

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-504312

(P2007-504312A)

(43) 公表日 平成19年3月1日(2007.3.1)

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01)

C08K 5/5425 (2006.01)

F I

C08L 83/04

C08K 5/5425

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2006-525108 (P2006-525108)
 (86) (22) 出願日 平成16年9月3日 (2004.9.3)
 (85) 翻訳文提出日 平成18年3月3日 (2006.3.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/009809
 (87) 国際公開番号 W02005/023934
 (87) 国際公開日 平成17年3月17日 (2005.3.17)
 (31) 優先権主張番号 03020055.4
 (32) 優先日 平成15年9月4日 (2003.9.4)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

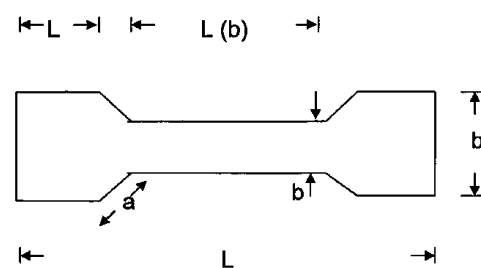
(71) 出願人 504169278
 スリーエム イーエスピーイー アーゲー
 ドイツ連邦共和国 82229 シーフェ
 ルド, イーエスピーイー プラッツ
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100095360
 弁理士 片山 英二
 (74) 代理人 100093676
 弁理士 小林 純子
 (74) 代理人 100114409
 弁理士 古橋 伸茂
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アリルシラン含有組成物

(57) 【要約】

本発明は、特に石膏模型を注入する際、付加硬化したシリコーンからの水素ガスの発生を低減する方法を提供する。この点に関して、本発明は、付加硬化可能なシロキサン化合物、シロキサン架橋剤、触媒、および、前記組成物の反応において発生する水素ガスの量を低減するのに有効な量の、不飽和基に直接結合した少なくとも1個のメチレン基を有する不飽和シラン化合物を含んでなる付加硬化可能なシリコーン組成物に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 付加硬化可能なシロキサン化合物 (A)、
 b) シロキサン架橋剤 (B)、
 c) 触媒 (C)、
 d) 組成物の反応において発生する水素ガスの量を低減するのに有効な量の、不飽和基に直接結合した少なくとも 1 個のメチレン基を有する不飽和シラン化合物 (D)、
 e) 任意選択のインヒビター (E)、
 f) 任意選択の充填材 (F)、
 g) 改質剤、染料、顔料、チキソトロップ剤、流動性向上剤、高分子増粘剤、界面活性剤、におい物質、希釈剤、および / または香味料から選択される任意選択の添加剤 (G)

を含んでなり、

前記組成物が、少なくとも 6 個の炭素原子を含むアセチレンアルコールを含まない付加硬化可能なシリコン組成物。

【請求項 2】

不飽和シラン化合物 (D) が、前記組成物の水素ガス発生値が、前記組成物 10.0 g あたり 2 時間で約 0.6 ml 未満であるような量で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

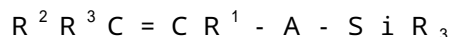
不飽和シラン化合物 (D) の量が、硬化した組成物に対して最高約 10 重量%である、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

不飽和シラン化合物 (D) が、単官能性である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

不飽和シラン化合物 (D) が以下の構造



(式中、

R は、異なっても同じでもよく、H、1 価のアルキル ($C_1 \sim C_{22}$)、アリール ($C_6 \sim C_{12}$)、アルコキシ ($C_1 \sim C_{22}$)、アリールオキシ ($C_6 \sim C_{12}$)、または $O - Si R^4_3$ 基であり、場合によりヘテロ原子を含んでなり、

R^1 、 R^2 、 R^3 は、異なっても同じでもよく、H、1 価のアルキル ($C_1 \sim C_{22}$)、またはアリール ($C_6 \sim C_{12}$) 基であり、場合によりヘテロ原子を含んでなり、

R^4 は、1 価のアルキル ($C_1 \sim C_{22}$)、またはアリール ($C_6 \sim C_{12}$) 基であり、この場合、 $O - Si R^4_3$ 中の残基 R^4 のうちの 2 または 3 個が環状または多環構造に結合することができ、

A は、2 価の線状、分岐、または環状の炭化水素基 ($C_1 \sim C_{12}$) であり、場合により不飽和基に直接結合した少なくとも 1 個のメチレン基を有する芳香族部分を含んでなり、場合により O - 原子を含んでなる)

を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

不飽和シラン化合物 (D) が、構造上の構成要素 $C = CH - CH_2$ または $C = C(CH_3) - CH_2$ を含んでなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

不飽和シラン化合物 (D) の分子量が、約 1000 g mol⁻¹ 未満または最高約 1000 g mol⁻¹ である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

不飽和シラン化合物 (D) が、23 において約 200 mPa s 未満または最高約 200 mPa s の粘度を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

不飽和シラン化合物 (D) が、

- $H_2C = CH - CH_2 Si (CH_3)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_2 Si (CH_3)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_3 Si (CH_3)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_4 Si (CH_3)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_8 Si (CH_3)_3$ 、
 $H_2C = CH - CH_2 Si (i - C_3H_7)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_2 Si (i - C_3H_7)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_3 Si (i - C_3H_7)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_4 Si (i - C_3H_7)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_8 Si (i - C_3H_7)_3$ 、
 $H_2C = CH - CH_2 Si (CH_3)_2 (t - C_4H_9)$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_2 Si (CH_3)_2 (t - C_4H_9)$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_3 Si (CH_3)_2 (t - C_4H_9)$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_4 Si (CH_3)_2 (t - C_4H_9)$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_8 Si (CH_3)_2 (t - C_4H_9)$ 、
 $H_2C = CH - CH_2 Si (C_2H_5)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_2 Si (C_2H_5)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_3 Si (C_2H_5)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_4 Si (C_2H_5)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_8 Si (C_2H_5)_3$ 、
 $H_2C = CH - CH_2 Si (CH_3)_2 (n - C_{18}H_{37})$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_2 Si (CH_3)_2 (n - C_{18}H_{37})$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_3 Si (CH_3)_2 (n - C_{18}H_{37})$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_4 Si (CH_3)_2 (n - C_{18}H_{37})$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_8 Si (CH_3)_2 (n - C_{18}H_{37})$ 、
 $H_2C = CH - CH_2 Si (CH_3)_2 (C_6H_5)$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_2 Si (CH_3)_2 (C_6H_5)$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_3 Si (CH_3)_2 (C_6H_5)$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_4 Si (CH_3)_2 (C_6H_5)$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_8 Si (CH_3)_2 (C_6H_5)$ 、
 $H_2C = CH - CH_2 - O - Si (CH_3)_3$ 、
 $H_2C = CH - CH_2 - O - Si (C_2H_5)_3$ 、
 $H_2C = CH - CH_2 - O - Si (i - C_3H_7)_3$ 、
 $H_2C = CH - CH_2 - O - Si (CH_3)_2 (t - C_4H_9)$ 、
 $H_2C = CH - CH_2 - O - Si (CH_3)_2 (n - C_{18}H_{37})$ 、
 $H_2C = CH - CH_2 - O - Si (CH_3)_2 (C_6H_5)$ 、
 $H_2C = CH - CH_2 Si (CH_3)_2 - O - Si (CH_3)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_2 Si (CH_3)_2 - O - Si (CH_3)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_3 Si (CH_3)_2 - O - Si (CH_3)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_4 Si (CH_3)_2 - O - Si (CH_3)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_8 Si (CH_3)_2 - O - Si (CH_3)_3$ 、
 $H_2C = CH - CH_2 Si (CH_3) (-O - Si (CH_3)_3)_2$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_2 Si (CH_3) (-O - Si (CH_3)_3)_2$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_3 Si (CH_3) (-O - Si (CH_3)_3)_2$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_4 Si (CH_3) (-O - Si (CH_3)_3)_2$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_8 Si (CH_3) (-O - Si (CH_3)_3)_2$ 、
 $H_2C = CH - CH_2 Si (-O - Si (CH_3)_3)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_2 Si (-O - Si (CH_3)_3)_3$ 、
 $H_2C = CH - (CH_2)_3 Si (-O - Si (CH_3)_3)_3$ 、

