

(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
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/052994 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 83/04 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013474
- (22) Internationales Anmeldedatum:
29. November 2003 (29.11.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Angaben zur Priorität:
102 57 935.0 12. Dezember 2002 (12.12.2002) DE
102 61 917.4 23. Dezember 2002 (23.12.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): KETTENBACH GMBH & CO. KG [DE/DE]; Im Heerfeld 7, 35713 Eschenburg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BUBLEWITZ, Alexander [DE/DE]; Waldstrasse 27, 35745 Herborn (DE). REBER, Jens-Peter [DE/DE]; Goethestrasse 45, 58540 Meinerzhagen (DE). NAGEL, Ulrich [DE/DE]; Beckmannweg 20/1, 72076 Tübingen (DE).
- (74) Anwalt: KEIL & SCHAAFHAUSEN; Cronstettenstrasse 66, 60322 Frankfurt am Main (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- 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: ADDITION CROSS-LINKING TWO-COMPONENT SILICON MATERIALS WITH A HIGH SHORE D HARDNESS

(54) Bezeichnung: ADDITIONSVERNETZENDE ZWEIKOMPONENTEN-SILICONMATERIALIEN MIT HOHER SHORE D-HÄRTE

(57) Abstract: The invention relates to an addition cross-linking two-component silicon material containing one or more organopolysiloxanes with at least two vinyl groups in the molecule, at least one cross-linking agent and at least one catalyst. According to the invention, the material contains more than 1 wt. %, (in relation to the total quantity), of at least one organopolysiloxane of general formula (I): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{O}-(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{O})_n-\text{SiR}^1\text{R}^2-\text{CH}=\text{CH}_2$. In said formula R^1 and R^2 are identical or different and are selected from the group containing alkyl groups, aryl groups, aralkyl groups, halogen-substituted alkyl groups, halogen-substituted aralkyl groups, cyanoalkyl groups, cycloalkyl groups and cycloalkenyl groups and n represents a whole number between 1 and 9. The invention also relates to the use of said silicon material.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein additionsvernetzendes Zweikomponenten Siliconmaterial enthaltend ein oder mehrere Organopolysiloxane mit wenigstens zwei Vinylgruppen im Molekül, wenigstens einen Vernetzer und zumindest einen Katalysator, wobei das Material mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Zweikomponenten-Siliconmaterials, wenigstens eines Organopolysiloxans der allgemeinen Formel (I): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{O}-(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{O})_n-\text{SiR}^1\text{R}^2-\text{CH}=\text{CH}_2$ worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und aus der Gruppe, welche aus Alkylgruppen, Arylgruppen, Aralkylgruppen, halogensubstituierten Alkylgruppen, halogensubstituierten Aralkylgruppen, Cyanoalkylgruppen, Cycloalkylgruppen und Cycloalkenylgruppen besteht, ausgewählt sind, sowie n eine ganze Zahl zwischen 1 und 9 ist, enthält, sowie die Verwendung dieses Siliconmaterials.

WO 2004/052994 A1

Additionsvernetzende Zweikomponenten-Siliconmaterialien mit hoher Shore D-Härte

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein additionsvernetzendes Zweikomponenten-Siliconmaterial enthaltend wenigstens ein Organopolysiloxan mit wenigstens zwei Vinylgruppen im Molekül oder eine Mischung aus zwei oder mehreren Organopolysiloxanen jeweils unterschiedlicher Kettenlänge und jeweils mit mindestens zwei Vinylgruppen im Molekül, sowie wenigstens ein Organohydrogenpolysiloxan mit zwei oder mehr SiH-Gruppen im Molekül und wenigstens einen
10 Katalysator. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser additionsvernetzenden Zweikomponenten-Siliconmaterialien.

Aufgrund ihrer anwendungstechnischen Eigenschaften, sowohl eine hohe End-
15 härte als auch eine geringe elastische Verformbarkeit aufzuweisen, werden derartige Zweikomponenten-Siliconmaterialien bei verschiedenen Anwendungen eingesetzt, beispielsweise in der Dentalmedizin und Dentaltechnik zur Verschlüsselung, Fixierung, Positionierung, Wiederherstellung, Übertragung, Remontage und Bissregistrierung. Insbesondere bei der Bissregistrierung, bei der
20 die Lagebeziehung beider Kiefer zueinander in dem Bissregistrierematerial genau fixiert werden soll, ist eine hohe Endhärte des Materials für eine gute Bearbeitbarkeit des Materials mit einer Fräse oder einem Skalpell und eine niedrige Elastizität, um überschüssiges Material gezielt abbrechen zu können, entscheidend. Abgesehen davon, müssen die Materialien einen möglichst geringen
25 Schrumpfungsgrad während der Aushärtung aufweisen, um eine genaue Wiedergabe der Kieferrelationen zu gewährleisten. Daneben sollen die Materialien zwecks Vermeidung von Abweichungen durch Relativbewegungen des Kiefers im Patientenmund eine möglichst kurze Abbindezeit aufweisen. Andererseits muss die Verarbeitungszeit wenigstens 15 bis 30 Sekunden betragen, um dem

Zahnarzt das Aufbringen des Materials auf die Occlusionsfläche des Unterkiefers zu erlauben.

5 Bekannte additionsvernetzende Zweikomponenten-Siliconmaterialien enthalten wenigstens ein vergleichsweise langkettiges Organopolysiloxan, ein Organohydrogenpolysiloxan als Vernetzer und einen Katalysator. Zur Einstellung der gewünschten Abbindezeit werden diesen üblicherweise zusätzlich kurzket-

10 Organopolysiloxane zugesetzt, die als Inhibitoren der Hydrosilylierungsreaktion wirken und somit eine zu schnelle Aushärtung des Materials verhindern. Daneben enthalten diese Materialien herkömmlicherweise Füllstoffe, um die Endhärte der ausgehärteten Massen zu erhöhen. .

Aus der DE 26 46 726 A1 ist ein Verfahren zum Regeln der Vernetzungsgeschwindigkeit von additionsvernetzenden Siliconmaterialien bekannt, bei welchem dem Zweikomponentenmaterial enthaltend ein langkettiges Organopolysiloxan mit aliphatischen Mehrfachbindungen im Molekül, Füllstoffe, Vernetzer und Katalysator vor dem Vermischen der Komponenten mindestens ein kurzket-

15 tiges Organopolysiloxan der allgemeinen Formel



worin R gleiche oder verschiedene, von aliphatischen Mehrfachbindungen freie, einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffe und n gleich 0 oder eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 bedeutet,

25

zugesetzt wird.

Dabei wirken die kurzkettingen Organopolysiloxane als Inhibitoren der Hydrosilylierungsreaktion und verlangsamen demgemäß die Vernetzung zwischen dem

30 langkettigen Organopolysiloxan mit aliphatischen Mehrfachbindungen und dem

Organohydrogenpolysiloxan. Um eine zu starke Inhibierung der Hydrosilylierungsreaktion zu vermeiden, darf der Gehalt an Inhibitor 5.000 Gewichts-ppm, entsprechend 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller eingesetzten Organosiliciumverbindungen, nicht übersteigen.

5

In der EP 0 522 341 A1 werden additionsvernetzende Massen auf Polysiloxanbasis offenbart, welche neben Organopolysiloxanen mit zwei oder mehreren Vinylgruppen im Molekül und einer Viskosität zwischen 100 und 200.000 mPa·s, neben Organohydrogenpolysiloxanen, neben Katalysatoren und Farbstoffen
10 Compounds von hochdispersen aktiven Füllstoffen in Silikonöl und kurzkettige Organopolysiloxane mit zwei oder mehreren Vinylgruppen im Molekül enthalten. Die kurzkettigen Organopolysiloxane entsprechen der allgemeinen Formel



15

worin R gleiche oder verschiedene, von aliphatischen Mehrfachbindungen freie, einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffe und n eine ganze Zahl zwischen 10 und 20 bedeutet.

20

Im Gegensatz zu den in der DE-OS 26 46 726 beschriebenen Inhibitoren mit einer Kettenlänge n zwischen 0 und 6, sollen die o.g. Organopolysiloxane mit n zwischen 10 und 20 bis zu einer Menge von maximal 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, nicht inhibierend wirkend. Allerdings weisen die
25 in der EP 0 522 341 A1 offenbarten Siliconmaterialien lediglich eine Shore A-Härte von maximal 78, entsprechend einer Shore D-Härte von maximal 19, und ein Elastizitätsmodul von maximal 9 MPa auf. Diese mechanischen Eigenschaften sind jedoch für die meisten dentalmedizinischen und dentaltechnischen Anwendungen, insbesondere für die Bissregistrierung, unzureichend.

In der EP 0 894 117 B1 werden additionsvernetzende Zweikomponenten-Siliconmaterialien beschrieben, welche Organopolysiloxane mit zwei Vinylgruppen im Molekül, Organohydrogenpolysiloxane mit zwei oder mehr SiH-Gruppen und einem SiH-Gehalt von 1 bis 15 mmol/g als Vernetzer, einen Katalysator, 5 verstärkende Füllstoffe sowie nicht-verstärkende Füllstoffe enthalten, wobei das Organopolysiloxan mit zwei Vinylgruppen im Molekül eine Viskosität zwischen 21 und 99 mPa·s, entsprechend einer Kettenlänge von etwa 21 bis 69, aufweist. Zur Regelung der Vernetzungsgeschwindigkeit können diesen Materialien die in der DE 26 46 726 A1 offenbarten Inhibitoren bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das 10 Gesamtgewicht des Siliconmaterials, zugesetzt sein. Diese ausgehärteten Massen weisen eine Shore D-Härte von wenigstens 35 und ein Elastizitätsmodul von größer 20 MPa (gemessen nach DIN 53457 oder 53455) auf, was für die meisten dentalmedizinischen und dentaltechnischen Anwendungen schon ganz gut ist. Dennoch sind für diese Indikationen Materialien mit noch höherer mechanischer Festigkeit und geringerer Elastizität wünschenswert. 15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein additionsvernetzendes Zweikomponenten-Siliconmaterial zur Verfügung zu stellen, welche sich im Vergleich zu den bekannten Massen durch eine höhere Shore D-Härte und/oder ein höheres 20 Elastizitätsmodul auszeichnet und bezüglich der weiteren anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere Schrumpfungsgrad sowie Abbindezeit, diesen zumindest vergleichbar ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein additionsvernetzendes Zweikomponenten-Siliconmaterial der Zusammensetzung gemäß Patentanspruch 1 25 gelöst.

