basis von Organopolysiloxanen, die bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Vernetzern miteinander durch Additions- bzw. Kondensationsreaktionen vulkanisieren.

Sowohl kondensationsvernetzte als auch additionsvernetzte Silikone haben öltartige Polyorganosiloxane zur Basis und werden mit Füllstoffen mehr oder weniger versteift, 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 Polydimethylsiloxanole verwendet. Seltener die entsprechenden Phenylderivate. Die Erfindung lässt sich jedoch auch auf diese anwenden.

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 werden auch Glykolsilikate zur Vernetzung eingesetzt, die spezielle Vorteile haben.

Zur Beschleunigung der Reaktion werden den Vernetzern Katalysatoren beigegeben. In der Literatur sind dafür eine grosse Anzahl von Stoffen genannt, jedoch werden meist zinnorganische Verbindungen, z.B. Zinnacetat, Zinnocet oder Dibutylzinndilaurat, 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 Raumklima aufzuheben, ehe sie mit Modellmaterial ausgegossen werden.

- 10 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
- 20 wesentlich kleiner.

In einem praktischen Fall wurde gemäss der Spezifikation Nr. 19 der American Dental Association beim freien Schrumpfen 0,46% gemessen, dagegen nur 0,16% bei Verwendung von Adhäsivlack auf einer geeigneten Unterlage.

- 30 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.
- 35 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 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 in Gegenwart eines Platinkatalysators durchgeführt, der im allgemeinen aus Hydrogenchloroplatinsäure oder deren Alkohol- oder Siloxankomplexen besteht. Die wirksame Menge liegt 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 2 249 822).

Derartige Platinkatalysatoren sind ausserordentlich empfindlich gegenüber einer grossen Anzahl von Katalysator-

giften, 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 Silikonsysteme 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 2 926 495 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. Wenn gleich 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 Aluminiumhydroxid, das durch Fällung auf nassem Weg erhalten wurde, die nachteiligen Eigenschaften der raumtemperaturvulkanisierenden additionsvernetzenden Silikone vorteilhaft beeinflussen und dass damit ein neuartiger Effekt möglich ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Abformmasse zu schaffen, bei deren Vermischung mit dem Vernetzer das Vernetzerkatalysatorsystem, insbesondere dessen hochreaktiven Kieselsäureester, ihre volle Funktion beibehalten, und die sich in keiner Weise nachteilig auf die Reaktanten der Abformmasse auswirkt.

Erfindungsgemäss wird daher zur Lösung der Aufgabe eine Abformmasse auf Basis von Organopolysiloxanen, die bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Vernetzern miteinander durch Additions- bzw. Kondensationsreaktionen vulkanisieren, vorgeschlagen, die durch Fällung auf nassem Wege hergestelltes Aluminiumhydroxid enthält.

Aus den nachfolgend angeführten Gründen kann festgestellt werden, dass das in der erfindungsgemässen Abformmasse enthaltene Aluminiumhydroxid durch Fällung auf nassem Weg hergestellt wurde:

Wenn auch je nach Verfahrensbedingungen auf nassem Wege unterschiedliche Hydroxide erhalten werden, so lässt sich am Endprodukt, wie nachstehend ausgeführt, aufzeigen, ob ein Aluminiumhydroxid durch «Fällung auf nassem Wege» oder auf anderen Wegen hergestellt worden ist. Je nach den Verfahrensbedingungen lassen sich unterschiedliche Hydroxide erhalten. Das nasse Fällungsverfahren erlaubt aber die wirtschaftliche Gewinnung besonders reiner Produkte.

Zur Gewinnung reiner Tonerde – also Aluminiumoxid – wird allgemein das Bayer-Verfahren angewandt, wobei das