10

20

30

40

50

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{Si}(-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_3)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3、$
 $(2-\text{シクロペンテニル})\text{Si}(\text{CH}_3)_3、$
 $(\text{シクロペンタジエニル})\text{Si}(\text{CH}_3)_3、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}(p-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)、$
 $1-\text{アリル}-, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-\text{ヘプタシクロペンチル}-\text{ペンタシ}$
 $\text{クロ}[9.5.1^{3,9}1^{5,15}.1^{7,13}] \text{オクタシロキサン}、$
 $1-\text{アリル}-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-\text{ヘプタイソプロピル}-\text{ペンタシクロ}$
 $[9.5.1^{3,9}1^{5,15}.1^{7,13}] \text{オクタシロキサン}、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}、$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}、$

から選択される、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

硬化前の成分(A)の分子量が、約600～約200000g/molの範囲である、請求項1～9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

成分を混合して60分後にDIN 53505に準拠して測定される前記硬化した組成物のショア硬さAが、約30～約95の範囲を有する、請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

成分を混合して120分後にDIN 50125に準拠して測定される前記硬化した組成物の引張強さが、約0.5～約5MPaの範囲を有する、請求項1～11のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 13】

約15～45の範囲内の温度で硬化できる、請求項1～12のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 14】

ベースパーツ(I)および触媒パーツ(II)を含んでなるパーツのキットであって、前記ベースパーツ(I)が成分(A)および(B)を含んでなり、かつ、前記触媒パーツ(II)が成分(C)を含んでなり、この場合、成分(D)が、ベースパーツ(I)もしくは触媒パーツ(II)のいずれかに、または、ベースパーツ(I)および触媒パーツ

10

20

30

40

50

(I I) に存在し、成分 (E)、(F)、および (G) が、ベースパーツ (I) もしくは触媒パーツ (I I) のいずれかに、または、ベースパーツ (I) および触媒パーツ (I I) に存在することができ、成分 (A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、および (G) が、請求項 1 ~ 13 に記載されているものである、パーツのキット。

【請求項 15】

付加硬化可能なシリコーン組成物の反応において発生する水素ガスの量を低減するための請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の不飽和シラン化合物 (D) の使用。

【請求項 16】

シーラント、コーキング材、接着剤、被覆剤、印象材料、成形材料、刷板、はく離ライナ、注封材料、および反射シートを調製するための請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の組成物、または請求項 14 に記載のパーツのキットの使用。 10

【請求項 17】

i) 請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の成分 (A)、(B)、(C)、および (D)、並びに、任意選択の成分 (E)、(F)、および (G) を提供するステップと、
i i) 前記成分を混合するステップと、
を含んでなる、硬化可能な組成物の製造方法。

【請求項 18】

a) 請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の組成物を提供するステップと、
b) 前記組成物を表面に接触させて、ネガ型模型を得るステップと、
c) 前記組成物を硬化させるステップと、 20
d) 該表面から硬化した前記組成物を取り出した後、前記ネガ型模型に注入組成物を注入して、ポジ型模型を得るステップと、
を含んでなる、ポジ型模型の調製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、石膏模型を注入する際、ある種の不飽和シラン化合物を V P S 調合物に少量添加することによって、付加硬化性シリコーン、特に V P S 印象材料からの水素ガスの発生を回避および / または低減させるための代替かつ新規な方法を提供する。

【背景技術】

【0002】

多くの付加硬化可能な化合物、特に付加硬化可能なシリコーン歯科用組成物は、触媒の存在下において、ビニル基を有する有機ポリシロキサンと有機水素ポリシロキサンとの反応の副生物として水素ガスを放出する。水素ガスの発生は、その後ポジ型模型を形成するために歯科印象 (すなわちネガ型模型) の中に加えるかまたは注入する材料中に望ましくない不完全部またはくぼみの原因となるおそれがある。これは、許容不可能か、または、歯科装置の場合、正確に嵌合しない物品の形成をもたらすおそれがある。

【0003】

水素ガスの発生は、印象を製造した後のステップが、焼石膏 (すなわち石膏)、ワックス、またはエポキシなどの材料で印象を満たすことによってポジ型模型を形成することなので、問題になる可能性がある。水素ガスが発生すると、印象材料の表面に気泡が形成され、それが、その後注入されて硬化する石膏のくぼみになる。 40

【0004】

これに対して、模型材料を印象の中に注入する前に、パラジウム化合物を、印象の表面の少なくとも一部に加えるか、または、印象材料もしくはポジ型模型材料に組み込むことができる。

【0005】

この点において、(特許文献 1) には、付加硬化性シリコーン印象材料調合物中の水素捕捉剤として、細かく分割したパラジウム金属粉末、パラジウム合金、またはパラジウム金属を使用することが記載されている。 50

【 0 0 0 6 】

(特許文献2)には、硬化可能なポジ型印象材料の注入前、細かく分割したパラジウムが、ネガ型印象材料の少なくとも一部の上に加えられる使用法、または、注入前の細かく分割したパラジウムとポジ型印象材料の混和物の使用法が記載されている。

【 0 0 0 7 】

(特許文献3)には、V P S 印象材料中の水素捕捉剤として、パラジウムの代わりに白金黒を使用することが記載されており、それは、界面活性剤の添加によって親水性になり得る。

【 0 0 0 8 】

(特許文献4)は、V P S 組成物の反応において発生する水素ガスの量を低減するのに有効な量のパラジウム化合物の使用法に関する。硬化反応中のコロイド・パラジウムのその場形成のため、パラジウムの量を著しく低減することが必要である。

【 0 0 0 9 】

これらのシステムにおいて使用される水素捕捉剤は、元素のパラジウムまたは白金に基づいており、環境条件下でガス状水素を吸収するために莫大な量のかかる貴金属が使用される。これらの貴金属は、金属としてか、またはパラジウム化合物として調合物に加えることができるが、このパラジウム化合物はシステムにおいて還元され、これは細かく分割されたパラジウムの形成につながる。

【 0 0 1 0 】

これらの解決策の全てはいくつかの欠点を示す。通常、2成分系V P S 調合物においては、貴金属は、ベースペースト中では遅い硬化反応の誘因になるため、ベースペーストではなく触媒ペーストに加えることになる。しかし、触媒ペースト中では、カールシュテット(K a r s t e d t)白金触媒の保管寿命が低下するため、その貴金属の量が制限され、そのため、V P S 印象材料の速い硬化が必要になる。

【 0 0 1 1 】

この制限のため、吸収できる水素の量が制限され、ある場合には不十分である可能性がある。

【 0 0 1 2 】

それに加えて、かかる貴金属系の価格に関する問題、および、貴金属コロイドの黒または灰色がかった外観による製造物の色相に関する問題もある。したがって、付加硬化性シリコン、特にV P S 印象材料中の水素の量を低減するための代替の方法に対する強い要望がある。

【 0 0 1 3 】

【特許文献1】米国特許第4, 273, 902号明細書

【特許文献2】米国特許第4, 957, 667号明細書

【特許文献3】欧州特許第0 268 347 B2号明細書

【特許文献4】国際公開第97/37632 A1号パンフレット

【特許文献5】欧州特許出願公開第0 599 532 A2号明細書

【特許文献6】米国特許第3, 159, 662号明細書

【特許文献7】米国特許第3, 220, 972号明細書

【特許文献8】米国特許第3, 410, 886号明細書

【特許文献9】米国特許第3, 715, 334号明細書

【特許文献10】米国特許第3, 775, 352号明細書

【特許文献11】米国特許第3, 814, 730号明細書

【特許文献12】米国特許第3, 933, 880号明細書

【特許文献13】欧州特許第0 492 413 B1号明細書

【非特許文献1】「シリコン」、化学技術のカーク・オスマー百科事典(K i r k - O t h m e r E n c y c l o p e d i a o f C h e m i c a l T e c h n o l o g y)第3版、20、922~962(1982)

【非特許文献2】W. ノル(N o l l)の「シリコンの化学と技術(C h e m i e u

10

20

30

40

50

nd Technologie der Silikone)」、フェアラーグ・ケミー・ヴァインハイム (Verlag Chemie Weinheim) 第2版、1964、ページ162～206