Als ein Organopolysiloxan im Sinne der vorliegenden Erfindung wird sowohl eine Vielzahl an molekulareinheitlichen Polymermolekülen, also eine Substanz, 30 welche ausschließlich Organopolysiloxanmoleküle mit derselben Kettenlänge

aufweist, als auch eine Mischung aus Polymerhomologen verschiedenen Polymerisationsgrades verstanden. Im letzteren Fall entspricht die angegebene Kettenlänge derjenigen des mengenmäßigen Hauptbestandteils. Ein Organopolysiloxan der allgemeinen Formel I mit einer Kettenlänge $n=3$ im Sinne der vorliegenden Erfindung enthält somit entweder ausschließlich Moleküle mit dieser Kettenlänge oder besteht aus einer Mischung aus Molekülen mit jeweils gleichen Resten, aber verschiedenen Kettenlängen, wobei der Anteil an Molekülen mit einer Kettenlänge $n=3$, bezogen auf die Gesamtzahl der in der Mischung enthaltenen Moleküle, den höchsten Wert aufweist.

Überraschenderweise konnte im Rahmen der vorliegenden Erfindung gefunden werden, dass Organopolysiloxane der allgemeinen Formel I



worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und aus der Gruppe, welche aus Alkylgruppen, Arylgruppen, Aalkylgruppen, halogensubstituierten Alkylgruppen, halogensubstituierten Arylgruppen, Cyanoalkylgruppen, Cycloalkylgruppen und Cycloalkenylgruppen, bspw. Bi- oder Tricyclo- len, besteht, ausgewählt sind, sowie n eine ganze Zahl zwischen 1 und 9 ist,

welche vorzugsweise einen Vinylgehalt von 0,7 bis 10, besonders bevorzugt von 0,8 bis 9 mmol/g aufweisen, keineswegs inhibierend auf die Hydrosilylierungsreaktion wirken, sondern ausschließlich Organopolysiloxane der genannten allgemeinen Formel mit n gleich null. Nach den Erkenntnissen der vorliegenden Erfindung tritt die in dem Stand der Technik beschriebene Inhibition der Vernetzungsreaktion nur dann ein, wenn die Ausgangsstoffe, insbesondere die Organopolysiloxane gemäß obiger Formel, noch ein oder mehrere Organodisiloxane, insbesondere Divinylorganodisiloxane wie 1,3-Divinylidisiloxane, bspw.

1,3-Divinyltetraalkyldisiloxane bzw. 1,3-Divinyltetraalkyldisiloxan-Substrukturen, welche bei der Synthese der genannten Organopolysiloxane als Nebenprodukt entstehen und nur schwer destillativ abzutrennen sind, aufweisen. Entscheidend für eine nicht-inhibierende Wirkung der erfindungsgemäß einzusetzenden Organopolysiloxane ist daher, dass das Zweikomponenten-Siliconmaterial frei oder zumindest im Wesentlichen frei an Organodisiloxanen ist. Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße Siliconmaterial einen Gehalt an Organodisiloxanen von weniger als 0,6 Gew.-%, besonders bevorzugt von weniger als 0,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von weniger als 0,1 Gew.-% und höchst bevorzugt von weniger als 0,01 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Siliconmaterials, auf. Um diese Werte zu erreichen, werden vorzugsweise destillativ aufgereinigte und/oder durch Äquilibrierung bzw. Kondensation der Siloxanoligomere/-polymere hergestellte Ausgangsmaterialien eingesetzt. Vorzugsweise weist das bzw. die Organopolysiloxane a) jeweils zwei Vinylgruppen pro Molekül auf.

Des weiteren basiert die vorliegende Erfindung auf der für den Fachmann überraschenden und unerwarteten Erkenntnis, dass durch den erfindungsgemäßen Einsatz der genannten kurzkettigen Organopolysiloxane nicht nur keine Inhibition der Hydrosilylierungsreaktion eintritt, sondern vielmehr Siliconmaterialien mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften erhalten werden können, welche zudem in einer für dentalmedizinische und dentaltechnische Anwendungen ausreichenden Zeit aushärten. Vorzugsweise beträgt die Shore D-Härte der erfindungsgemäßen Siliconmaterialien im ausvulkanisierten Zustand (24 Stunden nach der Aushärtung bei Mundtemperatur) mehr als 35, besonders bevorzugt mehr als 45 und ganz besonders bevorzugt mehr als 55 und/oder das Elastizitätsmodul, gemessen nach DIN 53457 oder 53455) mehr als 20 MPa, besonders bevorzugt mehr als 50 MPa und ganz besonders bevorzugt mehr als 100 MPa.

Das im 3-Punkt-Biegeversuch nach ISO 10477 ermittelte Elastizitätsmodul beträgt vorzugsweise mehr als 20 MPa, besonders bevorzugt mehr als 100 MPa und ganz besonders bevorzugt mehr als 200 MPa. Gleichzeitig beträgt die Abbindezeit (bei Mundtemperatur) vorzugsweise weniger als 10 Minuten und besonders bevorzugt weniger als 5 Minuten.

Als Reste R^1/R^2 der allgemeinen Formel I kommen alle dem Fachmann bekannten Alkylgruppen, insbesondere Methyl-, Ethyl- und Isopropylgruppen, Arylgruppen, insbesondere Phenyl-, Naphtyl-, Toly-, Xyl-ylgruppen, Aralkylgruppen, insbesondere Benzyl-, Phenylethylgruppen, halogensubstituierte Alkyl- und Arylgruppen, insbesondere 3,3,3-Trifluorpropyl-, Chlorphenyl- und Difluorphenylgruppen, Cyanoalkylgruppen, Cycloalkylgruppen und Cycloalkenylgruppen, bspw. Bi- oder Tricyclen, in Betracht.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Siliconmaterial 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Zweikomponenten-Siliconmaterials, eines Organopolysiloxans der allgemeinen Formel I.

Sofern das Zweikomponenten-Siliconmaterial eine Mischung aus zwei oder mehreren Organopolysiloxanen enthält, beträgt der Anteil an Organopolysiloxanen der allgemeinen Formel I, bezogen auf die Gesamtmenge an Organopolysiloxanen, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-%. Der restliche Anteil kann aus einem oder mehreren Organopolysiloxanen mit zwei Vinylgruppen im Molekül und einer Viskosität zwischen 100 und 350.000 mPa's bei 20 °C und/oder aus einem oder mehreren Organopolysiloxanen mit zwei Vinylgruppen im Molekül gemäß der allgemeinen Formel II

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{O}-(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{O})_n-\text{SiR}^1\text{R}^2-\text{CH}=\text{CH}_2,$$

worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und aus der Gruppe, welche aus Alkylgruppen, Arylgruppen, Aalkylgruppen, halogensubstituierten Alkylgruppen, halogensubstituierten Arylgruppen, Cyanoalkylgruppen, Cycloalkylgruppen und Cycloalkenylgruppen, bspw. Bi- oder Tricyc-

5 len, besteht, ausgewählt sind, sowie
n eine ganze Zahl zwischen 10 und 69 ist,

bestehen.

10 Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Zweikomponenten-Silikonmaterial nur ein Organopolysiloxan, und zwar eines, welches der allgemeinen Formel I entspricht. Diese Siliconmaterialien weisen im ausvulkanisierten Zustand besonders hohe Festigkeiten, vorzugsweise Shore D-Härten von mehr als 50, und/oder besonders hohe Elastizitätsmodule,

15 vorzugsweise von mehr als 100 MPa, auf.

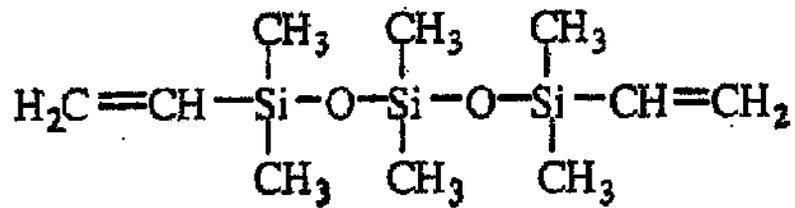
Erfindungsgemäß beträgt die Kettenlänge n des bzw. der Organopolysiloxane der allgemeinen Formel I, unabhängig davon, ob ein oder mehrere Organopolysiloxane, sowie unabhängig davon, ob neben einem oder mehreren Organopolysiloxanen der allgemeinen Formel I eines oder mehrere andere Organopolysiloxane eingesetzt werden, zwischen 1 und 9. Vorzugsweise beträgt die Kettenlänge n des bzw. der Organopolysiloxane der allgemeinen Formel I zwischen 1 und 7, besonders bevorzugt zwischen 1 und 5 und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 3.

25

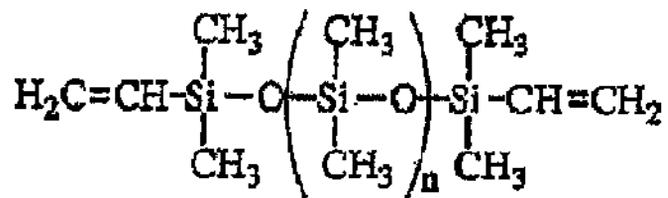
Siliconmaterialien mit besonders guten anwendungstechnischen Eigenschaften werden erhalten, wenn das erfindungsgemäße additionsvernetzende Zweikomponenten-Siliconmaterial als Organopolysiloxan gemäß der allgemeinen Formel I eines oder mehrere der folgenden Verbindungen enthält:

30

1.



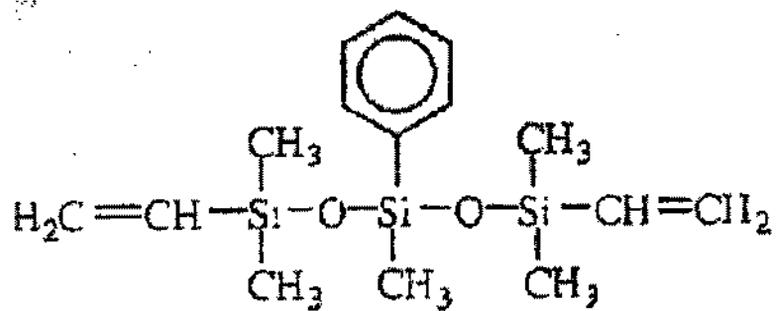
2.



5

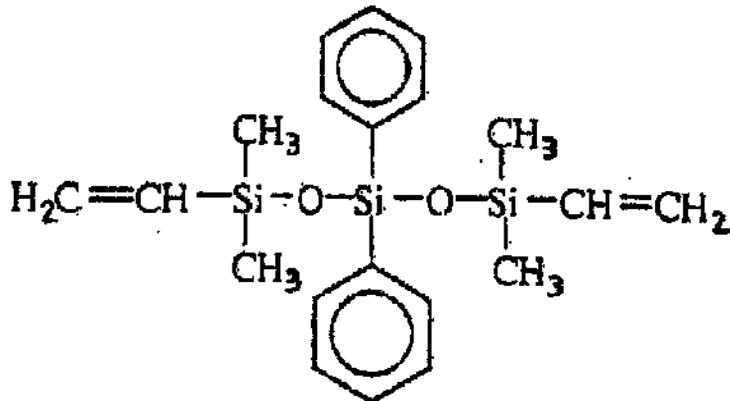
mit n zwischen 1 und 9,

3.