Hydroxid als Zwischenprodukt anfällt; es wird durch Calcinieren in Tonerde überführt. Man schliesst dabei Bauxit, nachdem es vorher calciniert wurde, mit wässriger Natronlauge auf, trennt Begleitstoffe ab und fällt das Hydroxid aus der übersättigten Aluminatlösung durch Animpfen mit Aluminiumhydroxid aus. Am Beispiel des Aluminiumoxids soll der Unterschied aufgezeigt werden, der gegeben ist, wenn Aluminiumoxid z.B. aus den in wässriger Lösung gefällten Aluminiumhydroxiden hergestellt wird. Von den in der Literatur angegebenen Modifikationen des Al_2O_3 kann nur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund) als definierte binäre Verbindung angesehen werden. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ entsteht aus den in wässriger Lösung gefällten Aluminiumhydroxiden, wenn man diese auf über 1100°C erhitzt. $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist als aluminiumreiches Alkalialuminat anzusehen. Die Entwässerung von Aluminiumhydroxiden bei 400°C bis 1000°C führt je nach den Versuchsbedingungen zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder einer Reihe von Strukturvarianten, wie z.B. $\delta\text{-}$, $\eta\text{-}$, $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, die alle noch einen Rest Wasser enthalten, durch den die Gitterstruktur beeinflusst wird. Damit ist am Beispiel des Al_2O_3 aufgezeigt, dass bei den verschiedenen erhaltenen Strukturvarianten feststellbar ist, über welchen Weg die eine oder andere Strukturvariante hergestellt worden ist. Da alle Al_2O_3 -Strukturvarianten ein Rest Wasser enthalten, wobei der Restwassergehalt unterschiedlich ist, kann durch Ermittlung des Restwassergehaltes und/oder der Gitterstrukturen ein Schluss auf den Herstellungsweg des Al_2O_3 gezogen werden, da die Gitterstruktur des Al_2O_3 bei seinen verschiedenen Strukturvarianten durch das Restwasser beeinflusst wird und die unterschiedlichen erhaltenen Gitterstrukturen nachweisbar sind. Zurückkommend auf das Aluminiumhydroxid:

Die Abscheidung des Aluminiumhydroxids bei dessen Herstellung kann auch durch Neutralisation der Aluminatlösung mit Kohlendioxid erfolgen. Das erhaltene Hydroxid ist aber oftmals nicht so rein, wie dasjenige Hydroxid, welches nach dem Bayer-Verfahren erhalten wird.

In bezug auf den Restgehalt an Wasser können die erhältlichen Aluminiumhydroxidtypen analytisch unterschieden werden, da auch hier das Restwasser die Gitterstruktur der verschiedenen Strukturvarianten beeinflusst und ein Kriterium für das Erkennen und Erfassen der einzelnen Strukturvarianten ist. Wie auch im Al_2O_3 noch ein Gehalt an Restwasser enthalten ist, so ist dies auch beim Hydroxid der Fall.

Reines Aluminiumhydroxid kann auch auf andere Weise hergestellt werden, z.B. durch hydrolytische Spaltung von destilliertem Aluminiumisopropylat oder Wassereinwirkung auf aktiviertes Aluminium. Das dabei entstehende Bayerit A ist unbeständig und geht durch Wärme in Bayerit B und schliesslich in Bayerit C über. Die Unterscheidung von gefälltem, besonders reinem Hydroxid nach dem Bayer-Verfahren ist nicht einfach, insbesondere, wenn Gemische der Modifikationen vorliegen, aber doch möglich. Die oben genannten Hydroxide wären jedoch für die vorliegenden Zwecke viel zu teuer.

Neben dem Reinheitsgrad spielt hier auch die Struktur des Materials eine Rolle. Im Interesse konstanter chemischer und physikalischer Eigenschaften empfiehlt sich daher die Verwendung des auf solche Weise hergestellten Materials.

Während der Entwicklung der Silikonabformmassen erwiesen sich durch Fällung nach dem Bayer-Verfahren gewonnene Hydroxidtypen als brauchbar, dagegen auf anderem Wege hergestellte Hydroxidtypen nicht, was darauf zurückzuführen ist, dass bei diesen Hydroxidtypen ein stärkerer Elektrolytgehalt vorhanden war, der die Struktur und die Beständigkeit der Aluminiumhydroxide beeinflusst, zumal auch die Struktur der Aluminiumhydroxide ebenfalls erheblichen Einfluss auf die technischen Eigenschaften der

Silikonpasten nimmt. Im Hinblick hierauf ist es jedoch auch nicht möglich, eine Einschränkung auf elektrolytarmer Aluminiumhydroxide vorzunehmen, weil z.B. einige Elektrolyte, wie z.B. Natrium- oder Kaliumchlorid, in geringen Mengen nicht stören, andere Elektrolyte dagegen wiederum.