【非特許文献3】J.ブルグハルト (Burghardt) の「シリコン、化学と技術 (Silikone. Chemie und Technologie)」のポリシロキサン化学と技術 (Chemie und Technologie der Polysiloxane)、バルカン・フェアラーグ (Vulkan Verlag)、エッセン (Essen)、1989、ページ23～37

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0014】

したがって、上述の1つまたは複数の問題を軽減することが本発明の目的である。

【0015】

また、改善された特性を有する組成物、特に、印象、好ましくは歯科印象から、不完全部またはくぼみのより少ないポジ型模型を製造するのが可能になる組成物を提供することが本発明の目的である。

【0016】

付加硬化可能なシリコン歯科印象材料組成物から放出される水素を低減する際に性能が改善された組成物を提供することが本発明の別の目的である。

【課題を解決するための手段】

20

【0017】

以下の明細書および特許請求の範囲に記載した組成物を提供することによって、上述した目的の1つまたは複数を実現できることが判明した。

【0018】

本発明は、硬化可能な付加硬化性シリコン組成物の実質的にくぼみを含まないポジ型模型を提供するための新規な解決策を提供する。

【0019】

この点に関して、本発明は、付加硬化可能なシリコン組成物に関し、この組成物は、

a) 付加硬化可能なシロキサン化合物 (A) と、

b) シロキサン架橋剤 (B) と、

30

c) 白金含有触媒 (C) と、

d) 組成物の反応において発生する水素ガスの量を低減するのに有効な量の、不飽和基、好ましくは1つの不飽和基だけに直接結合した少なくとも1個のメチレン基を有する不飽和シラン化合物 (D) と、

e) 任意選択のインヒビター (E) と、

f) 任意選択の充填材 (F) と、

g) 改質剤、充填材、染料、顔料、チキソトロップ剤、流動性向上剤、高分子増粘剤、界面活性剤、におい物質、希釈剤、および/または香味料から選択される任意選択の添加剤 (G) と、

を含んでなり、この場合、組成物は、少なくとも6個の炭素原子を含むアセチレンアルコールを含まない。

40

【0020】

アセチレンアルコールを添加すると、(特許文献5)に記載されているように、周囲条件下で組成物の硬化が阻害されるおそれがある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明による用語の不飽和基に直接結合した少なくとも1個のメチレン基を有する不飽和シラン化合物 (D) は、ビニル基を有する有機ポリシロキサンと有機水素ポリシロキサンの触媒の存在下における反応の副生物として放出される水素を効果的に低減できるあらゆるシランを含んでなる。

50

【0022】

不飽和シラン化合物の量は、それが組み込まれる付加硬化可能な組成物から放出される水素ガスの発生を低減するのに足りるようにすべきである。これは、水素ガス発生値 (Hydrogen Gas Evolution Value) 試験におけるガスクロマトグラフィ (「GC」) によって、または、水素ガス発生によってポジ型押型の表面上に生じる気泡を数えることによって、決定することができる。

【0023】

この測定は、通常標準温度および圧力 (「STP」、すなわち 25 および 1023 hPa) で行われる。水素標準は、試験すべき範囲にわたり調製される。最初の標準は、0.25 ml の水素ガスを 856.5 ml のガス採取ガラス球の中に注入することによって調製される。このガラス球が振とうされ、0.5 ml の注入を 2 回、互いの 2 分以内に行われる。0.25、0.50、1.00、および 1.50 ml の水素ガスを使用して合計 4 つの標準が調製され、検量線が算出される。全ての試料は、GC (ヒューレットパッカード (Hewlett Packard) モデル 5890、熱電導度検出器および 3333 96 シリーズ 11 積算器を有するシリーズ 11) によって分析される。GC は、タイプ 5 A モレキュラーシーブ (60/80 メッシュサイズ、アプライドサイエンス (Applied Science)、イリノイ州ディアフィールド (Deerfield)) を充填した長さ 1.8 メートルおよび直径 3.2 ミリメートルのステンレス鋼カラムを備えている。注入器ポート温度は 120 に、カラムオープンおよびプログラム等温線は 45 に、検出器は 200 に設定され、窒素が、キャリアーガスとしてタイル試料側で毎分 20 ml の流速、基準側で毎分 30 ml で使用される。それぞれの実験の印象材料 (10.0 g) は、スタティックミキサを経由して風袋を計った正方形のグラシン紙秤量紙上に押し成形される。試料は、1 グラムの 10 分の 1 の最も近くに秤量され、直ちに活栓およびゴムセプタムを備えた校正済み 1030 ml 丸底フラスコの中に置かれる。指定の時間に、0.5 ml M プレシジョン (M Precision) 気密シリンジ (プレシジョンサンプリング社 (Precision Sampling Corp.))、ルイジアナ州バトンルーージュ (Baton Rouge)) を使用して、ガス試料 0.5 ml がフラスコから 2 回取り出され、1 つが、互いの 2 分以内に GC の試料側に注入される。

【0024】

印象材料の 10.0 g あたり 2 時間に発生する水素の量は、約 0.6 ml 未満、約 0.4 ml 未満、または約 0.2 ml 未満が好ましい。

【0025】

不飽和シラン化合物は、硬化した組成物に対して最高約 10 重量%、最高約 5 重量%、または最高約 1 重量% の量で存在できる。

【0026】

不飽和シラン化合物の量は、硬化した組成物に対して約 0.001 重量%、約 0.05 重量%、または約 0.1 重量% と同程度に低くすることができる。

【0027】

不飽和シラン化合物は、23 において、約 200 mPas 未満または最高約 200 mPas、約 100 mPas 未満または最高約 100 mPas、あるいは、約 50 mPas 未満または最高約 50 mPas の粘度を有することができる。

【0028】

不飽和シラン化合物の分子量は、約 1000 g mol⁻¹ 未満または最高約 1000 g mol⁻¹、あるいは、約 500 g mol⁻¹ 未満または最高約 500 g mol⁻¹ とすることができる。

【0029】

不飽和シラン化合物は、単官能性とすることができる。

【0030】

本発明による用語の単官能性は、1 個の不飽和基だけを有する化合物であって、好ましくはカルボニル、エステル、硫黄、リン、および / またはアミノのような基を含まない化

10

20

30

40

50

合物として定義される。単官能基は、シリコン原子に対して - 位置にないことが好ましく、ヘテロ二重結合に隣接しないことが好ましい。

【0031】

不飽和シラン化合物は、以下の構造



(式中、

R は、1 価のアルキル (線状、分岐、またはシクロアルキル) $C_1 \sim C_{22}$ 、アリール $C_6 \sim C_{12}$ 、アルコキシ (線状、分岐、またはシクロアルコキシ) $C_1 \sim C_{22}$ 、アリールオキシ $C_6 \sim C_{12}$ 、 $O - Si R^4_3$ 、あるいは H とすることができ (残基 R は、O、Cl、Br、F、または I のようなヘテロ原子を含むことができる。残基 R は、異なっても同じでもよく、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル (decyl)、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシルフェニル、トリル、シクロヘキシル、トリメチルシロキシ、トリエチルシロキシ、tert-ブチルジメチルシロキシ、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチル-ペンタシクロ [9.5.1^{3,9}1^{5,15}.1^{7,13}] オクタシロキサン-1-イル、3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソプロピル-ペンタシクロ [9.5.1^{3,9}1^{5,15}.1^{7,13}] オクタシロキサン-1-イルから選択されるのが好ましい)、

R^1 、 R^2 、 R^3 は、同じでも異なってもよく、水素、または、1 価のアルキル (線状、分岐、またはシクロアルキル) $C_1 \sim C_{22}$ 、アリール $C_6 \sim C_{12}$ を含んでなり (R^1 、および、 R^2 もしくは R^3 は、環状構造に結合することもできる。残基 R^1 、 R^2 、および R^3 は、O、Cl、Br、F、または I のようなヘテロ原子を含んでもよい。 R^1 、 R^2 、および R^3 用に好ましいのは H である)、

R^4 は、1 価のアルキル (線状、分岐、またはシクロアルキル) $C_1 \sim C_{22}$ 、アリール $C_6 \sim C_{12}$ とすることができ、この場合、 $O - Si R^4_3$ 中の残基 R^4 のうちの 2 または 3 個は、シクロシロキサンまたは多環式シロキサン構造のような環状または多環構造に結合することができ、