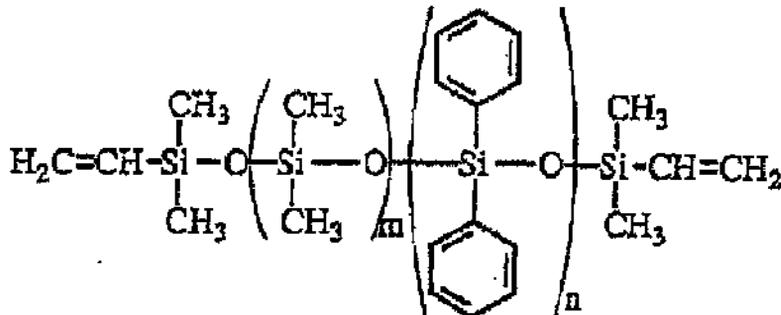


10

4.



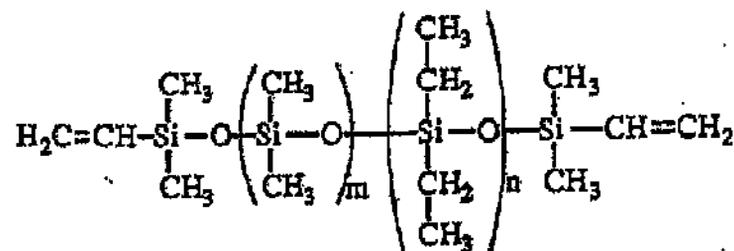
5.



5

mit n zwischen 0 und 9, m zwischen 0 und 9 und n+m zwischen 1 und 9,

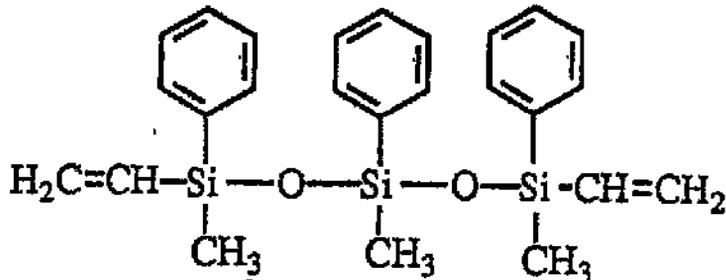
6.



10

mit n zwischen 0 und 9, m zwischen 0 und 9 und n+m zwischen 1 und 9,

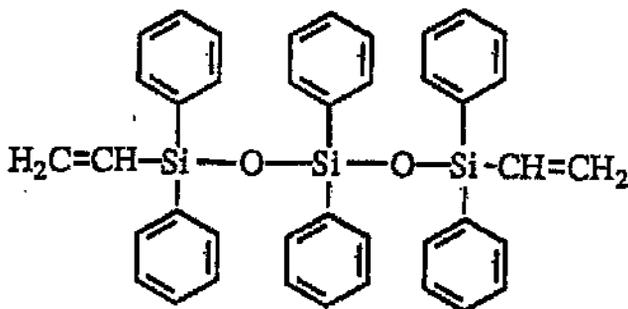
9.



und

5

10.



10 Als Vernetzer enthält das erfindungsgemäße Zweikomponenten-Siliconmaterial ein oder mehrere Organohydrogenpolysiloxane (Komponente b), wobei sich insbesondere Polyalkyl-, Polyaryl-, Polyaralkyl-, Polyhalogenalkyl-, Polyhalogenaryl- und Polyhalogenaralkyl-Siloxane, welche im Molekül mindestens zwei, bevorzugt mindestens 3 an Siliciumatome gebundene Wasserstoffatome auf-

15 weisen, als geeignet erwiesen haben. Vorzugsweise weist das bzw. die Organohydrogenpolysiloxane ein SiH-Gehalt von 1 bis 15 mmol/g, besonders bevorzugt von 4 bis 14 mmol/g und ganz besonders bevorzugt von 5 bis 13 mmol/g, auf.

20 Als Katalysatoren (Komponente c) für die Hydrosilylierung können alle dem Fachmann zu diesem Zweck bekannte Substanzen, insbesondere Salze, Kom-

- 5 plexe und kolloidal vorliegende Formen der Übergangsmetalle der 8. Nebengruppe, vorzugsweise der Metalle Platin, Palladium und Rhodium, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Katalysator Platinkomplexe, welche bspw. aus Hexachloroplatinsäure oder aus entsprechenden Platinsalzen hergestellt werden. Vorzugsweise befindet sich der Katalysator in der Komponente B, während der Vernetzer in der Komponente A des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterials enthalten ist, um eine vorzeitige Aushärtung des Materials zu vermeiden.
- 10 Neben wenigstens einem Organopolysiloxan der allgemeinen Formel I, wenigstens einem Organohydrogenpolysiloxan, wenigstens einem Katalysator und ggf. einem oder mehreren längerkettigen Organopolysiloxanen können die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterialien zusätzlich eine oder mehrere Substanzen jeweils aus einer oder mehreren der folgenden Gruppen enthalten:
- 15 d) verstärkende Füllstoffe,
 e) nicht-verstärkende Füllstoffe,
 f) Farbstoffe,
20 g) Feuchtigkeitsbinder,
 h) Inhibitoren,
 i) vinylgruppenhaltige und/oder Si-H-gruppenhaltige MQ-Harze,
 j) Compounds aus Organopolysiloxanen und verstärkenden Füllstoffen,
 k) Tenside, Emulgatoren und/oder Stabilisatoren,
25 l) radioopake Substanzen,
 m) H₂-absorbierende bzw. adsorbierende Substanzen und Substanzen, welche die H₂-Entwicklung eliminieren bzw. reduzieren,
 n) die optische Lesbarkeit/Abtastung ermöglichende Verbindungen.

Diese Verbindungen können in Abhängigkeit von deren chemischen Natur der Komponente A und/oder der Komponente B des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterials zugesetzt sein.

5 Als Komponente d) eignen sich insbesondere hochdisperse, aktive Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mindestens $50 \text{ m}^2/\text{g}$, wie Titandioxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Zirkonoxid und besonders bevorzugt nassgefällte oder pyrogen gewonnene Kieselsäure. Die genannten Substanzen können hydrophil oder hydrophobiert vorliegen. Des weiteren können als verstärkende Füllstoffe Nano-
10 partikel und faser- oder blättchenförmige Füllstoffe eingesetzt werden, wobei mineralische, faserförmige Füllstoffe, wie bspw. Wollastonit und synthetische, faserförmige Füllstoffe, bspw. Glasfasern, Keramikfasern oder Kunststofffasern bevorzugt sind. Nanopartikel im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet
15 speziell hergestellte anorganische oder organische Pulver, deren mittlere Korngröße weniger als 100 Nanometer beträgt, wobei sie hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mit konventionellen Materialien identisch sein können. Der Hauptunterschied liegt darin, dass Nanopartikel im Vergleich zu größeren Partikeln fast ebenso viele Atome auf der Oberfläche, wie im Inneren besitzen, so dass die Eigenschaften mit abnehmender Partikelgröße zunehmend durch Grenzflä-
20 cheneffekte dominiert werden. Dadurch erhalten Nanopartikel nützliche Zusatzeigenschaften wie z.B. hinsichtlich der verstärkenden Eigenschaften, Lichtstreuvermögen und Schmelzverhalten. Nanopartikel sind herstellbar durch Sol-/Gel-Technologie und Fällungsmethoden sowie über elektrochemische Verfahren (EDOC-Verfahren: electrochemical deposition under oxidizing conditions; Fa.
25 SusTech) und Plasma-Verfahren (Plasma and Joule Thompson quench; Fa. NanoProducts).

Ferner können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einen oder mehrere nicht-verstärkende Füllstoffe, bevorzugt solche mit einer BET-Oberfläche von
30 weniger als $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (Schriftenreihe Pigmente Degussa Kieselsäuren, Nummer

12, Seite 5 sowie Nummer 13, Seite 3), enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, welche aus Metalloxiden, Metallhydroxiden, Metalloxidhydroxiden, Mischoxiden und Mischhydroxiden, besteht. Besonders bevorzugt sind Siliciumdioxid, insbesondere in Form von Quarz und seinen kristallinen Modifikationen, Quarzglas sowie, Quarzmehl, Cristobalit, Dentalgläser, Dentalkeramik, Aluminiumoxid, Calciumoxid und Aluminiumhydroxid. Auch Füllstoffe wie Calciumcarbonat, Kieselgur, Diatomenerde, Talkum und Füllstoffe auf Kunststoffbasis, beispielsweise Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Polyvinylchlorid, Siliconharz-
5 Pulver, Pulver auf Basis fluororganischer Verbindungen sowie organische und anorganische Hohlkugeln, Massivkugeln und Fasern können eingesetzt werden. Des weiteren können volle oder hohle Kunststoffteilchen, z. B. auch in sphärischer Form, auf deren Oberfläche anorganische Füllstoffpartikel eingebettet sind, verwendet werden. Vorzugsweise weisen die eingesetzte nicht-
10 verstärkenden Füllstoffe eine mittlere Korngröße von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ (Ullmann Encyclopädie der Technischen Chemie, Band 21, Seite 523) auf.

Die unter d) und e) genannten Füllstoffe können auch oberflächenbehandelt (gecoated) vorliegen. Die Oberflächenbehandlung kann z. B. mit Silanen und Fettsäuren erfolgen, die funktionelle Gruppen (z. B. Vinyl-, Si-Vinyl-, Allyl-, -SiH, Acryl- und Methacryl-) aufweisen können.
20

Bei den unter f) genannten Farbstoffen handelt es sich um lösliche Farbstoffe oder um Pigmentfarbstoffe. Sofern die erfindungsgemäßen Siliconmaterialien für dentalmedizinische und dentaltechnische Anwendungen eingesetzt werden enthalten diese als Farbstoffe vorzugsweise Lebensmittelfarbstoffe und Eisenoxid-Dentalfarbstoffe. Des weiteren sind Farbpasten aus Polysiloxan- bzw. Mineralöl-Farbstoff-Formulierungen für diesen Zweck geeignet.
25

Als Feuchtigkeitsbinder g) können Zeolithe, wasserfreies Aluminiumsulfat, Molsieb, Kieselgur und Blaugel eingesetzt werden.
30

Als Inhibitoren können die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterialien alle Arten von Divinyldisiloxanen der allgemeinen Formel III



worin R gleiche oder verschiedene, ggf. substituierten Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl-, Alkenyl- und Alkinygruppen, bezeichnet,

10 enthalten. Besonders bevorzugt werden als Inhibitoren Divinyltetraalkyldisiloxane und Divinyltetramethyldisiloxan eingesetzt. Alternativ oder zusätzlich dazu können auch vinylgruppenhaltige cyclische Siloxane, bspw. Tetravinyltetramethylcyclotetrasiloxan, oder endständige Doppel- oder Dreifachbindungen enthaltende organische Hydroxylverbindungen, z.B. Ethinylcyclohexanol, als Inhibitoren eingesetzt werden.