Wie schon voranstehend darauf hingewiesen, hat sich besonders vorteilhaft ein Aluminiumhydroxid als geeignet herausgestellt, welches nach dem Bayer-Verfahren hergestellt worden ist, also durch Fällung auf nassem Wege. Bei diesem Aluminiumhydroxid handelt es sich um das β -Al(OH)₃, welches auch unter der Bezeichnung Bayerit bekannt ist. Dieses Bayerit kristallisiert Hexagonal ($a = 5,047$ c = 4,738 Å), ausserdem wird es als metastabile Modifikation des Al(OH)₃ bezeichnet.

Bei der Fällung von Al(OH)₃ aus sauren Lösungen in der Kälte entstehen nur amorphe Produkte, die nicht für die erfindungsgemässe Formmasse geeignet sind, während dagegen in der Hitze vorwiegend α -AlOOH (der Böhmit) entsteht. Aber auch α -Al(OH)₃ ist durch Fällung auf nassem Wege erhältlich und kann ebenfalls zur Anwendung in der erfindungsgemässen Formmasse gelangen. Bei diesem α -Al(OH)₃ handelt es sich um monoklines Aluminiumhydroxid.

Am «fertigen» Aluminiumhydroxid selbst ist also feststellbar, ob es durch «Fällung auf nassem Wege» hergestellt wurde, nämlich am Restwassergehalt, der letztlich die Gitterstruktur des jeweils hergestellten Aluminiumhydroxids beeinflusst und diese Gitterstruktur ist ohne weiteres überprüfbar, so dass über die Gitterstruktur ein Nachweis erbringbar ist, auf welchem Wege das Aluminiumhydroxid hergestellt worden ist, denn alle durch Fällung auf nassem Wege hergestellten Aluminiumhydroxide weisen andere Restwassergehalte auf als auf anderem Wege erhaltene Aluminiumhydroxide. Darüber hinaus ist es auch möglich, über die Kristallstruktur Aussagen darüber zu machen, ob ein Aluminiumhydroxid durch Fällung auf nassem Wege hergestellt worden ist oder nicht.

Das beschriebene, auf nassem Weg gefällte Aluminiumhydroxid übernimmt hier eine Funktion, die weit über das hinausgeht, was ein Füllstoff normalerweise leisten soll, was nicht vorauszusehen war. Besonders überraschend war, dass sogar kondensationsvernetzende Polydiorganosiloxanolmassen trotz ihres erheblichen Gehaltes an zinnorganischen Katalysatoren z.B. mit Schichten von additionsvernetzenden eine feste Bindung eingehen, wenn in einer oder beiden Schichten Aluminiumhydroxid enthalten ist, ohne dabei die katalytischen Eigenschaften der verwendeten zinnorganischen Verbindungen zu beeinträchtigen.

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 vor allem 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. Dieses 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 das beschriebene 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 genannten 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 in Organopolysiloxan-Abformmassen bisher nicht verwendet worden ist, war zu befürchten, dass es wegen seiner Hydroxylgruppen z.B. mit Methylhydro-

genpolysiloxan unter Entwicklung von Wasserstoff reagiert. Um so überraschender war es, dass $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit zugleich mehreren günstigen Effekten vorteilhaft eingesetzt werden kann. Überraschend war auch, dass die Wirksamkeit 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 Nr. 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 Nr. 19 4.3.9 eingefetteten A.D.A. Testringes auf die Adhäsivschicht der Aluminiumplatte.

3. Füllen des Testringes 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. Nr. 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 Nr. 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 Dihydroxipolymethylsiloxan	19,7%
mit der Viskosität 18 000 cp ₂₀ Vaseline DAB 7	3,0%
Aluminiumhydroxid 99%ig Korngrösse 1–20 Mikron	77,3%
1.2 Härter bestehend aus Ortho-ethylsilikat	35%
Polymethylsilikat	20%
Dibutylzinndilaurat	45%

1.3 Elastomer

Bei Raumtemperatur werden innerhalb von 1 Minute homogen gemischt

Basispaste 1.1	100 Teile
5 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

20 0,8 bis 20 Mikron	45%
Vinylmethylpolysiloxan mit 0,09 Millimol Vinylgruppen	55%

Pro Gramm und der Viskosität von 8240 cp₂₀ enthaltend 50 ppm katalytisch wirksames Platin.