A は、2 価の線状、分岐、または環状の炭化水素基 $C_1 \sim C_{12}$ であり、場合により不飽和基に直接結合した少なくとも 1 個のメチレン基を有する芳香族部分を含んでなり、場合により O-原子を含む (A は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン、オクチレン、ノニレン、またはデシレン (decylene) が好ましい)) を有することが好ましい。

【0032】

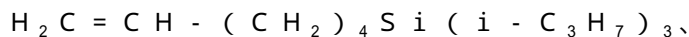
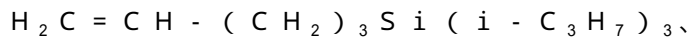
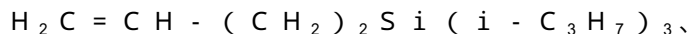
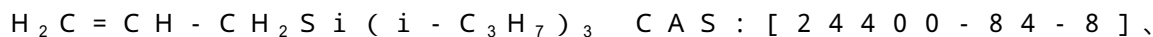
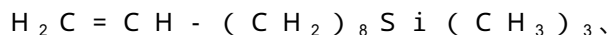
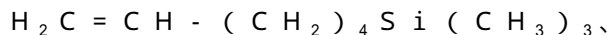
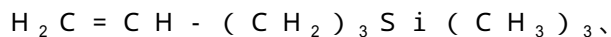
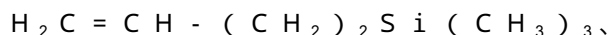
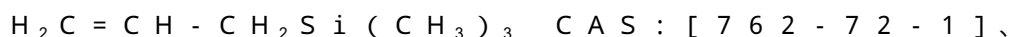
不飽和シラン化合物は、好ましくは構造上の構成要素、 $>C = CH - CH_2 -$ 、または、 $>C = C(CH_3) - CH_2 -$ 、好ましくは構造上の構成要素、 $H_2C = CH - CH_2 -$ 、または、 $H_2C = C(CH_3) - CH_2 -$ を含んでなる。

【0033】

不飽和シラン化合物が 1 個だけのアリル基を含んでなる場合、良好な結果が得られる。

【0034】

特に好ましい化合物は、



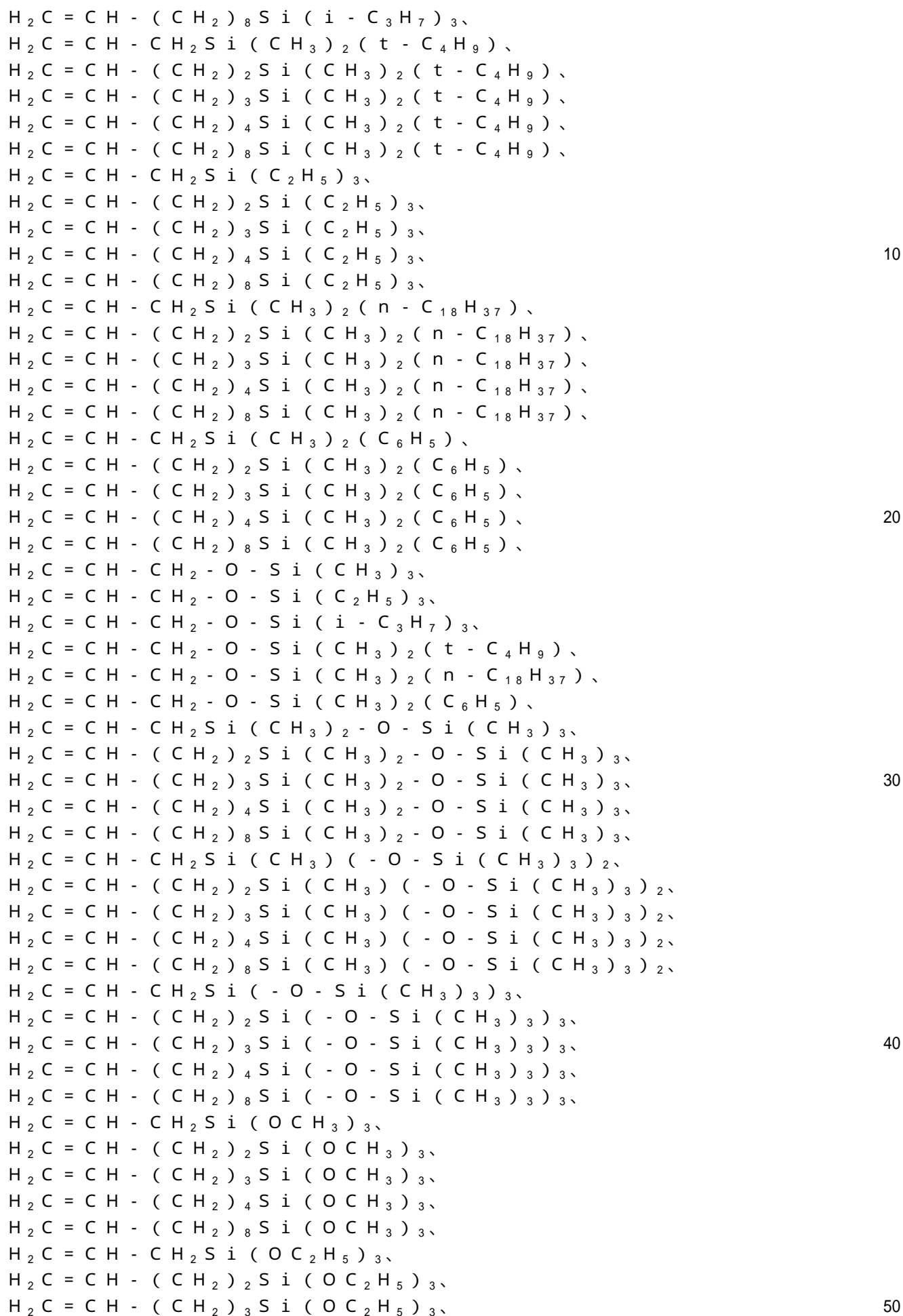
10

20

30

40

50



$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ CAS: [18752-21-1]、
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ CAS: [18292-38-1]、
 (2-シクロペンテニル)Si(CH₃)₃ CAS: [14579-08-9]、
 (シクロペンタジエニル)Si(CH₃)₃ CAS: [3559-74-8]、
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$ CAS: [68469-60-3]、
 1-アリル-、3、5、7、9、11、13、15-ヘプタシクロペンチル-ペンタシ
 クロ[9.5.1^{3,9}1^{5,15}.1^{7,13}]オクタシロキサン、
 1-アリル-3、5、7、9、11、13、15-ヘプタイソプロピル-ペンタシクロ
 [9.5.1^{3,9}1^{5,15}.1^{7,13}]オクタシロキサン、
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ である。

10

20

【0035】

特定の機構に束縛されることを望まないが、成分(D)による検出可能な水素発生の低減に関する機構についての可能な説明では、成分(A)に存在するSi-CH=CH₂基と比較して、電子的および/または立体効果によって生じるヒドロシリル化反応がより遅い可能性がある。したがって、成分(C)によって触媒される成分(A)と(B)の反応によって生じる印象材料の網目構造が最初に形成され、次いで、成分(D)のやや遅いヒドロシリル化反応によって、成分(B)の残留Si-H基が除去される。

【0036】

本発明は、特に石膏模型を注入する際の水素発生を低減し、石膏模型の品質を改善するための効率のよい方法を提供する。

30

【0037】

2つの成分VPS(ビニルポリシロキサン)調合物において、不飽和シラン化合物は、ベースペースト中および触媒ペースト中の両方に使用でき、それにより、これらの材料の調合において新たな自由度が与えられる。

【0038】

放出される水素ガスの量を低減する際の不飽和シラン化合物の効果は、上記したように実務上の感覚で、印象から形成されるポジ型石膏模型の検査によって決定できる。石膏が、印象材料の押出成形の開始後好ましくは約2時間未満内、より好ましくは約30分未満内、最も好ましくは約15分以内に印象の中に注入されるとき、ポジ型模型には実質的にくぼみが含まれない。水との混合を開始してからの石膏模型材料の硬化または固化時間は、石膏の製造者および種類に依存して変化するが、硬化時間は、概ね約30分~1時間である。

40

【0039】

したがって、本発明は、現状技術に関して低コストの材料を提供し、水素捕捉剤として-貴金属(noble metal)化合物と比較して-安価な有機化合物を使用できることが示唆される。