Die unter i) genannten vinyl- und Si-H-gruppenhaltigen, festen oder flüssigen MQ-Harze sind dadurch gekennzeichnet, dass sie als Q-Einheit das tetrafunktionelle $\text{SiO}_{4/2}$ und als M-Bausteine das monofunktionelle $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$, wobei R = Vinyl-, Methyl-, Ethyl-, Phenyl- sein kann, enthalten. Darüber hinaus können auch noch als T-Einheiten das trifunktionelle $\text{RSiO}_{3/2}$ und als D-Einheiten das bifunktionelle $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ mit der gleichen Bedeutung für R wie oben genannt, vorhanden sein. Diese MQ-Harze können in Organopolysiloxanen mit zwei oder mehr Vinylgruppen im Molekül und einer Viskosität von 21 bis 350.000 MPa·s gelöst vorliegen. Der Vinylgruppengehalt der genannten MQ-Harze liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 8 mmol/g und der Ethoxygruppengehalt liegt bei kleiner 4 mmol/g. Ferner sollte der SiOH-Gehalt der MQ-Harze so niedrig liegen, dass kein Gasen durch Wasserstoffentwicklung auftritt. Auch der Anteil an flüchtigen Bestandteilen der MQ-Harze sollte möglichst gering sein, damit die

25

30 Dimensionsstabilität nicht beeinträchtigt wird.

Die gegebenenfalls eingesetzten Compounds j) sind bevorzugt aus Organopolysiloxanen mit zwei oder mehr Vinylgruppen im Molekül und einer Viskosität von 21 bis 350.000 MPa·s sowie den unter d) genannten verstärkenden Füllstoffen zusammengesetzt. Besonders bevorzugt werden unter Verwendung von Modifizierungsmitteln, z. B. Hexamethyldisilazan *in situ* hydrophobierte, Compounds eingesetzt.

Bei den ggf. als Tensid, Emulgator und/oder Stabilisator eingesetzten Komponenten k) kann es sich um anionische Tenside, insbesondere Alkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate und -phosphate, kationische Tenside, insbesondere Tetraalkylammoniumhalogenide, nichtionische Tenside, insbesondere Alkyl- und Alkylphenyl-Polyalkylalkylenoxide und deren Alkylether und Alkylester, Fettsäurealkylamide, Saccharosefettsäureester, Trialkylaminoxide, Silicontenside oder Fluortenside sowie amphotere Tenside, insbesondere sulfatierte oder oxyethylierte Kondensationsprodukte aus Alkylphenolen und Formaldehyd, Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymerisate und modifizierte Polysiloxane handeln. Ferner können die Tenside auch funktionelle Gruppen, wie z. B. -OH-, -CH=CH₂, -OCO-(CH₃)C=CH₂ und SiH enthalten. Darüber hinaus können selbstverständlich, wenn auch nicht bevorzugt, alle andere dem Fachmann zu diesem Zweck bekannte Verbindungen eingesetzt werden.

Als radioopake Substanzen l) können die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterialien bspw. barium-, strontium-, lanthan- oder zinkhaltige Gläser, Bariumsulfat, Zirkondioxid, Lanthanoxid oder keramische Füllstoffzusammensetzungen, welche Oxide von Lanthan, Hafnium und Seltenerdmetallen enthalten, aufweisen. Des Weiteren können komplexe Schwermetallfluoride der allgemeinen Formel M^{II}M^{IV}F₆ oder YF₃ für diesen Zweck eingesetzt werden, wobei M^{II} insbesondere ein Calcium-, Strontium- oder Bariumion und M^{IV} insbesondere ein Titan-, Zirkon- oder Hafniumion sein kann. Ferner können als radioopake

Substanzen am Siliconpolymer gebundene Atome bzw. Atomgruppen, die radioopake Eigenschaften besitzen, bspw. an Silicium gebundenes Jod, eingesetzt werden.

- 5 Bei den unter m) genannten H₂-Absorbern/Adsorbern handelt es sich vorzugsweise um feinverteiltes Palladium oder Platin bzw. deren Legierungen, die ggf. in Alumosilikaten enthalten sind. Weiterhin sind auch Substanzen einsetzbar, welche die H₂-Entwicklung eliminieren bzw. reduzieren, bspw. z. B. 3-Methyl-1-butin-3-ol und CH₃Si[O-C(CH₃)₂-C≡CH]₃.

10

Als die optische Lesbarkeit/Abtastung ermöglichende Verbindungen n) können alle dem Fachmann zu diesem Zweck bekannte Substanzen, insbesondere Metallpulver, Metallpigmente, Metallicpigmente und Titandioxid, eingesetzt, welche je nach deren chemischen Natur der Komponente A und/oder der Komponente B zugesetzt werden.

15

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Siliconmaterial, d. h. das Gemisch aus den beiden Komponenten des additionsvernetzenden 2-Komponenten-Systems, die nachstehend aufgeführten Substanzen in den jeweils angegebenen Mengenbereichen in Gew.-%, bezogen auf das gesamte Siliconmaterial:

20

a₁) mehr als 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% wenigstens eines Organopolysiloxans der allgemeinen Formel I mit mindestens zwei Vinylgruppen im Molekül und einem Si-Vinylgehalt von 0,7 bis 10 mmol/g, bevorzugt einem Si-Vinylgehalt von 0,8 bis 9 mmol/g,

25

a₂) 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Organopolysiloxans mit zwei Vinylgruppen im Molekül und einer Viskosität zwischen 100 und 350.000 mPa's bei 20 °C und/oder wenigstens eines Organopolysiloxans der allgemeinen Formel II,

- 5 b) 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% eines Organohydrogenpolysiloxans mit mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens 3 SiH-Gruppen und einem SiH-Gehalt von 0,1 bis 15 mmol/g, besonders bevorzugt von 4 bis 14 mmol/g und ganz besonders bevorzugt von 6 bis 13 mmol/g,
- c) 0,0001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,05 Gew.-% wenigstens eines Katalysators zur Beschleunigung der Hydrosilylierungsreaktion, bezogen auf reines Metall,
- 10 d) 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 50 Gew.-% an verstärkenden Füllstoffen,
- e) 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 75 Gew.-% an nicht verstärkenden Füllstoffen,
- f) 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 2 Gew.-% wenigstens eines Farbstoffes,
- 15 g) 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% an Feuchtigkeitsbinder,
- h) 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 0,6 und besonders bevorzugt 0 bis 0,01 Gew.-% an Inhibitoren,
- i) 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines vinylgruppenhaltigen MQ-Harzes,
- 20 j) 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-% an Compounds aus vinylgruppenhaltigen Organopolysiloxanen und verstärkenden Füllstoffen,
- k) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% an Tensiden, Emulgatoren und/oder Stabilisatoren,

- l) 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 80 Gew.-% an radioopaken Substanzen,
- m) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% an H₂-Absorbieren/Adsorbieren oder an die H₂-Entwicklung reduzierenden bzw. eliminierenden Substanzen, sowie
- n) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% an die optische Lesbarkeit/Abtastung ermöglichende Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterialien zeichnen sich im ausvulkanisierten Zustand durch eine hohe Shore D-Endhärte und/oder durch ein großes Elastizitätsmodul, bei gleichzeitig kurzer Abbindezeit aus. Insbesondere auch wegen ihrer hervorragenden Hydrolysebeständigkeit eignen sich diese Zusammensetzungen daher für alle dentalmedizinischen und dentaltechnischen Anwendungen, in denen eine hohe Endhärte und eine geringe Elastizität des Materials gefordert ist. Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Materialien zur Bissregistrierung, als Zement, als provisorische Kronen, als Brückenmaterial, als provisorisches sowie als dauerhaftes Füllmaterial.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von den Erfindungsgedanken demonstrierenden, diesen jedoch nicht einschränkenden Beispielen erläutert.

Synthesebeispiel 1

(Synthese von 1,5-Divinyl-3,3-diphenyl-1,1,5,5-tetramethyltrisiloxan
[VMe₂SiO)₂ Ph₂Si])

1. Syntheseschritt: Synthese von Vinyl dimethylacetoxysilan (VMe₂SiOAc)

Es wurde Natriumacetat vorgelegt und mit trockenem Tetraglyme aufgeschlämmt, bevor jeweils 3 mal evakuiert und mit Stickstoff begast wurde. Unter Stickstoffatmosphäre wurde 1 mol Vinyltrimethylchlorosilan langsam zugetropft, wobei die Temperatur von RT auf ca. 50°C anstieg. Nach 2 h Rühren bei 60 °C wurde der zu zähe Ansatz weiter mit Tetraglyme verdünnt. Eine direkte Destillation aus dem Ansatz bei einer Kopftemperatur von 120°C (900 mbar) bis 60 °C (50 mbar) ergab 380g Destillat. Eine Gaschromatographieanalyse ergab, dass das Destillat 75 % Vinyltrimethylacetoxysilan und 18 % Divinyltetramethyldisiloxan - entsprechend einer Ausbeute von 72 % der Theorie - enthielt.

5

2. Syntheseschritt: Synthese von $(\text{ViMe}_2\text{SiO})_2 \text{Ph}_2\text{Si}$

Es wurden 1 mol $\text{ViMe}_2\text{SiOAc}$ und 0.48 mol $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ als Silane vorgelegt und dieser Mischung HCl (10 %) bei RT unter starkem Rühren langsam zugetropft, wobei die Temperatur langsam auf 55 °C anstieg. Nach anschließendem Aufheizen der Mischung auf 72 °C zum Rückfluss für 10 min und langsamen Abkühlen auf RT ergab sich eine zweiphasige Mischung. Die Oberphase wurde abgetrennt und mit 1x H_2O , 1 x NaHCO_3 -Lsg., 3x H_2O gewaschen. Nach Trocknung mit Molsieb und Filtrierung wurde destilliert, wobei Methylacetat und Divinyltetramethyldisiloxan in Vorfraktionen übergangen und das Produkt bei 5 mbar und 160 °C - entsprechend einer Ausbeute von 70 % der Theorie - destillierte.

15

20

Synthesebeispiel 2

25

(Synthese von Tetrakis(vinyltrimethylsiloxy)silan)

Es wurden 2 mol $\text{ViMe}_2\text{SiOAc}$ und 0.48 mol $\text{Si}(\text{OEt})_4$ als Silane vorgelegt und dieser Mischung HCl (10 %) bei RT unter starkem Rühren langsam zugetropft, wobei die Temperatur langsam auf 55 °C anstieg. Nach anschließendem Aufheizen der Mischung auf 72 °C zum Rückfluss für 10 min und langsamen Ab-

30

kühlen auf RT ergab sich eine zweiphasige Mischung. Die Oberphase wurde abgetrennt und mit 1 x H₂O, 1 x NaHCO₃-Lsg., 3 x H₂O gewaschen. Nach Trocknung mit Molsieb und Filtrierung wurde destilliert, wobei Methylacetat und Divinyltetramethyldisiloxan in Vorfraktionen übergangen und das Produkt - entsprechend einer Ausbeute von 72 % der Theorie - destillierte.