2.2 Vernetzer 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.

2.3 Elastomer

Man vermischt bei Raumtemperatur innerhalb 1 Minute

Basispaste 2.1	20 Teile
Vernetzer 2.2	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 Nr. 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 Dihydroxipolydimethylsiloxan	21%
mit der Viskosität 18 000 cp ₂₀ Vaseline DAB 7	5%
Paraffinöl Viskosität 120 cp ₂₀	1%
Quarzmehl Korngrösse 1–20 Mikron	73%
1.2 Härter bestehend aus Ortho-ethylsilikat	35%
Polymethylsilikat	20%
Dibutylzinndilaurat	45%

1.3 Elastomer

Bei Raumtemperatur werden innerhalb von 1 Minute homogen gemischt:

Basispaste 1.1	100 Teile
Härter 1.2	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 Mikron 45%
Vinylmethylpolysiloxan mit 0,09 Millimol Vinylgruppen 55%
pro Gramm und der Viskosität 8000 cp₂₀ enthaltend 50 ppm katalytisch wirksames Platin.

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 getrocknet 70,78%

2.3 Elastomer

Bei Raumtemperatur werden innerhalb 1 Minute Basispaste 2.1 54,0 Teile
Vernetzerpaste 2.2 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 Nr. 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 Cp 20/18 000 23,0 Teile
auf nassem Wege gewonnenes Aluminiumhydroxid 77,0 Teile
99%ig Korngrösse 0,5 bis 10 µm

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 vulkanisiert, 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 Cp 20/18 000 19,7 Teile
Vaseline DAB 7 3,0 Teile
auf nassem Wege gewonnenes Aluminiumhydroxid 37,5 Teile
99%ig Korngrösse 1,0 bis 20 µm 37,5 Teile
Calciumsilikatpulver Korngrösse 1,0 bis 25 µm

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.

5 3. Polysiloxanol Cp 20/3850 33,6 Teile
auf nassem Wege gewonnenes Aluminiumhydroxid 66,4 Teile
99%ig Korngrösse 0,5 bis 1,5 µm

Es entstand eine Basispaste niedriger Viskosität, Diskus 10 38 mm.

Beispiel D

Herstellung der Abdruckmasse mit vorangehend hergestellter Basispaste:

15 a) Gemischt 100 Teile Basispaste, 1,5 Teile Härter II vulkanisiert im Wasserbad bei 32° erreicht nach:

4 Min. die Shore-Härte A 50
20 10 Min. die Shore-Härte A 52
24 Std. bei Raumtemperatur die Shore-Härte A 62.

b) 100 Teile Basispaste, 1,5 Teile Härter I vulkanisiert im Wasserbad bei 32° erreicht nach:

25 4 Min. die Shore-Härte A 50
10 Min. die Shore-Härte A 52
24 Std. bei Raumtemperatur die Shore-Härte A 60.

30 c) 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
35 24 Std. bei Raumtemperatur die Shore-Härte A 63.

d) 100 Teile Basispaste, 0,8 Teile Härter II vulkanisiert im Wasserbad bei 32° erreicht nach:

40 10 Min. die Shore-Härte A 48
15 Min. die Shore-Härte A 54
24 Std. bei Raumtemperatur die Shore-Härte A 63.

45 e) 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
50 35 Min. die Shore-Härte A 51
24 Std. bei Raumtemperatur die Shore-Härte A 62.

Beispiel E

Polysiloxanol Cp 20/6300 16,5 Teile
55 Paraffinöl Cp 20/120 3,0 Teile
auf nassem Wege gewonnenes Aluminiumhydroxid 80,5 Teile
99%ig Korngrösse 0,5 bis 50 µm

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

a) 100 Teile Basispaste + 1,3 Teile Härter II vulkanisiert im Wasserbad bei 32° erreicht nach:

65 3 1/2 Minuten die Shore-Härte A 75.

b) 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.

Paraffinöl Cp 20/120
Aluminiumhydroxid teilweise kondensiert

4,5 Teile
80,5 Teile

Beispiel F

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

Polysiloxanol Cp 20/6300

16,5 Teile

Es entstand eine knetbare, hochviskose Basispaste, Diskus s 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 10 Min. die Shore-Härte A 80

24 Std. bei Raumtemperatur die Shore-Härte A 82.