【0040】

本発明の意義の範囲内の用語「含んでなる」および「含む」は、特徴の非網羅的なリストを紹介するものである。同様に、語「1つ」または「a」は、「少なくとも1つ」という意味と理解されるべきである。

50

【 0 0 4 1 】

用語シリコーンは、本明細書で使用されるとき、シリコンと酸素原子を交互に有し（すなわちポリシロキサン化学構造）、かつ、架橋剤化合物および触媒化合物の存在下に硬化反応を受けるのに足りるペンダント官能基を有する高分子を指す。

【 0 0 4 2 】

用語架橋剤は、本明細書で使用されるとき、高分子鎖の官能基と反応し、同時にそれらを延長させかつそれらを横方向に結合させ、例えば、シリコーンエラストマの架橋された網目構造特性を形成する高分子を指す。熱可塑性高分子（すなわち、加熱すると軟化し流動する高分子）とは対照的に、架橋高分子は、架橋した後は特質上さらに流動できない。

【 0 0 4 3 】

用語ヒドロシリル化は、脂肪族の多重結合（例えばオレフィン性またはアセチレン性不飽和）を含む化合物、好ましくはビニル基、 $-CH=CH_2$ 、またはアリル基への有機シリコンヒドريد化合物の付加を意味する。

【 0 0 4 4 】

本発明の付加硬化可能な化合物（A）は、一般に、特別に広い範囲の物理的性質を備えている合成高分子シリコーン材料である。それらは、低または高粘度の液体、固体樹脂、または加硫性のゴムとすることができる。それらは、シリコンと酸素原子が交互にあるそれらの固有の分子構造のため、有機の化学的性質と無機の化学的性質の特異な組合せを示す。

【 0 0 4 5 】

適切なシリコーン高分子は当技術分野で良く知られており、例えば、（非特許文献1）に記載されている。

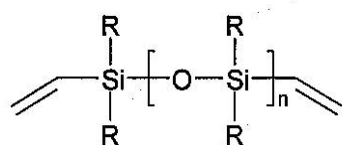
【 0 0 4 6 】

これらの分子の調製法は概ね当業者に知られている。対応する分子の調製法は、例えば、（非特許文献2）または（非特許文献3）に描かれている標準の手続きに従って達成できる。

【 0 0 4 7 】

代表的な高分子シリコーン材料は、以下の式

【 化 1 】



(I I)

（式中、

式（I I）のラジカルRは、互いに独立して、1～6個のC原子を有する非置換もしくは置換1価炭化水素基を表し、それは脂肪族の多重結合を含まないのが好ましく、nは、一般に5～2500の範囲、好ましくは10～1600の範囲である）に示したシロキサン重合体である。

【 0 0 4 8 】

一般に、式（I I）のラジカルRは、1～6個のC原子を有するあらゆる非置換もしくは置換1価炭化水素基を表すことができる。1～6個のC原子を有する対応する非置換もしくは置換1価炭化水素基は、線状、または、炭素原子の数が2を超える場合、分岐、または環状とすることができる。一般に、ラジカルRは、組成物の残りの構成成分のうちの少なくとも1つに干渉せず、かつ、硬化反応に干渉しない全ての種類の置換基を備えることができる。本明細書との関連で使用される用語「干渉する」は、組成物、硬化反応、またはこの両方の残りの構成成分のうちの少なくとも1つに係わる、かかる置換基のあらゆる影響に関連があり、その影響が硬化した製造物の特性に有害なものである。本明細書との関連で使用される用語「有害な」は、前駆体または硬化した製造物の特性の変化に関連し、その変化が、前駆体または硬化した製造物の意図した用途に悪い意味で関連し、前駆

10

20

30

40

50

体または硬化した製造物の有用性に影響を与えるものである。

【0049】

上述の付加硬化可能な化合物は、単独で、または、付加硬化可能な異なる化合物との混合物として、好ましくは異なる粘度を有するポリジメチルシロキサン化合物との混合物として使用できる。

【0050】

付加硬化可能な化合物の好ましい量は、シリコン組成物の所望の物理的性質（例えば所望の未硬化時の粘度、硬化時の硬度等）に応じて変化する。部分的には、高分子成分の許容範囲内の分子量が広範囲であること、および、高分子に加え得る補助剤の種類が多いため、この量は広く変化させ得る。

10

【0051】

組成物の全重量を基準にして、有機ポリシロキサン化合物のここでの好ましい量は、約5%～約99%、約10%～約90%、または約20%～約80重量%である。

【0052】

硬化前の成分(A)の分子量(M_w)は、約600～約200000g/molの範囲、または約1000～約1000000g/molの範囲とすることができる。

【0053】

分子量(M_w)は、GPCを用いて決定することができる。適切な方法は専門家によって知られている。加えて、核磁気共鳴スペクトル法（末端基定量法）を使用して分子量を決定できる。

20

【0054】

成分(A)に係わる付加硬化可能な化合物の粘度は、DIN 53018-1に準拠して測定して約5～約200000mPasの範囲、約10～約165000mPasの範囲、または約200～約100000mPasの範囲とすることができる。

【0055】

しかし、好ましい測定方法では、ハーケ・ロトビスコ(Haake Rotovisco)RV20（スピンドルMV、計量カップNV）を用いて行われる。粘度は23で測定される。システムの起動および調整の後、スピンドルMVが装着される。続けて、測定すべき材料が計量カップNVに充填される。過度の遅延時間なしで、スピンドルが計量カップNVの中に下げられる。スピンドルは最大1mmの層によって覆われるべきである。測定すべき材料は、23で20分間捏ねられる。測定が開始されると、測定開始の20秒後から始めて粘度値(mPas)が記録される。計量カップNVそれ自体が決して回転または移動しないように注意する必要がある。粘度の値はmPas単位で得られる。上述した測定方法は、DIN 53018-1に対応する。

30

【0056】

架橋剤(B)は、少なくとも2つのシリコン-水素結合を含み、高分子化合物または高分子ではない化合物とすることができる。これらの化合物は、当技術分野でよく知られており、例えば、（特許文献6）、（特許文献7）、および（特許文献8）に開示されている。

【0057】

本発明に使用できる少なくとも2個のシリコン結合水素原子を有する架橋剤のいくつかの種類には以下がある。

40

(a) 経験式 $(H)_a(R^3)_b(Si)_c$ 。

（式中、それぞれの R^3 は、同じかもしくは異なってもよく、有機基を表し、好ましくは1価ヒドロカルビル基、1価アルコキシヒドロカルビル基、および1価ハロゲン化ヒドロカルビル基から選択され；cは、少なくとも1の値を有する整数を表し、aは、少なくとも2の値を有する整数を表し、aとbの合計が、2とcの2倍との合計に等しい）を有する有機ヒドロシラン、

(b) 経験式 $(H)_d(R^3)_e(SiO)_f$

（式中、 R^3 は、上記定義の通りであり、fは、3～18の値を有する整数を表し、dは

50

、少なくとも2の値、好ましくはf以下の値を有する整数を表し、dとeの合計が、fの2倍に等しい)を有する有機ヒドロシクロポリシロキサン、

(c) 経験式 $(H)_g(R^3)_h(Si)_jO_{(j-1)}$

(式中、 R^3 は、上記定義の通りであり、jは、2～10,000の値を有する整数を表し、gは、少なくとも2の値およびj以下の値を有する整数を表し、gとhの合計が、2とjの2倍との合計に等しい)を有する有機ヒドロポリシロキサン高分子または共重合体。

【0058】

R^3 によって表される基のうち、例えば、1～18個の炭素原子を有する直鎖および分岐アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、1-ブチル、ヘキシル、ドデシル、オクチル、およびオクタデシル、5～8個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、例えばシクロヘキシル、シクロオクチル、アリール、およびアラルキル、6～18個の炭素原子を有するアルカリル基、例えばフェニル、ナフチル、トリル、キシリル、ベンジル、およびフェニルエチル、並びに、これらのハロ置換基、例えばクロロメチル、クロロフェニル、およびジプロモフェニルが挙げられる。 R^3 基がメチルおよびフェニルを含むことが好ましい。 R^3 基がメチルであることがより好ましい。 R^3 基はまた、アルケニルまたはシクロアルケニル、例えばビニル、アリル、およびシクロヘキセニルなどの、2～20個の炭素原子を有する不飽和脂肪族基とすることができる。 R^3 基が脂肪族(aliphatic)の不飽和基を有する基である場合、シリコン-水素結合を含むシリコン化合物は、それ自体と反応して、架橋構造または網目構造を形成することができる。