Synthesebeispiel 3

(Synthese von Tris(vinyldimethylsiloxy)methylsilan)

10

Es wurden 1,5 mol ViMe₂SiOAc und 0.48 mol MeSi(OEt)₃ als Silane vorgelegt und der Mischung HCl (10 %) bei RT unter starkem Rühren langsam zugetropft, wobei die Temperatur langsam auf 55 °C anstieg. Nach anschließendem Aufheizen auf 72 °C zum Rückfluss für 10 min und langsamen Abkühlen auf RT ergab sich eine zweiphasige Mischung. Die Oberphase wurde abgetrennt und mit 1 x H₂O, 1 x NaHCO₃-Lsg., 3 x H₂O gewaschen. Nach Trocknung mit Molsieb und Filtrierung wurde destilliert, wobei Methylacetat und Divinyltetramethyldisiloxan in Vorfraktionen übergangen und das Produkt - entsprechend einer Ausbeute von 72 % der Theorie - destillierte.

20

Synthesebeispiel 4

(Synthese von Tetrakis(dimethylsiloxy)silan)

25 1. Syntheseschritt: Synthese von Dimethylacetoxysilan [HMe₂SiOAc])

Es wurden 1,03 mol Natriumacetat vorgelegt, mit Ethylbenzol aufgeschlämmt, dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden 1 mol Dimethylchlorsilan zugetropft, wobei die Temperatur von RT auf etwa 60 °C anstieg. Nach Rühren für 2 h bei 60°C wurde direkt aus dem Ansatz destilliert. Bei Normal-

30

druck und einer Kopftemperatur von 83-95 °C ging eine Fraktion über, die 70 % Produkt - entsprechend einer Ausbeute von 59 % der Theorie - enthielt.

2. Syntheseschritt: Synthese von Tetrakis(dimethylsiloxy)silan ("SiH-Stern")

5

Es wurden 1 mol Tetraethoxysilan (208,3 g) und 4.2 mol Dimethylacetoxysilan (496 g) als Silane vorgelegt und dieser Mischung 70 g 10 %-ige Salzsäure mittelschnell zugetropft. Dabei stieg die Temperatur der Mischung zunächst von RT langsam auf 56 °C und fing dann an zu Sieden, bevor diese weiter auf 71°C anstieg und die Mischung trübe wurde. Nach Zugabe der Salzsäure kühlte der Ansatz langsam auf RT ab. Die entstandene Unterphase wurde abgetrennt und die Oberphase 1x mit Wasser, 1x mit NaHCO₃-Lsg. und 3x mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Molsieb und Filtrieren wurde destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

15

1. Fraktion: Ethylacetat bei 1013 mbar/58°C,
2. Fraktion: TMDSO bei 160 mbar/80°C,
3. Fraktion: Produkt bei 160 mbar/130°C, entsprechend einer Ausbeute von 85 % der Theorie.

20

Beispiel 1

In einem geschlossenen Knetter wurden 125 Teile 1,5-Divinyl-3,3-diphenyltetramethyltrisiloxan mit 330 Teilen Quarzmehl mit einer mittleren Korngröße von 10 µm, 15 Teilen einer pyrogen hergestellten, hochdispersen, hydrophobierten Kieselsäure mit einer Oberfläche von 200 m²/g nach BET sowie 2 Teilen eines Platin-Katalysators mit einem Gehalt an reinem Platin von 1 % für 1,5 Stunden homogen gemischt und danach 15 Minuten im Vakuum entgast.

30

Es wurde eine mittelfließende Paste (ISO 4823, vormals DIN EN 24823) erhalten. Die Paste stellt die Komponente A des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterials gemäß eines ersten Ausführungsbeispiels dar. Nach einer Lagerung bei 23 °C über 1 Monat waren die Viskosität und die Reaktivität im Sollbereich.

Beispiel 2

In einem geschlossenen Knetter wurden 100 Teile 1,5-Divinyl-3,3-diphenyltetramethyltrisiloxan mit 40 Teilen eines Polymethylhydrogensiloxans mit einer Viskosität von 30 mPa's und einem SiH-Gehalt von 9,3 mmol/g, 350 Teilen Quarzmehl sowie 15 Teilen einer pyrogen hergestellten, hochdispersen, hydrophobierten Kieselsäure mit einer Oberfläche von 200 m²/g nach BET für 1,5 Stunden homogen gemischt und danach 15 Minuten im Vakuum entgast.

15

Es wurde eine mittelfließende Paste (ISO 4823) erhalten. Die Paste stellt die Komponente B des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterials dar. Nach einer Lagerung über 1 Monat bei 23 °C waren die Viskosität und die Reaktivität im Sollbereich.

20

Beispiel 3

50 Teile der in Beispiel 1 beschriebenen Komponente A und 50 Teile der in Beispiel 2 beschriebenen Komponente B wurden aus einer Kartusche (Fa. Mixpac) ausgedrückt und über einen statischen Mischer (Fa. Mixpac) homogen gemischt.

25

Das Produkt blieb ca. 30 Sekunden bei Raumtemperatur verarbeitbar und härtet bei einer Temperatur von 35 °C innerhalb von etwa 10 Minuten nach Mischbeginn aus. Als Vulkanisat wurden harte, schwer komprimierbare Formkörper er-

30

halten, welche fräsbar waren. Mit dem Shore D-Durometer 3100 der Firma Zwick wurde eine Shore D-Härte von 86 bestimmt.

5 Das Elastizitätsmodul betrug im Zugversuch (DIN 53455), gemessen nach 2 Stunden bei 37 °C, 398 MPa. Als Probekörper wurde ein S2-Schulterstab nach DIN 53455 verwendet und das Elastizitätsmodul als Sekantenmodul zwischen 0,1 und 0,8 % Dehnung/Stauchung nach folgender Gleichung berechnet:

$$10 \quad E = [R(0,8\%) - R(0,1\%)] / (0,8\% - 0,1\%).$$

Beispiel 4

15 In einem geschlossenen Knetter wurden 33 Teile 1,5-Divinylhexamethyltrisiloxan mit 64 Teilen Quarzmehl mit einer mittleren Korngröße von 10 µm, 2 Teilen einer pyrogen hergestellten, hochdispersen, hydrophobierten Kieselsäure mit einer Oberfläche von 200 m²/g nach BET sowie 1 Teil eines Platin-Katalysators mit einem Gehalt an reinem Platin von 1 % für 1,5 Stunden homogen gemischt und danach 15 Minuten im Vakuum entgast.

20

Es wurde eine mittelfließende Paste (ISO 4823) erhalten. Die Paste stellt die Komponente A des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterials gemäß eines zweiten Ausführungsbeispiels dar. Nach einer Lagerung bei 23 °C über 1 Monat waren die Viskosität und die Reaktivität im Sollbereich.

25

Beispiel 5

30 In einem geschlossenen Knetter wurden 39 Teile eines Polymethylhydrogensiloxans mit einer Viskosität von 30 mPa·s und einem SiH-Gehalt von 9,3 mmol/g, 60 Teile Quarzmehl sowie 1 Teil einer pyrogen hergestellten, hochdispersen,

hydrophobierten Kieselsäure mit einer Oberfläche von 200 m²/g nach BET für 1,5 Stunden homogen gemischt und danach 15 Minuten im Vakuum entgast.

5 Es wurde eine mittelfließende Paste (ISO 4823) erhalten. Die Paste stellt die Komponente B des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterials dar. Nach einer Lagerung über 1 Monat bei 23 °C waren die Viskosität und die Reaktivität im Sollbereich.

10 Beispiel 6

50 Teile der in Beispiel 4 beschriebenen Komponente A und 50 Teile der in Beispiel 5 beschriebenen Komponente B wurden aus einer Kartusche (Fa. Mixpac) ausgedrückt und über einen statischen Mischer (Fa. Mixpac) homogen gemischt.

15

Das Produkt blieb ca. 30 Sekunden bei Raumtemperatur verarbeitbar und härtet bei einer Temperatur von 35 °C innerhalb von etwa 4 Minuten nach Mischbeginn aus. Als Vulkanisat wurden harte, schwer komprimierbare Formkörper erhalten, welche gut fräsbar waren. Mit dem Shore D-Durometer 3100 der Firma Zwick wurde nach 2 Stunden bei 37 °C eine Shore D-Härte von 68 bestimmt.

20

Das Elastizitätsmodul betrug im Zugversuch (DIN 53455), gemessen nach 2 Stunden bei 37 °C, 119 MPa. Die Bestimmung und Berechnung des Elastizitätsmoduls erfolgte wie in Beispiel 3 beschrieben.

25

Aus diesem Beispiel geht hervor, dass Divinyltrisiloxan keineswegs, wie in dem Stand der Technik beschrieben, als Inhibitor wirkt, sondern vielmehr zur Vernetzung zu den erfindungsgemäßen, harten Siliconmaterialien bei Raum- und Mundtemperatur geeignet ist.

30

Beispiel 7

In einem geschlossenen Knetter wurden 59 Teile 1,5-Divinyl-3,3-diphenyl-1,1,5,5-tetramethyltrisiloxan aus Synthesebeispiel 1, 40 Teile einer pyrogen hergestellten, hochdispersen, hydrophobierten Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 170 m²/g und ein Teil eines Platin-Katalysators mit einem Gehalt an reinem Platin von 1 %, für 1,5 Stunden homogenisiert und danach 15 Minuten im Vakuum entgast.

Es wurde eine transparente, mittelfließende Paste (ISO 4823) erhalten. Die Paste stellt die Komponente A des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterials gemäß eines dritten Ausführungsbeispiels dar. Nach einer Lagerung bei 23 °C über einen Monat waren die Viskosität und die Reaktivität im Solbereich.

Beispiel 8

In einem geschlossenen Knetter wurden fünf Teile 1,5-Divinyl-3,3-diphenyl-1,1,5,5-tetramethyltrisiloxan aus Synthesebeispiel 1 mit 72 Teilen eines Polymethylhydrogensiloxans mit einer Viskosität von 30 mPa·s (gemessen bei 20°C) und einem SiH-Gehalt von 9,3 mmol/g mit 30 Teilen einer pyrogen hergestellten, hochdispersen, hydrophobierten Kieselsäure, mit einer BET-Oberfläche von 170 m²/g für 1,5 Stunden homogenisiert und danach 15 Minuten im Vakuum entgast.