10

20

【0059】

架橋剤の量は、シリコン組成物の所望の架橋度を提供するのに足りるようにすべきである。部分的には、付加硬化可能な化合物の許容範囲内の分子量が広範囲であること、および/または架橋剤のため、この量は、ここでは組成物中のSiH基対官能(例えばビニル)基の比を用いると最もよく記述されると考えられる。

【0060】

ここでのSiH基対官能基の好ましい比は、約1:約1～約20:約1、約1:約1～約10:約1、およびまたは、約1.3:約1～約4:約1である。

【0061】

全体組成物中の架橋剤成分の好ましい量は、約0.2%～約90重量%、より好ましくは約0.2%～約20重量%、最も好ましくは約0.2%～約10重量%である。

30

【0062】

本発明に使用するのに適切なヒドロシリル化(hydrosilylation)触媒(C)としては、エチレン性不飽和基とシリコン結合水素基との間の付加反応を促進または助ける化合物が挙げられる。

【0063】

この触媒はPtを含み、カールシュテット(Karstedt)触媒であることが好ましい。触媒は、テトラメチルジビニルジシロキサンで還元することによってヘキサクロロ白金酸から調製できる。かかる化合物は当業者に知られている。シランとエチレン性不飽和二重結合との付加架橋を触媒または加速する他の白金化合物はどれも適切である。例えば、(特許文献9)、(特許文献10)、および(特許文献11)に記載されているような白金-シロキサン錯体類も適切である。白金錯体類およびそれらの調製に関するこれらの特許の開示は明示的に述べられており、明示的に本明細書の開示の一部としてみなされる。

40

【0064】

白金錯体触媒の量は、合理的な時間内に有機ポリシロキサン化合物の所望の架橋度を提供するのに足りるようにすべきである。部分的には、付加硬化可能な化合物の許容範囲内の分子量が広範囲であるため、この量は、ここでは組成物中のPt原子対官能基の比を用いると最もよく記述されると考えられる。

【0065】

50

白金触媒は、約 0.00005 ~ 約 0.05 重量%、または約 0.0002 ~ 約 0.04 重量%の量で使用されるのが好ましく、それぞれは元素白金として算出され、組成物の全体重量に関係付けられる。

【0066】

適切な触媒の例としては、ヘキサクロロ白金酸によって例示される白金または白金化合物触媒、ヘキサクロロ白金酸とアルコールの錯体、白金とオレフィンの錯体、白金とケトンの錯体、白金とビニルシロキサン等の錯体、コロイド状白金、コロイド状白金とビニルシロキサン等の錯体、パラジウム、パラジウム黒とトリフェニルホスフィン等の混合物、あるいは、ロジウムまたはロジウム化合物触媒が挙げられる。

【0067】

特に好ましいのは、Ptと1,1,3,3-テトラメチルジビニルジシロキサンとの錯体である。

【0068】

付加反応の反応性を制御するため、および早すぎる硬化を防ぐため、特定の時間の間、付加反応を防ぐか、または付加反応を遅くするインヒビター(E)を加えることが有利な場合がある。かかるインヒビターは知られており、例えば(特許文献12)に記載されており、かかるインヒビターおよびそれらの調製に関するその開示は、明示的に本発明の開示の一部であるとみなされる。

【0069】

かかるインヒビターの例は、3-メチル-1-ブチン-3-オール、1-エチニルシクロヘキサン-1-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、および3-メチル-1-ペンチン-3-オールなどのアセチレン性不飽和アルコールである。ビニルシロキサンの基づくインヒビターの例は、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルシロキサン、並びに、ビニル基を含むポリ-、オリゴ-、およびジシロキサンである。

【0070】

インヒビターは、組成物を基準にして、最高約0.3重量%の量で、または最高約0.12重量%の量で存在できる。

【0071】

本発明の組成物はまた、充填材(F)、好ましくは疎水性充填材の混合物を含む。シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、無機塩、金属酸化物、およびガラスなどの多種多様な無機質疎水性充填材を使用できる。粉化した石英(4~6 μm)などの結晶性のシリコーンジオキシドから誘導されるもの；珪藻土(4~7 μm)などの非晶質シリコーンジオキシド；および、カボット社(Cabot Corporation)によって製造されるCab-o-Sil TS-530(160~240 m²/g)などのシラン化ヒュームドシリカを含めて、シリコーンジオキシドの混合物を使用するのが可能であることが知見された。

【0072】

得られる組成物の粘度およびチキソトロピーを制御するため、前述の材料のサイズおよび表面積が制御される。当業者に知られているように、前述の疎水性充填材の一部または全てが、1つまたは複数のシラン化剤で表面的に処理することができる。かかるシラン化は、周知のハロゲン化シランまたはシラジド(silazides)を使用することによって達成できる。

【0073】

かかる充填材は、組成物の約10~約90重量%、約20~約80、または約30~約75重量%の量で存在できる。

【0074】

使用できる充填材には、ナトリウムケイ酸アルミニウムなどのモレキュラーシーブ、アルミニウムまたは亜鉛酸化物、あるいはそれらの混合酸化物などの金属酸化物粉末、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、プラスタ、ガラス、およびプラスチック粉末を含めて、石英、クリストバライト、ケイ酸カルシウム、珪藻土、ジルコニウムシリケートなどの非補強

10

20

30

40

50

充填剤、ペントナイト、ゼオライトなどのモンモリロナイトがある。

【0075】

適切な充填材としては、例えば発熱性または析出したケイ酸、およびシリカ・アルミニウム混合酸化物などの補強充填剤もある。上述した充填材は、例えば有機シランまたはシロキサンで処理することによって、または、ヒドロキシル基のアルコキシ基へのエーテル化によって、疎水化することができる。1種の充填材、または少なくとも2種の充填材の混合物も使用できる。微粒子分布は、50 μm を超える粒子径を有する充填材が全くないように選択するのが好ましい。

【0076】

補強充填剤と非補強充填剤の組合せが特に好ましい。この点に関して、補強充填剤の量は、約1～約10重量%、または約2～約5重量%の範囲である。 10

【0077】

指定された全体範囲における差分、すなわち約9～約80重量%が、非補強充填剤によって占められる。

【0078】

発熱的に調製され高度に分散されたケイ酸が、それは表面処理によって疎水化されていることが好ましいが、補強充填材として好ましい。この表面処理は、例えばジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、またはポリメチルシロキサンを用いて行うことができる。

【0079】

特に好ましい非補強充填剤は、石英、クリストパライト、炭酸カルシウム、および、表面処理ができるナトリウムケイ酸アルミニウムである。この表面処理は、一般に充填材を補強する場合に記載したのと同じ方法を用いて行うことができる。 20

【0080】

場合により、改質剤、染料、顔料、チキソトロップ剤、流動性向上剤、高分子増粘剤、界面活性剤、におい物質、希釈剤、および香味料のような添加剤(G)を、単独でまたは混和物として加えて、特に流動学的な特性を調節することができる。

【0081】

添加剤は、硬化した組成物に対して約0.05～約90重量%の範囲、または約0.1～約40重量%の範囲の量で存在できる。 30

【0082】

成分を混合して60分後にDIN 53505に準拠して測定される本発明の硬化した組成物のショア硬さAは、約30～約95の範囲、約35～約90の範囲、約40～約80の範囲とすることができる(試験片：直径38mmおよび高さ6mmを有するディスク；成分を混合して24時間後にとられる測定値)。

【0083】

成分を混合して120分後にDIN 50125に準拠して測定される本発明の硬化した組成物の破断点での伸びは、約50～約300の範囲、約60～約250の範囲、または約80～約200%の範囲とすることができる(図3に記載されているような試験片、 $L = 75\text{ mm}$ 、 $L' = 17\text{ mm}$ 、 $b = 4\text{ mm}$ 、 $b' = 12\text{ mm}$ 、 $L(b) = 30\text{ mm}$ 、 $a = 6\text{ mm}$ 、厚さ：2mm；成分を混合して24時間後にとられる測定値)。 40

【0084】

成分を混合して120分後にDIN 50125に準拠して測定される本発明の硬化した組成物の引張強さは、約0.5～約5の範囲、約0.7～約5の範囲、または約1～約4.5 MPaの範囲とすることができる(図3に記載されているような試験片)。

【0085】

本発明の組成物は、周囲条件、より好ましくは約15～45の範囲内の温度で、または、患者の口腔に現存する温度、すなわち約30～約40の範囲内にあるはずの体温で硬化できることが好ましい。

【0086】

組成物の硬化は、1～10分内または2～5分内で達成できることが好ましい。

【0087】

歯科印象材料として使用される場合、本発明の組成物は、一般に、使用前に好ましくは2つのパーツに予め混合される。例えば、一方のパーツは、ビニル含有有機ポリシロキサン、白金触媒、およびアシル化合物を含むことができ、一方、他方のパーツは、有機水素ポリシロキサン架橋剤および場合によりビニル含有有機ポリシロキサンを含むことができる。

【0088】

したがって、本発明はまた、ベース・パーツ(I)および触媒パーツ(II)を含んでなるパーツのキットに関し、この場合、ベース・パーツ(I)は、成分(A)および(B)を含んでなり、かつ、触媒パーツ(II)は、成分(C)を含んでなり、ここで成分(D)は、ベース・パーツもしくは触媒パーツのいずれかに、または、ベース・パーツおよび触媒パーツに存在する。その他の任意選択の成分(E)、(F)、(G)は、ベース・パーツもしくは触媒パーツに、または、ベース・パーツおよび触媒パーツに存在できる。

【0089】

本発明はまた、硬化可能な組成物の製造方法に関し、この方法は、i)成分a)、b)、c)、およびd)を提供するステップ、ii)成分を混合するステップ、を含んでなる。

【0090】

成分の添加は、目視によって(ストランド長さの比較)、スタティック混合管を有する二重部屋のあるカートリッジから、プレ添加されたバックユニットおよびそれに続く手動混合を介して、重量によって、あるいは、下流側スタティックまたはダイナミック・ミキサを有する体積添加システムによって、行うことができる。適切なダイナミック混合装置は、(特許文献13)に記載されており、ペンタミックス(Pentamix)TMまたはペンタミックスTM2として市場で入手可能である。

【0091】

実際面では、印象材料は、スタティックまたは機械的な混合装置に通して印象トレイの中に、または患者の歯または組織の上に注入して、患者の口腔の中に置くことができる。印象材料が硬化した後、患者の口腔からトレイが取り出され、ポジ型模型を調製する場合、歯科開業医が、患者の口腔から印象を取り出した直後にポジ型模型材料を注入するのが好ましいことがある。しかし、模型材料を注入する前に印象を殺菌することも可能である。それは一般に実務上の感覚で「即時注入」と呼ばれるが、これは、ポジ型模型材料が約15分以内に印象の中に注入されることを意味する。ポジ型模型材料は、印象の製造後約30分～2時間以内に印象の中に注入されることが多い。時には、それは、最高12時間経過してやっと印象に注入される。

【0092】

したがって、本発明はまた、ポジ型模型、特に歯科模型の製造方法に関し、この方法は、

a)付加硬化可能な化合物(A)、架橋剤(B)、触媒(C)、および、上記化合物の反応において発生する水素ガスの量を低減するのに有効な量の、不飽和基に直接結合した少なくとも1個のメチレン基を有する不飽和シラン化合物(D)を含む組成物を提供するステップと、

b)組成物を表面に接触させて、ネガ型模型を得るステップと、

c)組成物を硬化させるステップと、

d)硬化した組成物をその表面から取り出した後、ネガ型模型に石膏などの注入組成物を注入して、ポジ型模型を得るステップと、
を含んでなる。

【0093】

したがって、本発明は、シーラント、コーキング材、接着剤、被覆剤、印象材料、成形材料、刷板、はく離ライナ、注封材料、および反射シートを調製するのに有用な組成物(

10

20

30

40

50

例えばシリコン組成物)を提供する。本発明の好ましい用途としては、表面のこびりつかない、または低エネルギーの特性が必要とされる領域、例えば、印象材料、模型製作材料、または、圧力に敏感な接着剤と共に使用するための剥離被覆剤が挙げられる。

【0094】

本発明の組成物は、必ずしもパラジウム水素捕捉剤を含んでなるというわけではない。Pt黒の絶対的必要性もない。水素発生が低減するため、この組成物は、改善された引裂き強さを有する。したがって、引裂き強さを改善するための相当量のVQM系化合物を加える絶対的必要性が全くない。

【0095】

エポキシ含有化合物を加える絶対的必要性もない。

10

【実施例】

【0096】

本発明は、以下に実施例によって記載される。

【0097】

測定

水素ガスの発生が低減する効果を、後述のように、ネガ型押型からの水素発生によって生じる石膏模型上の気泡を数えることによって決定した。

【0098】

自動混合可能なVPS印象材料

従来型の混合ユニット(スピードミキサ(Speedmixer) DAC 150F VZ)において数種のベースおよび触媒ペーストを、以下の原材料の混合によって製造し、均質のペーストが得られた。

【0099】

実施例A:

ベースペースト

原材料: % (重量)

ビニル末端ポリジメチルシロキサン(1000cSt): 15.1

ビニル末端ポリジメチルシロキサン(200cSt): 12.0

ポリ(メチル)(水素)シロキサン(200cSt; 0.20% H₂): 7.5

ポリエーテルシロキサン-界面活性剤Silwet L77: 0.4

30

顔料分散液: 1.0

発熱性シリカ(疎水化、100m²/g): 6.4

石英(疎水化、<11μm): 56.1

アリルトリメチルシラン: 1.5

触媒ペースト

原材料: % (重量)

ビニル末端ポリジメチルシロキサン(200cSt): 30.0

シリコンオイル中の白金(Platinum)-テトラメチルジビニルジシロキサン-錯体(1.3重量% Pt): 4.0

40

顔料分散液: 1.5

発熱性シリカ(疎水化、100m²/g): 5.0

ナトリウム-アルミニウム-ケイ酸充填材(1.7m²/g): 59.5

【0100】

実施例B: 比較例

ベースペースト

原材料: % (重量)

ビニル末端ポリジメチルシロキサン(1000cSt): 16.2

ビニル末端ポリジメチルシロキサン(200cSt): 12.4

ポリ(メチル)(水素)シロキサン(200cSt; 0.20% H₂): 7.5

50

ポリエーテルシロキサン - 界面活性剤 S i l w e t L 7 7 : 0 . 4

顔料分散液 : 1 . 1

発熱性シリカ (疎水化、 $100\text{ m}^2/\text{g}$) : 6 . 4

石英 (疎水化、 $< 11\text{ }\mu\text{m}$) : 56 . 0

触媒ペースト

実施例 A に同じ

【0101】

実施例 C : 比較例

ベースペースト

実施例 B に同じ

10

触媒ペースト

原材料 : % (重量)

ビニル末端ポリジメチルシロキサン (200 c S t) : 29 . 4

シリコンオイル中の白金 - テトラメチルジビニルジシロキサン - 錯体 (1 , 3 重量 % P t) : 4 . 0

顔料分散液 : 1 . 5

発熱性シリカ (疎水化、 $100\text{ m}^2/\text{g}$) : 5 . 0

ナトリウム - アルミニウム - ケイ酸充填材 ($1.7\text{ m}^2/\text{g}$) : 59 . 4

P d - 分散液 (シリコンオイル (200 c S t) 中の 1 % の P d (サブミクロン粉末、99 . 9 + %) および 10 % の発熱性シリカ ($100\text{ m}^2/\text{g}$)) : 0 . 2

20

【0102】

ベースペーストと触媒ペーストを、5 : 1 (v / v ベース : 触媒) の体積比で均質に混合し、直径 3 . 8 c m および高さ 6 m m を有する押型に充填した。材料の硬化後、押型に石膏懸濁液を充填した。石膏が硬化した後、それを押型から取り出し、水素の発生によって表面上に生じる気泡を数えた。結果を以下の表にまとめる。