Es wurde eine transparente, mittelfließende Paste (ISO 4823) erhalten. Die Paste stellt die Komponente B des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterials dar.

Nach einer Lagerung bei 23 °C über einen Monat waren die Viskosität und die Reaktivität im Solbereich.

Beispiel 9

50 Teile der in Beispiel 7 beschriebenen Komponente A und 50 Teile der in Beispiel 8 beschriebenen Komponente B wurden aus einer Kartusche (Fa. Mixpac) ausgedrückt und über einen statischen Mischer (Fa. Mixpac) homogen gemischt.

Das Produkt blieb ca. 60 Sekunden bei Raumtemperatur verarbeitbar und härtete bei einer Temperatur von 35 °C innerhalb von etwa vier Minuten nach Mischbeginn vollständig aus. Als Vulkanisat wurden transparente, harte, schwer komprimierbare Formkörper erhalten, welche fräsbar waren.

Nach 24 Stunden Lagerung der Probekörper in Wasser bei 37°C wurden folgende mechanischen Eigenschaften ermittelt:

15

Shore D-Härte (DIN 53505):	86
Elastizitätsmodul im 3-Punkt-Biegeversuch (ISO 10477):	224 MPa
Biegefestigkeit (ISO 10477):	6,7 MPa

20 Jeder der zuvor genannten Messwerte ist ein Mittelwert aus der Prüfung von fünf Prüfkörpern.

Das Elastizitätsmodul im 3-Punkt-Biegeversuch wurde als Sekantenmodul zwischen 0,05% und 0,25% Biegung nach folgender Formel berechnet:

25

$$E\text{-Modul} = [L_V^3 \cdot (X_H - X_L)] / (4 \cdot \Delta L \cdot b_0 \cdot a_0^3)$$

Die Biegefestigkeit wurde nach folgender Formel berechnet:

30 Biegefestigkeit = $[(1,5 \cdot L_V) / (b_0 \cdot a_0^2)] \cdot F$, wobei

- 5
- a_0 : Probendicke
 - b_0 : Probenbreite
 - L_V : Stützweite
 - X_H : Kraft bei Ende der E-Modul-Ermittlung
 - X_L : Kraft zu Beginn der E-Modul-Ermittlung
 - delta-L: Durchbiegung zwischen X_H und X_L
 - F: Kraft bei Bruch der Probe

10 Als Probekörper wurde eine Flach-/Streifenprobe mit folgenden Abmessungen verwendet:

Probendicke $a_0 = 2$ mm, Probenbreite $b_0 = 2$ mm, Probenlänge = 25 mm.
Die Stützweite betrug $L_V = 20$ mm.

15 **Beispiel 10**

20 In einem geschlossenen Kneiter wurden 30 Teile 1,5-Divinyl-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan mit 67 Teilen Quarzmehl mit einer mittleren Korngröße von 10 μm , zwei Teilen einer pyrogen hergestellten, hochdispersen, hydrophobierten Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 170 m^2/g und ein Teil eines Platin-Katalysators mit einem Gehalt an reinem Platin von 1 % für 1,5 Stunden homogenisiert und danach 15 Minuten im Vakuum entgast.

25 Es wurde eine mittelfließende Paste (ISO 4823) erhalten. Die Paste stellt die Komponente A des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterials gemäß eines vierten Ausführungsbeispiels dar. Nach einer Lagerung bei 23°C über einen Monat waren die Viskosität und die Reaktivität im Solbereich.

Beispiel 11

In einem geschlossenen Knetter wurden 34 Teile eines Polymethylhydrogensiloxans mit einer Viskosität von 30 mPa·s (gemessen bei 20°) und einem SiH-
5 Gehalt von 9,3 mmol/g, 64 Teilen Quarzmehl und 2 Teilen einer pyrogen hergestellten, hochdispersen, hydrophobierten Kieselsäure, mit einer BET-Oberfläche von 170 m²/g für 1,5 Stunden homogenisiert und danach 15 Minuten im Vakuum entgast.

10 Es wurde eine mittelfließende Paste (ISO 4823) erhalten. Die Paste stellt die Komponente B des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterials dar. Nach einer Lagerung bei 23°C über einen Monat waren die Viskosität und die Reaktivität im Sollbereich.

15 Beispiel 12

50 Teile der in Beispiel 10 beschriebenen Komponente A und 50 Teile der in Beispiel 11 beschriebenen Komponente B wurden aus einer Kartusche (Fa. Mixpac) ausgedrückt und über einen statischen Mischer (Fa. Mixpac) homogen
20 gemischt.

Das Produkt blieb ca. 30 Sekunden bei Raumtemperatur verarbeitbar und härtete bei einer Temperatur von 35 °C innerhalb von etwa drei Minuten nach Mischbeginn vollständig aus. Als Vulkanisat wurden harte, schwer komprimierbare Formkörper erhalten, welche gut fräsbar waren.
25

Nach 24 Stunden Lagerung der Probekörper in Wasser bei 37°C wurden folgende mechanischen Eigenschaften ermittelt:

30 Shore D-Härte (DIN 53505):

82

Elastizitätsmodul im 3-Punkt-Biegeversuch (ISO 10477): 956 MPa
Biegefestigkeit (ISO 10477): 15,6 MPa

Die Bestimmung und Berechnung des Elastizitätsmoduls im 3-Punkt-
5 Biegeversuch und der Biegefestigkeit erfolgte wie in Beispiel 9 beschrieben.

Vergleichsbeispiel 1

10 In einem Knetter wurden 42 Teile 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan, 55 Teile
Quarzmehl mit einer Korngröße von 10 μm , 2 Teile einer pyrogen hergestellten,
hochdispersen, hydrophobierten Kieselsäure mit einer Oberfläche von 200 m^2/g
nach BET sowie 1 Teil eines Platin-Katalysators mit einem Gehalt an reinem
Platin von 1 % für 1,5 Stunden homogen gemischt und danach 15 Minuten im
Vakuum entgast.

15

Es wurde eine mittelfließende Paste (ISO 4823) erhalten. Die Paste stellt die
Komponente A eines nicht erfindungsgemäßen Zweikomponenten-
Siliconmaterials dar. Nach einer Lagerung über 1 Monat bei 23 °C waren die
Viskosität und die Reaktivität im Sollbereich.

20

Vergleichsbeispiel 2

25 In einem Knetter wurden 34 Teile eines Polymethylhydrogensiloxans mit einer
Viskosität von 30 mPa's und einem SiH-Gehalt von 9,3 mmol/g, 64 Teile
Quarzmehl sowie 2 Teile einer pyrogen hergestellten, hochdispersen,
hydrophobierten Kieselsäure mit einer Oberfläche von 200 m^2/g nach BET für
1,5 Stunden homogen gemischt und danach 15 Minuten im Vakuum entgast.

Es wurde eine mittelfließende Paste (ISO 4823) erhalten. Die Paste stellt die Komponente B eines nicht erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterials dar. Nach einer Lagerung über 1 Monat bei 23 °C waren die Viskosität und die Reaktivität im Sollbereich.

5

Vergleichsbeispiel 3

33 Teile der in Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Komponente A und 67 Teile der in Vergleichsbeispiel 2 beschriebenen Komponente B wurden aus einer Kartusche (Fa. Mixpac) ausgedrückt und über einen statischen Mischer (Fa. Mixpac) homogen gemischt.

Das Produkt band innerhalb von 1,5 Stunden langsam ab. Als Vulkanisat wurden harte, schwer komprimierbare Formkörper erhalten. Mit dem Shore D-Durometer 3100 der Firma Zwick wurde nach 2 Stunden bei 37 °C eine Shore D-Härte von 60 bestimmt.

Das Elastizitätsmodul betrug im Zugversuch (DIN 53455), gemessen nach 2 Stunden bei 37 °C, 34 MPa. Die Bestimmung und Berechnung des Elastizitätsmoduls erfolgte wie in Beispiel 3 beschrieben.

Die Vergleichsbeispiele 1 bis 3 verdeutlichen, dass Disiloxane als Inhibitoren wirken und somit zur Vernetzung bei Raum- und Mundtemperatur nicht geeignet sind.

25

Ferner zeigt ein Vergleich des Beispiels 6 (Divinyltrisiloxan) mit Vergleichsbeispiel 3 (Divinyldisiloxan), wie überraschend scharf die Grenze zwischen inhibierenden Disiloxan und dem nicht inhibierenden und vernetzenden Trisiloxan ist. Die Verbindung Divinyldisiloxan stellt hierbei den einfachsten und klassischen Vertreter für einen Inhibitor dar, wohingegen Divinyltrisiloxan der einfachsten

30

bzw. kurzkettigsten Vertreter der erfindungsgemäß einzusetzenden Organopolysiloxane der allgemeinen Formel I ist.

Vergleichsbeispiel 4

5

In einem Knetter wurden 140 Teile eines vinylendgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 1.000 mPa·s bei 20 °C, 10 Teile eines vinylgruppenhaltigen MQ-Harzes gelöst in einem vinylendgestoppten Polydimethylsiloxan mit einer Gesamtviskosität von 6.000 mPa·s bei 20 °C, 10 Teile einer pyrogen hergestellten, hochdispersen, hydrophobierten Kieselsäure mit einer Oberfläche von 200 m²/g nach BET, 350 Teilen Aluminiumhydroxid sowie 1,5 Teile eines Platin-Katalysators mit einem Gehalt an reinem Platin von 1 % für 1,5 Stunden homogen gemischt und danach 15 Minuten im Vakuum entgast.

15 Es wurde eine mittelfließende Paste (ISO 4823) erhalten. Die Paste stellt die Komponente A eines nicht erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterials dar. Nach einer Lagerung über 1 Monat bei 23 °C waren die Viskosität und die Reaktivität im Sollbereich.

Vergleichsbeispiel 5

In einem Knetter wurden 100 Teile eines vinylendgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 1.000 mPa·s bei 20 °C, 10 Teile eines vinylgruppenhaltigen MQ-Harzes gelöst in einem vinylendgestoppten Polydimethylsiloxan mit einer Gesamtviskosität von 6.000 mPa·s bei 20 °C, 40 Teile eines Polymethylhydrogensiloxans mit einer Viskosität von 50 mPa·s und einem SiH-Gehalt von 2,3 mmol/g, 350 Teile Aluminiumhydroxid sowie 12 Teile einer pyrogen hergestellten, hochdispersen, hydrophobierten Kieselsäure mit einer Oberfläche von 200 m²/g nach BET für 1,5 Stunden homogen gemischt und danach
30 15 Minuten im Vakuum entgast.

Es wurde eine mittelfließende Paste (ISO 4823) erhalten. Die Paste stellt die Komponente B eines nicht erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterials dar. Nach einer Lagerung über 1 Monat bei 23 °C waren die Viskosität und die Reaktivität im Sollbereich.