【0103】

【表 1】

表 1

30

	実施例 A (成分 (D) あり)	実施例 B (成分 (D) なし)	実施例 C (Pd 金属あり)
混合して 15 分後に 注入	約<10個の気泡/cm ²	約>100個の気泡/cm ²	約<100個の気泡/cm ²
混合して 120 分後 に注入	約<10個の気泡/cm ²	約>100個の気泡/cm ²	約>20個の気泡/cm ²

【0104】

40

これらの結果は、P d 金属によって達成される水素吸蔵と比較して、成分 (D) の添加効果を示す。

【0105】

カートリッジ用途向け V P S 印象材料

実施例 D :

ベースペースト

原材料 : % (重量)

ビニル末端ポリジメチルシロキサン (7000 c S t) : 24 . 75

ビニル末端ポリジメチルシロキサン (200 c S t) : 19 . 0

ポリ (メチル) (水素) シロキサン (1.78 mmol/g の S i - H ; 50 c S t)

50

: 6 . 0

ポリ (メチル) (水素) シロキサン (4 . 0 m m o l / g の S i - H ; 1 0 0 c S t)

: 7 . 0

ポリジメチルシロキサン (1 0 c S t) : 7 . 7 5

ポリエーテル界面活性剤 : 1 . 5

顔料 : 0 . 5

発熱性シリカ (疎水化、 1 0 0 m² / g) : 4 . 0

疎水化クリストバライト (c r i s t o b a l l i t) 充填材 (平均粒子径 : 3 μ m) : 2 9 . 5

10

触媒ペースト

原材料 : % (重量)

ビニル末端ポリジメチルシロキサン (7 0 0 0 c S t) : 2 7 . 5

ビニル末端ポリジメチルシロキサン (2 0 0 c S t) : 1 3 . 2

ポリジメチルシロキサン (1 0 c S t) : 3 . 8

シリコンオイル中の白金 - テトラメチルジビニルジシロキサン - 錯体 (1 . 3 重量 % P t) : 1 . 6

顔料 : 0 . 1

発熱性シリカ (疎水化、 1 0 0 m² / g) : 2 . 6

クリストバライト充填材 (平均粒子径 : 3 μ m) : 4 9 . 9

20

テトラアシルシラン : 0 . 5

アリルトリメチルシラン : 0 . 8

【 0 1 0 6 】

実施例 E : 比較例

ベースペースト

実施例 D に同じ

触媒ペースト

原材料 : % (重量)

ビニル末端ポリジメチルシロキサン (7 0 0 0 c S t) : 2 7 . 5

30

ビニル末端ポリジメチルシロキサン (2 0 0 c S t) : 1 3 . 8

ポリジメチルシロキサン (1 0 c S t) : 4 . 0

シリコンオイル中の白金 - テトラメチルジビニルジシロキサン - 錯体 (1 . 3 重量 % P t) : 1 . 6

顔料 : 0 . 1

発熱性シリカ (疎水化、 1 0 0 m² / g) : 2 . 6

クリストバライト充填材 (平均粒子径 : 3 μ m) : 4 9 . 9

テトラアシルシラン : 0 . 5

【 0 1 0 7 】

ベースペーストと触媒ペーストを、 1 : 1 (v / v ベース : 触媒) の体積比で均質に混合し、直径 3 . 8 c m および高さ 6 m m を有する押型に充填した。材料の硬化後、押型に石膏懸濁液を充填した。石膏が硬化した後、水素の発生によって生じる気泡を数えた。結果を以下の表にまとめる。

40

【 0 1 0 8 】

【表 2】

表 2

	実施例 D (成分 (D) あり)	実施例 E (成分 (D) なし)
混合して15分後に注入	約<10個の気泡/cm ²	約>100個の気泡/cm ²
混合して120分後に注入	約<10個の気泡/cm ²	約>100個の気泡/cm ²

【 0 1 0 9 】

図により、本発明の有利な効果が視覚化される。

10

【図面の簡単な説明】

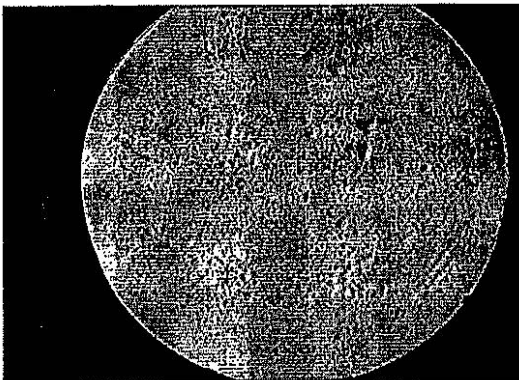
【 0 1 1 0 】

【図 1】成分 (D) を含まない石膏模型の写真である。

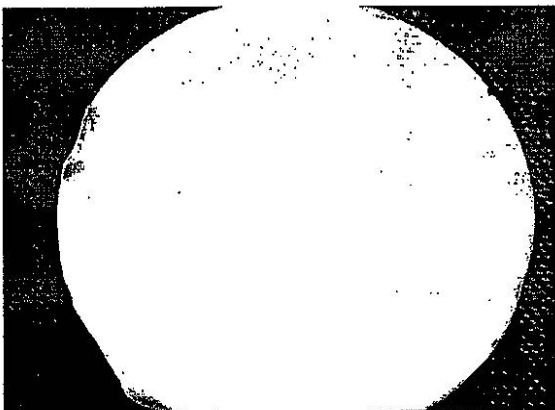
【図 2】成分 (D) を含んでなる印象から得られる石膏模型の写真である。

【図 3】破断点における伸びおよび引張強さの測定に使用した試験片の図である。

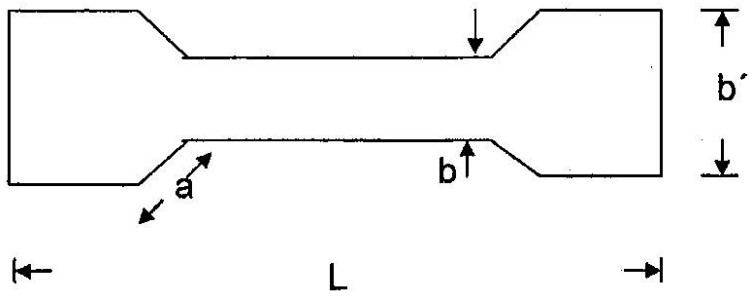
【図 1】



【図 2】



【図 3】

 $\leftarrow L' \rightarrow$ $\leftarrow L(b) \rightarrow$ 

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L83/04 A61K6/10 C08K5/5425		
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 C08K A61K		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 599 532 A (DOW CORNING) 1 June 1994 (1994-06-01) page 3, lines 49,50; claim 1 -----	1-18
A	US 5 684 060 A (KONINGS MARK S ET AL) 4 November 1997 (1997-11-04) cited in the application example 1 -----	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 21 December 2004		Date of mailing of the International search report 04/01/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Buestrich, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/009809

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0599532	A	01-06-1994	US 5270425 A	14-12-1993
			EP 0599532 A2	01-06-1994
			JP 6207105 A	26-07-1994
<hr/>				
US 5684060	A	04-11-1997	AU 718483 B2	13-04-2000
			AU 6719796 A	29-10-1997
			BR 9612590 A	20-07-1999
			CA 2250001 A1	16-10-1997
			DE 69618675 D1	28-02-2002
			DE 69618675 T2	22-08-2002
			EP 0892630 A1	27-01-1999
			JP 2000509026 T	18-07-2000
			WO 9737632 A1	16-10-1997
<hr/>				

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, NA, NI, 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

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 ゼッハ, ジョアチム

ドイツ連邦共和国, カウファーイング 8 6 9 1 6, コルピングシュトラッセ 6 1 シー

(72)発明者 ホフマン, ヘニング

ドイツ連邦共和国, シーフェルド 8 2 2 2 9, シュレイエグシュトラッセ 1 3

(72)発明者 ピシンジャー, ピーター

ドイツ連邦共和国, ディエッセン 8 6 9 1 1, ボルホルザーシュトラッセ 1 0

(72)発明者 ステイジャー, ウォルフ

ドイツ連邦共和国, ゲレットスライド 8 2 5 3 8, ミロツカーベグ 3

F ターム(参考) 4J002 CP042 CP141 DE197 EX018 EX036 FD010 FD090 FD146 FD147 FD200

FD208 FD310 FD330 GB00 GH02 GJ00