Vergleichsbeispiel 6

50 Teile der in Vergleichsbeispiel 4 beschriebenen Komponente A und 50 Teile der in Vergleichsbeispiel 5 beschriebenen Komponente B wurden aus einer Kartusche (Fa. Mixpac) ausgedrückt und über einen statischen Mischer (Fa. Mixpac) homogen gemischt.

Als Vulkanisat wurden mittelharte und elastisch verformbare Formkörper erhalten. Eine Shore D-Härte war nicht sinnvoll messbar. Mit dem Shore A-Durometer der Firma Zwick wurde eine Shore A-Härte von 70 bestimmt.

Das Elastizitätsmodul betrug im Druckversuch (in Anlehnung an DIN 53457) 4,4 MPa und im Zugversuch (DIN 53455) 5 MPa. Die Berechnung des Elastizitätsmoduls erfolgte wie in Beispiel 3 beschrieben, wobei folgender Probekörper verwendet wurde: 50 mm Länge, 10 mm Durchmesser, 15 mm Messlänge "l", Probekörperform: Zylinder.

Die Vergleichsbeispiel 4 bis 6 verdeutlichen, dass mit den herkömmlich eingesetzten Organopolysiloxanen im Gegensatz zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Organopolysiloxanen der allgemeinen Formel I lediglich Siliconmaterialien mit einer geringen Endhärte und einem geringen Elastizitätsmodul erhalten werden.

Vergleichsbeispiel 7

Ein handelsübliches Bissregistrierungsmaterial auf Basis additionsvernetzender Silicone wurde entsprechend der Herstelleranweisung gemischt und zur Abbin-
5 dung gebracht.

Mit dem Shore A-Durometer der Firma Zwick bzw. dem Shore D-Durometer der Firma Zwick wurde eine Shore A-Härte des so erhaltenden Materials von 85 und eine Shore D-Härte von 28 bestimmt.

10

Das Elastizitätsmodul im Druckversuch in Anlehnung an DIN 53457 betrug 13,1 MPa und im Zugversuch (DIN 53455) 6,9 MPa.

Vergleichsbeispiel 8

15

Ein transparentes Bissregistriermaterial Memosil 2 der Firma Hereaus Kulzer (lt. Herstellerangabe: extra hart; Verkaufsprodukt auf Grundlage der in der EP 0 522 341 A1 offenbarten Massen) auf Basis additionsvernetzender Silicone wurde gemäß den Anweisungen des Herstellers gemischt und zur Abbindung
20 gebracht.

Mit dem Shore A-Durometer der Firma Zwick bzw. dem Shore D-Durometer der Firma Zwick wurde eine Shore A-Härte des so erhaltenden Materials von 78 und eine Shore D-Härte von 19 bestimmt.

25

Die Vergleichsbeispiele 7 und 8 verdeutlichen, dass Bissregistriermaterialien auf Basis additionsvernetzender Silicone nach dem Stand der Technik über eine merklich geringere Härte bzw. ein geringeres Elastizitätsmodul verfügen als die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterialien.

30

Vergleichsbeispiel 9

In einem Knetter wurden 42 Teile 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, 55 Teile Quarzmehl mit einer Korngröße von 10 µm, zwei Teile einer pyrogen hergestellten, hochdispersen, hydrophobierten Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 170 m²/g und ein Teil eines Platin-Katalysators mit einem Gehalt an reinem Platin von 1 % für 1,5 Stunden homogenisiert und danach 15 Minuten im Vakuum entgast.

Es wurde eine mittelfließende Paste (ISO 4823) erhalten. Die Paste stellt die Komponente A eines nicht erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterials dar.

Vergleichsbeispiel 10

15

In einem Knetter wurden 37 Teile eines Polymethylhydrogensiloxans mit einer Viskosität von 30 mPa·s (gemessen bei 20°C) und einem SiH-Gehalt von 9,3 mmol/g, 61 Teile Quarzmehl mit einer mittleren Korngröße von 10 µm und zwei Teile einer pyrogen hergestellten, hochdispersen, hydrophobierten Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 170 m²/g für 1,5 Stunden homogenisiert und danach 15 Minuten im Vakuum entgast.

Es wurde eine mittelfließende Paste (ISO 4823) erhalten. Die Paste stellt die Komponente B eines nicht erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Siliconmaterials dar.

Nach einer Lagerung bei 23 °C über einen Monat waren die Viskosität und die Reaktivität im Sollbereich.

Vergleichsbeispiel 11

33 Teile der in Vergleichsbeispiel 9 beschriebenen Komponente A und 67 Teile der in Vergleichsbeispiel 10 beschriebenen Komponente B wurden aus einer Kartusche (Fa. Mixpac) ausgedrückt und über einen statischen Mischer (Fa. Mixpac) homogen gemischt.

Das Produkt vernetzte sehr langsam und war bei Raumtemperatur 1,5 Stunden verarbeitbar. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur wurden harte, sehr brüchige Formkörper erhalten.

Nach 24 Stunden Lagerung der Probekörper in Wasser bei 37°C wurden folgende mechanischen Eigenschaften ermittelt:

Shore D-Härte (DIN 53505):	60
Elastizitätsmodul im Biegeversuch (ISO 10477):	34 MPa
Biegefestigkeit (ISO 10477):	1,3 MPa

Die Bestimmung und Berechnung des Elastizitätsmoduls im 3-Punkt-Biegeversuch und der Biegefestigkeit erfolgte wie in Beispiel 9 beschrieben.

Auch die Vergleichsbeispiele 9 bis 11 verdeutlichen, dass Disiloxane als Inhibitoren wirken und somit zur Vernetzung bei Raum- und Mundtemperatur nicht geeignet sind.

Ferner zeigt auch ein Vergleich des Beispiels 6 (Divinyltrisiloxan) mit Vergleichsbeispiel 11 (Divinyldisiloxan), wie überraschend scharf die Grenze zwischen dem inhibierenden Disiloxan und dem nicht inhibierenden und vernetzenden Trisiloxan ist.

Die Verbindung Divinyldisiloxan stellt hierbei den einfachsten und klassischen Vertreter für einen Inhibitor dar, wohingegen Divinytrisiloxan der einfachste bzw. kurzkettigste Vertreter der erfindungsgemäß einzusetzenden Organopolysiloxane der Formel I ist.

5

Vergleichsbeispiel 12

Ein handelsübliches Bissregistrierungsmaterial auf Basis additionsvernetzender Vinylpolysiloxane wurde entsprechend der Herstelleranweisung gemischt und zur Abbindung gebracht.

10

Das Produkt blieb ca. 30 Sekunden bei Raumtemperatur verarbeitbar und härtete bei einer Temperatur von 35 °C innerhalb von etwa zwei Minuten nach Mischbeginn vollständig aus.

15

Als Vulkanisat wurden Formkörper erhalten, welche gut fräsbar waren.

Nach 24 Stunden Lagerung der Probekörper in Wasser bei 37°C wurden folgende mechanischen Eigenschaften ermittelt:

20

Shore D-Härte (DIN 53505):	43
Elastizitätsmodul im 3-Punkt-Biegeversuch (ISO 10477):	38 MPa
Biegefestigkeit (ISO 10477)	8,7 MPa

25

Die Bestimmung und Berechnung des Elastizitätsmoduls im 3-Punkt-Biegeversuch und der Biegefestigkeit erfolgte wie in Beispiel 9 beschrieben.

30

Dieses Beispiel soll verdeutlichen, dass Bissregistriermaterialien auf Basis additionsvernetzender Vinylpolysiloxane nach dem Stand der Technik über eine merklich geringere Härte bzw. Elastizitätsmodul verfügen.

Die Ergebnisse der einzelnen Beispiele und Vergleichsbeispiele sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

Tabelle 1

Beispiel	E-Modul ⁽¹⁾	Bruchspannung ⁽¹⁾	Shore D ⁽¹⁾	Shore A ⁽¹⁾	Abbindezeit	Vinylgehalt (mmol/g) ^{(3)/(4)}
Bsp. 3	398 MPa	783 N/cm ²	86	> 95	4 min	5,2 / 1,2
Bsp. 6	119 MPa	268 N/cm ²	68	> 95	6 min	7,7 / 1,3
V.bsp. 3	34 MPa	131 N/cm ²	60	> 95	1,5 h	10,8 / 2,3
V.bsp. 6	5 MPa	281 N/cm ²	(2)	70	4 min	0,03
V.bsp. 7	6,9 MPa	502 N/cm ²	28	85	2,5 min	n.d.
V.bsp. 8	8,6 MPa	533 N/cm ²	19	78	4 min	n.d.

Bsp.: Beispiel

V.bsp.: Vergleichsbeispiel

⁽¹⁾ nach 2 h bei 37 °C⁽²⁾ nicht sinnvoll messbar

n.d. nicht definierbar

⁽³⁾ Vinylgehalt der Verbindung gemäß allgemeiner Formel I⁽⁴⁾ Gesamt-Vinylgehalt der Zusammensetzung

Tabelle 2

Beispiel	E-Modul ⁽¹⁾ im 3-Punkt-Biegeversuch	Biegefestigkeit ⁽¹⁾	Shore D ⁽¹⁾	Shore A ⁽¹⁾	Abbindezeit	Vinylgehalt (mmol/g) ^{(3) / (4)}
Bsp. 9	224 MPa	6,7 MPa	86	> 95	4 min	5,2 / 1,66
Bsp. 12	956 MPa	15,6 MPa	82	> 95	3 min	7,69 / 1,15
V.bsp. 11	34 MPa	1,3 MPa	60	> 95	24 h	10,79 / 1,48
V.bsp. 12	38 MPa	8,7 MPa	43	> 95	2 min	0,6 / 0,14

Bsp.: Beispiel

V.bsp.: Vergleichsbeispiel

⁽¹⁾ nach 2 h bei 37 °C

⁽²⁾ nicht sinnvoll messbar

n.d. nicht definierbar

⁽³⁾ Vinylgehalt der Verbindung gemäß allgemeiner Formel I

⁽⁴⁾ Gesamt-Vinylgehalt der Zusammensetzung

Patentansprüche:

- 5 1. Additionsvernetzendes Zweikomponenten-Siliconmaterial enthaltend
- a) ein Organopolysiloxan mit wenigstens zwei Vinylgruppen im Molekül
oder eine Mischung aus zwei oder mehreren Organopolysiloxanen
jeweils unterschiedlicher Kettenlänge und jeweils mit mindestens
10 zwei Vinylgruppen im Molekül,
- sowie
- b) wenigstens ein Organohydrogenpolysiloxan mit zwei oder mehr SiH-
15 Gruppen im Molekül und
- c) wenigstens einen Katalysator,

dadurch gekennzeichnet, dass das Organopolysiloxan a) ein oder die Mi-
20 schung aus zwei oder mehreren Organopolysiloxanen a) mehr als 1 Gew.-%,
bezogen auf die Gesamtmenge des Zweikomponenten-Siliconmaterials, wenig-
stens eines Organopolysiloxans der allgemeinen Formel I



25

worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und aus der Gruppe, wel-
che aus Alkylgruppen, Arylgruppen, Aalkylgruppen, halogensubstituier-
ten Alkylgruppen, halogensubstituierten Aalkylgruppen, Cyanoal-
kylgruppen, Cycloalkylgruppen und Cycloalkenylgruppen, bspw. Bi- oder
30 Tricyclen, besteht, ausgewählt sind, sowie n eine ganze Zahl zwischen 1
und 9 ist.

ist/enthält.

2. Siliconmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieses einen Gehalt an Divinylorganodisiloxanen und/oder Divinylorganodisiloxan-Substrukturen von weniger als 0,6 Gew.-% und besonders bevorzugt von weniger als 0,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von weniger als 0,1 Gew.-% und
5 höchst bevorzugt von weniger als 0,01 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Siliconmaterials, aufweist.
3. Siliconmaterial nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass
10 dieses 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Zweikomponenten-Siliconmaterials, eines Organopolysiloxans der allgemeinen Formel I enthält.
4. Siliconmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieses eine Mischung aus zwei oder mehreren Organopolysiloxanen a) enthält und diese Mischung mindestens 30 Gew.-%, besonders
15 bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-% wenigstens eines Organopolysiloxans, bezogen auf die Gesamtmenge an Organopolysiloxanen, der allgemeinen Formel I enthält.
20
5. Siliconmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mischung aus zwei oder mehreren Organopolysiloxanen a) neben wenigstens einem Organopolysiloxan der allgemeinen Formel I
25 wenigstens ein Organopolysiloxan mit zwei Vinylgruppen im Molekül und einer Viskosität zwischen 100 und 350.000 mPa·s bei 20 °C enthält.
6. Siliconmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mischung aus zwei oder mehreren Organopolysiloxa-

nen a) neben wenigstens einem Organopolysiloxan der allgemeinen Formel I wenigstens ein Organopolysiloxan der allgemeinen Formel II



5

worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und aus der Gruppe, welche aus Alkylgruppen, Arylgruppen, Aalkylgruppen, halogensubstituierten Alkylgruppen, halogensubstituierten Arylgruppen, Cyanoalkylgruppen, Cycloalkylgruppen und Cycloalkenylgruppen, bspw. Bi- oder Tricyc-

10 len, besteht, ausgewählt sind, sowie
n eine ganze Zahl zwischen 10 und 69 ist,

enthält.

15 7. Siliconmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieses nur ein Organopolysiloxan, und zwar eines gemäß der allgemeinen Formel I, enthält.

20 8. Siliconmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das wenigstens eine Organopolysiloxan der allgemeinen Formel I eine Kettenlänge n zwischen 1 und 7, besonders bevorzugt zwischen 1 und 5 und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 aufweist.

25 9. Siliconmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Siliconmaterial im ausvulkanisierten Zustand eine Shore D-Härte von wenigstens 35, besonders bevorzugt von wenigstens 45 und ganz besonders bevorzugt von wenigstens 55, und/oder ein Elastizitätsmodul von größer 20 MPa (gemessen nach DIN 53457 oder 53455), besonders bevorzugt von mehr als 100 MPa, und/oder ein im 3-Punkt-Biegeversuch nach ISO
30 10477 gemessenes Elastizitätsmodul von mehr als 20 MPa, besonders bevor-

zugt von mehr als 100 MPa und ganz besonders bevorzugt von mehr als 200 MPa aufweist.

5 10. Siliconmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das wenigstens eine Organohydrogenpolysiloxan b) einen SiH-Gehalt von 1 bis 15 mmol/g, besonders bevorzugt von 4 bis 14 mmol/g und ganz besonders bevorzugt von 5 bis 13 mmol/g aufweist.

10 11. Siliconmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es wenigstens einen Katalysator c), ausgewählt aus der Gruppe, welche aus Komplexen und kolloidal vorliegenden Formen der Übergangsmetalle der 8. Nebengruppe, vorzugsweise von Platin, Palladium und Rhodium, besteht, enthält.

15 12. Siliconmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es zusätzlich zu den Komponenten a) bis c) wenigstens einen verstärkenden Füllstoff mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g, ausgewählt aus der Gruppe, welche aus Titandioxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Zirkonoxid, nassgefällter und pyrogen gewonnener Kieselsäure besteht, enthält.

20

13. Siliconmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es zusätzlich zu den Komponenten a) bis c) wenigstens einen nicht-verstärkenden Füllstoff, ausgewählt aus der Gruppe, welche aus Metalloxiden, Metallhydroxiden, Metalloxydhydroxiden, Mischoxiden, Mischhydroxiden, Quarzgut, Quarzmehl, Cristobalit, Aluminiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumhydroxid, Calciumcarbonat, Kieselgur, Diatomenerde, Talkum, Dentalglas, Dentalkeramik, Füllstoffen auf Kunststoffbasis, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyvinylchlorid, Siliconharzpulver, Pulver auf Basis fluororganischer Verbindungen besteht, besonders bevorzugt mit einer mittleren Korngröße von
25
30 größer gleich 0,1 µm enthält.

14. Siliconmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass Komponente A und/oder Komponente B einen oder mehrere die optische Lesbarkeit/Abtastung ermöglichende Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, welche aus Metallpulvern, Metallpigmenten, Metallicpigmenten und Titandioxid besteht, enthält.
- 5
15. Siliconmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es
- 10 a₁) mehr als 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% wenigstens eines Organopolysiloxans der allgemeinen Formel I mit mindestens zwei Vinylgruppen im Molekül und einem Si-Vinylgehalt von 0,7 bis 10 mmol/g, bevorzugt einem Si-Vinylgehalt von 0,8 bis 9 mmol/g,
- 15 a₂) 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Organopolysiloxans mit zwei Vinylgruppen im Molekül und einer Viskosität zwischen 100 und 350.000 mPa·s bei 20 °C und/oder wenigstens eines Organopolysiloxans der allgemeinen Formel II,
- 20 b) 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% eines Organohydrogenpolysiloxans mit mindestens zwei, besonders bevorzugt wenigstens 3 SiH-Gruppen und einem SiH-Gehalt von 0,1 bis 15 mmol/g, besonders bevorzugt von 4 bis 14 mmol/g und ganz besonders bevorzugt von 6 bis 13 mmol/g,
- 25 c) 0,0001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,05 Gew.-% wenigstens eines Katalysators zur Beschleunigung der Hydrosilylierungsreaktion, bezogen auf reines Metall,
- d) 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 50 Gew.-% an verstärkenden Füllstoffen,

- e) 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 75 Gew.-% an nicht verstärkenden Füllstoffen,
- f) 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 2 Gew.-% wenigstens eines Farbstoffes,
- 5 g) 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% an Feuchtigkeitsbinder,
- h) 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 0,6 und besonders bevorzugt 0 bis 0,01 Gew.-% an Inhibitoren,
- i) 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines vinylgruppenhaltigen MQ-Harzes,
- 10 j) 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-% an Compounds aus vinylgruppenhaltigen Organopolysiloxanen und verstärkenden Füllstoffen,
- k) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% an Tensiden, Emulgatoren und/oder Stabilisatoren,
- 15 l) 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 80 Gew.-% an radioopaken Substanzen,
- m) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% an H₂-Absorbern/Adsorbern oder an die H₂-Entwicklung reduzierenden bzw. eliminierenden Substanzen, sowie
- 20 n) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% an die optische Lesbarkeit/Abtastung ermöglichende Verbindungen.

enthält.

16. Verwendung eines Siliconmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 15 in der Dentalmedizin und/oder Dentaltechnik.
- 5 17. Verwendung eines Siliconmaterials nach Anspruch 16 als Bissregistriermaterial, als Zement, als provisorische Krone, als Brückenmaterial, als provisorisches Füllmaterial und/oder als dauerhaftes Füllmaterial.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 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 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	DE 26 46 726 A (WACKER CHEMIE GMBH) 20 April 1978 (1978-04-20) cited in the application examples; tables 1,2	1-17
X	EP 0 894 117 A (KETTENBACH FABRIK CHEM ERZEUGN) 3 February 1999 (1999-02-03) cited in the application paragraphs '0037!', '0053!; table 1	1-17

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
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 2004

Date of mailing of the international search report

04/05/2004

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

Kolitz, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13474

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2646726	A	20-04-1978	DE 2646726 A1	20-04-1978
			AT 378375 B	25-07-1985
			AT 733077 A	15-12-1984
			AU 512539 B2	16-10-1980
			AU 2884377 A	22-03-1979
			BE 859735 A1	14-04-1978
			CA 1099845 A1	21-04-1981
			CH 629513 A5	30-04-1982
			FR 2367801 A1	12-05-1978
			GB 1570411 A	02-07-1980
			IT 1091310 B	06-07-1985
			JP 962461 C	20-07-1979
			JP 53044505 B	29-11-1978
			JP 53050263 A	08-05-1978
			NL 7708326 A ,B,	18-04-1978
			US 4096159 A	20-06-1978
EP 0894117	A	03-02-1999	WO 9740102 A1	30-10-1997
			AU 5689796 A	12-11-1997
			DE 19681408 D2	12-08-1999
			DE 59607465 D1	13-09-2001
			EP 0894117 A1	03-02-1999
			US 6313190 B1	06-11-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Akterzeichen

PCT/EP 03/13474

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 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 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	DE 26 46 726 A (WACKER CHEMIE GMBH) 20. April 1978 (1978-04-20) in der Anmeldung erwähnt Beispiele; Tabellen 1,2	1-17
X	EP 0 894 117 A (KETTENBACH FABRIK CHEM ERZEUGN) 3. Februar 1999 (1999-02-03) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0037!', '0053!'; Tabelle 1	1-17

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

"B" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kolitz, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13474

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2646726	A	20-04-1978	DE 2646726 A1	20-04-1978
			AT 378375 B	25-07-1985
			AT 733077 A	15-12-1984
			AU 512539 B2	16-10-1980
			AU 2884377 A	22-03-1979
			BE 859735 A1	14-04-1978
			CA 1099845 A1	21-04-1981
			CH 629513 A5	30-04-1982
			FR 2367801 A1	12-05-1978
			GB 1570411 A	02-07-1980
			IT 1091310 B	06-07-1985
			JP 962461 C	20-07-1979
			JP 53044505 B	29-11-1978
			JP 53050263 A	08-05-1978
			NL 7708326 A ,B,	18-04-1978
			US 4096159 A	20-06-1978
EP 0894117	A	03-02-1999	WO 9740102 A1	30-10-1997
			AU 5689796 A	12-11-1997
			DE 19681408 D2	12-08-1999
			DE 59607465 D1	13-09-2001
			EP 0894117 A1	03-02-1999
			US 6313190 B1	06-11-2001